

# Sviluppo e produzione di nanocomponenti a base polimerica con profili di proprietà flessibili e mirati a specifiche applicazioni



Giuseppe Bossini, Paolo Ghislandi (RIFRA MASTERBATCHES S.p.A.)  
 Giorgio Ghidini, Giorgio Stevenazzi (SOREDI S.p.A.)  
 Alessandra Saleri, Danilo Remonti, Stefano Castagna (AVE S.p.A.)

*L'articolo riporta attività e risultati del progetto ID 4312 al quale hanno partecipato RIFRA MASTERBATCHES, SOREDI e AVE e che è stato finanziato dalla Regione Lombardia sul Bando Metadistretti 2007.*

Con il termine di nanocompositi solitamente ci si riferisce a materiali che hanno una o più delle dimensioni nell'ordine di grandezza di pochi nanometri ( $10^{-9}$  m). Questa condizione determina grandi superfici di contatto con la matrice polimerica, dando spesso luogo a caratteristiche nuove rispetto ai polimeri di base in cui sono dispersi. Sulla base di tale definizione rientrano nella categoria di nanocompositi una notevole varietà di materiali quali nanotubi in carbonio, montmorilloniti (MMT), silicati, ecc. I nanotubi di carbonio sono costituiti principalmente da carbonio (C) e possono essere divisi, secondo la loro struttura fisica, in:

- SWCNT (Single-Wall Carbon Nanotube): costituiti da un singolo foglio grafítico avvolto su se stesso a tubo;
- DWCNT (Double-Wall Carbon Nanotube): costituiti da due fogli grafíticos avvolti co-assialmente su se stessi;
- MWCNT (Multi-Wall Carbon Nanotube): costituiti da più fogli grafíticos avvolti co-assialmente su se stessi.

Le montmorilloniti (nanoargille) presentano una struttura a strati lamellare e prima della lavorazione non si presentano in "forma nanometrica" (ottenuta solo dopo lavorazione del materiale). In sostanza, durante il processo di estrusione il polimero si frappone fra gli strati (intercalazione) e, successivamente, si può avere la separazione delle "lamelle" (esfoliazione). L'argilla in queste condizioni è ridotta in forma "nanometrica"; affinché tale processo avvenga in maniera efficace, esistono montmorilloniti funzionalizzate, il che consente una più efficace separazione delle lamelle.

Al progetto presentato in queste pagine hanno lavorato Rifra per quanto riguarda la realizzazione di diversi ma-

ster contenenti nanomateriali (nanotubi, argille, silicati), che sono stati testati, sviluppati e caratterizzati lungo le fasi della filiera produttiva; Soredi per la realizzazione, ove necessario, del compound (di cui ha effettuato poi la caratterizzazione); Ave, che ha dato concretezza al progetto trasformando i compound in prodotti finiti.

Per quel che concerne le montmorilloniti (nanoargille) e i silicati, è stato valutato l'impatto dell'impiego di tali materiali sulle proprietà meccaniche, di permeabilità e di resistenza alla propagazione della fiamma; l'obiettivo perseguito è stato di creare prodotti con caratteristiche innovative. In merito ai nanotubi di carbonio, sono state esplorate le proprietà conduttive e di antistaticità di tali materiali su base PC al fine di ottenere articoli estetici resistenti al graffio e non soggetti all'impolveramento.

## 1 - Stato dell'arte

Nell'ambito delle nanocariche, le materie prime soggette a valutazione e ricerca sono numerosissime; tra i filoni che hanno preso corpo ed interesse negli anni, possiamo indicare gli studi condotti su nanotubi di carbonio e su nanoargille/silicati (sia naturali che modificati).

I nanotubi di carbonio mostrano effetti su numerose proprietà fisico-meccaniche delle materie plastiche, in particolare su quelle di conducibilità termica ed elettrica. Nell'ambito del Policarbonato (PC), studi condotti su prodotti attualmente disponibili sul mercato mostrano che, aggiungendo % di nanotubo variabili dal 2 al 10%, si raggiungono valori di resistività nel range compreso tra 55 Gohm a 100 Kohm.

Tali studi hanno evidenziato l'influenza dei parametri di stampaggio come fattore ad alta incidenza dei risultati ottenibili: con un settaggio ottimale dei parametri di stampaggio è possibile migliorare le performance di antistaticità.

Le nanoargille (es. montmorilloniti) mostrano di avere, ove applicate ed opportunamente disperse, incidenza sulle caratteristiche fisico-meccaniche delle materie plastiche. In particolare, in letteratura su Poliammide (PA6), si riscontrano i seguenti punti:

- i prodotti attualmente disponibili sul mercato mostrano un incremento del modulo elastico del carico di rottura e delle proprietà termiche (HDT);
- la dispersione di nanoargille può modificare la permeabilità ai gas. Tale proprietà può avere applicazione nella realizzazione di film polimerici consentendo di ridurre gli spessori mantenendo la stessa permeabilità. Fra i dati disponibili emerge che le nanoargille possono incrementare l'effetto barriera all'ossigeno [(Lan ed al. (2001)] fino al 50%;
- la dispersione di nanoargille modifica la reazione al fuoco dei materiali in cui sono applicate mediante cambiamento del "heat release rate". Emerge inoltre una differente modalità di combustione del prodotto, che appare contraddistinto da una crosta assai compatta.

## 2 - Linee operative e aspetti esaminati

Il progetto si è posto come obiettivo lo sviluppo e la realizzazione di materiali nanocompositi a matrice polimerica tramite dispersione su estrusori con biviti corotanti.

In particolare, lo studio è stato condotto su tre diversi polimeri (poliammide - PA6, policarbonato - PC e polipropilene - PP), in cui sono state valutate le influenze delle nanocariche relativamente a caratteristiche fisico-meccaniche, proprietà elettriche e di autoestinguenza.

