

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

**DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA**

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**

**CLASSE 10 INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**(DM 509/99)**

**ANALISI COMPARATIVA DI CONTENITORI IN PET  
OTTENUTI MEDIANTE STRETCH-BLOW-MOLDING**

***Relatore: ch.mo Prof. Michele Modesti***

***Correlatore: Ing. Lucia Comper***

***Laureando: Alessandro Breda***

**ANNO ACCADEMICO 2010/2011**



*La perplessità è l'inizio della conoscenza.*

Kahlil Gibran



# Premessa e ringraziamenti

---

Il presente lavoro è frutto di un periodo di tirocinio svolto presso SIAPI S.r.l., azienda trevigiana leader nella produzione di soffiatrici lineari bistadio per *packaging* in PET. Nel corso di questa breve ma interessante collaborazione, ho avuto modo d'approfondire le conoscenze tecniche legate allo stretch blow molding (SBM) e di sviluppare una certa sensibilità in relazione alle caratteristiche finali del prodotto.

Le numerose misurazioni meccanico-dimensionali effettuate durante l'attività di laboratorio, mi hanno permesso inoltre di comprendere gli aspetti chiave, le criticità e le numerose variabili in gioco nel processo.

In questa breve trattazione cercherò di utilizzare le competenze acquisite a livello aziendale, opportunamente integrate con una serie d'analisi svolte presso il DPCI di Padova, per offrire una valutazione il più possibile coerente sui contenitori impilabili (*stackable*) da 20 litri prodotti da SIAPI e destinati a contenere oli alimentari, oli combustibili e kerosene.

Appare quindi doveroso cominciare con il ringraziare l'intera azienda, in particolare l'R&D manager Lucia Comper per avermi dato l'opportunità di compiere quest'esperienza e per la disponibilità nel fornirmi quanto necessario per questo lavoro.

Ringrazio il responsabile del laboratorio di SIAPI Carlo Carrer e gli altri componenti Marco Sgorlon e Omar Sanson per aver reso piacevoli questi mesi e per gli interessanti confronti di natura più o meno tecnica.

Ringrazio il mio relatore, Prof. Michele Modesti, per avermi dato la possibilità di svolgere le analisi necessarie e per l'aiuto datomi nell'interpretare i risultati sperimentali.

Ringrazio i componenti dei laboratori del Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria dell'Università di Padova per le preziose analisi svolte.

Infine vorrei riservare un ringraziamento speciale alla persona che più di tutte mi ha sostenuto nel corso di questi anni impegnativi e senza la quale tutto questo sarebbe rimasto semplicemente un sogno: grazie Mamma.

Alessandro Breda

Padova, 10 luglio 2011



# Indice

---

INTRODUZIONE, 1

CAPITOLO 1 - Nozioni preliminari sui polimeri, 3

*1.1 Introduzione, 3*

*1.2 Generalità, 3*

*1.2.1 Polimeri termoplastici, 4*

*1.3 Morfologia dei polimeri semicristallini solidi, 6*

CAPITOLO 2 - Polietilentereftalato (PET), 8

*2.1 Introduzione, 8*

*2.1.1 Cenni storici, 8*

*2.2 Struttura chimica e sintesi, 9*

*2.2.1 Sintesi da TPA, 10*

*2.2.2 Sintesi da DMT, 10*

*2.3 Proprietà principali, 11*

*2.4 Applicazioni, 12*

CAPITOLO 3 - Processi tecnologici e modelli, 13

*3.1 Introduzione, 13*

*3.1.1 Blow molding, 13*

*3.2 Injection molding nei polimeri semicristallini, 14*

*3.2.1 Iniezione delle preforme, 15*

*3.3 Stretch blow molding, 16*

*3.3.1 Descrizione del processo, 16*

*3.3.2 Processo monostadio e bistadio, 17*

*3.3.3 Parametri del processo, 17*

*3.4 Modellizzazione dello stretch blow molding, 18*

*3.4.1 Variabili di processo, 18*

*3.4.2 Descrizione del modello, 18*

*3.4.3 Effetto dei singoli parametri, 20*

*3.4.3.1 Effetto della pressione secondaria, 20*

*3.4.3.2 Effetto della velocità di soffiaggio, 21*

*3.4.3.3 Effetto della temperatura, 21*

*3.4.3.4 Effetto della velocità dell'asta di stiro, 22*

*3.5 Profilo di temperatura, 23*

CAPITOLO 4 - Aspetti meccanici, 24

*4.1 Introduzione, 24*

*4.2 Meccanica dei polimeri termoplastici, 24*

*4.2.1 Snervamento, 25*

*4.2.2 Orientamento macromolecolare, 27*

|                                     |   |    |
|-------------------------------------|---|----|
| 4.2.3                               | <i>Effetti della cristallinità</i>                  | 28 |
| 4.2.4                               | <i>Principi di frattura</i>                         | 30 |
| 4.3                                 | <i>Delaminazione</i>                                | 32 |
| 4.4                                 | <i>Viscosità intrinseca (IV)</i>                    | 32 |
| CAPITOLO 5 - Analisi sperimentali   |   | 33 |
| 5.1                                 | <i>Introduzione</i>                                 | 33 |
| 5.2                                 | <i>Analisi meccanica dinamica (DMA)</i>             | 33 |
| 5.2.1                               | <i>Principi teorici della DMA</i>                   | 34 |
| 5.3                                 | <i>Calorimetria differenziale a scansione (DSC)</i> | 35 |
| 5.3.1                               | <i>Informazioni ottenibili dall'analisi</i>         | 36 |
| 5.4                                 | <i>Misura di densità</i>                            | 37 |
| 5.5                                 | <i>Modalità di esecuzione delle prove</i>           | 37 |
| CAPITOLO 6 - Risultati sperimentali |   | 38 |
| 6.1                                 | <i>Risultati DMA</i>                                | 38 |
| 6.2                                 | <i>Risultati DSC</i>                                | 39 |
| 6.3                                 | <i>Distribuzione degli spessori</i>                 | 41 |
| 6.4                                 | <i>Misure di densità</i>                            | 41 |
| CAPITOLO 7 - Analisi dei risultati  |   | 42 |
| 7.1                                 | <i>Osservazioni</i>                                 | 42 |
| 7.2                                 | <i>Conclusioni e lavori futuri</i>                  | 43 |
| BIBLIOGRAFIA                        |   | 45 |



# Introduzione

---

E' inutile ribadire come, soprattutto in ambito industriale, il buon esito in termini di prodotto finale non può prescindere da un'attenta valutazione dei risultati ottenuti in fase di collaudo e da una corretta interpretazione degli stessi.

L'analisi in oggetto è rivolta alla valutazione di tre contenitori impilabili in polietilentereftalato (PET) prodotti con gli stessi parametri di macchina a partire da preforme geometricamente identiche, ma di diverso colore (giallo, verde, arancione).

La trattazione non offre un'analisi esaustiva sulla migliore scelta fra i contenitori in esame, in quanto un'operazione di questo tipo (sempre che sia possibile) avrebbe richiesto la valutazione di un numero notevole di variabili. L'analisi è bensì incentrata sull'approfondimento di due aspetti cruciali del problema, fortemente legati tra loro, ovvero:

1. la valutazione di eventuali differenze meccanico-dimensionali del prodotto finale derivanti dall'utilizzo di preforme di colore diverso
2. l'individuazione delle cause di eventuali differenze riscontrate.

Dal momento che l'interesse è rivolto alle caratteristiche di resistenza del prodotto, si farà riferimento alla distribuzione del materiale (e quindi delle tensioni) quale misura chiave dell'intera analisi. A questa si aggiungeranno in seguito ulteriori misure (DMA, DSC, densità) indispensabili per effettuare delle ipotesi sulle eventuali differenze e per determinare i parametri sui quali intervenire per ottenere il risultato desiderato.

La corretta interpretazione delle analisi proposte presuppone la conoscenza dei principali aspetti legati al processo di SBM, alla struttura del PET e al suo comportamento meccanico.

Si è quindi cercato di offrire al lettore una serie di strumenti essenziali, che saranno esposti in maniera estremamente sintetica ma il più possibile rigorosa.

La relazione si articola in 7 capitoli nel corso dei quali a partire da una breve introduzione sui polimeri e sul materiale di base impiegato (cap. 1-2), attraverso richiami di meccanica e di processo (cap. 3-4), si arrivano ad esporre le tipologie di analisi effettuate (cap. 5) e i risultati sperimentali ottenuti (cap. 6). Nel capitolo 7 sono presentate le interpretazioni delle prove, le conclusioni finali e i possibili argomenti d'indagine futuri.



