



Unione Europea



Ministero dell'Istruzione,  
dell'Università e della Ricerca



UNIVERSITÀ DEGLI  
STUDI DI SALERNO

**FONDO SOCIALE EUROPEO**  
**Programma Operativo Nazionale 2007/2013**  
**“Ricerca Scientifica, Sviluppo Tecnologico, Alta Formazione”**  
**Regioni dell’Obiettivo 1 – Misura III.4**  
**“Formazione superiore ed universitaria”**

***Department of Industrial Engineering***

*Ph.D. Course in “Scienza e tecnologie per l’industria chimica,  
farmaceutica e alimentare”  
(XI Cycle-New Series)*

***Abstract***

**Foam Injection molding with physical blowing agents**

**Supervisor**

*Prof. Giuseppe Titomanlio  
Prof. Roberto Pantani*

**Ph.D. student**

*Valentina Volpe*

**Scientific Referees**

*Prof. Lih-Sheng (Tom) Turng  
Prof. Volker Altstädt*

**Ph.D. Course Coordinator**

*Prof. Paolo Ciambelli*

***March 2013***

## FOAM INJECTION MOLDING WITH PHYSICAL BLOWING AGENTS

Foam injection molding uses environmental friendly blowing agents under high pressure and temperature to produce parts having a cellular core and a compact solid skin (the so-called "structural foam"). The addition of a supercritical gas reduces the part weight and at the same time improves some physical properties of the material through the promotion of a faster crystallization; it also leads to the reduction of both the viscosity and the glass transition temperature of the polymer melt, which therefore can be injection molded adopting lower temperatures and pressures.

In this work, the effect of the addition of a blowing agent within a polymeric matrix and the influence of the process conditions on the rheology of the melt, on the physical and mechanical properties and on the morphology of the final product was analyzed.

Several polymeric materials were adopted in this work: two thermoplastic polymers commonly used for conventional injection molding and previously well characterized, namely a semi-crystalline polypropylene and an amorphous polystyrene, and two grades of a biodegradable polymer, polylactic acid (PLA). With particular reference to biodegradable polymers, the utilization of the foam injection molding process with physical blowing agents seems the ideal solution to problems of moldability caused by the high viscosity and operative condition very close to those of degradation for this class of materials.

Before the foam injection molding, the PLA was foamed by means of a batch foaming system. In particular, the effect of foaming temperature, solubilization time and cooling rate on the morphology of the samples and on their density was analyzed.

Several foam injection molding experiments were carried out by using cavities with two different thicknesses and under different experimental conditions. Rheological measurements of the polymer/gas solutions were also obtained by means of a modified nozzle with a slit rheometer with pressure transducers which allow to obtain on-line viscosity measurements.

Rheological measurements conducted on the polymer-gas mixtures, showed a significant reduction in viscosity. Furthermore, reduction in density of the foamed samples compared to the unfoamed ones varies with increasing amount of gas injected and increases with increasing injection flow rate, reaching values higher than 40% for polystyrene and of almost 50% in the case of PLA. The analysis of the mechanical properties for both materials showed that the values of Young's modulus were lower than that of the molded part without gas. However, the reduction in Young's modulus of the foamed parts compared to the Young's modulus of the unfoamed ones is almost entirely compensated by the reduction in density. On increasing the amount of gas, the morphology of the samples becomes more homogeneous, with an increasing void percentage and smaller bubbles radius. However, there seems to be an optimal physical blowing agent content that leads to the best microcellular structure and the maximum density reduction and mechanical properties.

Finally, a study of the effect of gas on the crystallinity of the PLA was carried out by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Wide Angle X-ray Scattering. Results shown a higher crystallinity of the foamed core with respect to the compact skin and the unfoamed part. This is an aspect of considerable importance for biodegradable polymers, for which the crystallinity has a marked effect on properties.