In PA6 sono state esaminate: le caratteristiche di autoestinguenza di sistemi halogen free; le modificazioni indotte alle proprietà meccaniche sia di sistemi PA6/MMT sia di sistemi ibridi PA/FibraVetro/MMT; gli effetti connessi alle modifiche alla permeabilità ai gas, aspetto che nel packaging ha un ruolo di primaria importanza.

In PC si è cercato di realizzare un prodotto che attraverso il suo impiego consentisse di migliorare l'antistaticità del pezzo finito riducendo la tendenza all'impolveramento e di incrementare la durezza superficiale migliorando la resistenza al graffio.

Tali proprietà, se comprovate, consentirebbero di realizzare manufatti con performance paritetiche o superiori ai prodotti attualmente disponibili, con semplificazioni delle procedure di produzione.

Per il PP la ricerca si è concentrata sullo sviluppo delle caratteristiche autoestinguenti di sistemi halogen free (HF).

## 3 - Poliammide

### Miglioramento del comportamento alla reazione al fuoco

Come precedentemente accennato, con questa parte del progetto si è voluto approfondire la dinamica connessa alla reazione al fuoco delle nanoargille in PA6. Numerosi lavori riportano infatti come l'impiego di nanomateriali influenzino la reazione al fuoco dei polimeri e, attraverso l'impiego del cono calorimetrico (Zanetti ed altri), come sia possibile osservare una diminuzione del PHRR (picco di velocità di rilascio di calore) in sistemi con nanocariche.

In presenza di nanoargille è possibile osservare, al termine della combustione, la comparsa di una "crosta" siliceo carboniosa che è, presumibilmente, responsabile dell'abbassamento del PHRR. A tale riguardo è importante ricordare che (Babrauskas, Peacock 1992) il PHRR è ritenuto uno dei parametri più importanti per valutare la resistenza al fuoco di materiali sintetici/naturali.

Nell'ambito applicativo industriale i criteri di classificazione al fuoco secondo norme UL 94, GWT, ecc., rappresentano un importante requisito da considerarsi in fase di progettazione dei manufatti. In tali classificazioni il gocciolamento è spesso causa di cambio di classificazione di reazione al fuoco. Un minore gocciolamento potrebbe consentire un minor impiego di componente attiva "flame retardant" e a ciò conseguirebbe:

- minor costo della materia prima a parità di performance autoestingente;
- maggior facilità di recupero del prodotto a fine vita;
- minor impatto ambientale.

Di notevole interesse è poi lo studio abbinato delle proprietà elettriche e di resistenza alla fiamma di sistemi poliammidici usati per realizzare involucri/guancette in campo elettromeccanico.

Per lo studio dei fenomeni sopradescritti si è provveduto alla realizzazione di una serie di master contenenti nanoargille. La logica del passaggio "attraverso" master come strumento o mezzo di studio delle nanocariche è dovuto al fatto che in questo modo è possibile finalizzare il profilo vite, il profilo di temperatura e numerosi altri parametri di processo all'ottenimento della dispersione di nanoparticelle. A tale proposito è utile ricordare che la dispersione è uno dei requisiti fondamentali affinché le nanoparticelle possano espletare le proprie "azioni/effetti" sulla matrice polimerica.

I prototipi sono stati realizzati con una preparazione di miscela in "dry blend" mediante turbo miscelatore. L'estrusione con biviti corotanti da 40 diametri è stata così impostata:

- Rpm 250;

- temperatura macchina 240 °C;
- temperatura melt 245 °C.

I prototipi di master (Lab) realizzati sono stati:

- Lab 23911, utilizzato da Soredi per indagare il comportamento al fuoco di sistemi “halogen free” “per PA in presenza di nanoargille (3.1.b);
- Lab. 23490 e Lab 23491, utilizzati da Ave per indagare il comportamento indotto dalle nanoargille sulle proprietà elettriche e di autoestinguenza in raffronto a prodotto attualmente in uso e versioni alternative esenti nanocariche (3.1.c).

Partendo da una PA6 base, viscosità 2,7, sono stati realizzati i seguenti compound.

- Prodotto standard con variazione del solo additivo FR a diverse %, ovvero: 5% di melammina cianurata (A), 6% di melammina cianurata (B), 7% di melammina cianurata (C).
- Prodotti modificati con nano argille (con funzione anti-gocciolamento):
  - ricetta A (ovvero 5% di melammina cianurata) con master Lab 23911 rispettivamente:
    - 1% (pari a 0,1% di nano argilla)
    - 2% (pari a 0,2% di nano argilla)
    - 4% (pari a 0,4% di nano argilla)
  - ricetta B (ovvero 6% di melammina cianurata) con master Lab 23911 rispettivamente:
    - 1% (pari a 0,1% di nano argilla)
    - 2% (pari a 0,2% di nano argilla)
    - 4% (pari a 0,4% di nano argilla)
  - ricetta C (ovvero 7% di melammina cianurata) con master Lab 23911 rispettivamente:
    - 1% (pari a 0,1% di nano argilla)
    - 2% (pari a 0,2% di nano argilla)
    - 4% (pari a 0,4% di nano argilla)

Sono state infine stampate placchette per determinazione Glow Wire e provini a diverso spessore per determinazione UL 94 e ottenuti i seguenti risultati:

#### Autoestinguenza UL 94

Tutte le formulazioni di PA6 fatte con diverse percentuali di melammina cianurata risultano essere di classe V2 e mai Vo a causa del gocciolamento che incendia il cotone sottostante.

Tutte le formulazioni elaborate risultano V2 per gocciolamento, con tempi di spegnimento più lunghi dell'equivalente formula senza nanoargilla.

Non si evidenzia, quindi, alcun beneficio in termini di gocciolamento/tempi di spegnimento, dall'aggiunta di nanoargille.

#### Glow Wire Test

Anche nel caso del GWT non si sono riscontrati benefici dall'aggiunta di nanoargille.