# CAPITOLO 1

## Nozioni preliminari sui polimeri

---

### 1.1 Introduzione

In natura esistono numerosi esempi di materiali polimerici, ossia di sostanze organiche macromolecolari formate dalla combinazione di un'unità ripetitiva caratteristica, e il loro utilizzo da parte dell'uomo risale agli albori della civiltà. Fra questi materiali ricordiamo la lana, il cuoio, il cotone e il legno dai quali si sono ottenute importanti materie plastiche tramite trattamenti chimici opportuni. Quest'ultime hanno conosciuto uno sviluppo vertiginoso solo in tempi relativamente recenti nonostante taluni tipi di polimeri sintetici fossero già stati preparati nella seconda metà del 1800. Le ragioni del successo di questa classe di materiali sono intimamente legate allo sviluppo dell'ingegneria e della tecnologia che hanno contraddistinto e segnato profondamente il secolo scorso. I materiali polimerici infatti per l'estrema leggerezza, il costo in genere contenuto e la loro facilità di formatura e di lavorazione, vengono attualmente utilizzati in innumerevoli applicazioni in sostituzione di materiali più tradizionali e campi applicativi sempre nuovi sono previsti per il prossimo futuro.

### 1.2 Generalità

I materiali polimerici, o semplicemente *polimeri*, sono sostanze organiche macromolecolari (con conseguente alto PM) costituite da un elevato numero di gruppi atomici caratteristici (*unità ripetitive*) uniti "in catena" mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame forte (covalente).

Benché a rigore anche le macromolecole tipiche dei sistemi viventi (proteine, acidi nucleici, polisaccaridi) siano polimeri, nel campo della chimica industriale con tale termine si intendono comunemente le macromolecole di origine sintetica ovvero materie plastiche, gomme sintetiche, fibre tessili, ma anche i polimeri sintetici biocompatibili usati nelle industrie farmaceutiche, cosmetiche e alimentari, tra cui ricordiamo i polietilenglicoli (PEG), i poliacrilati ed i poliamminoacidi sintetici.

I polimeri possono essere ordinati in vari modi in base ai parametri scelti, i principali sono:

- in relazione alla tipologia dei monomeri si distinguono in *omopolimeri*, formati da monomeri tutti uguali, e *copolimeri* prodotti da monomeri di due o più specie chimiche differenti

- in relazione alla loro struttura, possono essere classificati in polimeri lineari, ramificati o reticolati
- in relazione alla loro natura, possono essere classificati come polimeri naturali organici (ad esempio cellulosa e caucciù), polimeri artificiali, ossia ottenuti dalla modificazione di polimeri naturali (come l'acetato di cellulosa) e polimeri sintetici, ossia polimerizzati artificialmente (ad esempio PVC e PET)
- in relazione al tipo di processo di polimerizzazione da cui sono prodotti si distinguono in *polimeri di addizione* e *polimeri di condensazione*
- in relazione all'omogeneità del peso molecolare si possono distinguere i polimeri *omogenei* da quelli *eterogenei* o *polidispersi*
- in relazione alle loro proprietà dal punto di vista della deformazione, si differenziano in termoplastici, termoindurenti e elastomeri.

Il nostro interesse è rivolto all'ultima modalità di classificazione, ed in particolare alla tipologia dei polimeri termoplastici; essa include alcuni dei più importanti e diffusi materiali polimerici, tra i quali ricordiamo: polietilene, polipropilene, polistirene, polietilentereftalato e nylon.

### 1.2.1 Polimeri termoplastici

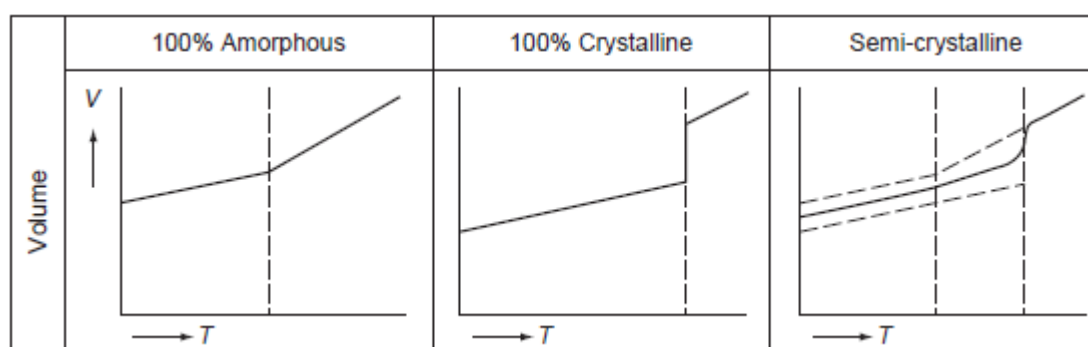
I polimeri termoplastici costituiscono la maggior parte dei polimeri utilizzati a livello industriale e sono costituiti da lunghe macromolecole all'interno delle quali gli atomi sono collegati tra loro da legami covalenti. Tali macromolecole, che possono essere lineari o presentare ramificazioni più o meno lunghe, sono completamente indipendenti allo stato fuso o di soluzione, mentre allo stato solido sono vincolate da legami secondari di Van der Waals. Quest'ultimi hanno un'energia circa 1÷2 ordini di grandezza inferiore a quella dei legami primari e sono dovuti alla presenza, temporanea o permanente, di dipoli elettrici.

Riscaldando un polimero termoplastico i legami secondari vengono meno progressivamente e le macromolecole manifesteranno nuovamente la possibilità di scorrimento reciproco; il materiale fuso così ottenuto può essere stampato (o ristampato) per ottenerne un pezzo finito con tecniche quali l'estrusione o lo stampaggio ad iniezione.

La solidificazione di un polimero termoplastico, o più in generale di un qualsiasi polimero dallo stato fuso o di soluzione, può portare in relazione alla sua costituzione chimica, alla configurazione macromolecolare e alla velocità di raffreddamento, ad un solido amorfo o parzialmente cristallino (semicristallino). Allo stato solido i polimeri possono esibire una grande varietà di comportamenti e presentare proprietà molto diverse a seconda soprattutto dell'architettura delle macromolecole costituenti.

Se il raffreddamento dallo stato fuso avviene molto lentamente, si favorisce la cristallizzazione del polimero ovvero la formazione di una struttura in cui le macromolecole assumono una disposizione sterica ordinata e periodica. La cristallizzazione è tuttavia ostacolata dall'aggrovigliamento delle catene macromolecolari, che tendono a raggiungere una configurazione casuale e reciprocamente interpenetrata (*random coil*). Anche nei casi più favorevoli, la cristallizzazione non è mai completa (fino a 95-96%) e neppure perfettamente regolare, con il risultato che esisteranno al più polimeri semicristallini aventi morfologie cristalline e amorphe reciprocamente interconnesse. Le zone cristalline sono caratterizzate dalla loro temperatura di fusione ( $T_M$ ) e da una densità propria  $\rho_c$  (chiaramente maggiore della corrispettiva  $\rho_a$  della regione amorfa) calcolabile dai parametri reticolari della cella cristallina unitaria.  $T_M$  rappresenta la più alta temperatura teorica alla quale le regioni cristalline possono esistere, ma nella realtà la fusione di tali porzioni avviene in un certo intervallo di valori.

I polimeri amorfi, e le zone amorphe dei polimeri semicristallini, sono caratterizzati dalla temperatura di transizione vetrosa ( $T_G$ ) alla quale passano dallo stato vetroso (duro e rigido) allo stato gommoso (tenero e grandemente deformabile). Tale transizione corrisponde all'inizio della possibilità di movimento delle catene polimeriche che, al di sotto di  $T_G$ , sono "congelate" in una disposizione fissa. Sia  $T_M$  sia  $T_G$  aumentano al crescere della rigidità delle catene e delle forze di attrazione intermolecolari.

