

#### Titolo: SIMULAZIONE DI MATERIALI NANOCOMPOSITI Effetto delle condizioni di processo sulle proprietà elettriche

Azienda: Proplast Relatore: Andrea Romeo Marta Palenzona

Logo aziendale: proplast

MID Molding Innovation Day 2018, Italy 14 June, 2018 Hotel dei Parchi del Garda, Lazise, Italy

#### proplast PLASTICS INNOVATION POLE

#### Moldex3D

#### **Our Premises**





#### proplast PLASTICS INNOVATION POLE

### Moldex3D



To know more about partner companies see: <u>http://www.proplast.it/en-us/Members/Detail</u>

More than 200 members





#### Our activities in Product Innovation project





# Some Proplast Solutions:



# **I NANOCOMPOSITI**



# **GRAFENE: il materiale delle meraviglie Moldex**3D

- > un foglio di spessore di un solo atomo
- > quasi trasparente
- > 200 volte più forte dell' acciaio
- > madre di tutte le nanostrutture grafitiche





>



- > Avvolgimento → FULLERENE
- > La struttura molecolare assume la forma di una sfera vuota e densa
- > Eccellente capacità di trasporto della carica
- > Impiego: celle fotovoltaiche polimeriche



Scoperta del fullerene Alexander Parkes Primo materiale plastico semisintetico 1861/1862 1985 2004

>



Moldex3D

Graphene

Graphene









# I NANOTUBI DI CARBONIO

- > Strutture cilindriche dalla forma tubolare con diametro di pochi nanometri (0.7 nm ÷ 10 nm) e lunghi quanto il diametro di un capello, chiusi alle estremità.
- > Classificati in base al numero di fogli di grafene arrotolati

CNT a parete singola (SWCNT) CNT a doppia parete (DWCNT) CNT a parete multipla (MWCNT)

> Al microscopio appaiono come un groviglio di fibre



p1\_inlense\_6, 10.06.04, 4kV, 7mm, 50000x,











# I NANOTUBI DI CARBONIO

- Le loro proprietà dipendono da: disposizione atomica diametro lunghezza
- > La curvatura circolare gli conferisce: resistenza meccanica conducibilità termica ed elettrica capacità di essere biologicamente e chimicamente attivi
- > Impieghi: meccanico, elettronico e biomedico; additivati alle materie plastiche permettono di ottenere materiali capaci di condurre calore ed elettricità.







INNOVATION POLE

## I NANOTUBI DI CARBONIO – il progetto

- Studio sulla correlazione tra il comportamento elettrico e il comportamento morfologico anisotropico dei nanocompositi PP/MWCNTs stampati a iniezione condotto dalla collega Dott.ssa Marta Zaccone, sotto la supervisione del Dr. Alberto Frache.
- > Collaborazione con l' area di Ingegneria di Processo di Proplast, e con il supporto Moldex3D per la validazione virtuale dei risultati ottenuti.
- > Applicazione dello studio ad un manufatto plastico: una penna capacitiva per schermi touch screen



### PP/MWCNT: COMPONENTI STAMPATI A INIEZIONE

Studio analitico delle proprietà elettriche e della morfologia





> PP + 3% CNTs = FORMULAZIONE ELETTRICAMENTE CONDUTTIVA

Matrice: PP Moplen RP 348 R prodotto da Lyondell Basell, Filler: multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), diametro 10 nm, lunghezza 1.5 µm, percentuale di carbonio del 90%.





> Stampaggio a iniezione di provini rettangolari per successiva caratterizzazione

Pressa a iniezione: Engel VC 500/120, con diametro della vite di 40 mm Dimensioni del provino: 100x140x2 mm





proplast PLASTICS INNOVATION POLE

# **PROPRIETÀ ELETTRICHE**





# **PROPRIETÀ ELETTRICHE – DC**

- > Resistività misurata secondo le tre direzioni
  - X longitudinale al flusso
  - Y trasversale al flusso
  - Z lungo lo spessore
- > Variazione della proprietà, anche di diversi ordini di grandezza, a seconda della direzione:  $10^1 \Omega$  cm (lungo X e Y) e  $10^6 \Omega$  cm (in Z).





