

**Università degli Studi di Padova**

Facoltà di Ingegneria

Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali

**La resistenza al carico assiale nei contenitori in PET**

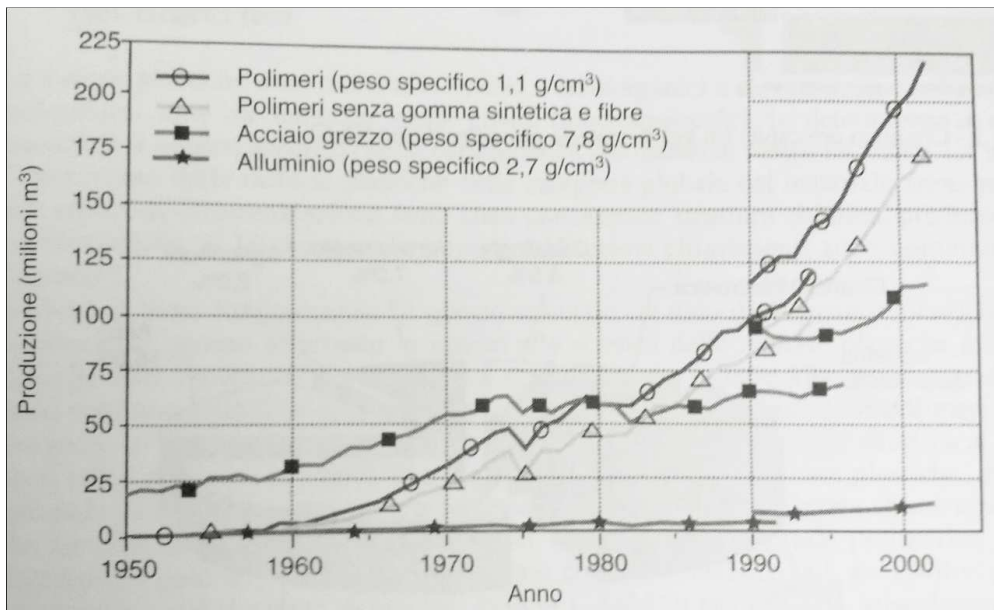
Relatore: Prof. Giovanna Brusatin

Laureando: Davide Marchioni

Anno Accademico 2010/2011

## INTRODUZIONE

Le materie plastiche hanno assunto un'importanza economica e tecnologica molto elevata, dai dati risulta che il volume di produzione di materie plastiche a livello mondiale supera persino quello dell'acciaio.



Ciò che rende proficuo il loro impiego non è sempre legato alle particolari caratteristiche d'impiego di questa categoria di materiali, ma deriva dai processi di produzione disponibili.

Le materie plastiche sono materiali organici o semiorganici ad elevata massa molare costituiti da macromolecole le quali sono formate da molte unità ripetitive (monomeri) che combinate chimicamente danno luogo a polimeri. Il campo d'utilizzo di questi materiali è molto vasto: edilizia, imballaggio, industria automobilistica, elettronica, arredamento.

Per quanto riguarda l'imballaggio alimentare il polietilentereftalato (PET), grazie alle sue caratteristiche fisiche e chimiche, si dimostra particolarmente adatto per tale impiego. Il mercato mondiale del PET ha raggiunto nel 2009 i 14,5 milioni di tonnellate e la domanda ha registrato tassi di crescita negli ultimi 10 – 15 anni, tra i più elevati tra le resine utilizzate nell'imballaggio. Viene utilizzato nella produzione di fibre e di bottiglie, in quest'ultimo campo domina il mercato per quanto riguarda le bevande gassate, grazie alle sue ottime proprietà barriera ai gas e all'umidità, con un 75% circa della produzione totale a cui seguono la lattina d'alluminio con un 12% ed infine il vetro; lo stesso nel confezionamento dell'acqua minerale dov'è leader con un'incidenza del 77%. Generalmente i contenitori in plastica

dominano il mercato delle bevande analcoliche mentre per gli alcolici il vetro rimane il contenitore preferito.

Una caratteristica che favorisce la continua crescita della domanda di questo materiale è il suo minor impatto ambientale per quanto riguarda l'emissione di gas a effetto serra: uno studio dimostra che il PET ha registrato un'emissione del 59% in meno rispetto all'alluminio e il 77% in meno rispetto al vetro. Il consumo energetico per le bottiglie in plastica è del 30% in meno rispetto all'alluminio e del 57% in meno del vetro.

<b>Total Energy, Solid Waste &amp; Greenhouse Gas Emissions For Soft Drink Containers</b>				
<b>Container</b>	<b>Energy Use (in millions)</b>	<b>Solid Waste (weight) (volume)</b>		<b>Greenhouse Gases (CO<sub>2</sub> equivalents)</b>
<b>PET Bottle</b>	<b>11.0 BTU</b>	<b>302 lbs</b>	<b>0.67 cu yd</b>	<b>1,125 lbs</b>
Aluminum Can	16.0 BTU	767 lbs	0.95 cu yd	2,766 lbs
Glass Bottle	26.6 BTU	4,457 lbs	2.14 cu yd	4,848 lbs.

Il PET è un materiale che può essere riciclato e questa è un'altra sua importante caratteristica la quale permette di risparmiare ulteriormente nei costi di produzione e salvaguardare l'ambiente.

La produzione di riciclato di PET da bottiglie vuote richiede il 60% di energia in meno rispetto al PET nuovo; il materiale riciclato viene soprattutto utilizzato nel settore dei tessuti e, misciato con il polimero vergine viene inoltre usato per la produzione di nuovi contenitori.

# POLIETILEN-TEREFTALATO

## 1.1 Caratteristiche del polietilen-tereftalato (PET)

Il polietilen-tereftalato è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia dei poliesteri, ottenuto dalla policondensazione di due monomeri bifunzionali: acido tereftalico (AT) e glicole etilenico (GE). L'unità riproduttiva del PET è raffigurata di seguito in figura 1.1:

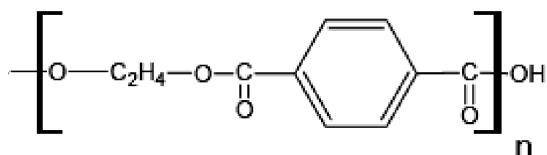
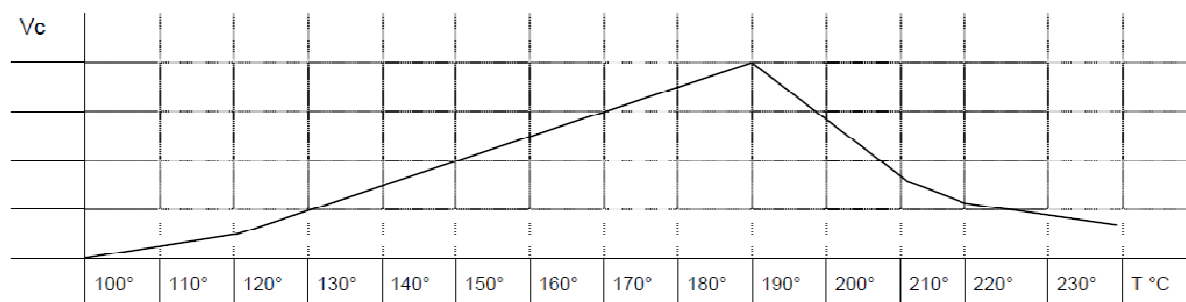


Figura 1.1

Il PET è caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa  $T_g = 70^\circ\text{C}$ , punto di fusione va dai  $256^\circ\text{C}$  dei tipi commerciali più comuni per uso tessile, ai  $280^\circ\text{C}$  dei tipi ad alta cristallinità; è disponibile in due forme fisiche: quella parzialmente cristallina con densità di  $1,38 \text{ gr/cm}^3$ , caratterizzata da un colore bianco tendente all'opaco; quella amorfa, con densità leggermente inferiore  $1,30 \text{ gr/cm}^3$  caratterizzata dal fatto di essere trasparente. La forma cristallina presenta notevole durezza, resistenza all'usura, rigidità, buona tenacità, buone proprietà dielettriche ed ottime proprietà barriera ai gas. Il PET cristallizza molto lentamente, salvo nell'intervallo da  $120^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$  con il massimo intorno a  $190^\circ\text{C}$ .