**Volpe Valentina**

## STAMPAGGIO AD INIEZIONE DI SCHIUME CON AGENTI ESPANDENTI FISICI

Lo stampaggio ad iniezione di schiume utilizza agenti espandenti fisici in condizioni di alta pressione e temperatura per ottenere pezzi stampati aventi un *core* schiumato e uno *skin* compatto (cosiddette “schiume strutturali”). L’aggiunta di un gas in condizioni supercritiche riduce il peso del pezzo e allo stesso tempo migliora alcune proprietà fisiche del materiale attraverso la promozione di una cristallizzazione più veloce; inoltre porta alla riduzione sia della viscosità che della temperatura di transizione vetrosa del polimero fuso, che quindi possono essere stampati ad iniezione adottando temperature e pressioni più basse.

In questo lavoro è stato analizzato l'effetto dell'aggiunta di un agente espandente all'interno della matrice polimerica e l'influenza delle condizioni di processo sulla reologia del fuso, sulle proprietà fisiche e meccaniche e sulla morfologia del prodotto finale.

A tal fine, sono stati adottati diversi materiali: un polipropilene semi-cristallino e un polistirene amorfo, due polimeri termoplastici comunemente utilizzati per lo stampaggio ad iniezione convenzionale e precedentemente ben caratterizzati, e due gradi di un polimero biodegradabile, l’acido polilattico (PLA). In particolare per quanto riguarda i polimeri biodegradabili, l'utilizzo del processo di stampaggio ad iniezione di schiume con agenti espandenti fisici sembra la soluzione ideale per i problemi di stampabilità causati dalla elevata viscosità e dalle condizioni operative molto vicine a quelle di degradazione tipici di questa classe di materiali.

Prima dello stampaggio ad iniezione di schiume, il PLA è stato schiumato mediante un sistema di *Batch foaming*. In particolare, è stato analizzato l'effetto della temperatura di schiumatura, del tempo di solubilizzazione e della velocità di raffreddamento sulla morfologia dei campioni e sulla loro densità.

Gli esperimenti di stampaggio ad iniezione di schiume sono stati effettuati utilizzando cavità con due spessori diversi e in diverse condizioni sperimentali. Inoltre, un ugello modificato con un reometro a slitta provvisto di trasduttori di pressione che consentono di ottenere misure di viscosità *on-line*, ha permesso di ottenere misure reologiche delle soluzioni polimero/gas. Tali misure reologiche hanno mostrato una notevole riduzione di densità della soluzione polimero/gas rispetto al solo polimero stampato nelle medesime condizioni. Inoltre, la riduzione della densità dei campioni espansi rispetto a quella dei campioni non schiumati aumenta con la quantità di gas iniettato e con la portata di iniezione, raggiungendo valori superiori al 40% per il polistirene e di quasi il 50% nel caso del PLA.

L'analisi delle proprietà meccaniche su tutti i materiali ha mostrato valori del *modulo di Young* inferiori a quelli del pezzo stampato senza gas. Tuttavia, la riduzione del modulo di Young dei pezzi espansi rispetto a quello dei pezzi compatti è quasi interamente compensata dalla riduzione di densità.

All’aumentare della quantità di gas, la morfologia dei campioni diventa più omogenea, con una percentuale di vuoto crescente e dimensioni delle celle inferiori. Tuttavia, sembra che ci sia un contenuto ottimale di agente espandente fisico che porta alla migliore struttura microcellulare e alla riduzione massima di densità e proprietà meccaniche.

Infine è stato effettuato uno studio degli effetti del gas sulla cristallinità del PLA mediante *Calorimetria Differenziale a Scansione* (DSC) e *Wide Angle X-ray Scattering*. I risultati hanno mostrato una cristallinità superiore nella zona del *core* espanso rispetto a quella della parte esterna compatta (*skin*). Questo è un aspetto di notevole importanza per i polimeri biodegradabili, per cui la cristallinità ha un marcato effetto sulle proprietà.