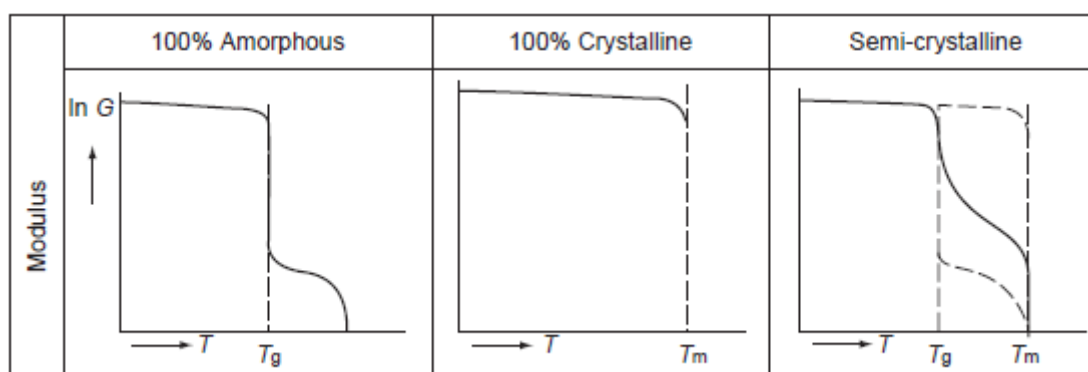


**Figura 1.1** I grafici rappresentano la variazione del volume in funzione delle temperatura nelle tre possibili morfologie sopra descritte (Van Krevelen D. W. e Te Nijenhuis K., Properties of polymers).

Il grado di cristallinità di un polimero dipende dalla velocità di raffreddamento alla quale è sottoposto, da eventuali azioni meccaniche esterne, ma soprattutto dalla regolarità geometrica. Se le unità ripetitive sono geometricamente semplici e di piccole dimensioni, come nel polietilene, un alto grado di cristallinità è facilmente raggiungibile mentre se i monomeri sono complessi, come nel polistirene, la formazione di porzioni cristallizzate sarà molto più difficoltosa. Alcuni materiali termoplastici hanno catene ramificate e di conseguenza sono quasi completamente amorfi e incapaci di cristallizzare, anche se sottoposti a ricottura.

Le proprietà fisiche dei materiali polimerici sono fortemente influenzate dal grado di cristallinità; i polimeri semicristallini infatti hanno in genere una resistenza meccanica più elevata ed una migliore risposta al rammollimento e alla fusione.

In fig. 1.2 si può notare come per temperature inferiori alla  $T_G$  il comportamento del polimero cristallino sia analogo a quello del polimero amorfo, con elevati valori del modulo e bassi valori di resilienza e tenacità. A temperature superiori alla  $T_G$  invece, si può constatare nel caso semicristallino la progressiva diminuzione della rigidità, che sarà tanto minore quanto maggiore è il grado di cristallinità (essendo imputabile alla sola frazione amorfa presente).

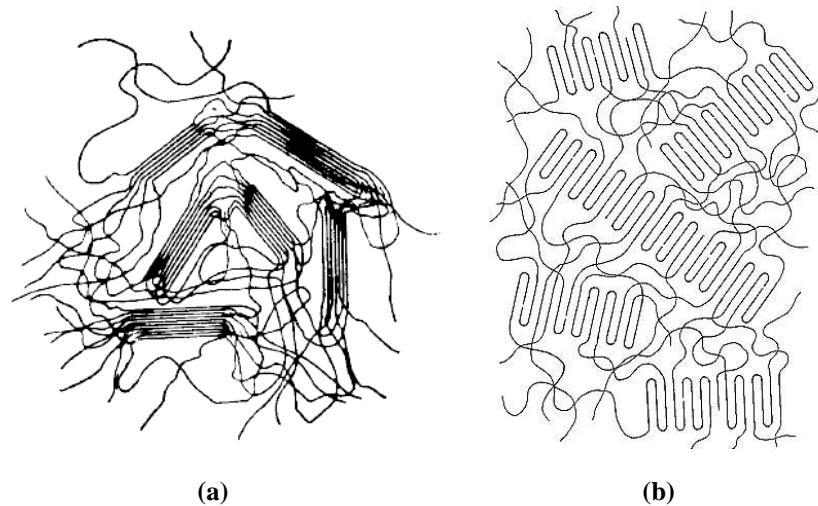


**Figura 1.2** I grafici rappresentano la variazione del modulo elastico  $G$  in funzione delle temperatura nelle tre possibili morfologie sopra descritte (Van Krevelen D. W. e Te Nijenhuis K., Properties of polymers).

La rigidità si conserva quindi elevata fino alla temperatura di fusione dei cristalliti, alla quale si osserva un brusco crollo del modulo elastico, con passaggio ad un regime di flusso viscoso. Il comportamento di un polimero ad elevato grado di cristallinità è quindi migliore di quello di un polimero amorfo, permettendone temperature di utilizzo più elevate.

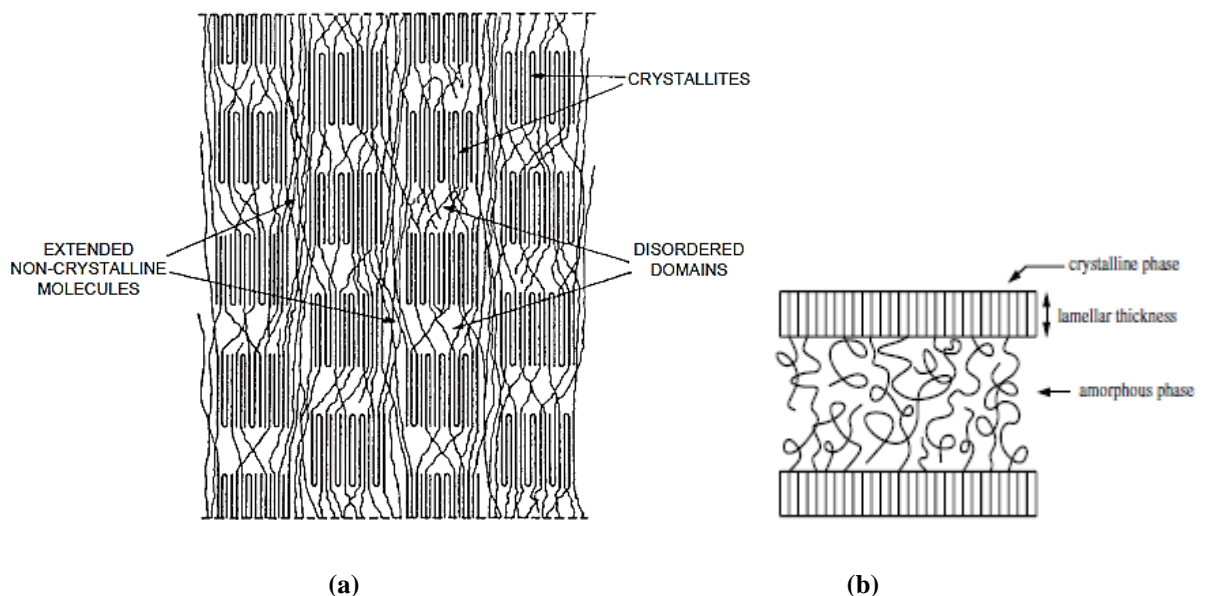
### 1.3 Morfologia dei polimeri semicristallini solidi

Consideriamo in maggior dettaglio la disposizione delle catene polimeriche facendo riferimento al primo modello che è stato proposto per un polimero semicristallino, ovvero quello "a micelle frangiate" (Hermann et al. 1930). Secondo tale modello le diverse macromolecole si dispongono parallelamente in alcuni tratti delle rispettive catene, in modo da dar luogo ad aree ad impaccamento regolare, e ogni singola catena polimerica può estendersi attraverso varie zone cristalline e amorfe. A partire dal 1953, la scoperta di singoli cristalli lamellari si circa 10 nm nei polimeri semicristallini, portò ad ipotizzare modelli come quello "a catena ripiegata" in cui ogni singola catena si ripiega molte volte su se stessa all'interno di uno stesso cristallo. Un modello di compromesso successivo (1962) prevede lamelle a catena ripiegata unite tra loro da regioni amorfe ed è definito modello paracristallino <sup>(1)</sup>.



**Figura 1.3** Rappresentazione del modello "a micelle frangiate" (a) e del modello paracristallino (b). (Van Krevelen D. W. e Te Nijenhuis K., Properties of polymers e Stephen L. Rosen, Fundamental principles of polymeric materials)

A partire da temperatura poco inferiori a  $T_G$  i polimeri termoplastici presentano un comportamento elasto-plastico: per basse deformazioni il materiale risponde elasticamente fino ad uno sforzo di snervamento  $\sigma_y$ , oltre il quale la tensione decresce ad un valore inferiore e costante (sforzo di stiro) e la deformazione (plastica) procede con allungamenti che possono raggiungere facilmente il 200÷300% (§ 4.2.1). Nei primi stadi della deformazione si ha lo stiramento delle molecole amorphe che collegano tra loro i cristalli lamellari i quali successivamente ruotano disponendosi parallelamente alla sollecitazione agente, ma rimanendo sempre interconnessi tramite "molecole laccio" (*tie molecules*).



