

Polipropilene a reologia modificata per automobili

di Steve Cree, Tim Clayfield

Viene presentata la tecnologia sviluppata da DuPont Dow Elastomers per modificare la reologia delle miscele poliolefiniche di elastomeri/polipropilene mediante una miscelazione reattiva. Vengono descritte le proprietà e confermata l'economicità e l'idoneità per l'uso nei rivestimenti di pannelli per strumenti delle automobili e per altre applicazioni in questo settore. Le miscele Engage RM presentano un set di proprietà meccaniche migliorative: alto modulo, resistenza alla lacerazione e alla trazione migliori a temperatura ambiente e alle alte temperature.



I rivestimenti dei cruscotti auto devono rispondere a numerosi requisiti: buone proprietà meccaniche, duttilità in un ampio range di temperature (da -40 a +120 °C), eccellente tattilità, ottime caratteristiche estetiche, resistenza all'abrasione, al graffio, alle ammaccature e ai detergenti, bassi tassi di emissioni di sostanze volatili opacizzanti e organiche, leggerezza. Tutte queste qualità devono durare nel tempo e, naturalmente, i materiali impiegati devono essere competitivi con i costi dell'industria automobilistica. Tali requisiti, uniti al desiderio dei produttori di auto di avere rivestimento e supporto per cruscotti costituiti da un unico materiale (per esigenze di riciclaggio), pannelli per airbag senza giunzioni visibili e motivi geometrici, costituiscono una vera e propria sfida per la tecnologia qui descritta.

Tra i materiali disponibili per produttori di rivestimenti interni del settore auto ci sono le miscele poliolefiniche di elastomeri termoplastici come Engage e il polipropilene. Tuttavia, la preferenza dei consumatori per un rivestimento soft-touch, con effetto pelle e i recenti sviluppi della tecnologia di termoformatura pongono delle limitazioni alla formulazione della miscela da utilizzare. Per esempio, la maggior parte delle miscele polimeriche sono immiscibili a livello molecolare e formano dei sistemi polifasici. Le proprietà meccaniche e reologiche delle miscele polifasiche dipendono quindi non solo da quelle dei polimeri che le costituiscono ma anche dalla loro morfologia.

Al fine di preparare miscele bicomponenti semplici di Engage-polipropilene con la durezza desiderata (Shore A < 85), l'elastomero poliolefinico generalmente

costituisce il componente principale della miscela (Figura 1). Engage 8180 è un prodotto commerciale con un indice di fusione a 190 °C pari a 0,5 g/10 min e una densità pari a 0,863 g/cm³.

Poiché l'elastomero poliolefinico è il principale componente della miscela, esso generalmente ne forma la fase continua (Figura 2).

Sebbene l'aggiunta di polipropilene modifichi in modo significativo le proprietà fisiche della miscela, le miscele più morbide di durezza Shore A, mostrano che le proprietà dello stato solido sono ancora dominate da quelle dell'elastomero poliolefinico. Si considerino per esempio le curve di trazione della

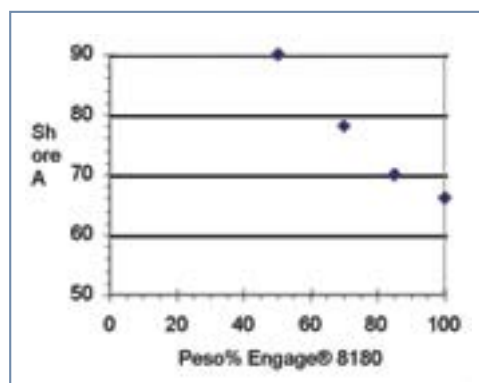


Figura 1 - Durezza (Shore A) delle miscele di omopolimero PP Engage 8180 in funzione del contenuto di Engage

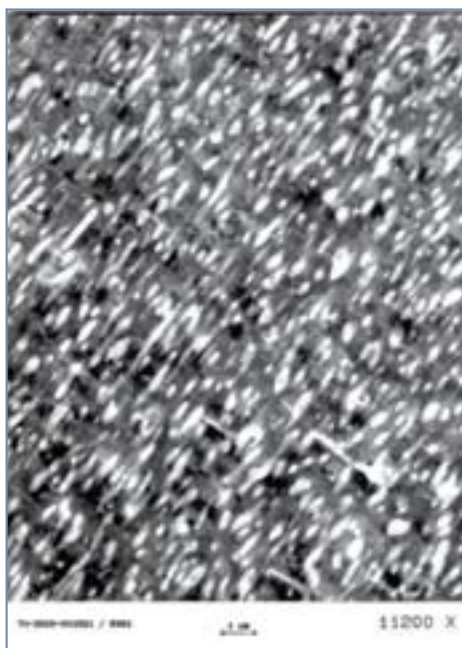


Figura 2 - Microscopia elettronica di trasmissione della miscela di Engage 8180/polipropilene 70/30; le zone grigie rappresentano l'elastomero poliolefinico, le zone bianche il polipropilene

