

A new business model for developing innovative new science-based technologies in the field of advanced materials

The case of novel multi-graded polymeric foams

There is a strong emphasis on obtaining more innovation from research and cooperation between the worlds of science and business for crossing the so called "Death Valley" in emerging technologies. The Death Valley refers to the early stages of a technology when it needs a lot of resources to develop the new product but has no revenues yet since there is no product. Industry does not take the risk, and even the capital market is coming short saying it is still too risky. The Death Valley is not merely a funding gap, but, often, seed investors do not speak the same language of the researchers. Materias has developed a business model which involves the presence in the company of:

- scientific and industrial components
- private capitals for the launch of first industrialization projects
- network of international experts with complementary skills
- multisectoral research teams.

So Materias provides a decisive contribution to the exploitation and enhancement of technology, becoming part of the technology transfer and industrialization process. Because of the scientists who founded Materias have also an entrepreneurial background, Materias can interact with researchers by using a science-based approach and with investors by using a business-based approach.

THE MATERIAS MODEL

Materias s.r.l. was born in 2016, Founded and Chaired by prof. Luigi Nicolais, former President of Italian National Council of Research (CNR) with the aim to develop innovative solutions in the field of advanced materials and create new science-based businesses. In the first 24

months, Materias scouted over 700 (fig. 1) science-based ideas and technologies related to the field of advanced materials, ranging from life-science, cultural heritage, civil engineering to food-tech, from healthcare to transport. This approach has allowed Materias to create an ecosystem of Innovation with excellent Public and Private Research facilities, both national and international. And this scientific contribution and a prior art study, provided with the same "language" of scientists, allowed Materias to create some technological platforms and at the same time to file, as owner and co-inventors, 19 Patents of which 5 are international PCT.

One of the most interesting and advanced technologies, developed in collaboration with the University of Naples Federico II is a process for preparing multi-layered or multi-graded foamed polymeric materials, both in terms of cell morphology and in terms of density (fig. 2).

MULTI-GRADED POLYMERIC FOAMS TECHNOLOGY

Expanded thermoplastic polymers are gaining an increasing interest in various application fields due to their high specific performances and low cost. The broad choice of resins and high control on the foams' features in terms of density and pore architecture provide the possibility to design the desired properties to the specific need. Nowadays foams are mostly utilized in the industry of sound and thermal insulation as well as in cushioning, packaging and impact protection, where they proved unmatched performances with respect to other materials. In these examples, the stress, being it thermal, acoustical or mechanical, has a preferential direction [1], which means that achieving non-uniform (graded, lay-

ered or multi-graded) structures in terms of density and/or pore morphology represents a potential opportunity for improving performances and optimizing material usage compared to the homogeneous counterpart [2-6]. Nature, in fact, is often resorting to multi-graded porous materials: shellfish shells, wood, teeth and bones, are all porous materials which have been optimized during the hundreds of millions evolutionary years [7] and have a complex porosity architecture, with pores oriented in the loading direction and thicker walls where loading conditions are more severe. Mimicking these structures represents a great potential but the production of such light and stiff structures is hindered by practical and technological problems. In recent years, several methods have been introduced to obtain graded foams. For instance, procedures involving layers bonding or additive manufacturing and 3D printing [8-9] have proved to be useful for the study and characterization of multi-graded porous materials, but their scaling up to the industrial level is difficult due to the process complexity, only suitable to small batches.

In this context, Materias has recently introduced and patented (PCT/IB2019/050068) a method for producing multi-graded foams by an effective, though rather simple improvement of the gas foaming technology, characterized by large productivities. The gas foaming technology has been used for decades to produce standard homogeneous foams. It consists of few simple steps. First the resin is heated at a temperature high enough to melt the polymer and, after the blowing agent (typically, a gas like nitrogen or carbon dioxide, preferred for their non-toxicity and low cost) pressurization, diffusion in the polymer can produce a polymer/gas solution. In this con-