Il PET è un omopolimero lineare, costituito cioè da macromolecole lineari nelle quali si succedono unità ripetitive identiche, con la struttura della figura 1.1. In realtà la maggior parte dei polimeri commerciali utilizzati per la produzione di contenitori sono copolimeri, cioè sono formati da catene lineari di PET nelle quali sono presenti anche monomeri bifunzionali diversi dall'acido tereftalico e dal glicole etilenico. Normalmente i comonomeri sono presenti in piccole quantità, allo scopo di migliorare la processabilità del polimero oppure al fine

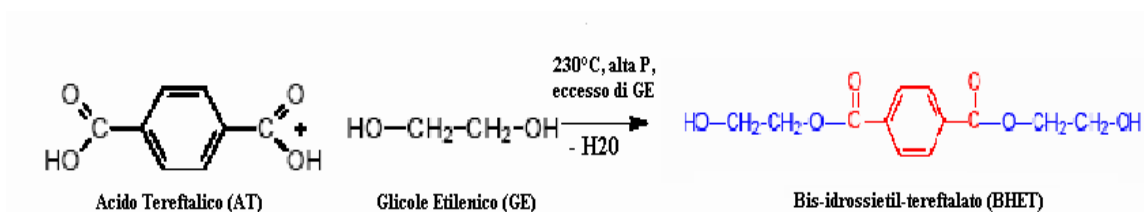
d'incrementare le prestazioni dei contenitori. Quelli più usati sono l'acido isoftalico (IPA) al posto dell'acido tereftalico ed il cicloesan-dimetanolo in sostituzione del glicole etilenico. Molto spesso le aziende produttrici non indicano nelle schede tecniche l'esatta formulazione dei propri prodotti, e sono molto restie a fornire informazioni in tal senso, preferendo sottolineare i vantaggi che l'impiego del PET di loro produzione permette di conseguire nella produzione di tipologie particolari di contenitori. In definitiva ciò che viene considerato PET per la produzione di contenitori, è un copolimero a base di PET.

## 1.2 Metodi di sintesi

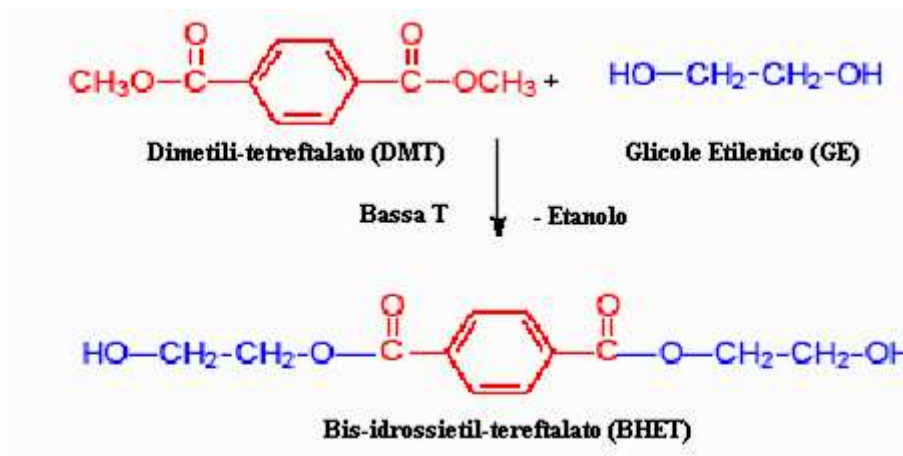
Esistono due diversi processi di sintesi per ottenere il polimero finale. Entrambi questi processi si suddividono in due stadi: un primo stadio nel quale si ottiene l'importante intermedio di reazione bis-idrossietil-tereftalato (BHET) ed un secondo stadio, comune a tutti e due i processi, che consiste in una policondensazione del BHET precedentemente ottenuto a temperature elevate (circa 280°C) e sottovuoto, in modo da poter estrarre il glicole etilenico venutosi a formare.

I due processi si differenziano per i monomeri bifunzionali di partenza impiegati nel primo stadio di precondensazione sotto pressione ed in eccesso di glicole: il GE in una tecnica viene fatto reagire con AT, mentre nell'altra tecnica con dimetiltereftalato (DMT). Il DMT viene prodotto attraverso una reazione di transesterificazione dell'AT con metanolo ed è preferito all'AT per la sua maggiore purezza, maggiore solubilità in GE (l'AT fonde a circa 300°C) e maggiore reattività verso il GE, rendendo possibile lo svolgimento della reazione a temperature inferiori.

I due differenti stadi iniziali dei suddetti processi di sintesi, che permettono l'ottenimento dell'intermedio di reazione BHET, sono di seguito schematizzati:



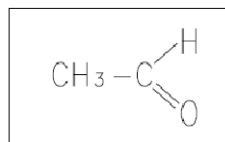
**Figura 1.2.1: Ottenimento di BHET per condensazione in eccesso di glicole, tra AT e GE**



**Figura 1.2.2: Ottenimento di BHET per transesterificazione tra DMT e GE**

Nel secondo stadio di policondensazione del BHET il glicole viene continuamente rimosso; possono avvenire però delle indesiderate reazioni secondarie: una di queste porta alla formazione di gruppi terminali carbossilici -COOH che agiscono da catalizzatori di ulteriori decomposizioni del polimero e possono causare diversi problemi che vanno da una bassa resistenza all'idrolisi del polimero, a scarse proprietà dielettriche.

Oltre i 270°C si ha degradazione termica con sviluppo di acetaldeide.



Un'altra reazione inevitabile è quella di formazione di dietilenglicole (DEG) che entrando in catena come comonomero provoca una diminuzione della cristallizzazione ed un abbassamento del punto di fusione del PET dai 280°C ai 255-265°C comunemente riscontrati nei polimeri commerciali.

Il PET sintetizzato tramite i processi sopra descritti, è destinato esclusivamente alla produzione di fibre e film, è per questa sua caratteristica che viene chiamato "*fiber grade*". Le macromolecole che lo costituiscono contengono mediamente 100 unità fondamentali: il peso molecolare risultante è troppo basso per consentire il raggiungimento delle proprietà meccaniche e di barriera necessarie per la produzione di contenitori.

Per raggiungere pesi molecolari elevati non è possibile semplicemente prolungare la durata del secondo stadio del processo di sintesi (policondensazione del BHET), oppure operare a temperature superiori. Questo perché la permanenza del PET allo stato fuso per tempi lunghi determina l'instaurarsi di reazioni di degradazione, che causano l'ingiallimento del polimero e

provocano, come sopra citato, lo sviluppo d'acetaldeide. Inoltre le reazioni di degradazione determinano la rottura della catena macromolecolare, impedendo quindi il raggiungimento di pesi molecolari elevati. Di conseguenza il processo di sintesi allo stato fuso viene portato avanti fino a quando si raggiunge un valore di peso molecolare sufficientemente elevato, ma deve essere interrotto prima che le reazioni collaterali possano avere luogo in misura significativa.

Le caratteristiche necessarie per l'impiego del polimero nella produzione di contenitori, per i quali è richiesta un'elevata resistenza meccanica, sono raggiunte sottoponendo i granuli di PET fiber grade, ad un processo chiamato polimerizzazione allo stato solido (SSP). Questo processo è fatto a temperatura di poco inferiore al punto di fusione, sotto vuoto spinto, oppure in corrente d'azoto purificato ottenendo un polimero ad alto peso molecolare, con basso tasso di oligomeri e d'acetaldeide. Il risultato del processo di SSP è il cosiddetto PET "*bottle grade*", così chiamato in quanto ideale per la produzione di contenitori.

# STRUMENTAZIONE

## 2.1 PROCESSO DI PRODUZIONE

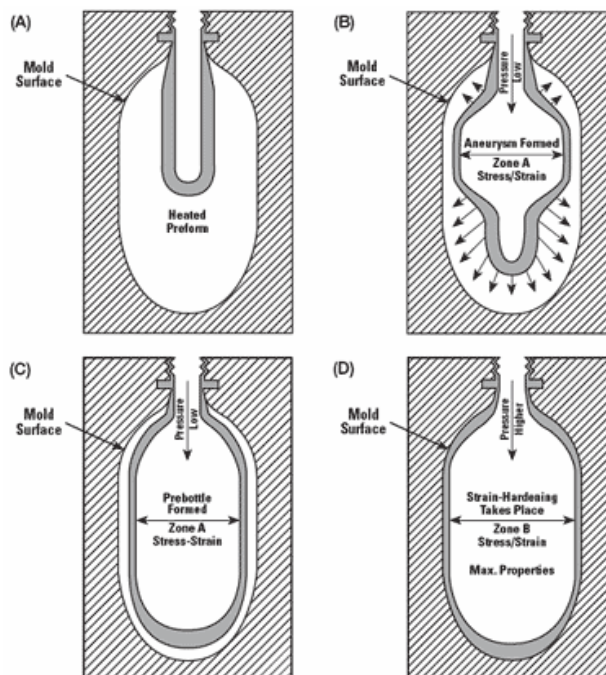
### Soffiaggio per estrusione

Il soffiaggio per estrusione prevede un estrusore dal quale si genera un preformato tubolare in polimero: il parison il quale scende verticalmente e successivamente chiuso nello stampo di soffiaggio dove verrà introdotta dell'aria sotto pressione che farà aderire il polimero alle pareti; una volta raffreddato il contenitore viene estratto. Con questa tipologia di processo non si riesce ad ottenere manufatti con elevata precisione e difficile è mantenere costante lo spessore della parete, un fatto questo che influirà molto sulle prestazioni meccaniche del contenitore. Una caratteristica importante, che i materiali utilizzati devono avere, è una sufficiente resistenza al fuso (melt strength): questa grandezza definisce la capacità di auto-sostentamento del parison che non deve allungarsi per effetto del suo peso.