**Figura 1.4** Polimero semicristallino orientato nella regione di stiro (a) e dettaglio delle tie molecules interlamellari (b). (Van Krevelen D. W. e Te Nijenhuis K., Properties of polymers e Roel Janssen, Deformation and failure in semi-crystalline polymer system, master thesis).

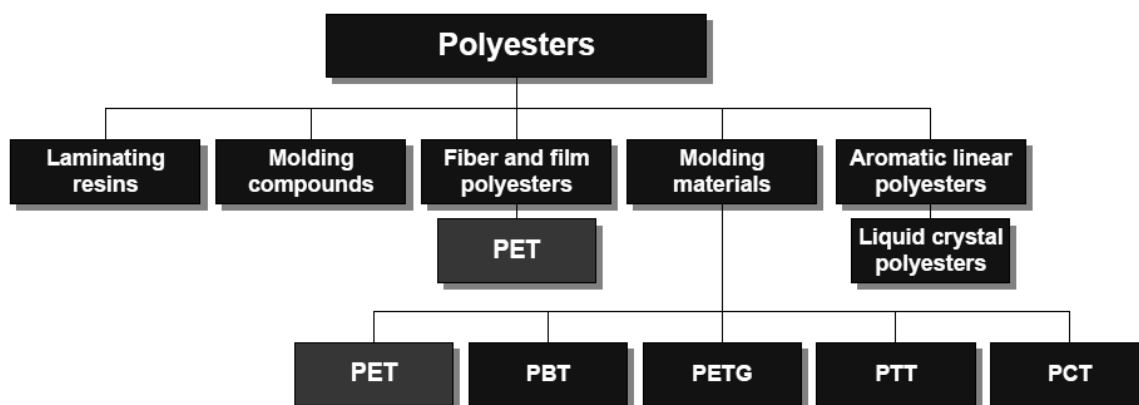
# CAPITOLO 2

## Polietilentereftalato

---

### 2.1 Introduzione

Il polietilene tereftalato o polietilentereftalato (denominazioni commerciali: Arnite<sup>®</sup>, Impet<sup>®</sup>, Rynite<sup>®</sup>, Ertalyte<sup>®</sup>, Hostaphan<sup>®</sup>, Melinex<sup>®</sup>, Mylarfilms<sup>®</sup>, e le fibre Dacron<sup>®</sup>, Diolen<sup>®</sup>, Tergal<sup>®</sup>, Terital<sup>®</sup>, Terylene<sup>®</sup> e Trevira<sup>®</sup>) comunemente abbreviato PET (o con le sigle PETE, PETP, PET-P) è un polimero termoplastico lineare appartenente alla classe dei poliesteri. Con il 18% di quota mondiale di mercato quest'ultima è tra le famiglie più diffuse nel panorama dei materiali polimerici e la terza per volumi produttivi dopo le due poliolefine principali (PE e PP). I poliesteri sono accomunati dal caratteristico gruppo funzionale dell'estere (gruppo estereo RCOOR') presente nella catena principale; il PET in particolare si definisce poliesteri saturo avendo singoli tutti i legami -C-C- presenti in catena.



**Figura 2.1** Il PET nella famiglia dei poliesteri (Zeus Industrial Products, Inc).

#### 2.1.1 Cenni storici

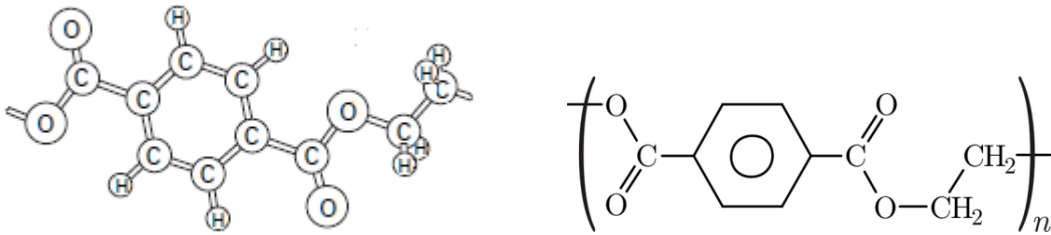
Il primo PET commerciale fu annunciato nel 1941 a seguito del grande lavoro compiuto dal chimico statunitense Wallace Carothers (già scopritore del nylon 6,6 nel 1935). Il suoi studi sui poliesteri alifatici furono estesi ai poliesteri aromatici dagli inglesi J. R. Whinfield e J. T. Dickson nei laboratori di ricerca della Calico Printers Association e il risultato fu la scoperta del polietilene tereftalato in forma di fibra sintetica. A seguito delle restrizioni imposte alla Gran Bretagna durante la Seconda Guerra Mondiale lo sviluppo iniziale di tale fibra venne condotto dalla DuPont che le attribuì il nome Dacron<sup>®</sup>. Soltanto a partire dal 1954 l'inglese Imperial Chemical Industries (ICI) avviò la sua commercializzazione con il nome scelto in origine dai suoi scopritori, ovvero Terylene<sup>®</sup>.



Negli anni '70 venne sviluppato il PET rinforzato con fibre di vetro e per la prima volta venne impiegato nel realizzare contenitori per bevande ed altri liquidi.

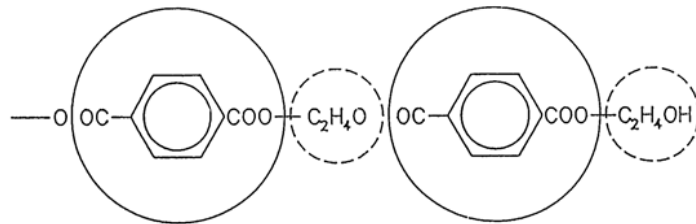
## 2.2 Struttura chimica e sintesi

La struttura molecolare del PET è di tipo lineare ed è costituita dal monomero ripetitivo  $(C_{10}H_8O_4)_n$  ottenuto per policondensazione di monomeri bifunzionali.



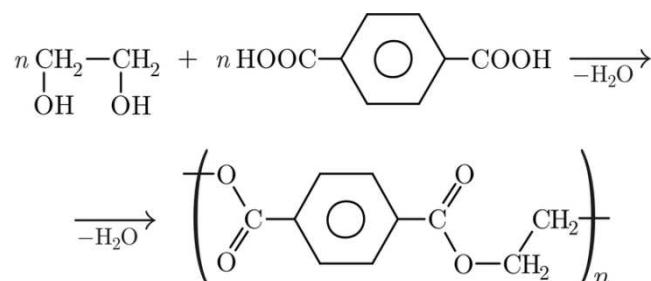
**Figura 2.2** *Struttura molecolare del PET* (Morton W. E. e S. Hearle J. W., Physical properties of textile fibres).

Dal punto di vista strutturale è un eteropolimero alternato (fig. 2.3) e questa caratteristica, unita all'impossibilità di avere ramificazioni e stereoisomeri, comporta una forte tendenza a creare domini cristallini, durante il raffreddamento dal fuso.



**Figura 2.3** *Rappresentazione della struttura alternata (-A-B-A-B-A-) del PET.*

A partire dagli anni '60, tale poliestere venne prodotto dalla reazione di esterificazione termicamente attivata (si opera a temperature di 230-250°C e a pressione di circa 3 bar) dell'acido tereftalico (TPA) con il glicole etilenico (EG) avente acqua come sottoprodotto.



**Figura 2.4** *Reazione di policondensazione del PET a partire da acido tereftalico e glicole etilenico.*

Si può notare come il carattere bifunzionale di entrambi questi composti dia ragione della linearità delle macromolecole di PET come unica configurazione possibile.

Più nel dettaglio riguardo ai reagenti diciamo che l'acido è ottenuto dall'ossidazione catalitica del paraxilene in acido acetico e in presenza d'aria, mentre il diolo deriva dall'ossidazione dell'ossido di etilene tramite l'addizione d'acqua.

La sintesi di PET consiste, come già anticipato, in una prima reazione di addizione tra TPA e EG, seguita da un secondo stadio di accrescimento del peso molecolare degli intermedi formati.