S. Cree, T. Clayfield, DuPont Dow Elastomers SA, Ginevra, Svizzera.

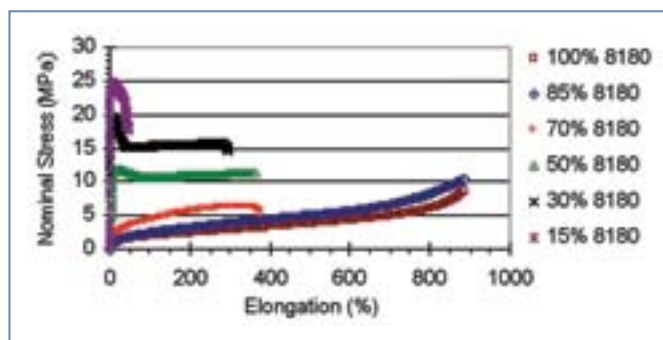


Figura 3 - Curve di Trazione a temperatura ambiente di miscele di Engage 8180/polipropilene in funzione della composizione

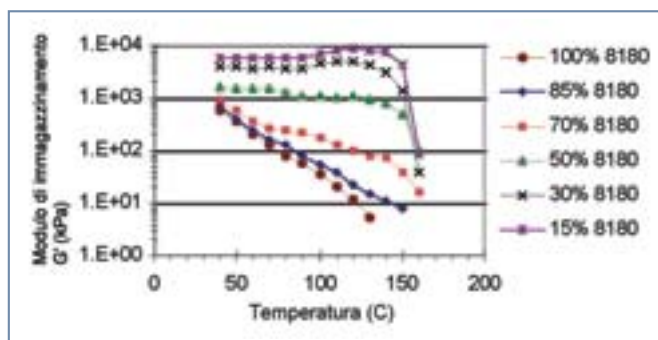


Figura 4 - L'analisi Rpa delle miscele di Engage 8180/polipropilene mostra la variazione del livello di aggiunta di Engage 8180; modulo elastico in funzione della temperatura con deformazione 1% e 1 rad/s

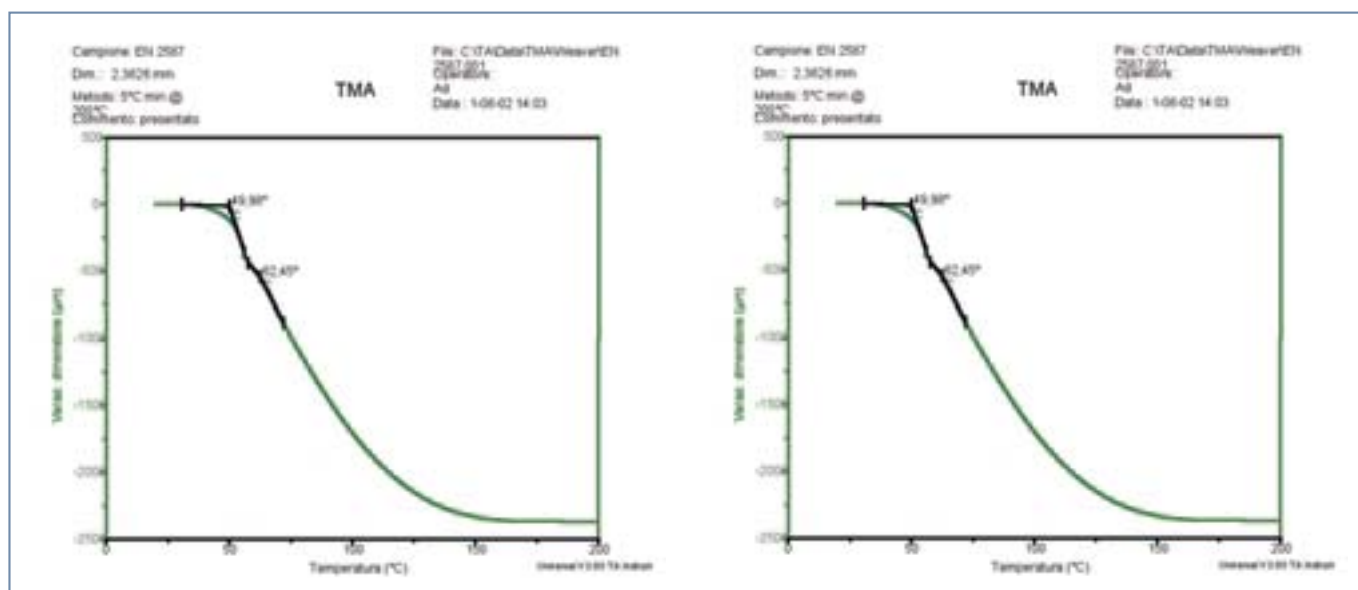


Figura 5 - Tma di Engage 8180 (destra) e della miscela semplice EN 2587 (Engage 8180 al 70%/omopolimero PP al 30%, a sinistra)