### Stampaggio ad iniezione con soffiaggio

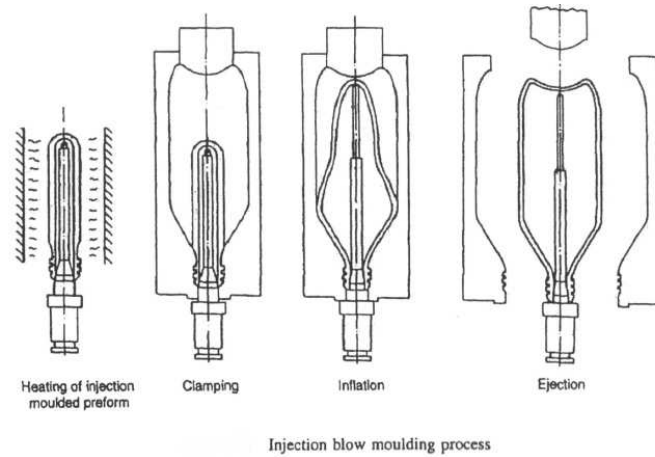
La differenza di questo processo rispetto all'estrusione sta nel fatto che il parison, che in questo caso viene chiamato preforma, viene formato per iniezione e non è necessario che il materiale posseda un elevato melt strength, in quanto la preforma viene sorretta dalle pareti dello stampo; il contenitore viene poi formato allo stesso modo. I vantaggi dell'iniezione sono:

- la preforma non presenta il segno lasciato dal taglio
- miglior accuratezza nella formazione del collo
- permette di aver un maggior controllo sulla distribuzione degli spessori





Oltre a questi aspetti è stato sviluppato lo stampaggio ad iniezione con soffiatura orientato (stretch blow molding) per incrementare le proprietà meccaniche delle bottiglie, soprattutto la proprietà barriera; le fasi del processo sono schematizzate in figura



Il processo può essere effettuato in modo continuo o discontinuo; nel secondo caso la preforma deve effettuare un percorso attraverso dei forni per essere riscaldata, questo viene effettuato quando le preforme non sono prodotte nello stesso stabilimento dove avviene la soffiatura.

	Extrusion blow molding	Injection blow molding	Stretch blow molding
Vantaggi	Basso costo della strumentazione; alto tasso di produzione	Nessun scarto; ottimo controllo degli spessori; ottima accuratezza del collo	Economico; migliora le proprietà meccaniche; ottimo controllo degli spessori; possibilità di ridurre il peso del prodotto
Svantaggi	Grandi quantità di scarti; limitazioni sugli spessori	Attrezzatura costosa; tanti oggetti non sono possibili produrre	

Nell'azienda, nella quale ho svolto il tirocinio, le bottiglie venivano formate attraverso un processo discontinuo, poiché le preforme erano fornite da terzi.



La macchina è caratterizzata da una serie di due o tre forni attraverso i quali le preforme raggiungono una temperatura attorno i 100 °C ottimale per il processo; successivamente viene chiusa nello stampo, il quale può avere una o più cavità a seconda delle dimensioni del contenitore da produrre.



All'apertura dello stampo la bottiglia viene subito raffreddata alla base e sul collo per evitare che si presentino delle deformazioni, soprattutto sulla base, poiché in quel punto c'è una maggior quantità di materiale.

## 2.2. STRUMENTI DI LABORATORIO

### 2.2.1 Misurazione spessori.

Per ogni tipologia di contenitore viene effettuata una misurazione degli spessori, questo per verificare se il processo di soffiatura è avvenuto nel modo corretto e che il materiale si sia ben distribuito lungo tutto lo stampo, è molto importante perché ci permette di individuare zone dove è presente un accumulo di materiale rispetto ad altre. Particolare attenzione bisogna porre per i contenitori che non sono cilindrici (per esempio a sezione quadrata o rettangolare) perché devono essere rispettati i rapporti di stiro quindi dalle misurazioni



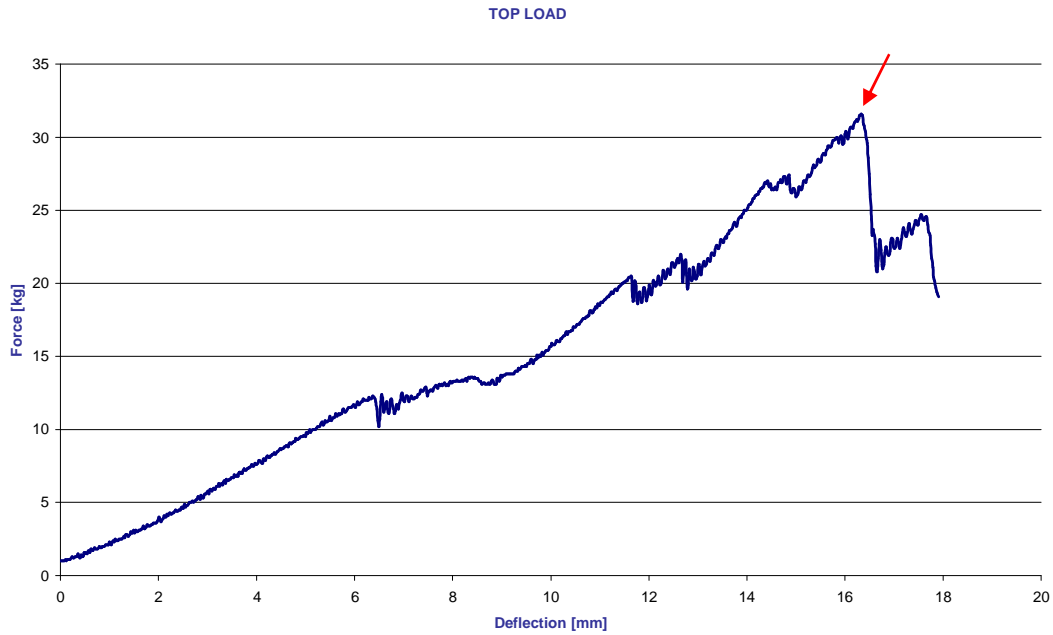
dovremmo osservare una diversa distribuzione degli spessori nei due lati. Per avere un controllo accurato si effettuano delle misurazioni prima lungo la linea dello stampo ad intervalli regolari e successivamente altre tante a 90° rispetto alle prime.

Lo strumento utilizzato è un semplice misuratore a mano il quale utilizza il magnetismo per realizzare le misure, queste vengono eseguite tenendo la sonda magnetica in contatto con una delle superfici del pezzo e collocando sul lato opposto una piccola sfera d'acciaio. Un sensore ad effetto Hall misura la distanza tra l'estremità della sonda e la sfera, e vengono istantaneamente visualizzate sullo schermo. Con tale strumento si riesce facilmente a misurare qualsiasi punto del contenitore, e scivolando lungo la parete possiamo avere una misurazione in continuo degli spessori