In realtà i metodi di sintesi utilizzati sono due e differiscono per il monomero di partenza impiegato, che in un caso è l'acido tereftalico, e nell'altro è il suo estere dimetilico, ovvero il dimetil-tereftalato (DMT).

### 2.2.1 Sintesi da TPA

Questo metodo di sintesi, impiegato dal 1963, consiste nel far reagire dapprima il TPA con l'EG in rapporto molare di 1:1.5 in un reattore a circa 50°C e 4 bar di pressione. In questa fase i due monomeri reagiscono per dare come risultato il bis- $\beta$ -idrossietil-tereftalato (BHET) con eliminazione di acqua e con l'eventuale sintesi di oligomeri superiori (anche se il fenomeno è molto limitato). Nel secondo stadio si conduce la policondensazione vera e propria: il reattore contenente il BHET viene mantenuto sottovuoto (1 mm Hg) e alla temperatura di 270-290°C per contrastare la bassa solubilità del TPA. Il BHET, in presenza di un opportuno catalizzatore, reagisce liberando EG; la depressione interna al reattore, elimina dal fuso il glicole etilenico (che verrà reimpresso nel processo) mentre l'acqua di reazione è completamente rimossa per distillazione. La reazione di polimerizzazione avviene quindi allo stato fuso e permette di ottenere un peso molecolare medio di circa 20.000; l'ottenimento di valori maggiori del PM è limitato dalle reazioni di degradazione, in particolare formazione di acetaldeide e oligomeri, che prendono il sopravvento sulla polimerizzazione stessa.

### 2.2.2 Sintesi da DMT

E' stato il primo processo ad essere messo appunto per la sintesi di PET, e su scala industriale è utilizzato solamente negli impianti più datati. Venne soppiantato dal metodo precedentemente descritto in quanto la produzione di DMT avviene per reazione tra TPA e l'alcol metilico e poter saltare questa fase garantiva minori costi d'impianto, energetici e di materie prime.

Inizialmente questo metodo era largamente utilizzato poiché risultava più semplice produrre DMT ad elevati gradi di purezza, ma nel 1963 Teijin e Toray svilupparono un processo di purificazione del acido tereftalico tale da rendere possibile la policondensazione tramite esterificazione diretta su larga scala.

Anche la sintesi da DMT si compone di due fasi. Nel primo stadio DMT e EG vengono fatti reagire in un reattore a pressione atmosferica con rapporto molare 1:2.2 e a circa 200°C, cioè alla temperatura di ebollizione del EG, per portare alla formazione di BHET, con liberazione di alcol metilico. Il metanolo e il glicole etilenico vengono inviati ad una colonna di rettifica e quest'ultimo viene nuovamente immesso nel reattore. Il secondo stadio, dove avviene la policondensazione fino ai gradi di polimerizzazione finali, viene condotto a 270-290°C per mantenere la soluzione liquefatta ed accelerare la polimerizzazione del PET. Nel processo viene impiegato un sistema a due catalizzatori ed è mantenuta la condizione di vuoto per consentire l'allontanamento di EG.

Concludendo, riguardo la scelta tra acido tereftalico e dimetil-tereftalato va detto che l'impiego di TPA è di norma favorito dai vantaggi economici derivati da un rendimento di conversione più elevato (circa 15% superiore al DMT) da una maggiore velocità della reazione e dalla non trascurabile assenza di metanolo nei prodotti. D'altro canto l'impiego del DMT può essere favorito in alcune applicazioni, quali l'ottenimento di film, grazie alle qualità di adesione aggiuntive ottenibili.

## 2.3 Proprietà principali

In relazione agli aspetti cinetici macromolecolari e a differenza delle poliolefine e delle poliammidi, il PET è classificato come polimero a lenta cristallizzazione.

A causa della bassa velocità di riordinamento risulta facilmente amorfo, ma può presentarsi parzialmente cristallino (30-40% di frazione cristallina) a seconda della storia termica e delle tipologie di lavorazione subite. La struttura in particolare, non è un semplice sistema bifasico e può essere mesomorfa.

Con un peso molecolare medio di circa 20.000 quella del PET è la catena polimerica più rigida tra i poliesteri termoplastici, con una combinazione eccezionale di resistenza, rigidità e processabilità del fuso. Dal punto di vista dell'infiammabilità è completamente combustibile, lascia poco residuo solido ed ha contenuto energetico confrontabile con il carbone leggero. Ha una buona resistenza agli oli, ai grassi, agli alcoli e agli idrocarburi (sia alifatici sia aromatici) mentre è poco stabile chimicamente rispetto a fenoli, chetoni, esteri e solventi organici clorurati. La stabilità idrolitica è elevata nei confronti di acidi ed alcali diluiti e ridotta per quanto riguarda le soluzioni alcaline concentrate.

Nell'ambito delle proprietà meccaniche sono da segnalare la buona stabilità dimensionale, l'usura molto limitata, l'elevata resistenza alla perforazione e un buon valore di tenacità.

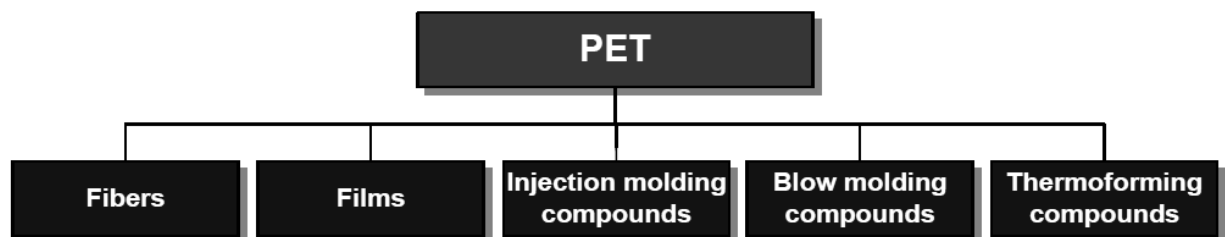
La punto di vista fisiologico non è pericoloso e per questo si presta al contatto alimentare (²).

| Proprietà Fisiche              |         |                   |
|--------------------------------|---------|-------------------|
| Densità                        | 1.35    | g/cm <sup>3</sup> |
| Assorbimento dell'acqua        | 0.2     | %                 |
| Proprietà Ottiche              |         |                   |
| Trasmissione luminosa          | 88      | %                 |
| Proprietà Meccaniche           |         |                   |
| Resistenza a trazione          | 50      | Mpa               |
| Allungamento a rottura         | > 60    | Mpa               |
| Modulo di elasticità           | 2400    | Mpa               |
| Urto IZOD con intaglio         | 15      | kJ/m <sup>2</sup> |
| Urto CHARPY senza taglio       | > 100   | kJ/m <sup>2</sup> |
| Proprietà Termiche             |         |                   |
| Temp. di rammollimento (Vicat) | 76      | °C                |
| Temp. di deflessione (HDT)     | 60      | °C                |
| Temp. massima di esercizio     | 55      | °C                |
| Coeff. di Espansione Lineare   | 5.1     | -                 |
| Intervallo di Termoformatura   | 120-150 | °C                |

**Tabella 2.1** Principali proprietà del PET (Veglas Materie Plastiche).

## 2.4 Applicazioni

Il PET è il poliestere saturo di gran lunga più diffuso sia per quanto riguarda i volumi produttivi che per la varietà di applicazioni in cui è impiegato. La sua inerzia chimica e le sue proprietà fisiche lo hanno reso particolarmente adatto alle applicazioni d'imballaggio alimentare (*food packaging*) soprattutto di bevande (gasate o meno) ed acqua; il packaging in PET offre infatti un ottimale combinazione tra stabilità dimensionale, trasparenza ed effetto barriera (inteso come limitazione alla diffusione di gas e spesso incrementato dall'aggiunta di nylon).



**Figura 2.5** Rappresentazione delle principali applicazioni del polietilentereftalato (Zeus Industrial Products, Inc).

Il settore packaging rappresenta approssimativamente il 30% della produzione mondiale di PET, mentre la formazione di fibre sintetiche ricopre oltre il 60% della domanda. La frazione rimanente è riservata alle applicazioni più varie tra le quali ricordiamo: componenti per l'industria elettrica ed elettronica, isolanti, rondelle, boccole e cuscinetti.