Everything You Wish Everywhere You Are

text, the sorption time needed to reach thermodynamic equilibrium and a fully saturated solution (attainment of a spatially uniform gas concentration), T_d , depends on the diffusivity of the gaseous phase in the polymeric matrix (D) and on the characteristic dimension of the piece (L): $T_d=L^2/D$. Afterwards, the gas pressure is released provoking the nucleation and subsequently growth of bubbles. Here, bubble number and size are related to the gas concentration, the foaming temperature and the gas evacuation velocity. Because of said constant spatial concentration of gas, a homogeneous foam is achieved. To produce a non-homogeneous foam, hence, it is enough not to attain the equilibrium, constant gas concentration, which can be done either by pressure release before T_d , or, and this is our main contribution, by varying the gas pressure during the sorption stage. In fact, by ingeniously designing the gas pressure history, it is possible to achieve any gas concentration profiles [10]. Figure 3 shows a comparison between homogeneous and a multi-graded foam as a result of different gas-concentration profiles, also reported, evidencing the tight correlation between foam morphology and local gas concentration. Pressure histories provoking the corresponding concentration profiles are also reported. Of course, it is possible to model and specifically design the multi-graded structures, as the sorption process is characterized by a single dimensionless number, $\Pi=DT/L^2=L/\delta$, which is the ratio between the pressure variation period, T , and T_d or, equivalently, the ratio between the sample characteristic dimension (L) and the gas penetration depth ($\delta = \sqrt{DT}$).

Aside the beauty of such morphologies, the multi-graded structure confers to the foam non-trivial properties, for example when subjected to a compressive load. Figure 4 reports the compressive behavior of a homogeneous and two multi-graded foams, in terms of the stress-strain curves. A uniform foam (black), a graded foam which pore size decreases going from the core to the surfaces (red) and, a graded foam with a one-direction porosity gradient across the sample thickness (blue), all having the same average density, are compared. Results prove that foams with different morphologies exhibit diverse response when compressed and that, by designing the structure, it is possible to control the final mechanical properties to the specific application needs.

In conclusion, the just-introduced method to produce multi-graded foams by varying the pressure during the gas sorption stage allows achieving a portfolio of gas concentration profiles and, at pressure release, a portfolio of multi-graded foam morphologies and, finally, a portfolio of (non-trivial) mechanical properties.

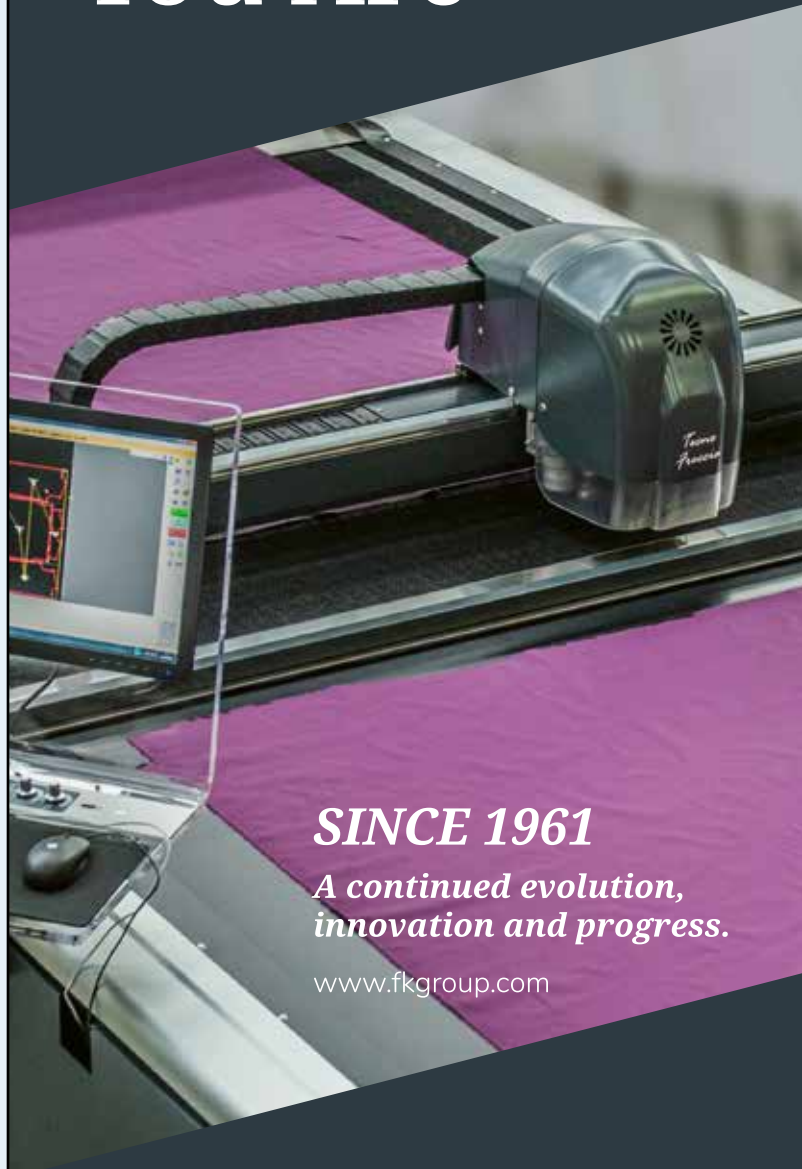
All the mentioned figures refer
to the Italian version