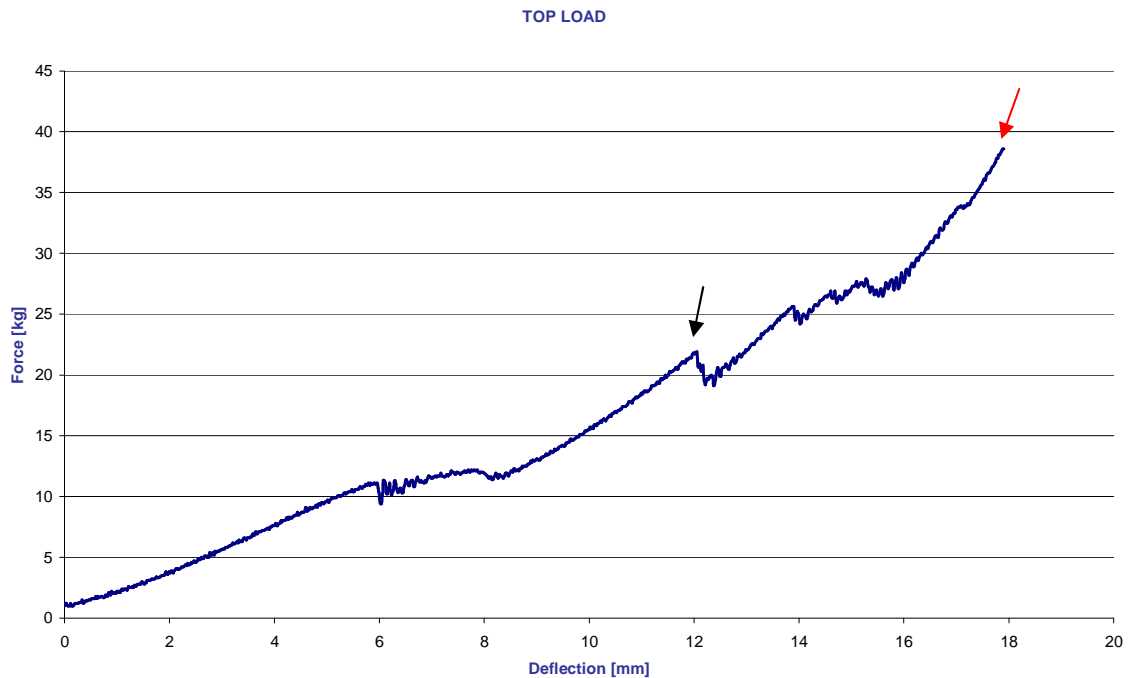
### 2.2.2. Top-load

Attraverso questa prova meccanica riusciamo a determinare il carico assiale massimo che la bottiglia riesce a sopportare prima di cedere; importante questo test per capire la resistenza del contenitore. La prova consiste nel posizionare sotto un braccio mobile la bottiglia la quale verrà compressa per 20-25 mm, e lo strumento misura in continuo la forza necessaria per deformare il contenitore; questo è un test distruttivo in quanto una volta eseguita non è possibile ripeterlo sulla stessa bottiglia. La prova viene effettuata su qualsiasi contenitore in due modalità: contenitore vuoto, contenitore riempito con acqua. A prova terminata, attraverso un collegamento a un computer, è possibile ottenere un grafico dallo strumento il quale riporta la forza applica in funzione dello spostamento.





Il grafico ci mostra l'andamento della forza ed il picco massimo rappresenta il punto in cui il contenitore cede presentando una deformazione permanente; dato che lo strumento ci fornisce soltanto il valore massimo della forza, bisogna sempre valutare dal grafico se quel valore è significativo oppure no.



Per esempio in questo caso il valore massimo non è significativo perché la deformazione è già avvenuta e quel punto (freccia rossa) è dovuto dalla resistenza che esercita l'acqua all'interno della bottiglia, mentre il vero valore da considerare è quello indicato dalla freccia nera dove si nota il primo cedimento.

## FATTORI CHE INFLUENZANO IL TOP-LOAD

Durante il tirocinio con l'azienda Siapi è stato realizzato uno studio riguardante la resistenza delle bottiglie al carico assiale, in modo particolare si è cercato di capire quali fattori influiscono in modo significativo al suo incremento; in modo tale da cercare d'avere una bottiglia con il minor peso possibile ma con una elevata resistenza al carico. È stata considerata la dipendenza da:

- Distribuzione degli spessori
- Influenza della preforma
- Tipologia di spalla
- Viscosità intrinseca

### 3.1. Distribuzione degli spessori





Fig.1 Campioni bottiglia analizzati

L'obiettivo del presente è individuare quale progetto bottiglia da 10 litri mostra migliori prestazioni dal punto di vista meccanico e strutturale.

Per l'analisi sono stati considerati due differenti campioni bottiglia: il primo consegnato dal cliente Calipso, come riferimento, mentre il secondo è stato proposto da Siapi. Su entrambe le bottiglie sono stati misurati gli spessori medi lungo tutta l'altezza e successivamente sono state fatte le prove di Top-Load a contenitore vuoto e a contenitore pieno, evidenziando in particolare il tipo di deformazione e la relativa posizione.

Di seguito sono riportate le misure degli spessori medi a diverse altezze.

	0.275 mm	0.275 mm	
	0.292 mm	0.234 mm	
	0.297 mm	0.279 mm	
	0.300 mm	0.262 mm	
	0.305 mm	0.254 mm	
	0.285 mm	0.262 mm	
	0.300 mm	0.211 mm	
	0.275 mm	0.165 mm	
	0.250 mm	0.191 mm	
	0.180 mm	0.201 mm	
<i>Contenitore Siapi</i>			<i>Contenitore Calipso</i>

Come si può notare dai valori, il campione bottiglia Siapi ha una distribuzione degli spessori molto più omogenea rispetto al riferimento e quindi dal punto di vista meccanico dovrebbe pertanto avere migliori prestazioni.

Infatti, sottoponendo entrambi i campioni vuoti alla prova di Top Load, il campione Siapi resiste ad un carico assiale maggiore e la deformazione avviene sulla spalla (Fig.2), mentre nel campione di riferimento la deformazione avviene sulla zona bassa ed anche in corrispondenza della base (Fig.1):

- Top Load campione di riferimento a vuoto: 6.8 Kg a 9.0 mm
- Top Load campione Siapi a vuoto: 24.4 Kg a 3.6 mm



Fig.1 Prova di Top Load sul contenitore di riferimento vuoto: la deformazione avviene sulla zona bassa.



Fig.2 Prova di Top Load sul contenitore Siapi vuoto: la deformazione avviene sulla spalla





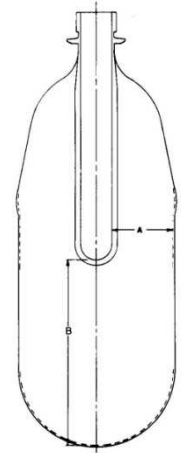
Fig.3 Base del contenitore di riferimento con una deformazione indicata dalla freccia



Fig.4 Base del contenitore Siapi priva di deformazioni

Oltre alla miglior distribuzione degli spessori, un altro fattore che contribuisce ad incrementare la resistenza al carico assiale è quanto è stato stirato il materiale: maggiore è lo stiro e più resistente sarà il contenitore. Infatti nel processo di soffiaggio caratteristica molto importante è il rapporto di stiro, che è sia radiale che assiale. Il primo è definito come il rapporto tra il diametro interno massimo della bottiglia e il diametro interno della preforma; il rapporto assiale è invece il rapporto tra la lunghezza del contenitore e la lunghezza della preforma.

Il fatto che maggiore è lo stiro e migliori sono le caratteristiche meccaniche della bottiglia è dovuto dall'allineamento delle catene; trovandoci al di sopra della  $T_g$  le macromolecole, se è applicato uno sforzo, si allineano lungo la sua direzione quindi saranno i legami covalenti che supporteranno la maggior parte del carico applicato, anziché le deboli forze intermolecolari o gli entanglement i quali serviranno solamente a prevenire lo scivolamento delle catene una rispetto all'altra. Successivamente il polimero deve essere raffreddato poiché le catene tendono spontaneamente a disorientarsi.



Una seconda prova è stata effettuata sugli stessi campioni ma riempiti d'acqua e per entrambi la deformazione è avvenuta sulla spalla, e una deformazione sulla base per il campione di riferimento:

- Top Load campione riferimento a pieno: 120 Kg a 9.7 mm
- Top Load campione Siapi a pieno: 71.9 Kg a 4.1 mm

I risultati sono più elevati in questo caso perché lo strumento deve vincere la resistenza che l'acqua esercita durante la compressione.



Fig.5 Prova di Top Load sul contenitore di riferimento pieno: la deformazione avviene sulla zona centrale della spalla e alla base



Fig.6 Prova di Top Load sul contenitore Siapi pieno: la deformazione avviene sulla zona alta della spalla

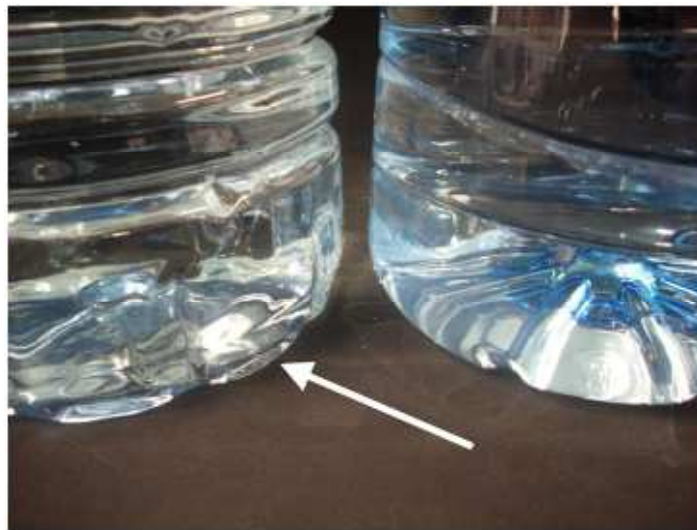


Fig.7 La base del campione di riferimento risulta leggermente deformata al termine della prova di Top Load

La bottiglia del cliente sopporta un carico assiale maggiore questo è dovuto, come si vedrà in seguito, dalla geometria della spalla; nonostante ciò presenta una maggiore deformazione sia sulla spalla che alla base rispetto al campione Siapi.