Figura 3 e le curve del modulo elastico del Rubber Process Analyser (Rpa) nella Figura 4. Inoltre, un breve esame della curva di Analisi Termomeccanica (Tma) della miscela semplice a 85 Shore A (Engage al 70%/polipropilene al 30%; codice campione EN 2587) rivela che questo sistema, a causa della morfologia della miscela e della fase continua di Engage, presenta scarsa resistenza termica a temperature superiori al punto di fusione cristallino del componente elastomerico (Figura 5). A elevate temperature, come ai 140 °C tipici della termoformatura, i fogli estrusi della miscela semplice a 85 Shore A (EN 2587) mostrano un eccessivo cedimento. Inoltre, sopra il punto di fusione del componente polipropilenico, la resistenza del fuso della miscela, misurata da Gottfert Rheotens, è pressoché analoga a quella del materiale base di riferimento Engage 8180 (Figura 6). Tali esperimenti mostrano uno scarso miglioramento delle proprietà di Engage in seguito all'aggiunta dell'omopolimero PP al sistema e le difficoltà nella preparazione di miscele

semplici morbide (Shore A) che presentino resistenza termica e integrità meccanica alle alte temperature. Recentemente DuPont Dow Elastomers ha brevettato [1, 2] l'uso dell'estrusione reattiva per modificare tali miscele al fine di ottenere resistenza termica e meccanica significativamente superiori alle alte temperature, mantenendo l'effetto soft-touch. Inoltre, tale chimica reattiva aumenta notevolmente la resistenza del fuso delle miscele di Engage al punto tale che queste miscele possono essere impiegate con successo nella fabbricazione dei rivestimenti per cruscotti auto in processi di termoformatura sia positivi sia negativi. Di seguito viene descritto il processo di modificazione reologica illustrando la straordinaria natura di queste miscele mediante un confronto con il sistema di riferimento non modificato.

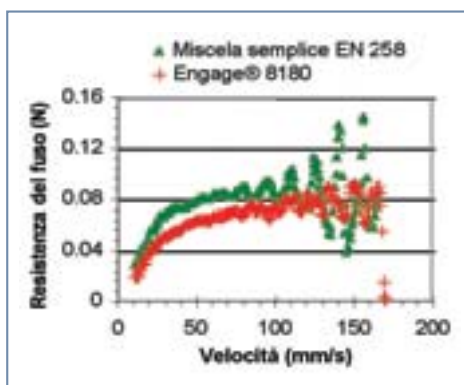


Figura 6 - Valutazione della resistenza del fuso misurata da Rheotens su Engage 8180 e sulla miscela semplice EN 2587 a 190 °C (Engage 8180 al 70%/omopolimero PP al 30%)

Il processo di modifica della reologia

La modifica della reologia nella miscela di Engage/polipropilene si effettua mediante una miscelazione reattiva. In

questo processo di estrusione, livelli ottimali di perossido e co-agente vengono dosati nell'estrusore contenente la miscela di elastomero/polipropilene. Alcuni studi hanno determinato i livelli ottimali di aggiunta del reagente per la produzione di compound idonei ai processi di estrusione di fogli e di termoformatura a vuoto [3, 4, 5].

Si consideri, per esempio, il range di viscosità di flusso ottenibile variando il dosaggio del perossido e del co-agente (Figura 7). Di norma i livelli di perossido/co-agente hanno un peso % compreso nell'intervallo 0,05-0,15. A questo livello il trattamento del perossido/co-agente non determina una significativa formazione di gel se la miscelazione viene eseguita in modo efficace, ovvero non produce reticolazione e mantiene il carattere termoplastico della miscela.