Tutte le prove effettuate a diverse temperature di test (750 - 850 - 960 °C) hanno evidenziato comportamenti pressoché equivalenti (senza quindi alcun miglioramento) ed in talune circostanze, pur senza dar luogo ad un cambio di classe, l'aggiunta della nanoargilla sembra peggiorare leggermente il comportamento alla fiamma. Tale fatto risulta ben visibile nelle foto sotto riportate, dove si può notare come il materiale con la sola melammina cianurata passi il test a 850 °C senza dar luogo all'incendio della placchetta, mentre la stessa formula con l'aggiunta di nanoargilla, pur passando il test, bruci spegnendosi dopo 4 sec.



*Esempio indicativo: 7 % melammina cianurata (formula standard). Passa (non si accende)*



*Esempio indicativo: 7 % melammina cianurata, 0,4 % nanoargilla. Passa (si accende e si spegne dopo 4 sec.)*

Si ipotizza che ci sia un fenomeno competitivo tra l'effetto barriera proprio delle nanoargille e il meccanismo di autoestinguenza della melammina cianurata che si basa sullo sviluppo-liberazione di gas dalla superficie del polimero. Partendo da tali risultati negativi, non si è ritenuto opportuno procedere alla caratterizzazione fisico-meccanica delle diverse formulazioni.

Sono state poi considerate prestazioni in corto circuito e prove di resistenza al calore anormale ed al fuoco.

Lo scopo delle attività di prova descritte è quello, in condizioni limite dal punto di vista tecnico e normativo, di te-



*Prova di infiammabilità:  
prova di accensione  
all'arco (Arc ignition test)*

stare materiali (tecnopolimeri) “modificati e non con nanocariche” e materiali standard in uso. I materiali sono stati utilizzati per stampare le parti plastiche che costituiscono “l'involucro degli apparecchi” utilizzando il processo standard di produzione.

Le prove, di conseguenza, sono state effettuate adottando parametri particolari di prova per confrontare il comportamento dei diversi particolari plastici.

Il prodotto preso in esame consisteva in interruttori automatici per usi domestici (modello 1P+N 32 A).

I particolari plastici stampati realizzano, una volta assemblati, l'involucro ed il diaframma interno del prodotto finito; mediante lavorazione meccanica da questi particolari plastici sono stati ricavati i provini (barrette) per la prova di accensione all'arco.

Al termine della prova su particolari plastici (come criterio di accettazione si è stabilito che dopo 200 archi, in ogni campione, non si dovessero presentare accensione o perforazioni), nessun campione (A+B+C+D) ha dato origine ad accensione o presentato perforazioni: tutti gli esemplari hanno superato la prova.

## Conclusioni

I sistemi autoestinguenti con aggiunta di nanoargille non mostrano le stesse performance di sistemi HF realizzati a

% uguali o superiori. Non è stato osservato effetto sinergico, mentre è stato verificato un incremento della situazione di positività relativa alla verifica della rigidità dielettrica in condizioni limite di scarica superficiale dopo prove di corto circuito a 1500A e 6000A.

## Miglioramento delle proprietà meccaniche

La presenza di nanoargille disperse all'interno di una matrice poliammidica può comportare, secondo alcuni studi (Cho and Paul 2001), modifiche di alcune proprietà meccaniche, in particolare il modulo elastico ed Izod. Pare, inoltre, che ci siano influenze anche sulla fase cristallina della poliammide.

Questi aspetti possono essere di sicuro interesse poiché i materiali plastici rinforzati (a % di rinforzo elevate: 50-60%) sono sempre più utilizzati in sostituzione dei metalli. Qualora l'introduzione di nanoargille consentisse di ridurre sensibilmente la % di Fibra Vetro (FV), si avrebbero dei significativi vantaggi in quanto un minor contenuto di FV potrebbe dar luogo ad una migliore processabilità ed una minore abrasione-usura delle parti meccaniche utilizzate per la lavorazione del materiale polimerico (viti, ecc).

Per indagare in tale direzione sono stati realizzati master a base di nanoargille su PA6, oltre a master contenente



*Prove  
su manufatto*

nanotubi di carbonio, che sono stati applicati su poliammide al fine di valutare eventuali incidenze su Izod e modulo elastico.

L'entità ed il tipo di modifiche esercitate dalle nanocariche dipende dalla metodologia di dispersione utilizzata, dal tipo di macchina coinvolto e dalle materie prime impiegate.

Per quel che riguarda i primi due punti ci si è indirizzati verso la dispersione in "hot melt" delle nanocariche attraverso l'impiego di estrusori di tipo biviti corotanti.

Per una dispersione corretta si è scelto di operare utilizzando una macchina che avesse l'opportuna geometria ed il giusto rapporto L/D (lunghezza vite/diametro vite): nella fattispecie, la macchina da laboratorio con un set di viti altamente disperdente. Tale obiettivo si è raggiunto attraverso la presenza di numerosi reverse unitamente ad un valore di L/D di 40. Questa situazione congiunta ha consentito di esercitare il giusto grado/tipo di "shear" sulle nanoargille affinché avvenisse la dispersione.

Infatti, la dispersione delle nanoargille necessita di alti tempi di permanenza ed elevati valori di "shear" che, per essere efficaci, è opportuno siano di tipo tangenziale.

Una volta definito metodo di dispersione e attrezzature sono poi stati prodotti in fase di screening preliminare 3 diversi prototipi contenenti nanoargille variamente modificate ed un prototipo contenente nanotubi.

I master contenenti nanoargille ottenuti sono stati stampati sia su PA6 naturale sia su PA6 15% FV (sistema ibrido), in modo da valutare l'influenza delle nanoargille.

E' stato scelto di realizzare un master prototipo Lab23548 contenente la nanoargilla cod 2001093A presente nei test corrispondenti alla serie C.