### 3.2. Influenza della preforma

Questa analisi è stata sviluppata per capire quanto il tipo di preforma impiegata incide sulle prestazioni finali di un contenitore.

Sono state considerate tre tipologie di preforme di differente grammatura e con diverso profilo lungo la zona del collo. Di ogni campione è stato misurato lo spessore della parete su cinque punti distanti fra loro 10 mm, considerando il punto “0” quello immediatamente sotto la бага.



Distanza dalla бага [mm]	Spessore [mm]
0	2.40
10	2.70
20	3.50
30	4.30
40	4.30



Distanza dalla baga [mm]	Spessore [mm]
0	1.90
10	2.50
20	3.50
30	3.90
40	3.90



Distanza dalla baga [mm]	Spessore [mm]
0	2.30
10	2.70
20	3.80
30	4.20
40	4.20

Sulle tre differenti bottiglie, ottenute a partire dalle diverse preforme, sono stati misurati gli spessori della parete su sette punti, come mostrato in figura.



La tabella che segue riporta i rilievi fatti sulle bottiglie ottenute e il relativo valore di Top Load.

Punto	Distanza dal Sottobaga [mm]	125 g CALIPSO [mm]	120 g KOKSAN [mm]	140g INNOPAC [mm]
1	10	0.437	0.437	0.486
2	20	0.361	0.366	0.406
3	30	0.313	0.348	0.371
4	40	0.315	0.328	0.378
5	50	0.318	0.315	0.371
6	60	0.328	0.335	0.399
7	70	0.307	0.358	0.442
<b>TOP LOAD</b>		<b>72 Kg @ 9.3 mm</b>	<b>100 Kg @ 9.2 mm</b>	<b>110 Kg @ 9.2 mm</b>

Da quanto osservato, si può affermare che sia la grammatura che il profilo della preforma, cioè la sua conicità, influiscono sulle caratteristiche prestazionali del contenitore finale; quindi cambiando profilo lungo la zona della conicità, in modo tale da ridurre la variazione dello spessore, abbiamo un buon incremento del carico assiale. Questo è dovuto dal fatto che durante il processo di soffiatura si riesce ad avere una maggiore e migliore distribuzione del materiale lungo la zona della spalla, come si può ben notare dalla distribuzione degli spessori; in questo caso è preferibile utilizzare la preforma da 120 g perché rispetto le altre è più leggera e presenta una resistenza al Top Load di poco inferiore a quella più pesante.

### 3.3. Tipologia di spalla

Partendo dalla stessa preforma (KOKSAN) è stato svolto uno studio per individuare il miglior progetto di spalla tra quella proposta da un cliente e quella sviluppata da Siapi.

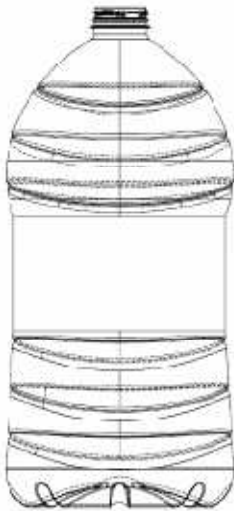
Per la prova sono stati considerati tre campioni di bottiglia per tipologia di spalla e sono stati misurati gli spessori lungo il profilo lineare riportato in Fig. e per ogni campione è stato misurato il relativo Top Load.



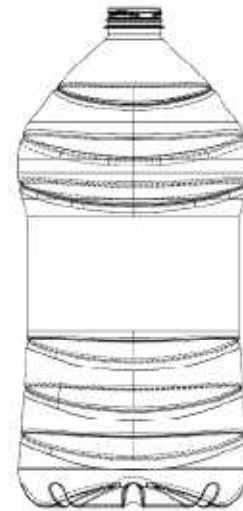
Nella tabella seguente sono riportati i valori ottenuti.

N°	Distanza dalla baga [mm]	u.m.	CALIPSO 038.00.903.04				CALIPSO 038.00.00.903.05			
			A	B	C	Media	D	E	F	Media
1	80	mm	0.437	0.384	0.394	0.405	0.351	0.358	0.409	0.373
2	70	mm	0.460	0.394	0.389	0.414	0.386	0.376	0.442	0.401
3	60	mm	0.467	0.384	0.363	0.405	0.373	0.375	0.424	0.391
4	50	mm	0.406	0.363	0.335	0.368	0.368	0.363	0.396	0.376
5	40	mm	0.368	0.351	0.335	0.351	0.371	0.378	0.394	0.381
6	30	mm	0.358	0.361	0.343	0.354	0.376	0.384	0.393	0.384
7	20	mm	0.378	0.386	0.373	0.379	0.395	0.391	0.394	0.393
8	10	mm	0.409	0.419	0.437	0.422	0.427	0.422	0.417	0.422
9	0	mm	0.495	0.470	0.475	0.480	0.485	0.472	0.501	0.486
<i>Top load</i>		<i>Kg</i>	66.8	69.3	70.1	68.7	107.8	114.4	111.8	111.3
		<i>mm</i>	4.9	5.1	5.0	5.0	9.6	10.0	9.9	9.8

Da quanto osservato, pur avendo spessori confrontabili ciò che migliora il Top Load è la conformazione della spalla: la forma a cupola offre una minor resistenza al carico, dovuto dalla diversa inclinazione delle pareti.