# CAPITOLO 3

## Processi tecnologici e modelli

---

### 3.1 Introduzione

Le operazioni tecnologiche sui materiali polimerici includono procedimenti simili a quelli in uso per in metalli. I polimeri possono essere stampati, fusi e formati, così come lavorati all'utensile e saldati in molteplici forme con relativa facilità e con poche operazioni aggiuntive. Tali processi sono molto più che un modo per sagomare i materiali polimerici e hanno sempre pesanti influenze sulla morfologia delle fasi, sulla conformazione delle macromolecole e sulle caratteristiche finali del prodotto.

Una grande varietà di processi di formatura è utilizzata al fine di produrre fibre, film, tubi, oggetti con forme variamente complesse e tra queste ricordiamo: l'iniezione, lo stampaggio per colata, l'estrusione e il soffiaggio. Tra i processi citati il più importante ai fini della nostra analisi è lo stampaggio per soffiatura (blow molding) che costituisce una variante molto importante dell'estrusione dei tubi ed è ampiamente utilizzato per elevate produzioni di pezzi cavi a parete sottile o di film tensionati biassialmente.

#### 3.1.1 Blow molding

Il blow molding è la terza tecnica di lavorazione delle materie plastiche dopo stampaggio ad iniezione e l'estrusione ed interessa circa il 10% delle materie plastiche mondiali. Le prime applicazioni risalgono agli anni trenta del secolo scorso e riguardarono il triacetato di cellulosa per poi subire un incremento costante nei decenni successivi di pari passo con la richiesta su larga scala di LDPE, HDPE, PP e in tempi più recenti di PET.

Con blow molding s'intende la tecnica di fabbricazione di oggetti cavi che si attua insufflando aria all'interno di un semilavorato termoplastico (parison, preforma) portato a  $T > T_g$  e contenuto in uno stampo metallico che riproduce in negativo l'oggetto finale. Nel corso dell'operazione di immissione dell'aria ad elevata pressione il semilavorato va ad aderire progressivamente alle pareti dello stampo (mantenute fredde da un apposito sistema di raffreddamento) sagomandosi in maniera opportuna, dopodiché lo stampo si apre e il pezzo viene espulso.

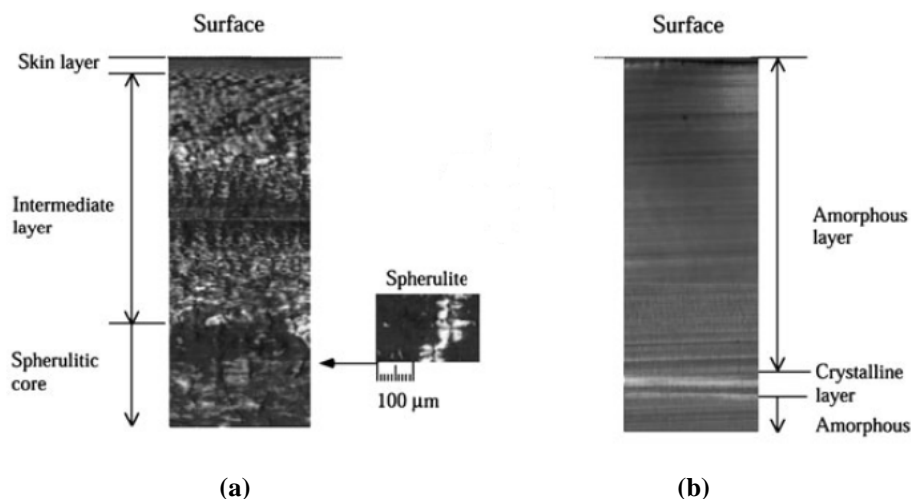
E' possibile distinguere il blow molding essenzialmente in tre tipologie, tutte attualmente utilizzate nel settore del PET, ovvero:

1. extrusion blow molding (EBM)
2. injection blow molding (IBM)
3. stretch blow molding (SBM)

Il nostro interesse è rivolto all'ultima tecnica indicata, nella quale si utilizza un semilavorato chiamato *preforma* che viene realizzato tramite stampaggio ad iniezione (*injection molding*). La preforma è portata in un intervallo di temperatura idoneo allo stiro e viene poi letteralmente soffiata per ottenere il prodotto finale.

### 3.2 Injection molding nei polimeri semicristallini

In questo processo, il fuso polimerico viene iniettato ad elevata pressione all'interno di uno stampo freddo, nel caso di polimeri termoplastici, o riscaldato per polimeri termoindurenti; nel primo caso il materiale è raffreddato con continuità fino a permetterne l'espulsione dallo stampo senza danni o deformazioni. Nei polimeri semicristallini il prodotto finale possiede una morfologia cristallina complessa tipica di questo processo (*skin-core structure*), costituita dall'alternanza di fasi diverse a seconda del materiale in oggetto e quindi della sua cinetica di cristallizzazione (fig. 3.1). Nel caso del PET, polimero a lenta cristallizzazione (§ 2.3), si potrà riscontrare una fase cristallina interna compresa tra due regioni amorfe come ovvia conseguenza della presenza di gradienti termici tra le parti a contatto con lo stampo e l'interno.

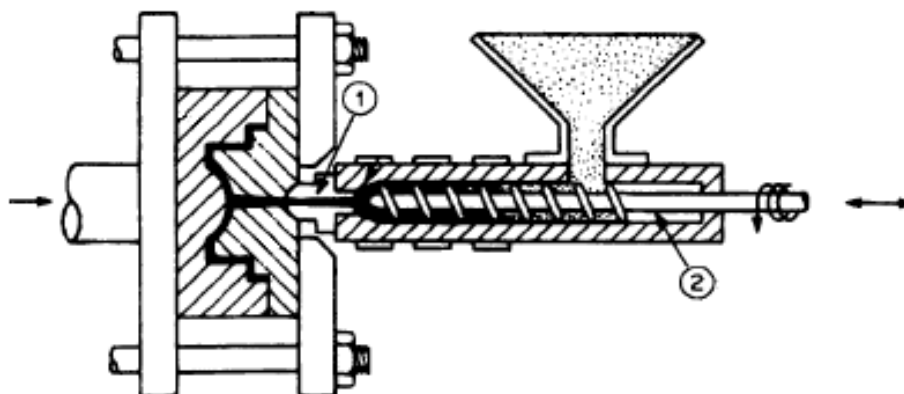


**Figura 3.1** Micrografia a luce polarizzata della morfologia del PP (a) e del PET (b) iniettati a  $2.5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Si noti la formazione di una struttura sferulitica (a) giustificata dalla grande velocità di cristallizzazione del PP. (Concise encyclopedia of the structure of materials, Editor J.W. Martin).

La struttura multistrato amorfa-cristallina-amorfa è stata osservata principalmente nel caso di lente velocità di iniezione e basse temperature dello stampo (³).

### 3.2.1 Iniezione delle preforme

L'apparato principale del sistema di formatura è la pressa ad iniezione che è costituita essenzialmente da un cilindro di forza in acciaio ad alta resistenza contenente una vite elicoidale; nel suo moto rotatorio quest'ultima trasporta, e nel contempo fonde, il polimero granulato (alimentato da una tramoggia di carico) sino alla testa della vite ove è situata la camera calda di iniezione (fig.3.2).



**Figura 3.2** Rappresentazione schematica di un apparato di iniezione: (1) ugello di iniezione (2) vite elicoidale. (James G. Bralla, Handbook of Manufacturing Processes. Industrial Press, Inc).