# **PROPRIETÀ ELETTRICHE – DC**

- > Resistenza elettrica misurata lungo una sezione trasversale
- > Si osservano una regione interna più conduttiva (cuore) e due aree esterne a conduttività minore (pelle).
- > La resistenza elettrica segue un andamento parabolico, in linea con l' effetto «fountain flow» ( $10^5 \Omega$  al cuore e di  $10^7 \Omega$  sulle pelli).







PLASTICS INNOVATION POLE

# **PROPRIETÀ ELETTRICHE – AC**

> Comportamento studiato in direzione Z, misurato in 9 posizioni.



> Punto più vicino al gate (2) è il meno conduttivo mentre, alla massima distanza dall' iniezione (6) si ha conduttività più alta.



last

ASTIGS INNOVATION POLE

#### **MORFOLOGIA** – analisi ottica

- Caratterizzazione morfologica mediante microscopio elettronico a scansione (SEM).
- > Distribuzione non omogenea dei MWCNTs lungo lo spessore: al cuore → area ricca di nanotubi, con agglomerati ben impregnati dalla matrice polimerica sulle pelli → concentrazione di nanotubi minore
- > Diversa dispersione e distribuzione dei nanoriempitivi = diverso comportamento elettrico



Cuore

Pelli

#### **MORFOLOGIA** – analisi ottica

 > Diversa morfologia degli agglomerati:
 sulle pelli → MWCNTs dalla forma allungata e orientata rispetto al flusso

al cuore → MWCNTs organizzati in aggregati non orientati dalla forma sferica.









#### **MORFOLOGIA** – analisi ottica





### **PARAMETRI DI PROCESSO**

> Studiata l' influenza di tre parametri di processo:

Temperatura del fuso

Temperatura dello stampo

Velocità di iniezione



#### **Moldex**3D **PARAMETRI DI PROCESSO – temperatura del** fuso

> Resistività superficiale (Rs) e la resistività al cuore, nelle direzioni Z e X (rispettivamente  $\rho_z e \rho_x$ )

MWCNT <sup>content</sup> [wt%]	Inject T mould [°C]	ion moulding ( Injection rate [cm <sup>3</sup> /s]	Conditions T melt [°C]	Rs [Ω/₅q]	<b>p</b> ₂ [Ohm`cm]	<b>₽</b> x [Ohmicm]
4	30	70	200	6.50E+06	3.30E+07	1.04E+03
	30	70	+20	6.50E+06	2.30E+06	1.01E+03

 Nessuna sostanziale alterazione; solo per quanto riguarda la resistività in direzione Z si ha una riduzione un po' più marcata, pari a un ordine di grandezza.



#### Moldex3D PARAMETRI DI PROCESSO – temperatura dello stampo

> Caratterizzazione elettrica in DC; indagate la variazione di resistività a livello superficiale (Rs) e a cuore ( $\rho_z e \rho_x$ )

$p_{z}$ [Ohmicm]			$ ho_{x}$ [Ohmicm]			Rs [Ω/□]					
	MWCNT content [wt%]				MWCNT content [wt%]				MWCNT content [wt%]		
T mould [°C]	2	3	4	T mould [°C]	2	3	4	T mould [°C]	2	3	4
30	8.40 E+14	1.36 E+12	1.26 E+07	30	5.51 E+05	2.53 E+05	1.87 E+03	30	7.80 E+12	1.13 E+11	5.35 E+06
70	4.26 E+14	2.13 E+08	1.12 E+06	70	9.48 E+05	3.23 E+04	5.98 E+02	70	2.69 E+13	3.36 E+07	4.09 E+06
100	3.06 E+06	3.84 E+06	3.83 E+05	100	3.63 E+02	4.27 E+02	2.01 E+02	100	5.41 E+06	3.71 E+06	1.93 E+05

 Effetti più evidenti; le nanocariche si riorganizzano in strutture più elettroconduttive anche dopo aver raggiunto le pareti dello stampo

#### Moldex3D PARAMETRI DI PROCESSO – velocità di iniezione

> Caratterizzazione elettrica in AC e DC



ast

INNOVATION POLE

pro

- > Notevole decremento, pari a 4-5 ordini di grandezza, della resistività a cuore e superficiale, con passaggio da comportamento isolante a conduttivo.
- Più contenuta la variazione della permittività elettrica, influenzata dalla velocità di iniezione e dalla temperatura stampo.