Naturalmente, possiamo prevedere che tale estrusione reattiva determinerà un significativo aumento della ramificazione e del peso molecolare dell'elastomero. Inoltre, ulteriori studi indicano che l'elastomero poliolefinico iniziale con Mooney 35 viene trasformato in un componente con Mooney 70. Allo stesso tempo l'omopolimero PP con alto indice di fusione è soggetto a note-

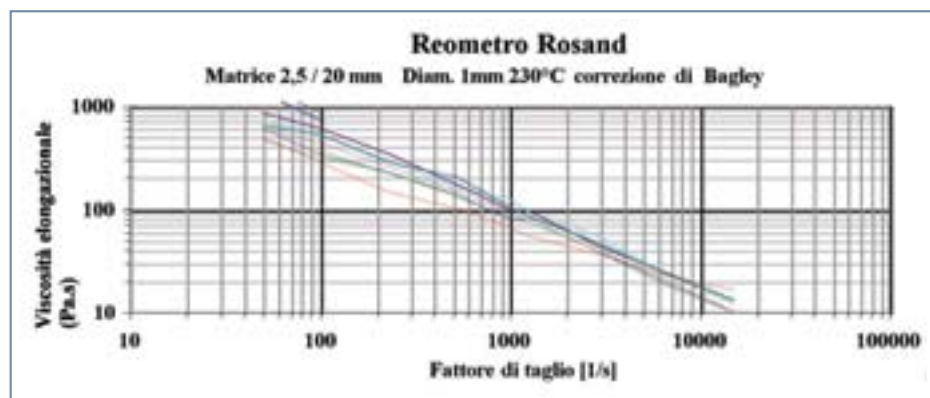


Figura 7 - La viscosità di flusso di miscele di Engage 8180/polipropilene a reologia modificata in funzione della velocità di scorrimento a 230 °C

voli scissioni della catena generando una resina con un indice di fusione superiore a 25 g/10 min a 230 °C. Sebbene questo processo sembri relativamente semplice, occorre prestare molta attenzione al disegno della vite dell'estrusore che è di estrema importanza per ottenere la massima produzione (necessaria per costituire un'alternativa economica alle attuali formulazioni in Pvc) e per produrre una miscela con la microstruttura richiesta. Tuttavia, con una vite a profilo appropriato, l'estrusione richiede energie meccaniche specifiche di soli 0,2 kWh/kg.

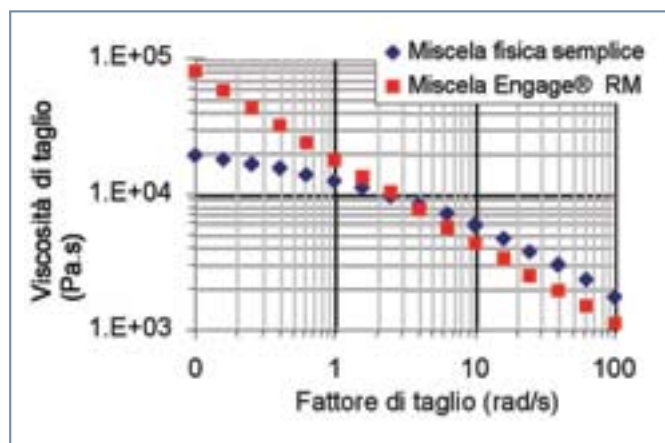


Figura 8 - Confronto della viscosità complessa di Rda-II in funzione dello scorrimento fra la miscela semplice di Engage EN 2587 e la sua omologa RM a 190 °C

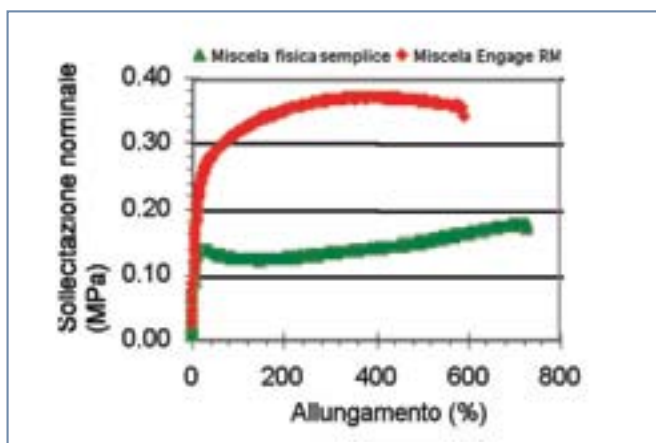


Figura 9 - Curve di trazione ad allungamento nominale misurate a 140 °C per la miscela semplice di Engage EN 2587 (curva inferiore) e la sua omologa RM EN 2577 (curva superiore)

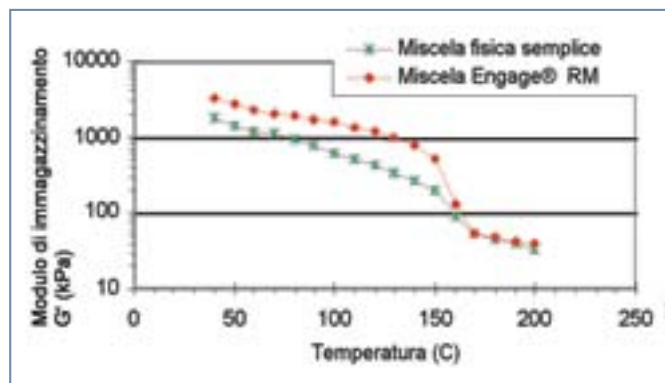


Figura 10 - Il modulo elastico Rpa della miscela semplice Engage EN 2587 e la sua omologa RM in funzione della temperatura (strain 1%; 1 rad/s)