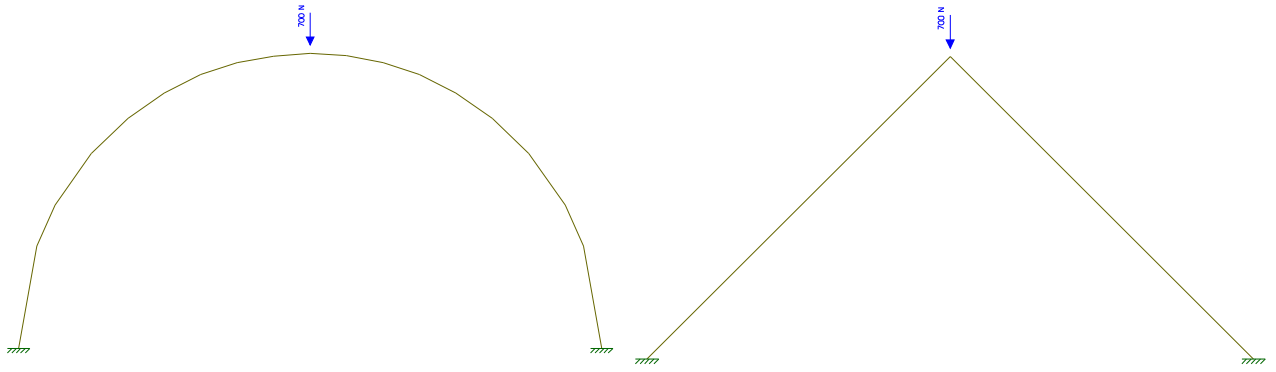


**Fig.1** Progetto n. 038.00.00.903.04

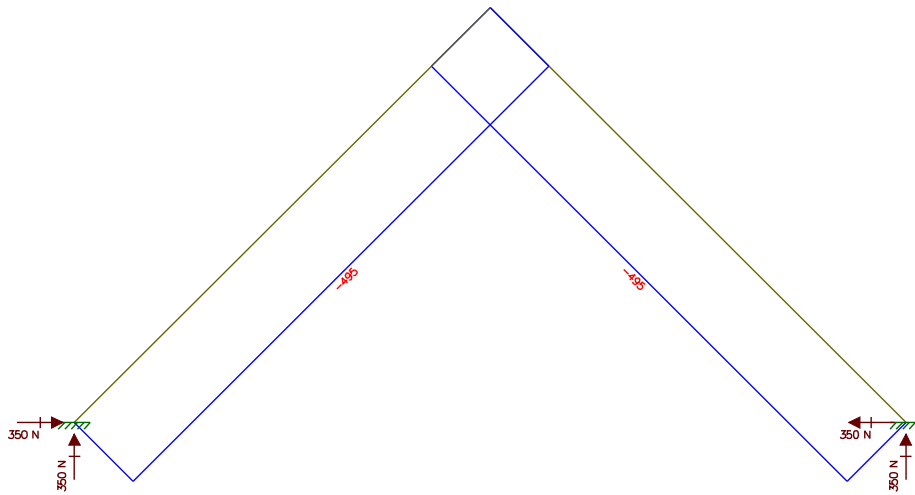


**Fig.2** Progetto n. 038.00.00.903.05

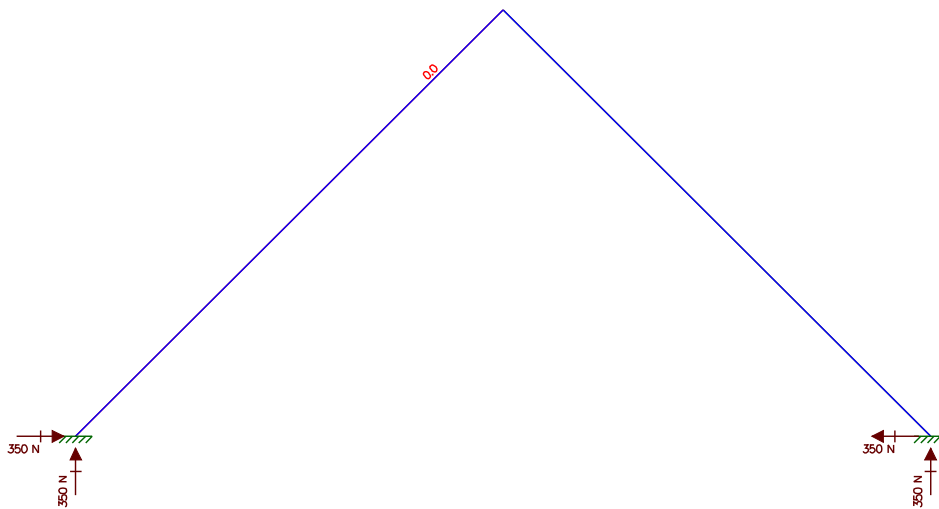
Per capire il motivo di così tanta differenza tra le due geometria bisogna considerare la distribuzione degli sforzi all'interno del materiale; la bottiglia è sottoposta ad un carico assiale variabile durante il test del Top Load, per semplicità è stato utilizzato un modello dove viene considerato un carico statico, pari al carico massimo medio, e sono stati costruiti i diagrammi per gli sforzi interni per le due figure.



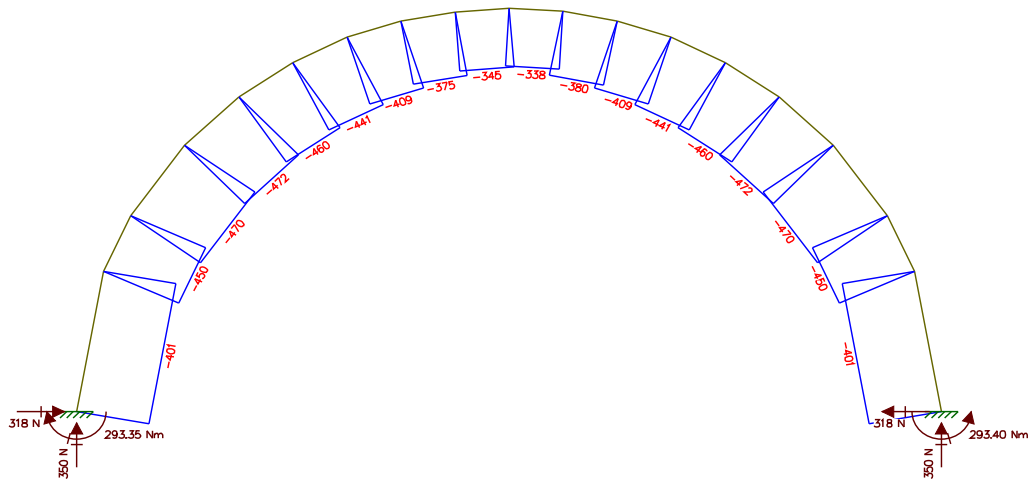
**Fig.1**



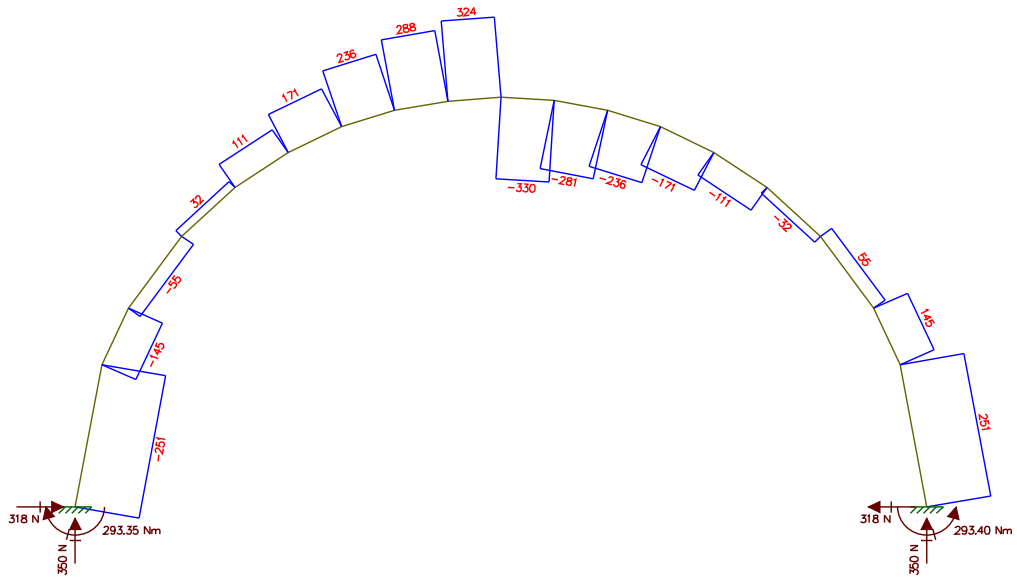
**Fig.2**



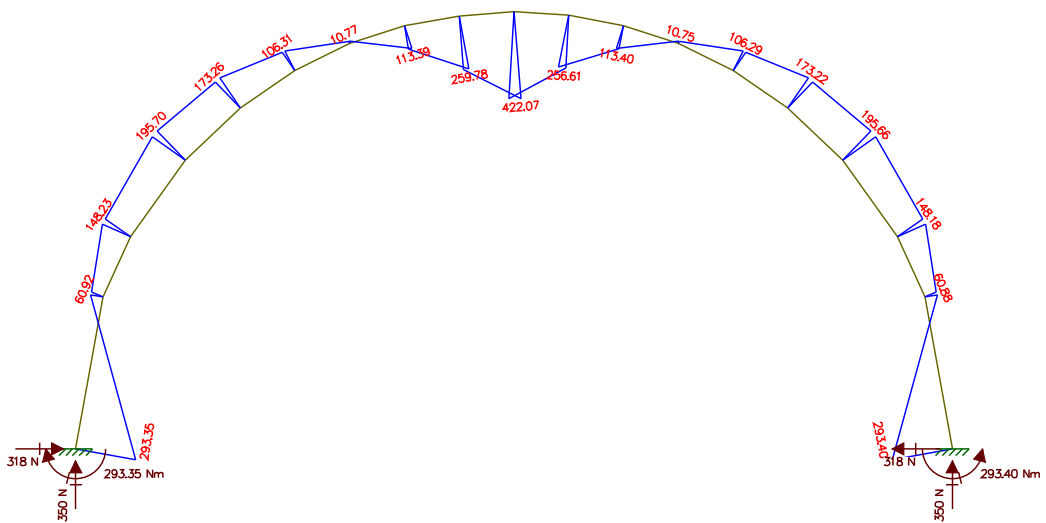
**Fig.3**



**Fig.4**



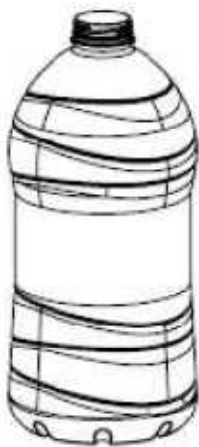
**Fig.5**



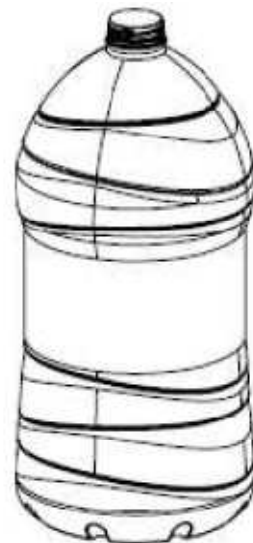
Per quanto riguarda la forma a cono è presente solamente uno sforzo normale di compressione costante mentre taglio e momento flettente non sono presenti (Fig.1 e Fig.2); nella seconda geometria invece sono presenti tutti e tre gli sforzi: lo sforzo normale di compressione (Fig.3) assume un massimo in prossimità della metà del semiarco, il taglio è variabile e ha valore nullo ad un quarto e a tre quarti della semicirconferenza, il momento flettente (Fig. 4) ha valore massimo a metà della semicirconferenza dove è applicata la forza. Quindi la forma a cupola è sottoposta a maggiori sforzi rispetto a quella conica.

### 3.4. Incidenza della viscosità intrinseca

Lo scopo di questo studio è verificare se esiste un'influenza della viscosità intrinseca del PET sul Top Load della bottiglia finale; per questa analisi sono state considerate dei contenitori da 5 L e da 10 L.