Fig. 1: Materias funnel and business model (31.12.2018)

Fig. 2: Bi-layered foamed polymeric material realized by using the patented technology

Fig. 3: Homogeneous and a multi-graded foam comparison with gas concentration profiles and pressure histories highlighted

Fig. 4: Compressive behavior of a homogeneous (black) and two multi-graded foam (red and blue)



SINCE 1961

*A continued evolution,
innovation and progress.*

www.fkgroup.com

For over 50 years, **FKgroup** has been a top reference for cutting room automation, in Italy and throughout the World, wherever you are.

 **FKgroup**[®]

 Made in Italy

Un nuovo modello di business per lo sviluppo di tecnologie innovative nel settore dei materiali intelligenti

Il caso delle innovative schiume polimeriche multistrato

La ricerca e la collaborazione tra il mondo scientifico e quello industriale giocano un ruolo sempre più importante nella produzione di tecnologie innovative in grado di attraversare la cosiddetta "Valle della Morte". La Valle della Morte ha inizio quando una tecnologia si trova nella fase in cui ha ancora bisogno di molte risorse/investimenti per diventare un nuovo prodotto ed andare sul mercato. In questa fase, a causa dell'elevato rischio imprenditoriale, spesso non intervengono né il mondo industriale né i Venture Capital. Inoltre, la Valle della Morte è spesso caratterizzata dal fatto che gli investitori hanno difficoltà a confrontarsi con i ricercatori perché non parlano lo stesso linguaggio. Materias s.r.l. ha sviluppato un nuovo modello di business che prevede la presenza in azienda di:

- componenti scientifiche e industriali
 - capitali privati per il lancio di progetti di industrializzazione
 - un ecosistema di esperti internazionali con competenze complementari
 - gruppi di ricerca multisettoriali.
- Materias è così in grado di fornire un con-

tributo decisivo allo sviluppo e alla valorizzazione delle tecnologie, diventando parte attiva del processo di trasferimento tecnologico e di industrializzazione. I suoi fondatori, infatti, oltre ad essere in prevalenza scienziati, hanno anche una formazione imprenditoriale, e questo le permette di interagire, contemporaneamente, con i ricercatori, utilizzando un approccio scientifico, e con gli investitori, utilizzando un approccio basato sul business.

IL MODELLO MATERIAS

Materias s.r.l. nasce nel 2016, fondata e presieduta dal prof. Luigi Nicolais, già Presidente del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), con l'obiettivo di sviluppare soluzioni innovative nel settore dei "materiali avanzati" per creare nuove attività imprenditoriali partendo da innovazioni scientifiche. Nei primi due anni Materias ha esplorato oltre 700 idee e tecnologie (fig. 1) nel settore dei materiali innovativi, dal settore life science al settore del cultural heritage, dall'ingegneria civile al settore alimentare, dall'assistenza sanitaria ai trasporti. Questo approccio le ha permesso di costruire un eco-