Utilizzando tale master, Soredi ha eseguito le prove di compounding di sistemi altamente caricati (3.2.b).

Il master prototipo contenente il 10% di nanotubi denominato Lab 23910 è stato utilizzato da Soredi per la realizza-

zione di una serie di provini per la misura di Izod e Vicat. I nanotubi utilizzati sono di tipo MWNT.

### Attività su PA 6 non rinforzate

Si ritiene che particelle di nanotubi di carbonio, allorquando addittivate in una PA (non rinforzata), possano avere una notevole influenza sul processo di cristallizzazione del polimero in fase di raffreddamento nello stampo.

Ciò può significare sia un diverso bilancio di proprietà fisico-meccaniche del prodotto (legato alla sua diversa struttura) sia un miglioramento della processabilità in termini di cicli più veloci.

Rifra ha messo a punto un master Lab23910 (base PA6 concentrato al 10% di nanotubi di carbonio, colore nero). Partendo da una PA 6 base, viscosità 2,7, sono stati effettuati i seguenti compound.

- PA 6 base con additivazione convenzionale/standard (stabilizzanti, ...) + master nero (nero perché nanocariche al carbonio danno luogo ad un prodotto nero e quindi è su questo colore che dobbiamo fare i confronti). Definita Formulazione A, ovvero una tipica PA 6 nera da stampaggio.
- Formulazione B: = A + 4% master (pari a 0,4% di nanotubi carbonio).
- Formulazione C: = A + 8% master (pari a 0,8% di nanotubi carbonio).
- Formulazione D: = A + 12% master (pari a 1,2% di nanotubi carbonio).

I nanotubi in carbonio hanno evidenziato un leggero miglioramento del bilancio modulo/urto. Non si sono altresì evidenziati significativi miglioramenti in termini di processabilità, quali ad esempio cicli di stampaggio più rapidi. Si consideri anche che l'aggiunta di nanotubi in carbonio comporta una significativa variazione del colore (tendenzialmente verso il nero).

### Attività su PA 6 rinforzate ad elevata % di Fibra Vetro (FV)

Rifra ha messo a punto un master Lab: 23458 (base PA 6 concentrato al 20% di nano argille, colore naturale).

Partendo da una PA 6 base viscosità 2,7 sono stati realizzati i seguenti compound:

- Prodotto standard (PA 6 rinforzata 50% FV) ovvero:
  - PA 6 base: 50%
  - Fibra Vetro: 50%
  - Additivazione coadiuvanti di processo standard (stabilizzanti /lubrificanti/...)
- Prodotto modificato nanoargille (PA6 con 40% di FV e 5% di nanoargilla) ovvero:
  - PA 6 base. 40%

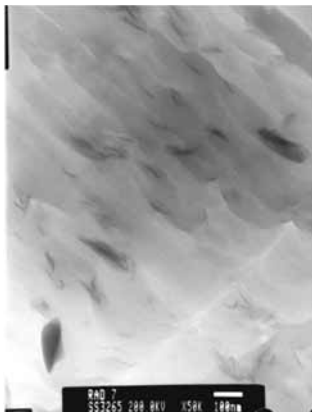


Foto Tem:  
nano-struttura intercalata

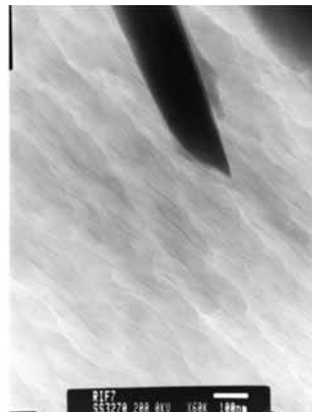


Foto Tem:  
nano-struttura esfoliata

- Fibra vetro: 40%
- Master Lab 23458: 20% (pari a 5% nano argilla sul finale)
- Additivazione coadiuvanti di processo standard (stabilizzanti / lubrificanti /...)

Sono stati stampati provini per caratterizzazione fisico-meccanica completa e placchette a diverse velocità di iniezione per valutare estetica.

Le caratterizzazioni eseguite sono state di tipo fisico-mecchanico complete (a secco e all'equilibrio) e inerenti la determinazione delle ceneri.

Il prodotto con nanoargilla risulta decisamente più fragile. In termini di rigidità, il minor contenuto di fibra di vetro (40% anziché 50%) risulta largamente compensato dal 5% di nanoargilla. Il carico massimo a flessione, tuttavia, risulta inferiore per il prodotto con nanoargilla.

Al riguardo si possono fare le seguenti ipotesi:

- la nanoargilla impedisce lo scorrimento molecolare e questo si riflette su struttura e cristallinità;
- la nanoargilla esercita un certo effetto barriera che rallenta il processo di assorbimento dell'acqua e quindi del condizionamento della Poliammide.

### Conclusioni

L'aggiunta di nanoargille incrementa il modulo elastico e HDT.

Tra le criticità emerse si osserva una diminuzione della resilienza assai più elevata di quella che si ottiene con prodotti analoghi caricati FV.

Di sicuro interesse e degno di approfondimento è lo sviluppo di prodotti ibridi PA/FV/nanocariche che sfruttino sia l'effetto barriera all'ossigeno (e la conseguente possibile azione protettiva alle azioni termossidative) che l'azione di rinforzo meccanico dato dalle nanoargille. I risultati e gli argomenti trattati, relativamente ai sistemi ibridi, ad oggi poco documentati in letteratura, aprono nuovi orizzonti di ricerca.

### Studio della permeabilità

Poiché diversi studi (Lan 2001 e Liang2002) hanno mostrato come nanoargille disperse in PA modifichino la permeabilità all'ossigeno nell'ambito del progetto, si è voluto esaminare anche questa caratteristica.

Infatti, nell'ambito dei film in PA ad effetto barriera si avrebbe la possibilità di ottenere le stesse performance riducendo gli spessori del film.