**Fig. 1** contenitore da 5 L



**Fig. 2** contenitore da 10 L

La viscosità intrinseca è caratteristica di ogni polimero ed è correlata al peso molecolare, più questo è elevato più sarà viscosa la soluzione polimerica.

Per misurarla si utilizza il viscosimetro di Ostwald che consiste in un tubo di vetro a forma di 'U' dove i due rami hanno una sezione diversa. Uno dei due rami del viscosimetro è un capillare ( $l \gg R$ ) per limitare la velocità di scorrimento dei liquidi e garantire che il regime di deflusso sia laminare. Il capillare si allarga in un condotto delimitato da due tacche: il dato

che ci interessa è il tempo impiegato dal liquido in esame a scendere nel bulbo dalla tacca superiore a quella inferiore.

Per prima cosa si deve misurare il tempo di efflusso del solvente puro ( $t_0$ ); successivamente si misura il tempo di efflusso (chiamato "t") della soluzione polimerica ad una data concentrazione e la dividiamo per  $t_0$ . In questo modo otteniamo la viscosità relativa ( $\eta_r$ ).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{soluzione}}{\eta_{solvente}} = \frac{(\rho \cdot t)_{soluzione}}{(\rho \cdot t)_{solvente}}$$

$$\rho_{soluzione} = \rho_{solvente}$$

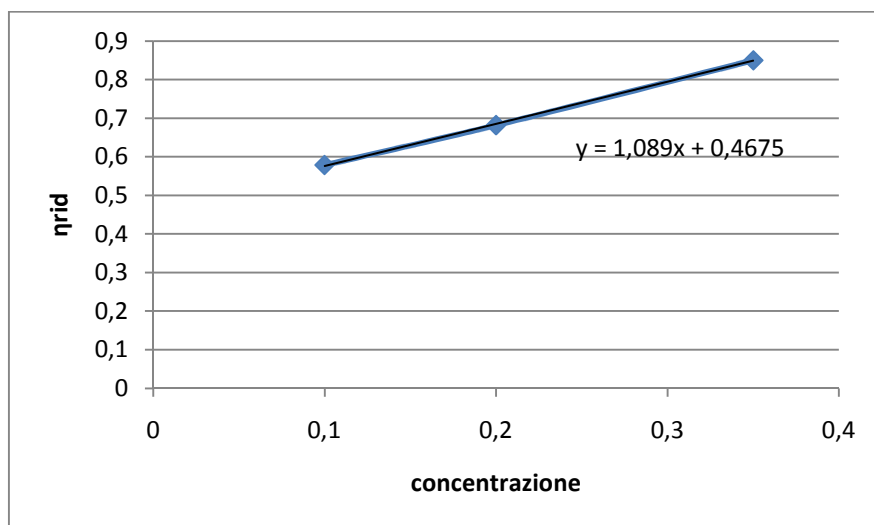
definiamo inoltre la viscosità specifica e ridotta come:

$$\eta_{specifico} = \frac{\eta_{solz} - \eta_{solv}}{\eta_{solv}} = \eta_{rel} - 1$$

$$\eta_{ridotto} = \frac{\eta_{specifico}}{C}$$

$$\eta_{specifica} = (t - t_0) / t_0$$

Ottenendo una viscosità ridotta per ogni concentrazione, possiamo rappresentare il suo andamento su un grafico come questo:



Si definisce l'intercetta sull'asse y "viscosità intrinseca"  $[\eta]$ , ed è la viscosità ipotetica ad una ipotetica "concentrazione zero"; quindi la viscosità intrinseca  $[\eta]$  :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Attraverso l'equazione di Mark – Houwink ci si determina il peso molecolare del polimero:

$$[\eta] = K * M^\alpha$$

M è il peso molecolare medio mentre K e  $\alpha$  sono delle costanti.

Maggiore è la viscosità intrinseca e maggiore sarà il peso molecolare medio del polimero.



Per questa esperienza sono state considerate preforme Eskapel da 78.3 g e 126 g.

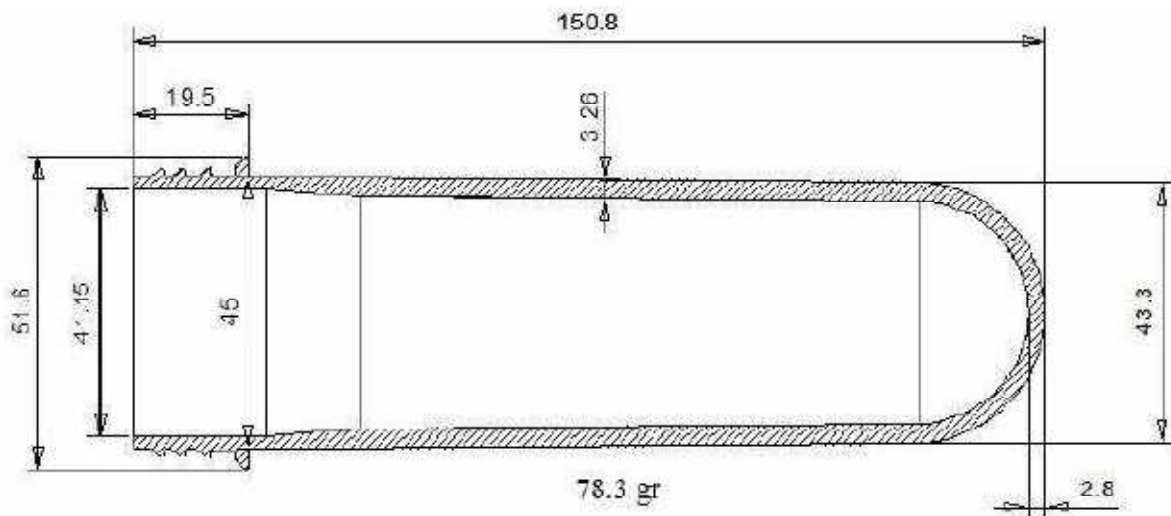


Fig.3 Preforma Eskapel da 78.3g

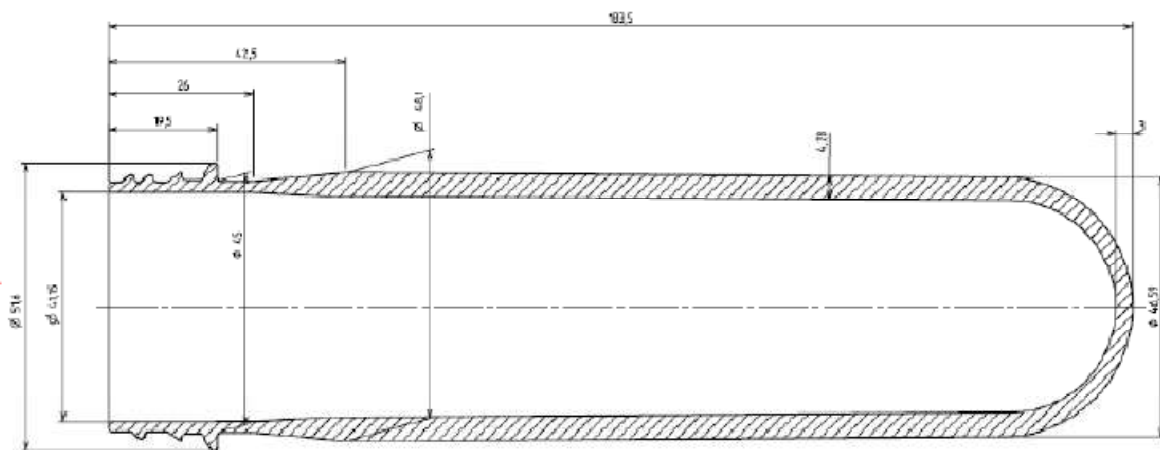


Fig.4 Preforma Eskapel da 126g

Per la bottiglia da 5 L sono stati impiegati materiali con viscosità intrinseca di 0.76 dL/g e di 0.80 dL/g, mentre per quella da 10 L materiali con viscosità di 0.76 dL/g e di 0.84 dL/g.

A seguire si riportano i risultati sperimentali delle prove di Top Load.