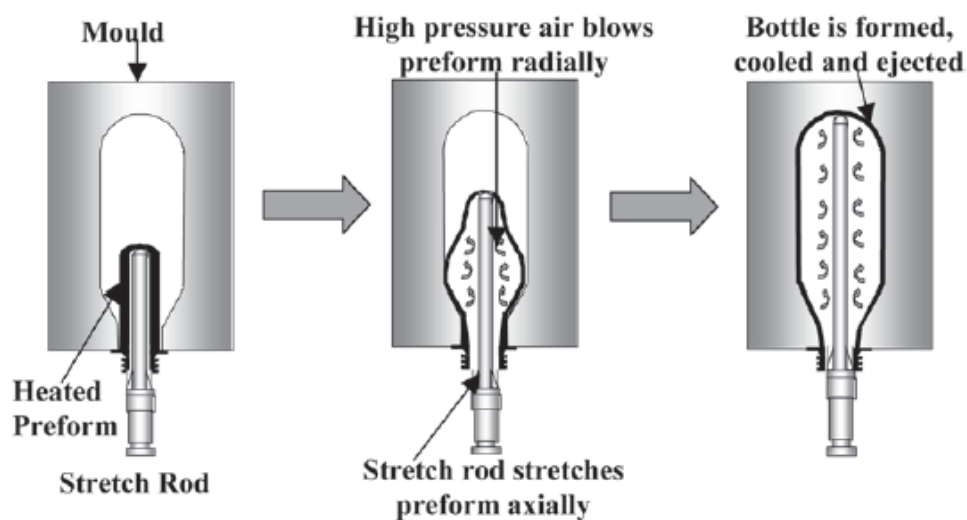
Un ugello di iniezione (*gate*) mette in comunicazione tale camera con lo stampo (mantenuto sempre a temperatura relativamente bassa) formato da una parte fissa e l'altra mobile così da rendere possibile l'estrazione del manufatto. Quando ruota (fase di plastificazione) la vite funziona come quella di un estrusore, e la fusione dei granuli è assicurata da una serie di resistenze elettriche di riscaldamento del cilindro, oltre che dall'attrito della massa polimerica in movimento. Il PET, una volta aperta la valvola a valle dell'estrusore, viene quindi spinto all'interno della camera calda fino a riempire la cavità dello stampo attraverso il *gate*. Tale operazione, che deve essere molto rapida per evitare un eccessivo raffreddamento del fuso polimerico, richiede l'applicazione di pressioni elevatissime (da 100 a 200 MPa) da parte della vite punzonante che oltre al un moto rotatorio compie una traslazione lungo il proprio asse principale. Nell'utilizzare polietilentereftalato, data la notevole tendenza igroscopica, i granuli devono essere precedentemente sottoposti ad essiccazione in quanto la presenza d'acqua può innescare reazioni di degradazione (*idrolisi*); questa può manifestarsi sia attraverso la diminuzione della viscosità intrinseca (§ 4.4), sia attraverso la formazione di acetaldeide che va assolutamente evitata soprattutto nel *food packaging*. Il processo di produzione delle preforma prevede al più una presenza di 40 ppm d'acqua.

### 3.3 Stretch blow molding

Lo stretch blow molding rappresenta uno dei processi più conosciuti e maggiormente impiegati nella produzione di contenitori in PET. Esso ha come base di partenza la preforma ottenuta mediante stampaggio per iniezione (§ 3.2.1), la quale verrà successivamente "soffiata" in una seconda macchina, e differisce dagli altri processi citati ad inizio capitolo fondamentalmente per la presenza di una componente di deformazione assiale in fase di formatura.

#### 3.3.1 Descrizione del processo

Nella fase iniziale del processo, la preforma viene riscaldata per irraggiamento da un set di lampade alogene che emettono nell'infrarosso ( $0.75 < \lambda < 100 \mu\text{m}$ ) portando il polimero al superamento della propria  $T_G$  secondo un profilo di temperature definito a priori. La scelta della radiazione IR è legata alle caratteristiche di semitrasparenza del PET in tale *range* di lunghezze d'onda. In una fase successiva la preforma in temperatura ( $\approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) viene inserita in uno stampo; qui un'asta di stiro (*stretch rod*) ad alta velocità le imprimerà una deformazione assiale e dell'aria a due livelli di pressione in sequenza crescente (aria primaria e secondaria) porterà e termine la formatura (fig. 3.3).



**Figura 3.3** Rappresentazione della fase di stiro-soffiaggio in un processo di stretch blow molding. (Z. J. Yanget et al., Finite element modeling of stretch-blow molding of PET bottles using Buckley model).

La preforma di partenza subisce quindi una combinazione di deformazioni lungo due direzioni ortogonali, generate nell'ordine dall'asta di stiro (direzione assiale) e dall'aria pressurizzata (direzione tangenziale), che garantisce una morfologia orientata biassialmente al prodotto finale. I riflessi sulle proprietà fisico-meccaniche (es. l'effetto barriera) sono notevoli e hanno consentito il confezionamento di bevande gasate a facile degradazione ossidativa come la birra.



La temperatura dello stampo è mantenuta costantemente prossima ai 13°C da un sistema di raffreddamento ad acqua, per consentire l'espulsione agevole e rapida del contenitore.

Il PET si presta particolarmente bene a questa versione del blow molding in virtù dell'attitudine ad uniformare degli spessori in fase di soffiaggio. Utilizzando altri materiali polimerici il soffiaggio condurrebbe alla rottura delle parti più sottili che si sono venute a creare nelle prime fasi d'espansione del corpo bottiglia; nel PET invece, l'elevata facilità d'orientazione conferisce alle sezioni più sottili una notevole capacità di resistenza alle tensioni alle quali sono sottoposte, mentre le regioni adiacenti (non ancora stirate) continuano a deformarsi. L'effetto di un'espansione libera (*free-blown*), cioè in assenza di stampo, sarebbe la formazione di una caratteristica bolla a spessore pressoché uniforme.

### 3.3.2 Processo monostadio e bistadio

I processi di SBM si suddividono in due tipologie:

1. monostadio o a ciclo integrato: si caratterizza per il fatto che la formatura per iniezione della preforma e il soffiaggio del contenitore avvengono nella stessa macchina in modo consequenziale. Si sfrutta il calore residuo della preforma in uscita dallo stampo di iniezione per poterla soffiare. Poiché i tempi del processo di iniezione sono maggiore di quelli di soffiaggio, il rapporto tra il numero di cavità d'iniezione e gli stampi di soffiaggio è generalmente di 2:1
2. bistadio (*two-stage*): la produzione del contenitore e della preforma avviene in tempi e macchine separate.

### 3.3.3 Parametri del processo

Nell'ambito dello stretch blow molding sono state definite alcune grandezze la cui conoscenza è molto importante ai fini della gestione del processo; le principali sono:

1. temperatura di orientazione o temperatura di stiro: è definita come l'intervallo di temperatura all'interno del quale dev'essere mantenuta la preforma durante lo stiro per ottenere un'adeguata orientazione;
2. rapporto di stiro radiale: è definito come il rapporto tra il diametro del contenitore soffiato e il diametro medio della preforma
3. rapporto di stiro assiale: è definito come il rapporto tra la lunghezza del contenitore e quella della preforma
4. rapporto di stiro totale: è definito come il prodotto tra rapporto di stiro assiale e il rapporto di stiro radiale.

## 3.4 Modellizzazione dello stretch blow molding

Al fine di poter effettuare delle valutazioni anche minime sul risultato di un determinato processo è necessario conoscere le variabili in gioco (almeno le più importanti) e l'effetto della loro variazione. Lo studio teorico del processo di SBM è stato impostato in maniera più o meno complessa da un gran numero di ricercatori; pur nella loro incompletezza questi studi sono sovente di grande aiuto per mettere in evidenza i fattori principali e per valutarne il peso all'interno del processo. Nel caso in esame è stato utile consultare risultati di più analisi agli elementi finiti <sup>(4)</sup><sup>(5)</sup> appositamente create per ottenere previsioni attendibili sull'esito di contenitori in PET ottenuti per SBM.

### 3.4.1 Variabili di processo

Le variabili che verranno valutate nei paragrafi successivi costituiscono i parametri principali per la realizzazione di un contenitore mediante SBM. Dalla loro scelta dipenderà l'esito del prodotto finale e quindi diventa cruciale andare ad approfondire il loro effetto sulle singole caratteristiche al fine di individuare con tempestività i parametri da correggere.

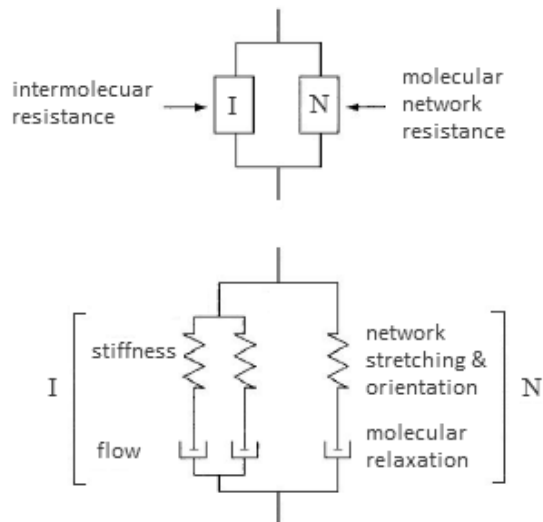
Ci soffermeremo in particolare su quattro aspetti, ovvero:

1. pressione secondaria
2. tempo di soffiaggio
3. temperatura
4. velocità dell'asta di stiro

che valuteremo singolarmente in relazione al modello materiale di seguito esposto.