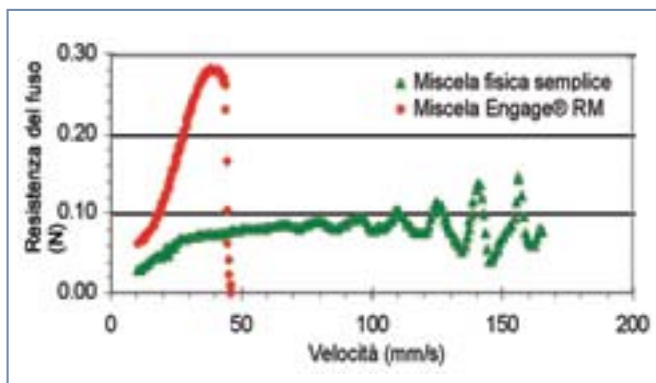


Figura 11 - Confronto della resistenza del fuso Rheotens fra la miscela semplice di Engage EN 2587 e la sua omologa RM a 190 °C

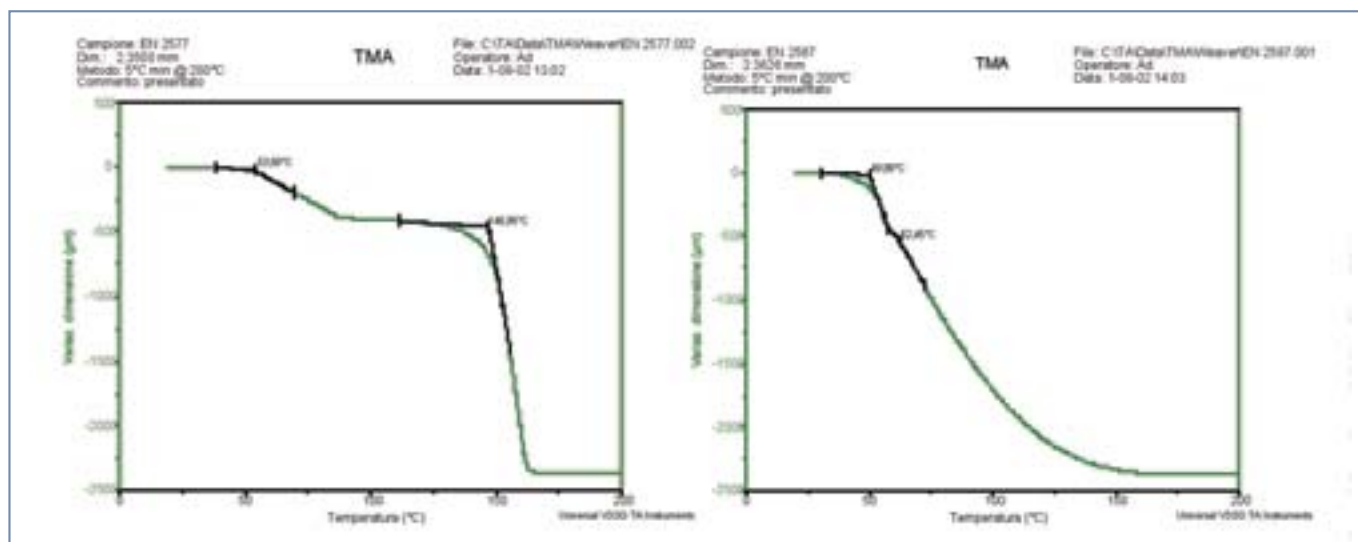


Figura 12 - Analisi termomeccanica della miscela semplice di Engage EN 2587 (destra) e della sua omologa RM EN 2577 (sinistra)

Sintesi delle proprietà fisiche della miscela semplice di Engage EN 2587 e della sua omologa RM

Sistema		Miscela fisica semplice	Miscela Engage RM
Durezza Shore A		85	88
Densità (g/cm³)	g/cc	0,875	0,875
Indice di fusione 230 °C/10 kg	g/10 mins	10	6
Indice di fusione 230 °C/2,16 kg	g/10 mins	1,0	0,2
Viscosità Mooney ML (1+4) 190 °C	MU	11	12
Rheotens: forza/velocità	cN/mm/s	10/157	28/43
Resistenza alla trazione/23 °C	MPa	6,1	7,2
Allungamento a rottura/23 °C	%	512	498
Resistenza alla lacerazione: matrice C 23 °C	kN/m	37	45
Modulo flessionale	MPa	35	60
Compression Set, 23 °C 22 h	%	32	33
Contenuto di gel	%	0	0
Opacizzazione 16 h/100 C (Sae J 1756)	mg	Non misurato	0,15
Emissioni di carbonio	µgC/g	3,5	1,5

Si consideri la composizione della miscela semplice Shore A 85 sopra indicata (EN 2587). La modifica della reologia comporta la completa alterazione delle proprietà della miscela.