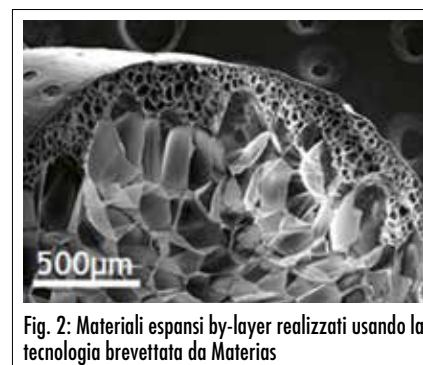


Fig. 2: Materiali espansi by-layer realizzati usando la tecnologia brevettata da Materias

sistema dell'innovazione avviando collaborazioni con eccellenti strutture di ricerca pubblica e privata, sia nazionali che internazionali. Analizzando le tecnologie e dialogando alla pari con i ricercatori, Materias ha creato delle piattaforme tecnologiche, depositando come proprietaria o co-inventore, 19 domande di brevetto nazionali di cui 5 PCT internazionali. Una delle tecnologie più interessanti e promettenti, sviluppata in collaborazione con l'Università degli Studi di Napoli "Federico II", è un processo per realizzare dei sistemi polimerici continui, a gradiente di porosità, con una distribuzione della morfologia delle cellule e delle densità (fig. 2).

SCHIUME POLIMERICHE MULTISTRATO

I polimeri termoplastici espansi stanno guadagnando un interesse crescente in vari settori applicativi grazie alle loro elevate prestazioni specifiche ed al basso costo. L'ampia disponibilità di polimeri espandibili e la possibilità di controllarne, in fase espansa, le caratteristiche in termini di densità e geometria dei pori, permettono di progettare sistemi in funzione di specifiche esigenze applicative. Al giorno d'oggi le schiume sono ampiamente utilizzate nell'industria del suono e dell'i-

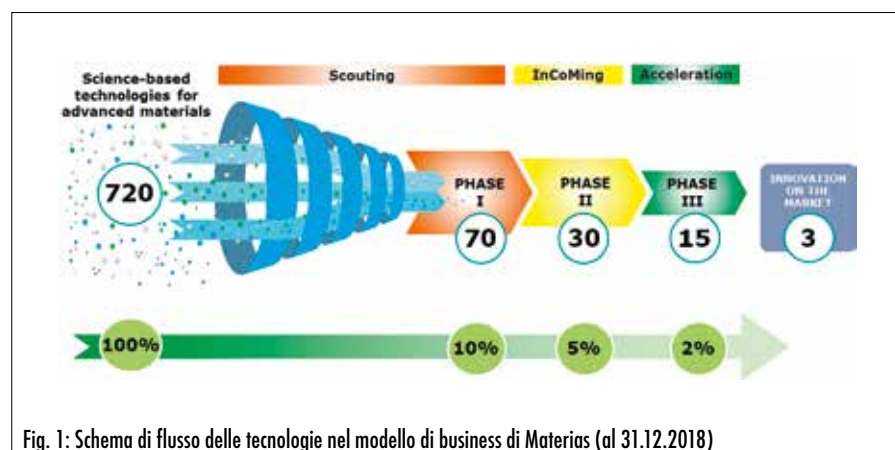


Fig. 1: Schema di flusso delle tecnologie nel modello di business di Materias (al 31.12.2018)

solamento termico, nonché nel packing e nella protezione da impatti, dove hanno dimostrato prestazioni ineguagliabili rispetto ad altri materiali. In queste applicazioni, lo stress di natura termica, acustica o meccanica ha una direzione preferenziale [1], il che significa che quando raggiunge strutture non uniformi (graduate, stratificate o multistrato) in termini di densità e/o morfologia dei pori, si possono ottenere migliori performance rispetto ai sistemi espansi tradizionali [2-6]. La natura, ad esempio, ha sviluppato diversi tipi di materiali con porosità variabili: le conchiglie dei molluschi, il legno, i denti e le ossa, sono tutti materiali porosi che sono stati ottimizzati nell'arco delle centinaia di milioni di anni di evoluzione [7] e hanno una porosità complessa, con pori orientati nella direzione di carico e pareti più spesse dove le condizioni di carico sono più severe. Imitare queste strutture rappresenta un grande potenziale, ma la produzione di tali strutture leggere e rigide è ostacolata da problemi pratici e tecnologici. Negli ultimi anni, infatti, sono stati introdotti diversi metodi per ottenere schiume a gradiente di porosità: l'incollaggio di strati a diversa porosità, la manifattura additiva e la stampa 3D [8-9] si sono rivelati utili per lo studio e la caratterizzazione di sistemi porosi multi-graded, ma il loro scale-up industriale è difficile a causa della complessità del processo, adatto, al momento, solo per la produzione di piccoli lotti.