### DEDUZIONI

- Evidente dipendenza delle caratteristiche finali dalla morfologia e dalle condizioni di processo.
- In corrispondenza della superficie dello stampo, il materiale congela e i MWCNTs non hanno il tempo di organizzarsi in maniera efficiente . A cuore il materiale fuso resta fuso più a lungo e i MWCNTs originano configurazioni sferiche dalle qualità superiori.
- > La differenza morfologica messa in luce dall' analisi SEM conferma e legittima il comportamento elettrico anisotropo
- > Temperatura del fuso, temperatura stampo e velocità di iniezione influenzano la viscosità del polimero; si riscontra:

aumento della fluidità

sforzi di taglio più bassi

- migliore diffusione del polimero negli agglomerati minor orientazione dei MWCNTs
- > Risultato: temperatura più alta del fronte di flusso e minori sforzi di taglio garantiscono migliori proprietà elettriche del prodotto finale.



#### PP/MWCNT: COMPONENTI STAMPATI A INIEZIONE Validazione dei dati con Moldex3D



# **IL MATERIALE**

- > Lo stampaggio dei provini ha permesso la caratterizzazione elettrica del manufatto stampato ad iniezione, e la caratterizzazione fisico meccanica del materiale.
- Essenziale la collaborazione con il supporto Moldex3D: definizione > del materiale, elaborando un file ad hoc per effettuare le simulazioni di testing del modello e di validazione con i dati sperimentali. +3%CNT CAE 10<sup>5</sup>



# IL MODELLO

> Il manufatto, l' iniezione e lo stampo sono stati discretizzati in ottemperanza delle matematiche reali, utilizzando il «*boundary layer mesh mode*»





# **PARAMETRI DI PROCESSO**

- > I parametri di processo sono stati impostasti seguendo fedelmente quanto indicato nelle schede di stampaggio del campione.
- > Due scenari, per confronto con i campioni reali

$$T_{stampo} = 30 \text{ °C}$$
  

$$t_{iniezione} = 0.94 \text{ s}$$

$$T_{stampo} = 70 \text{ °C}$$
  

$$t_{iniezione} = 0.75 \text{ s}$$

> Due ulteriori scenari, per meglio determinare l' influenza delle due variabili di processo

$$T_{stampo}$$
 = 30 °C  
 $t_{iniezione}$  = 0.75 s



Moldex3



Prove in AC. La maggior conduttività del punto 6 rispetto al punto 2 corrisponde ad una temperatura del fronte di flusso più elevata nel punto con risposta elettrica migliore.



Filling\_Melt Front Temperature







#### Filling\_Melt Front Temperature



 $T_{stampo}$ = 30 °C  $t_{iniezione}$ = 0.75 s

 $T_{stampo}$ = 70 °C  $t_{iniezione}$ = 0.94 s

# **RISULTATI – Temperature (EOF)**

#### 3 6 Flow direction Filling Temperature Time = EOF [0C] 1 7 208.824 198.402 187.981 $T_{stampo}$ = 30 °C $t_{iniezione}$ = 0.94 s 177.559 167.137 156.715 146.293 135.871 2 6 125.450 pelle pelle cuore cuore 115.028 $T_{stampo} = 30 \ ^{\circ}C$ 104.606 203.6 °C 71 °C 87 °C 208.3 °C $t_{iniezione} = 0.94 s$ 94.184 $T_{stampo}$ = 70 °C $t_{iniezione}$ = 0.75 s 204 °C 101 °C 209.6 °C 113 °C 83.762 73.340 $T_{stampo}$ = 30 °C $t_{iniezione}$ = 0.75 s 71 °C 204 °C 210 °C 86 °C 62.918 52.497 $T_{stampo}$ = 70 °C $t_{iniezione}$ = 0.94 s 203.8 °C 101 °C 207.6 °C 113.5 °C

proplast PLASTICS INNOVATION POLE

#### Filling\_Shear Stress Time = EOF [MPa] 7.500 7.000 6.500 6.000 5.500 $T_{stampo} = 70$ °C $t_{iniezione} = 0.75$ s Max. Shear stress=1.5 MPa $T_{stampo} = 30 \ ^{\circ}C$ 5.000 Max. Shear stress=7.8 MPa $t_{iniezione} = 0.94 s$ 4.500 4.000 3.500 3.000 2.500 2.000 1.500 1.000 0.500 $T_{stampo} = 70 \ ^{\circ}C$ $T_{stampo} = 30 \ ^{\circ}C$ Max. Shear stress=7.8 MPa Max. Shear stress=1.95 MPa $t_{injectione} = 0.75 s$ $t_{iniezione} = 0.94 s$ 0.000

Moldex3D

PLASTIGS INNOVATION POLE

 Gli shear stress sono responsabili della morfologia degli agglomerati. Temperature stampo elevate migliorano gli stress totali.