Sono stati realizzati dalla produzione Rifra una serie di master denominati KM/07 e KM/08, allo scopo di valutare la massima concentrazione realizzabile industrialmente di nanoargille e la possibilità che un incremento della concentrazione desse luogo a perdita di performance.

I master sono stati utilizzati per realizzare dei film coestrusi di PA/polietilene; tali film sono poi stati inviati al CSI di Bollate che ha provveduto ad effettuare test di permeabilità all'ossigeno.

L'aggiunta di master mostra una riduzione della permeabilità all'ossigeno rispetto al materiale std esente da nanocarica. Dai dati emerge che entrambi i master conferiscono effetto barriera.

In particolare, emerge che un'aggiunta di 2.5-4.5 % di nanoargille sul finito comporta una riduzione di permeabilità all'ossigeno del 50-55%.

Sono in corso degli approfondimenti volti a valutare la permeabilità e l'effetto barriera esercitato dalle nanoargille nei confronti di altri gas.

### 4 - Policarbonato (PC)

Il PC è un materiale con buone proprietà meccaniche; tuttavia, la sua durezza superficiale (misurata attraverso pencil test) risulta essere abbastanza modesta (livello B) e ne consegue una certa sensibilità al graffio che limita e/o condiziona il suo impiego in taluni settori applicativi. Tra le soluzioni applicate industrialmente per migliorare tale aspetto vi sono i trattamenti superficiali che si presentano come oneri aggiuntivi sul processo produttivo.

Il PC è una resina con tendenza a caricarsi elettrostaticamente, caratteristica che comporta un'elevata tendenza all'impolveramento del pezzo finito.

Si è quindi cercato in questa sede progettuale di realizzare master contenente nanoparticelle per migliorare l'antistaticità e la durezza superficiale del PC e per mantenere la trasparenza e/o passaggio di luce.

Tali master, avendo applicazioni altamente estetiche, una volta applicati, devono risultare esenti da puntature. A tale proposito è utile ricordare che il Carbon black, utilizzato per conferire colorazioni scure e coprenti in alcune materie plastiche, determina sui manufatti puntature superficiali non accettabili esteticamente.

In una prima fase di ricerca sono stati valutati-realizzati alcuni master contenenti nanotubi di tipo diverso (per tipologia di particella), stampati a % diverse in modo da avere diverse % di nanotubo sul finito. In tal modo si perseguiva lo scopo di valutare il "comportamento antistatico" di vari nanotubi di carbonio in modo da individuare il più efficace.

E' opportuno chiarire che per ottenere risultati interessanti dal punto di vista estetico/applicativo il manufatto deve essere conformemente trasparente e avere un'antistaticità dell'ordine dei GOhm.

Dopo aver identificato il nanotubo più efficace, sono state eseguite prove di durezza superficiale mediante l'ausilio di

pencil test con lo scopo di valutare l'effetto dei nanotubi sulla durezza superficiale del PC.

E' stato osservato che alle % impiegate i nanotubi non incidono sulla durezza superficiale del PC; si è pertanto ricercato un PC che avesse una durezza superficiale più elevata.

Tale prodotto è un particolare grado di LEXAN e su tale PC sono stati ripetuti i test di antistaticità.

Con il materiale cod 20107000 è stato successivamente realizzato il master LM/195 compoundato da Soredi e stampato da Ave.

Partendo dai master del paragrafo precedente sono state fatte le seguenti formulazioni:

- formulazione A: PC Lexan Cristallo - Policarbonato base di durezza superficiale H (più alta dei PC tradizionali che sono 2B);
- formulazione B: = Formulazione A + 5% Master Rifrachem nero LM/195 AT (corrispondente a 0,05% di nano tubi di carbonio sul prodotto finito). Formulazione identificata con sigla CNT005- Lot: 906I35P030.

Si è reso necessario studiare un nuovo profilo vite in quanto l'assetto convenzionale ad alta miscelazione messo a punto per avere una buona dispersione delle nanocariche (frutto dei lavori precedenti) ha dato luogo ad eccessive degradazioni del Policarbonato che è un materiale ad elevata viscosità. Degradazioni che si sono manifestate con un notevole incremento di fluidità (MFI) ed un significativo decadimento delle proprietà ad urto (impatto Izod).

In sintesi, il prodotto compoundato con nanotubi (con l'adozione di un profilo vite ad effetto miscelante medio) rispetto al PC base ha evidenziato:

- degradazione pressoché nulla (MFI pressoché equivalente: 16 vs. 15,4);
- resilienza equivalente (25 J/m);
- un leggero incremento della rigidità (modulo elastico a flessione: + 8%);
- proprietà termiche equivalenti (Vicat: 141 °C);
- brillantezza superficiale equivalente (molto buona. Gloss: 99%);
- aspetto estetico equivalente (molto buono: assenza di puntature).

Si può affermare che la compoundazione è avvenuta in condizioni ottimali e l'additivazione (nanotubi di carbonio) non ha comportato modifiche alle proprietà fisico-meccaniche convenzionali del PC di base.

E' stata eseguita una prima prova di stampaggio dei materiali A, B, C, D (quest'ultimo non in compound, ma con aggiunta di nanocariche in diverse percentuali).