In questo contesto, Materias ha recentemente introdotto e brevettato (PCT/IB2019/050068) un nuovo metodo per la produzione di schiume multistrato mediante alcune semplici modifiche della tradizionale tecnologia di espansione del gas, già utilizzata da decenni nelle grandi produzioni di schiume omogenee standard. La procedura prevede pochi semplici passaggi: la temperatura viene aumentata fino ad arrivare alla fusione del polimero e, con la pressurizzazione dell'agente schiumogeno (tipicamente un gas come l'azoto o l'anidride carbonica, preferiti per la loro non tossicità e basso costo) e la diffusione del gas nel polimero, si produce un sistema polimero/gas. In questo processo, il tempo di assorbimento necessario affinché si raggiunga l'equilibrio termodinamico e la completa saturazione della soluzione (raggiungimento di una concentrazione di gas spazialmente uniforme), T_d , dipende dalla diffusività della fase gassosa nella matrice polimerica (D) e dalla dimensione caratteristica del pezzo (L): $T_d = L^2/D$. Successivamente, la pressione del gas viene rilasciata provocando la nucleazione e successivamente la crescita delle bolle. Il numero e la dimensione delle bolle dipendono dalla concentrazione del gas, dalla temperatura di schiumatura e dalla velocità di evacuazione del gas. Per produrre

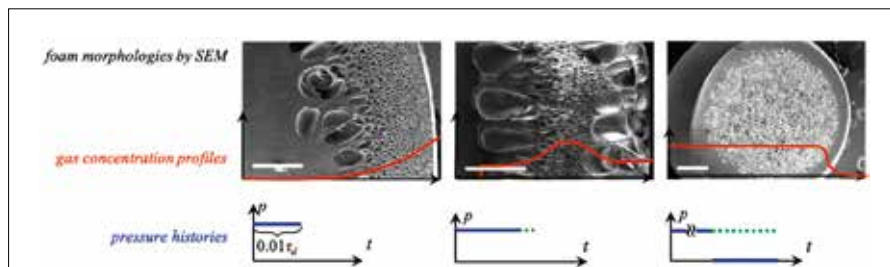


Fig. 3: Confronto tra sistemi espansi a gradiente di porosità ottenuti con i profili di concentrazione e pressione riportati