Moldex3D

> Differenza tra shear stress sulla pelle e a cuore





#### Moldex3D

> Differenza tra shear stress sulla pelle e a cuore



#### DEDUZIONI

- Secondo i precetti dello stampaggio a iniezione
   temperature elevate + alte velocità di iniezione = materiale più fluido
   T\_stampo elevata e alta velocità di iniezione = pelle esterna sottile
- Fluidità elevata e pelle esterna: sottile s
- > Shear stress elevati sulle pelli e bassi al cuore con temperature più elevate a fine flusso igiustifica e avalla la teoria secondo la quale nelle pelli si formano agglomerati dalle proprietà elettriche inferiori rispetto a quelli formatisi a cuore.
- > I risultati virtuali si dimostrano congruenti con quelli sperimentali e forniscono nuove prospettive di interpretazione.



#### PP/MWCNT: COMPONENTI STAMPATI A INIEZIONE Caso di studio – Stylus Pen



# IL MANUFATTO

- > Modello 3D di penna capacitiva per touch screen
- > Pensata per essere interamente stampata ad iniezione
- > Indagati:

#### PUNTO DI INIEZIONE OTTIMALE

PARAMETRI DI PROCESSO IDEALI

 > Obbiettivo: garantire la formazione di aggregati sferici nella zona della punta





# IL MANUFATTO – punto di iniezione



- > Due differenti punti di iniezione
- > Medesimi parametri di processo tempo d' iniezione = 1.3 s Temperatura stampo = 40°C Temperatura fuso= 200 °C
- Temperature impostate seguendo i parametri di processo consigliati





 Le temperature più elevate si riscontrano a fine flusso





> Anche gli shear stress si dimostrano più bassi a fine flusso



# IL MANUFATTO – punto d'iniezione



- > Risultati in linea con le prove analitiche
- > Migliore conduttività a fine flusso
- > Posizione ottimale del gate: in testa



# **Moldex**3D **IL MANUFATTO – parametri di processo**

Studiati tre scenari per definire l' influenza dei parametri di processo



proplast PLASTICS INNOVATION POLE

# **Moldex**3D **RISULTATI (1) – Melt Front Temperature**



VELOCITÀ D' INIEZIONE

 Maggiore velocità di iniezione, maggiore temperature a fine flusso



### **RISULTATI (1) – Shear Stress**









# **RISULTATI (2) – Shear Stress**



 > Evidenti miglioramenti a livello di stress apportati da una temperatura stampo più alta



# **Moldex**3D **RISULTATI (3) – Melt Front Temperature**



#### TEMPERATURA FUSO

#### **RISULTATI (3) – Shear Stress**



proplast PLASTICS INNOVATION POLE

# CONCLUSIONI

- > Lo studio analitico e la validazione dei dati sperimentali hanno permesso di definire i parametri che influenzano le caratteristiche elettriche dei manufatti stampati ad iniezione con nanocompositi
- > Dalle deduzioni precedenti è stata determinata la disposizione ottimale del gate e i migliori parametri di processo al fine di ottenere una penna per touch screen con concentrazione di agglomerati sferici nella zona della punta
- > Dal caso di studio applicato alla Stylus Pen emerge una marcata influenza della temperatura del fuso sia sulle temperature del fronte di flusso sia sugli shear stress.



INNOVATION POLE

# CONCLUSIONI

- > La temperatura stampo si dimostra influente solo dal punto di vista degli shear stress a livello del corpo della penna. In tutti e tre gli scenari considerati la punta presenta shear stress sufficientemente contenuti.
- > Il caso di studio della Stylus Pen ha permesso di applicare virtualmente i principi alla base della conducibilità dei materiali nanocompositi considerati e ha dimostrato una notevole sensibilità del metodo di calcolo sia all' andamento del flusso che ai parametri di iniezione







#### **Thank You**

#### Andrea Romeo

Consorzio Proplast Head of Engineering Dept

andrea.romeo@proplast.it +39 01311859743 www.proplast.it



www.moldex3d.com Copyright © 2018 Moldex3D. All rights reserved.