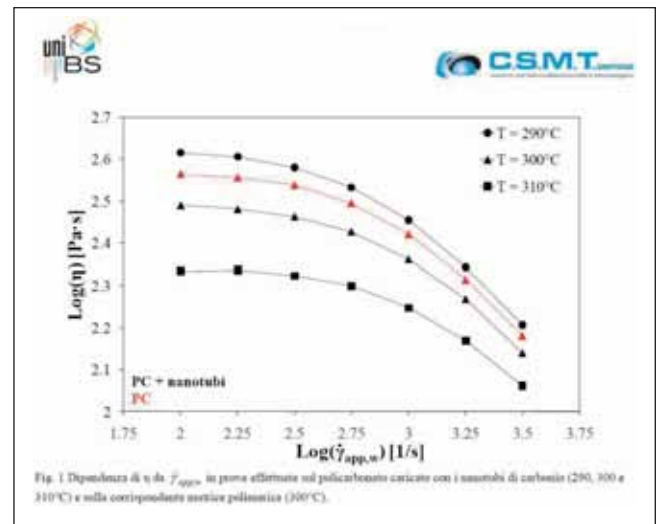
Tale prova ha permesso di focalizzare l'attenzione sul ma-

teriale D al fine di trovare la percentuale di nanotubi che meglio rispondesse ai target previsti. Per quanto riguarda i parametri di stampaggio, essi non sono stati variati rispetto a quelli di base in utilizzo per il materiale standard, anche se si è notata una consistente fragilità del prodotto con nanocariche. Per tale motivo, definita la percentuale corretta, si è provveduto alla compoundazione che ha permesso di miscelare meglio i nanotubi nella matrice del policarbonato e di proseguire con l'analisi completa dei materiali identificati.

- Test reologici con materiali C e D.

L'attività si è finalizzata alla generazione di dati base di viscosità di taglio del materiale, tramite prove viscosimetriche al reometro capillare a tre diverse temperature (290, 300, 310 °C), necessari per lo svolgimento dell'attività della fase successiva.

I risultati ottenuti dalle prove viscosimetriche effettuate sul materiale composito e sulla matrice polimerica (un'unica temperatura) sono riportati nella figura seguente:



In particolare, dalle curve rappresentate nella figura si può osservare che per tutto l'intervallo di velocità di deformazione "apparente" esplorato sperimentalmente, la viscosità di taglio misurata per il policarbonato non caricato (curva in rosso) a 300 °C è sempre maggiore di quella ottenuta nella prova effettuata sul materiale caricato alla stessa temperatura di prova (curva in nero rappresentata con i triangoli). Dai risultati ottenuti è emerso che la viscosità di taglio misurata per il policarbonato non caricato è sempre maggiore di quella ottenuta sul materiale caricato: questo potrebbe essere interpretato come la conseguenza del fatto che in fase di miscelazione allo stato fuso, necessaria per incorporare la carica nel polimero, si potrebbe indurre una certa degradazione nel materiale.

Dai dati di viscosità di taglio ottenuti sul policarbonato caricato, opportunamente interpretati con il modello Cross-WLF, si sono eseguite due diverse simulazioni della fase di riempimento del processo di stampaggio a iniezione. In particolare, è emerso che considerando un tempo di riempimento dello stampo minimo è probabile che avvenga degradazione del materiale iniettato dovuto alle elevate velocità raggiunte dal fuso. Tale effetto, unito alla degradazione probabilmente indotta anche in fase di miscelazione, potrebbe poi tradursi in un infragilimento del manufatto una volta stampato. Considerando invece un tempo di riempimento maggiore è emerso che le velocità raggiunte non dovrebbero causare ulteriore degradazione nel materiale, anche se è probabile che possano nascere difficoltà nel completare il riempimento delle cavità a causa dei piccoli spessori del manufatto.

E' quindi necessario utilizzare un tempo d'iniezione intermedio e comunque ottimizzato, in modo da minimizzare la degradazione nel materiale ed evitare il mancato riempimento dello stampo.

Utilizzando i risultati della simulazione e i precedenti dati, si è proceduto a stampare il componente finito con i 4 diversi materiali. Si sono ottimizzati i parametri di temperatura camera, velocità di iniezione, pressione, pressione di mantenimento, tempo di mantenimento, rotazione vite, contropressione e tempo di dosatura. Si è riusciti a stampare i 4 materiali nelle medesime condizioni al fine di poter poi valutare le caratteristiche meccaniche/elettriche/estetiche.

- Prova resistenza all'urto Izod con intaglio (ISO 180/A) per campioni materiali A, C, D, F, G.
- Prova al filo incandescente (Glow-wire test) per prodotti finiti per campioni materiali A, C, D, E.

Si sono raggiunti i risultati previsti in termini di miglioramento di antistaticità, ma non in termini di resistenza al graffio e a scapito della trasparenza.

Inoltre, si è riscontrata una riduzione considerevole dell'effetto di puntinatura sull'oggetto; questo risultato è senza dubbio applicabile a manufatti plastici di colore nero con requisiti altamente estetici.

## 5 - Polipropilene (PP)

I "flame retardant" utilizzati nelle poliolefine si possono dividere in due categorie: a base di alogeni ed esenti alogeni. I primi risultano essere spesso più efficaci ed economici dei secondi; tuttavia, per questioni di natura ambientale e di tutela della salute, vi è sempre maggiore richiesta da parte del mercato di prodotti esenti da alogeni.

Per soddisfare tale esigenza si è cercato di individuare una sinergia tra nanomateriali e "flame retardant" in modo da ridurre la % di additivo ritardante di fiamma necessaria per il superamento di una determinata classe di autoestinguenza (UL 94-Vo e GWT). Fra gli "halogen free" più tipicamente utilizzati nel PP, si hanno prodotti a base di ammonio polifosfato e pentaeritrolo che consentono, utilizzati al 30%, di ottenere la classe UL 94 Vo a 3,2 mm.

In tali sistemi autoestinguenti sono necessari tre elementi affinché si realizzi l'azione autoestinguente: una sorgente acida, una "generatore" di intumescenza, un "blowing agent". Partendo da tali considerazioni, si può supporre che l'efficacia di tali sistemi autoestinguenti è legata al meccanismo di formazione della intumescenza, alla sua compattezza, alla sua capacità di scambio termico e alla tendenza allo scambio di gas attraverso lo strato di crosta formatasi a seguito della combustione.

Mediante estrusore con biviti corotanti è stata realizzata una serie di master contenenti "flame retardant halogen free" e nanomateriali.