una schiuma non omogenea è sufficiente non raggiungere l'equilibrio, vale a dire una concentrazione di gas costante, e rilasciare la pressione prima del raggiungimento di T_d , oppure, ed è questo il nostro elemento di innovazione, si può agire variando la pressione del gas durante lo stadio di assorbimento. Infatti, progettando ingegnosamente la cronologia della pressione del gas, è possibile ottenere qualsiasi profilo di concentrazione del gas [10]. La figura 3 mostra un confronto tra una schiuma omogenea e a gradiente, risultante da diversi profili di concentrazione di gas (anch'essi presenti in figura) evidenziando la stretta correlazione tra la morfologia della schiuma e la concentrazione locale di gas. In figura sono riportate anche le storie di pressione che provocano i corrispondenti profili di concentrazione. Naturalmente, è possibile modellare e progettare in modo specifico le strutture multi-graded, poiché il processo di assorbimento è caratterizzato da un singolo numero adimensionale, $\Pi = DT/L^2 = L/\delta$, che è il rapporto tra il periodo di variazione di pressione, T e T_d , o, equivalentemente, il rapporto tra la dimensione caratteristica del campione (L) e la profondità di penetrazione del gas ($\delta = \sqrt{DT}$). Tralasciando il gradevole aspetto estetico di tali morfologie, la struttura multigradiente conferisce alla schiuma proprietà non banali se, ad esempio, viene sottoposta ad un carico di compressione. La figura 4 riporta il comportamento a compressione di una schiuma omogenea e di due schiume multi-graded, in termini di curve sforzo-deformazione, tutti caratterizzati dalla stessa densità media dei pori: una schiuma omogenea (linea nera), una schiuma a gradiente in cui passando dal nucleo alle superfici si riduce la dimensione dei pori (linea rossa) e una schiuma a gradiente con porosità unidirezionale lungo lo spessore del campione (linea blu). I risultati dei test a compressione dimostrano che le schiume con morfologie diverse hanno risposte diverse quando compresse e che è possibile, quindi, progettando opportunamente la struttura, controllarne le proprietà meccaniche finali per specifiche esigenze applicative. In conclusione, il metodo appena descritto permette di produrre schiume a gradiente di porosità, variando la pressione durante la fase di assorbimento del gas ed ottenendo così una serie di profili di concentrazione del gas, che al rilascio della pressione restituiscono una serie di morfologie di schiume multistrato e, infine, una serie di proprietà meccaniche (non scontate).

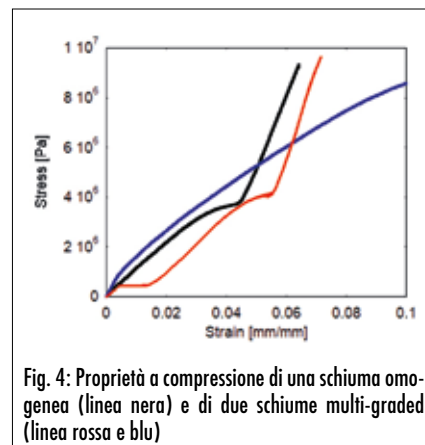


Fig. 4: Proprietà a compressione di una schiuma omogenea (linea nera) e di due schiume multi-graded (linea rossa e blu)

BIBLIOGRAFIA/REFERENCES

- [1] Davoud Jahani, Aboutaleb Ameli, Mehdi Saniei, Weidan Ding, Chul B. Park, Hani E. Nagaib Characterization of the Structure, Acoustic Property, Thermal Conductivity, and Mechanical Property of Highly Expanded Open-Cell Polycarbonate Foams, *Macromol. Mater. Eng.* 2015, 300, 48–56
- [2] Cui et al., Designing the energy absorption capacity of functionally graded foam materials, *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 507, 215-225
- [3] Kiernan et al., Propagation of a stress wave through a virtual functionally graded foam, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 2009, 44, 456-468
- [4] Mosanenzadeh et al., Design and development of novel bio-based functionally graded foams for enhanced acoustic capabilities, *Journal of Materials Science*, 2015, 50, 1248–1256
- [5] Limmahakhun et al., Stiffness and strength tailoring of cobalt chromium graded cellular structures for stress-shielding reduction, *Materials & Design*, 2017, 114, 633-641
- [6] Venkataraman et al., Optimal Functionally Graded Metallic Foam Thermal Insulation, *AIAA Journal*, 2004, 42, 2355-2363.
- [7] M.A. Meyers, J. McKittrick, P. J. Chen, *Structural biological materials: critical mechanics-materials connections*, *Science*, 2013, 339, 773–779.
- [8] Behrad Koohbor, Addis Kidane. Design optimization of continuously and discretely graded foam materials for efficient energy absorption, *Materials and Design*, 2016, 102:151-161
- [9] Ian Maskery, Alexandra Hussey, Ajit Parnesar, Adedeji Aremu, Christopher Tuck, Ian Ashcroft and Richard Hague, An investigation into reinforced and functionally graded lattice structures, *Cellular Plastics*, 2017, 53, 151-165.
- [10] M. Trofa, E. Di Maio, P.L. Maffettone 'Multi-graded foams upon time-dependent exposition to blowing agent', *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362, 812-817