Per esempio, si confrontino le curve di flusso della Figura 8, le proprietà di trazione a temperature elevate della Figura 9, la risposta del modulo di immagazzinamento della Figura 10, i dati della resistenza del fuso della Figura 11 e i risultati Tma della Figura 12. L'estrusione reattiva modifica chiaramente le proprietà base delle miscele, ma cosa comportano le variazioni delle proprietà per le specifiche applicazioni?

La modifica della reologia influisce sulle proprietà delle miscele sia allo stato solido sia allo stato fuso. Allo stato solido, le proprietà di trazione e la lacerazione migliorano in un ampio range di temperature, consentendo maggiore latitudine per esempio nella termoformatura a vuoto di fogli estrusi ad alte temperature. La capacità di modificare e ottimizzare le proprietà viscoelastiche delle miscele in un ampio range di temperature è importante anche per le applicazioni di termoformatura.

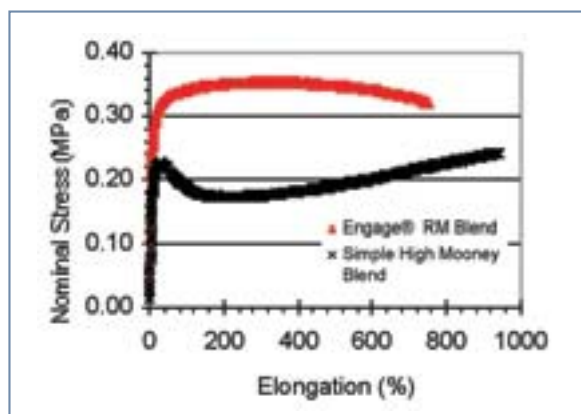


Figura 13 - Curve di trazione a 140 °C per la miscela semplice ad alto Mooney EN 3038 (curva inferiore) e per la miscela Engage RM (curva superiore)

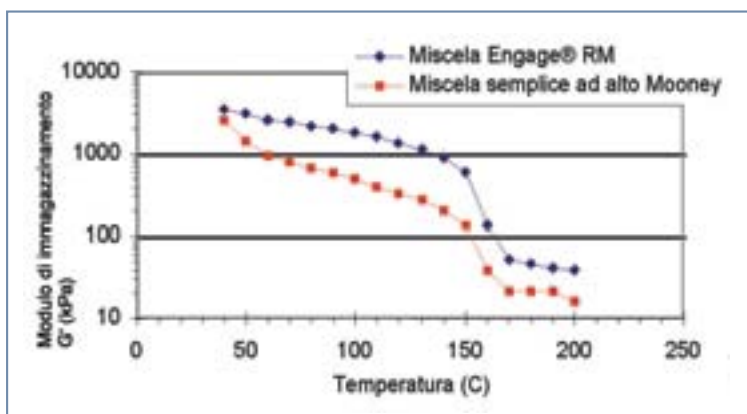


Figura 14 - Il modulo elastico al Rpa della miscela semplice ad alto Mooney EN 3038 e della miscela Engage RM in funzione della temperatura (deformazione 1%; 1 rad/s)

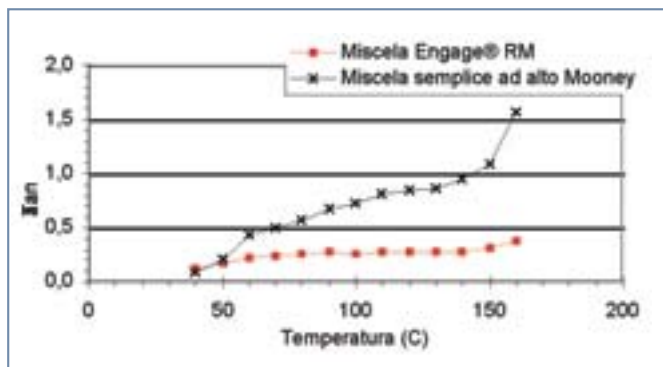


Figura 15 - Tan δ Rpa della miscela semplice ad alto Mooney EN 3038 e della miscela Engage RM in funzione della temperatura (strain 1%; 1rad/s)