CAMPIONE	BOTTIGLIA DA 5 L – 0.76 dL/g				BOTTIGLIA DA 5 L – 0.80dL/g			
	CAVITA' 1		CAVITA' 2		CAVITA' 1		CAVITA' 2	
	kg	mm	kg	mm	kg	mm	kg	mm
1	111.3	11.2	91.5	6.2	98.4	6.6	96.0	6.8
2	114.6	11.4	100.2	9.9	112.5	10.6	93.9	6.3
3	111.3	10.5	91.0	7.6	96.5	6.4	97.3	6.7

Tab.1 Risultati delle prove di Top Load sul formato da 5 L

CAMPIONE	BOTTIGLIA DA 10 L – 0.76 dL/g				BOTTIGLIA DA 10 L – 0.84dL/g			
	CAVITA' 1		CAVITA' 2		CAVITA' 1		CAVITA' 2	
	kg	mm	kg	mm	kg	mm	kg	mm
1	55.8	4.2	56.2	4.2	57.3	4.4	59.3	4.3
2	58.9	4.1	56.6	4.3	59.3	4.3	57.9	4.2
3	57.4	4.4	55.0	4.4	59.1	4.2	57.5	4.3

Tab.2 Risultati delle prove di Top Load sul formato da 10 L

Per quanto riguarda la bottiglia da 5 L, i valori di Top Load osservati sono più alti rispetto a quelli registrati su campioni bottiglia ottenuti con preforma da 90 g (**Fig. 5**),

CAMPIONE	BOTTIGLIA DA 5 L 90g			
	kg	mm	kg	mm
1	90.3	9.3	91.4	10.2
2	89.5	10.1	92.1	10.5
3	91.5	10.3	90.5	9.9

questo è dovuto essenzialmente a:

- Preforma Eskapet più corta
- Preforma Eskapet priva della zona di conicità

Inoltre variando la viscosità intrinseca della resina non si riscontra alcun sostanziale miglioramento delle caratteristiche meccaniche del materiale.

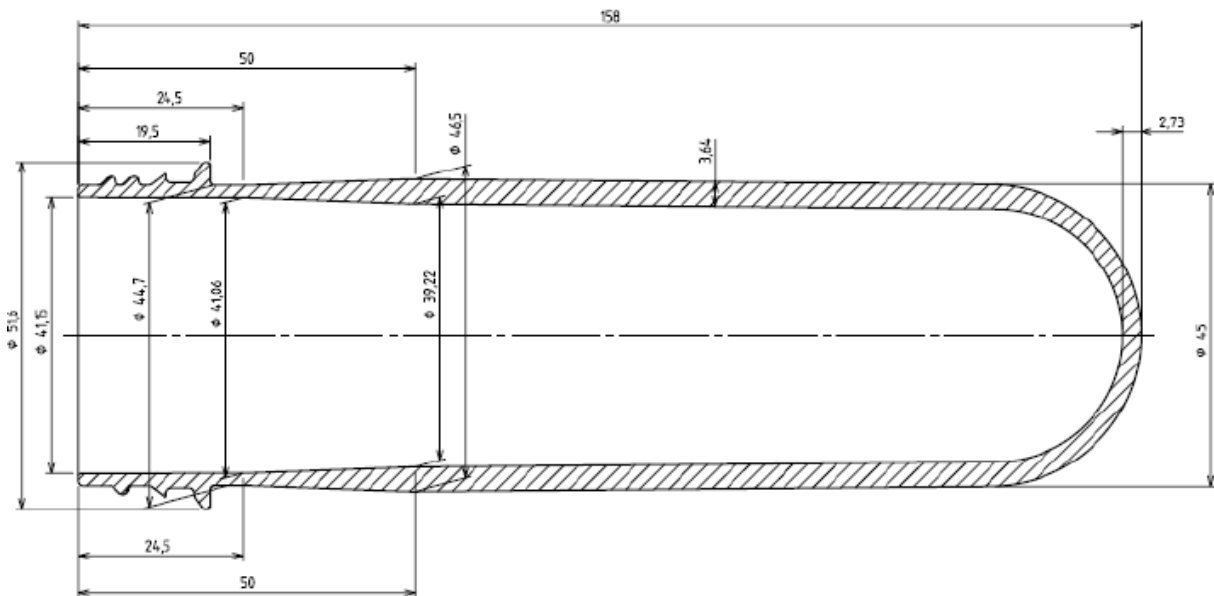


Fig. 5

Nel caso, invece, dei campioni da 10 L i valori osservati sono simili a quelli registrati con la preforma da 125g; anche in questo caso utilizzando una resina con viscosità intrinseca nettamente più alta rispetto alla precedente il Top Load non aumenta.

## CONCLUSIONE

Il mercato delle bottiglie di plastica oggi richiede sempre più contenitori aventi ottime prestazioni meccaniche ma con poco peso per ridurre i costi di produzione, per questo è necessario cercare di perfezionare sempre più il processo di soffiatura per mantenere elevate le proprietà meccaniche.

Lo studio condotto, volto a individuare quali caratteristiche devono essere maggiormente considerate nella progettazione della bottiglia, ha portato a valutare con particolare attenzione: la geometria della spalla, la distribuzione del materiale e le caratteristiche della preforma.

Nella progettazione della bottiglia è necessario valutare con cura la forma della spalla per poter garantire un carico assiale adeguato al tipo di contenitore, infatti dai test svolti si può ben notare come questa caratteristica influenzi notevolmente la resistenza della bottiglia.

Anche la forma e le dimensioni della preforma sono molto importanti e bisogna tenerne in conto durante la progettazione del contenitore, soprattutto se vengono fornite da terzi, in quanto la variazione della distribuzione degli spessori lungo la zona della conicità deve essere il più possibile ridotta per poter avere maggior materiale lungo la spalla della bottiglia; inoltre importanti sono anche le dimensioni che devono essere confrontate con quelle della bottiglia perché per essere un buon contenitore durante il processo di soffiatura, il materiale deve essere stirato per far sì che le catene si possano allineare. Maggiore è lo stiro migliori sono le caratteristiche meccaniche.

Per poter ottenere un buon prodotto è necessario ottimizzare il processo di soffiatura in modo tale da ottenere un'omogenea distribuzione del materiale lungo tutto il contenitore, quindi controllando che gli spessori siano il più possibile costanti, questo per non avere zone con un accumulo di materiale e zone che non ne hanno; infatti come abbiamo visto a parità di peso e preforma una cattiva distribuzione degli spessori ha una resistenza al carico assiale di circa 3 volte inferiore rispetto ad una bottiglia ottenuta ottimizzando il processo.

Durante il processo d'imbottigliamento di bevande piatte (succhi di frutta, acqua, olio, ecc..), per irrigidire la struttura, viene utilizzata un'ulteriore tecnica che prevede l'aggiunta di qualche goccia di azoto liquido prima di chiudere la bottiglia: l'azoto a temperatura ambiente passa allo stato gassoso aumentando di molto il proprio volume, questo evita che rimanga dell'aria tra bevanda e tappo permettendo una miglior conservazione dell'alimento, inoltre all'interno si genera una pressione di circa 1-2 bar che irrigidisce la struttura; questo permette di sviluppare bottiglie con pareti più sottili e quindi con peso minore.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Saechtling Hansjürgen *Manuale delle materie plastiche*, Tecniche nuova
- [2] <http://www.petresin.org>
- [3] L. Micarelli *Blend polimerici nanocompositi a elevata proprietà barriera per packaging alimentare*; tesi di laurea in scienza e ingegneria dei materiali, DPCI Università degli Studi di Padova.
- [4] Richard G. Griskey *Polymer process engineering*
- [5] Stephen L. Rosen *Fundamental principles of polymeric materials*
- [6] Michael L. Berins *Plastics engineering handbooks of the society of plastics industry*
- [7] <http://www.epr-italia.com>
- [8] G. Brusatin *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*. Dispensa delle lezioni.
- [9] L. H. Sperling *Physical polymer science*.
- [10] <http://www.olympus-ims.com/it/magna-mike-8500>
- [11] <http://www.rivapet.com/pet-containers.asp>
- [12] <http://pslc.ws/italian/vis.htm>
- [13] [http://de.glassglobal.com/news/details.asp?URLShorty=il\\_mercato\\_italiano\\_delle\\_bevande](http://de.glassglobal.com/news/details.asp?URLShorty=il_mercato_italiano_delle_bevande)
- [14] <http://www.europass.parma.it/page.asp?IDCategoria=596&IDSezione=0&ID=355935>

# SOMMARIO

<b>INTRODUZIONE</b>	<i>Errore. Il segnalibro non è definito.</i>
<b>IL POLIETILENTEREFTALATO (PET)</b>	<b>3</b>
1.1. CARATTERISTICHE DEL POLIETILENTEREFTALATO	3
1.2. METODI DI SINTESI	4
<b>PROCESSO DI PRODUZIONE E STRUMENTI DI LABORATORIO</b>	<b>7</b>
2.1. SOFFIAGGIO PER ESTRUSIONE E PER INIEZIONE	7
2.2. STRUMENTI DI LABORATORIO	9
2.2.1. Misuratore degli spessori	9
2.2.2. Top- Load	10
<b>FATTORI CHE INFLUENZA IL TOP-LOAD</b>	<b>12</b>
3.1. DISTRIBUZIONE DEGLI SPESSORI	12
3.2. INFLUENZA DELLA PREFORMA	16
3.3. TIPOLOGIA DI SPALLA	18
3.4. VISCOSITA' INTRINSECA	22
<b>CONCLUSIONI</b>	<b>26</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>27</b>
<b>SOMMARIO</b>	<b>28</b>