Con tali materiali sono poi stati preparati, su PP copolimero, dei provini UL sia da 3,2 mm che da 1.6 mm, su cui sono poi stati eseguiti i test di autoestinguenza.

Attraverso i dati raccolti è stato possibile trarre alcune considerazioni:

- le nanocariche riducono la tendenza al gocciolamento;
- alcuni nanomateriali presentano effetto sinergico riducendo i quantitativi di "flame retardant" necessari per avere gli stessi tempi di autoestinguenza;
- test condotti hanno portato allo sviluppo di 4 master processati industrialmente.

Per fare tali master si è cercato di mantenere basse le temperature (non oltre i 220 °C) e utilizzare, a differenza di quanto fatto per le MMT, dei profili vite scarichi in quanto la parte più delicata del processo risiede nella difficoltà di realizzare un master altamente concentrato senza che l'alta concentrazione sia causa (per attriti interni, cattiva dispersione, ecc.) di un prodotto degradato/scarsoamente efficace.

Rifra ha messo a punto una serie di master:

- Rifrachem PP Neutro HF 1012041 (base PP MFI 11- concentrato al 63% di cui 57,8 FR e 5,5 nano);
- Rifrachem PP Neutro HF 1012042 (base PP MFI 35- concentrato al 69% di cui 63 FR e 6 nano);
- Rifrachem PP Neutro HF 1012043 (base PP MFI 35- concentrato al 66% di solo principio FR);
- Rifrachem PP Neutro HF 1012044 (base PP MFI 35- concentrato al 40% di solo nanocarica).

I master A e B hanno lo stesso principio FR (basato su



ammonio polifosfato) e cariche nanostrutturate e si differenziano unicamente per la diversa viscosità (MFI) del carrier, ovvero del supporto polipropilenico nel quale sono dispersi i due additivi.

I master C e D sono invece le basi distinte dei due singoli additivi: master da utilizzare unicamente nel caso in cui i master A e B diano risultati negativi e si debba quindi variare il rapporto tra i due componenti.

E' chiaro come l'obiettivo sia stato quello di mettere a punto una formula da proporre al mercato, in alternativa ai materiali bromurati attualmente in uso.

Sono stati realizzati i seguenti compound:

° PP-1

PP copo: 61,7 (MFI 25) + Master HF 1012041: 38% + Master colore nero: 0,3% (pari a 22% FR e 2% nano sul finito)

° PP-2

PP copo: 62,7 (MFI 25) + Master HF 1012042: 37% + Master colore nero: 0,3% (pari a 23% FR e 2,2% nano sul finito)

° PP-3a

PP copo: 59,7 (MFI 25) + Master HF 1012043: 37% + Master HF 1012044: 3% Master colore nero: 0,3% (pari a 24,4 % FR e 1,2 % nano sul finito)

° PP-3b

PP copo: 59,7 (MFI 25) + Master HF 1012043: 35 % + Master HF 1012044: 5 % Master colore nero: 0,3% (pari a 23,1% FR e 2% nano sul finito)

Nella fase iniziale si sono utilizzati i compound PP-1 e PP-2. E' stato eseguito un lavoro preliminare di messa a punto/verifica formule ed identificazione del profilo ottimale viti (per massimizzare la dispersione dei diversi componenti) e produzione di granulo finale, su macchine da laboratorio. I compound ottenuti in laboratorio e su impianto industriale, per produrre quantitativi significativi di materiale, sono stati caratterizzati da Soredi e CSMT/Università degli Studi di Brescia e campionati al mercato.

Al fine di dare immediata realizzazione pratica al lavoro in corso, i risultati ottenuti sono stati confrontati con due diverse tipologie di prodotti autoestinguenti tradizionali "bromurati" ovvero:

- PP XX : materiale polipropilenico caricato 20% di carica minerale in uso presso Ave;

- PP YY: materiale polipropilenico non caricato, commercializzato da Soredi per il settore elettricomeccanico.

In sintesi i risultati possono essere riassunti come di seguito:

*In laboratorio*

- Tra i diversi profili vite adottati, quello con maggiori elementi miscelanti è risultato il migliore (buona dispersione senza compromettere la stabilità del prodotto).

- Non si sono notate significative differenze tra le formule

PP1 e PP2 (diverse per reologia del PP di supporto). Ciò è indicativo del fatto che il profilo vite definito è veramente efficiente ed in tal caso la diversa reologia della base del master risulta ininfluente.

- Entrambe le formule PP1 PP2 evidenziano un comportamento UL 94 di classe Vo a 1,6 mm (condizione più critica).

- Sostanzialmente in linea con le aspettative anche le prime valutazioni fisico-meccaniche.

- Sulla base di tali ottimi risultati preliminari di laboratorio, non si è reso necessario sviluppare formule alternative (PP3 e PP4), ma si è deciso di procedere con lo sviluppo su impianto industriale a produttività elevate.

*Nell'impianto industriale*

- Il passaggio di scala è avvenuto tenendo in particolare considerazione l'assetto viti, definito in laboratorio.

- Le due formule PP1 e PP2 da laboratorio sono state industrializzate e rispettivamente codificate in:

a) PP Niplene AE Vo AF NC1 nero. Lotto: 002M60087 (PP1)

b) PP Niplene AE Vo AF NC2 nero. Lotto: 002M60088 (PP2)

- I materiali prodotti industrialmente hanno confermato i buoni risultati emersi in laboratorio.

- I due prodotti evidenziano performance sostanzialmente equivalenti; si segnala tuttavia una maggior fluidità per Niplene AE Vo AF NC1.

In sintesi, dal confronto con le due tipologie di PP autoestinguenti tradizionali (test effettuati presso Soredi e presso CSMT/ Università degli Studi di Brescia) emerge che le formulazioni NC manifestano:

- una densità molto bassa (il che costituisce un vantaggio in termini di costo/litro e di resa: ovvero a parità di Kg di materiale si producono più pezzi). Tale aspetto risulta particolarmente valido nei confronti del prodotto PP XX;

- proprietà fisico-meccaniche intermedie tra i due PP autoestinguenti tradizionali.