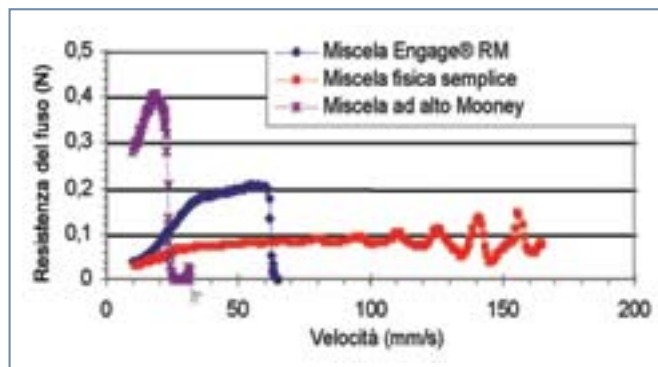


Figura 16 - Confronto della resistenza del fuso Rheotens fra la miscela semplice EN 3038 ad alto Mooney e la miscela Engage RM a 190 °C

matura. Il componente viscoso consente al materiale di fluire nello stampo sotto pressione mentre il componente elastico controlla la tendenza al cedimento prima e dopo la termoformatura. La principale caratteristica di questa tecnologia è che la scelta dei componenti delle miscele e del livello di perossido e di co-agente può essere ottimizzata per ottenere il comportamento viscoelastico desiderato. Inoltre, allo stato fuso l'aumento della resistenza e della viscosità del fuso a basse velocità di scorrimento contribuisce al mantenimento della forma di articoli estrusi, come tubi e guarnizioni.

Le migliori proprietà di resistenza del fuso sono interessanti anche per le applicazioni di soffiaggio dove la stabilità del "parison" assume un ruolo importante. L'aumento della resistenza del fuso costituisce un vantaggio anche per numerose applicazioni con espansi. La modifica della reologia è utile anche per le applicazioni di stampaggio a iniezione.

La minore viscosità di taglio a elevate velocità di scorrimento unita a un'alta viscosità alle basse deformazioni consente di ridurre la durata dei cicli rispetto alla miscela semplice di riferimento. Inoltre, il maggiore peso molecolare della fase dell'elastomero fornisce all'articolo stampato una finitura opaca esteticamente più gradevole, sembra altresì che la resistenza a graffi e ammaccatu-

re possa risultare migliore rispetto agli omologhi non modificati. La sintesi del confronto tra le proprietà fisiche della miscela semplice e l'omologa RM è riportata nella Tabella nella pagina precedente. Notare gli ottimi dati relativi ai livelli di emissioni organiche e di opacizzanti per la miscela RM. Le miscele di Engage/polipropilene a reologia modificata presentano residui volatili compresi entro i limiti indicati nelle specifiche auto Oem per i rivestimenti dei pannelli di strumentazione dei veicoli. Occorre inoltre notare che le miscele di Engage a reologia modificata mantengono inalterate molte delle proprietà intrinseche di Engage, come l'eccellente resistenza agli agenti atmosferici, agli UV, alle basse temperature e l'ottima colorabilità. Si potrebbe tuttavia commentare che è noto come l'uso di perossido/co-agente aumenti il peso molecolare di un elastomero quale Engage e riduca quello del polipropilene.

È quindi possibile preparare una miscela semplice di elastomero poliolefinico ad alto peso molecolare con un polipropilene ad alto flusso per ottenere lo stesso risultato, senza dover ricorrere all'estrusione reattiva? È stata condotta una comparazione della miscela a reologia modificata sopra indicata e di una miscela semplice a base di elastomero poliolefinico etilene-ottene sperimentale con Mooney 70 (ML(1+4)120 °C) e