In particolare, il prodotto PP XX è più rigido ma più fragile, con allungamenti e sollecitazioni a snervamento decisamente inferiori (comportamento tipico di un prodotto caricato). PP YY risulta invece meno rigido, ma con allungamenti e impatti più elevati.

Lo stesso comportamento intermedio è altresì riscontrabile per le proprietà termiche. Le prestazioni in termini di reazione al fuoco sono molto valide, (ovvero UL 94 Vo a 1,6 mm) affidabili e ripetibili. E ciò trattandosi di un PP copolimero, non caricato, è sicuramente un aspetto molto valido. Non può essere detta la stessa cosa per PP YY che

manifesta un comportamento al limite (alcune volte non risulta Vo, ma V<sub>2</sub> per gocciolamento).

## Caratterizzazione materie plastiche

### Scopo della ricerca e verifica

Ricerca delle temperatura limite raggiungibili mediante prove di GWT e comparative rispetto a dati disponibili di particolari standard di produzione; particolari plastici (a base PP e PC) utilizzando compound diversi per lo stampaggio degli stessi.

Di seguito sono elencate le descrizioni dei particolari e le caratteristiche dei materiali utilizzati.

Zocchetti (involucri per apparecchi elettrici per uso domestico e similare).

Campioni A: DR 7010 NL - materiale: PP Niplene AE/Vo AFNC1 Nero.

Campioni B: DR 7010 NL - materiale: PP Niplene AE/Vo AFNC2 Nero.

Campioni C: DR 7010 NL - materiale: PP Standard 312(PP XX).

Campioni D: DR 3486 - materiale: PP Niplene AE/Vo AFNC1 Nero.

Campioni E: DR 3486 - materiale: PP Niplene AE/Vo AFNC2 Nero.

Campioni F: DR 3486 - materiale: PP Standard 208.

### Specifiche di prova

- EN 60695-2-10 - 2001-01: Prove relative ai rischi di incendio Parte 2-10: Metodi di prova al filo incandescente - Apparecchiatura di prova al filo incandescente e procedura comune di prova
- EN 60695-2-11 - 2001-01: Prove relative ai rischi di incendio Parte 2-11: Metodi di prova al filo incandescente - Metodi di prova dell'infiammabilità per prodotti finiti.

Grado di severità della prova: ricerca delle condizioni limite a diversi livelli di temperatura: 750 °C - 850 °C - 960 °C Con i nuovi materiali "halogen free" si sono raggiunti i medesimi risultati di autostinguenza dei materiali ad oggi in uso; testata anche la marcatura prodotti mediante laser, ottenendo risultati allineati all'attuale standard. Non si sono evidenziate variazioni dai consueti valori utilizzati per i materiali standard nello stampaggio.

## Conclusioni

I dati ed i test condotti hanno avuto riscontri positivi. Infatti è stato riscontrato un effetto sinergico tra nanocariche e "halogen free".

Tale sinergia ha portato alla realizzazione di materiali che permettono il raggiungimento della classe di autoestinguenza Vo a % di impiego notevolmente inferiori rispetto a tradizionali flame retardant HF utilizzati per il PP.

Tale risultato viene ottenuto anche per spessori di 1.6 mm.

L'attività ha quindi condotto a importanti risultati che possono essere immediatamente industrializzati e quindi trasferiti sul mercato.

## 6 - Conclusioni Finali

Nel progetto sono stati caratterizzati e sviluppati svariati nanomateriali su diverse basi polimeriche.

Relativamente al polipropilene è stata osservata un'importante azione sinergica tra nanomateriali e chimica halogen free (HF) che ha permesso di realizzare materiali HF che, a % di impiego più basse di quelle ottenute dai tradizionali master HF, consentono il raggiungimento della stessa classe di autoestinguenza (GWT/UL94 Vo).

I risultati conseguiti danno luogo ad una riduzione delle % di impiego di circa il 30% per ottenere formulazioni UL 94 Vo. C'è inoltre ampio spazio di miglioramento per quel che riguarda lo sviluppo di nuove formulazioni per sistemi PP caricati.

Per quel che concerne il policarbonato, è stato sviluppato un materiale che presenta valori di resistività dell'ordine dei M Ohm per valori di concentrazione attorno allo 0.4-0.8 %.

A tali concentrazioni il materiale si presenta non trasparente.

Una parziale trasparenza si osserva a concentrazioni attorno allo 0.1-0.2% e per spessori inferiori al mezzo mm. In tali condizioni la resistività superficiale si attesta attorno ai 800 G Ohm.

Da segnalare come i nanotubi di carbonio non influenzano la durezza superficiale del PC.

Vi è inoltre il possibile utilizzo congiunto di tali materiali come neri estetici esenti da puntinature.

Per quel che concerne la valutazione degli effetti legati alla dispersione di nanoargille in poliammidi si ha che le nanoargille:

- aumentano HDT;
- aumentano il modulo elastico;
- abbassano l'Izod;
- non migliorano le proprietà autoestinguenti nei sistemi halogen free a base di melammina cianurata;
- riducono la permeabilità all'ossigeno di circa il 50%.

A tale riguardo è opportuno precisare che l'effetto barriera rappresenta uno degli aspetti più interessanti sia per le possibilità applicative nel settore del packaging sia come spunto per lo sviluppo di materiali che, attraverso tale fenomeno, abbiano un miglioramento alla resistenza termossidativa. In particolare, si intravedono possibili sviluppi per i sistemi ibridi FV/nanoargille.

Dati i buoni risultati raggiunti tramite questo progetto, alcune attività sfoceranno in depositi di brevetto e in industrializzazioni/produzioni sia immediate, sia a medio/lungo termine.