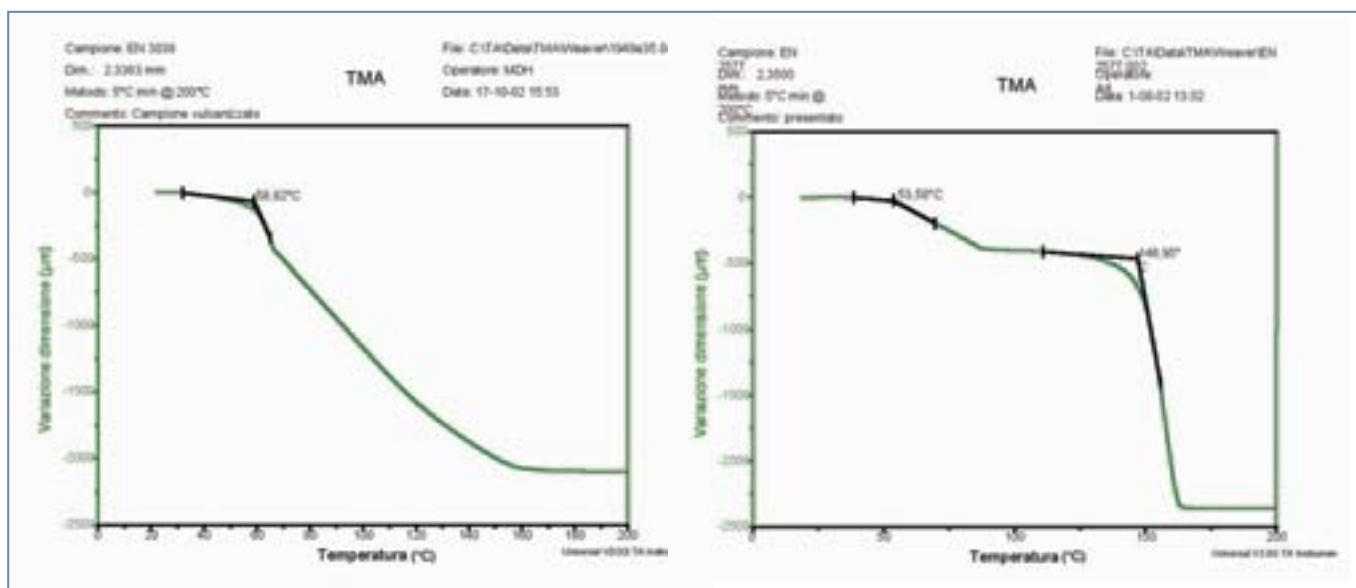


Figura 17 - Analisi termomeccanica della miscela semplice EN 3038 ad alto Mooney (sinistra) e della miscela Engage RM (codice EN 2577 a destra)

un omopolimero PP ad alta fluidità (codice EN 3038). Di seguito è riportata una selezione di alcune proprietà di questa miscela (dalla Figura 13 alla 17). Da questi dati comparativi risulta chiaro che non è possibile ottenere le proprietà di un composto a reologia modificata Engage RM, mediante semplice miscelazione di un qualsivoglia componente elastomerico con una resina polipropilenica.

Conclusione

I confronti indicano che le miscele di Engage/polipropilene a reologia modificata hanno un profilo di proprietà unico. Esse costituiscono pertanto una delle soluzioni più economiche per i materiali di rivestimento per cruscotti di vetture.

Le miscele Engage RM presentano un set di proprietà meccaniche migliorative: alto modulo, resistenza alla lacerazione e alla trazione migliori a temperatura ambiente e alle alte temperature. L'aumento della resistenza e della viscosità del fuso della miscela a basse formazioni determina un migliore mantenimento della forma del prodotto estruso e maggior resistenza alla deformazione del foglio estruso. Modificando i livelli e i rapporti di perossido/co-agente si ottimizza il comportamento viscoelastico, consentendo un maggior adattamento delle caratteristiche alla specifica applicazione richiesta.

I processi di fabbricazione e le applicazioni che possono trarre vantaggio da questo profilo di proprietà includono la termoformatura a vuoto di fogli estrusi o calandrati, l'estrusione di tubi o

cavi, l'estrusione di guarnizioni e profili di tenuta, nonché espansi e articoli stampati a soffiaggio e a iniezione; il tutto mantenendo inalterate le proprietà intrinseche degli elastomeri poliolefinici Engage precedentemente descritte.

Bibliografia

- [1] H. Heck, D. Parikh, L. Meiske, J. Bethea, US Patent 6,506,842.
- [2] K. Walton, Pct Application WO 02/24803.
- [3] K. Walton, M. Laughner, J. Pomije, S. Gisler, p. 195 Spe Automotive Tpo Global Conference, Dearborn Michigan, October 2-4 2000.
- [4] K. Walton, J. Pomije, p. 101 Spe Automotive Tpo Global Conference, Dearborn Michigan, October 1-3 2001.
- [5] D. Parikh, L. Weaver, H. Heck, D. Luck, p.223 Spe Automotive Tpo Global Conference, Dearborn Michigan, October 1-3 2001.

Ringraziamenti: Gli autori ringraziano Olivier Gioria che ha eseguito quasi tutte le valutazioni dei campioni e il team dedicato al mescolatore Buss per aver preparato tutte le miscele utilizzate in questo lavoro. Grazie anche a Mike Hunter di Akron per la Tma, Kim Walton per le misurazioni Rheotens, Marc Magnus (Dow) per la reologia Rda e Bob Vastenhout (Dow) per il Tem. Ringraziano in particolar modo gli inventori della tecnologia RM Kim Walton, Henry Heck, Deepak Parikh e Laura Weaver. Inoltre, John Pomije e Bernard Gottlieb per gli spunti applicativi e le utili discussioni.