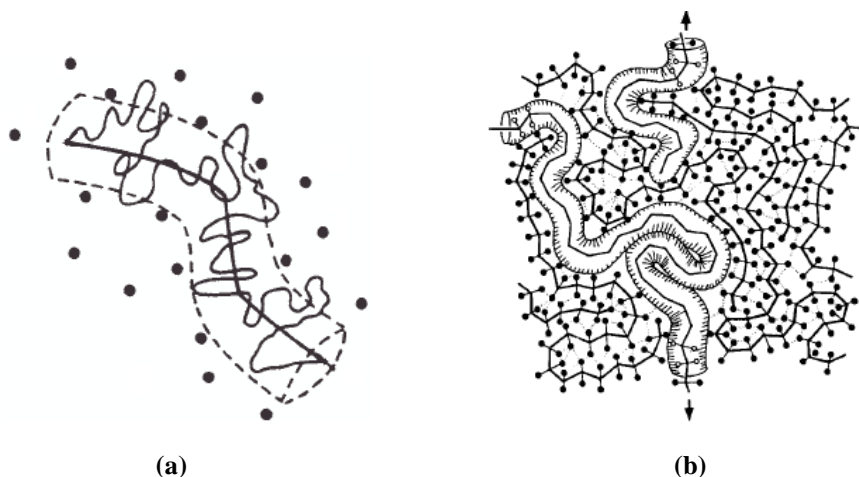
### 3.4.2 Descrizione del modello

Il modello a cui faremo riferimento per descrivere il comportamento meccanico è quello di Dupaix-Krishnan <sup>(6)</sup>, di fatto un ibrido tra due modelli precedenti (Azhi 2003 e Dupaix 2006) in grado di tenere in considerazione gli effetti di cristallizzazione indotti dallo sforzo esterno applicato (fig. 3.4). La scelta è ricaduta su questo modello, fra i moltissimi proposti dalla letteratura, in quanto la sua idealizzazione è specificatamente rivolta ai processi di stiro-soffiaggio; ciò non toglie ovviamente che fossero possibili altre scelte, che avrebbero portato inevitabilmente a considerazioni quantitative diverse, ma questo non lede la validità generale dei risultati qualitativi ottenibili.



**Figura 3.4** Rappresentazione del modello di Dupaux-Krishnan. (Sistla S., Mechanical behavior of polyethylene terephthalate and its application to the reheat stretch blow molding process)

Secondo l'interpretazione scelta, le forze intermolecolari (I) e la resistenza interna (N) crescono con l'orientazione delle catene macromolecolari in maniera indipendente e quindi contribuiscono separatamente alla deformazione derivante dalla forza applicata. A causa della resistenza tra i segmenti di catene limitrofi, il materiale presenta una rigidità iniziale fino a quando non si raggiunge un valore di tensione, noto come il *flow stress*, oltre il quale scorre. Questo comportamento è stato modellato mediante una molla elastica lineare in serie con un elemento viscoso attivato termicamente da una precisa regola di flusso. Inoltre, le resistenze intermolecolari dovute alle fasi cristalline e amorphe vengono trattate come due resistenze separate in parallelo. Il processo di rilassamento molecolare è stato interpretato facendo riferimento al fenomeno della *reptazione* (fig. 3.5) che, a causa di libero scorrimento delle catene, porta ad una riduzione iniziale della tensione fino a un grado di orientamento critico oltre il quale lo *stress* aumenta.



**Figura 3.5** Dettaglio di un tubo di flusso (a) in cui ha luogo reptazione in regime viscoelastico ( $T > T_G$ ) (b). (I. M. Ward, J. Sweeney, An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons).

Nel modello costitutivo, tale fenomeno è stato riprodotto da una molla non lineare in serie con elemento viscoso anch'esso non lineare (N).

### 3.4.3 Effetto dei singoli parametri

Una volta identificato il modello adatto a descrivere il comportamento materiale, si sono analizzate singolarmente le distribuzioni degli spessori del prodotto finale ideale al variare dei parametri chiave del problema. In questo modo è stato possibile dare un peso ai vari fattori e metterlo relazione alla resistenza meccanica del contenitore, quest'ultima intimamente legata alla ripartizione del materiale.

#### 3.4.3.1 Effetto della pressione secondaria

La pressione è la *driving force* nel processo di SBM di un contenitore, di conseguenza la pressione secondaria (*full blow pressure*) alla quale viene soffiata una bottiglia è un parametro che non può essere trascurato nel corso dell'analisi. Dal punto di vista produttivo inoltre, riuscire ad ottimizzare l'immissione d'aria nel processo può aiutare a ridurre il consumo di energia. Si può osservare in figura 3.6 che la variazione dello spessore è di fatto la stessa per le varie simulazioni compiute a diversa pressione, con variazioni riscontrabili solo nella regione del collo. Ai fini della nostra analisi, incentrata maggiormente su corpo bottiglia, si può affermare che lo spessore è influenzato in maniera molto limitata dall'incremento della pressione massima.

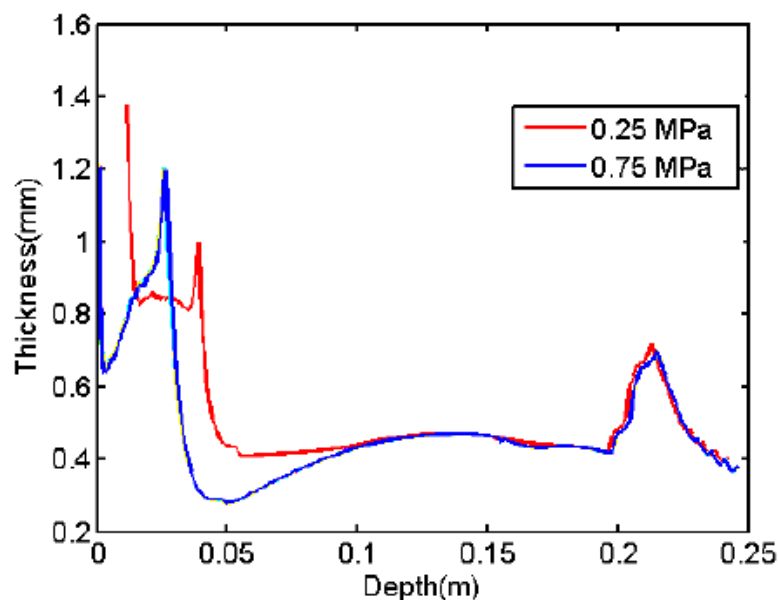


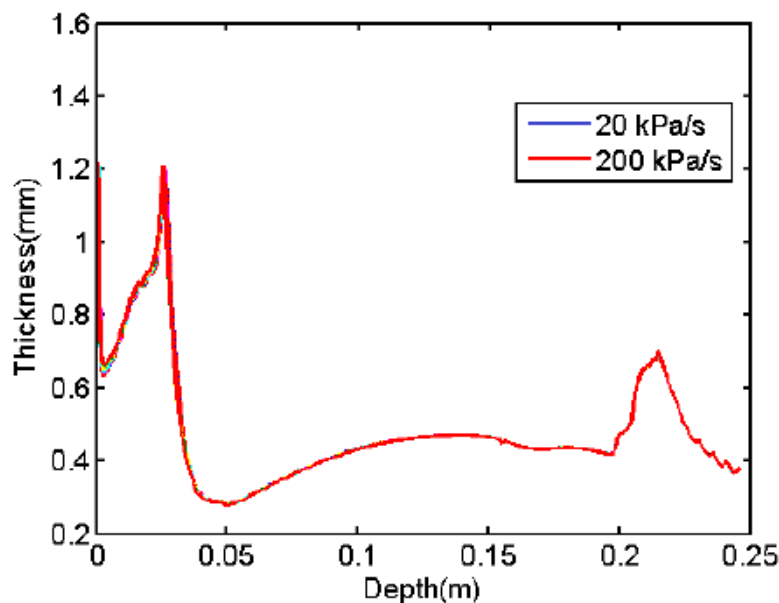
Figura 3.6 Andamento degli spessori al variare della pressione (4).

### 3.4.3.2 Effetto della velocità di soffiaggio

La valutazione della velocità con cui viene applicata la pressione, o del tempo di soffiaggio della bottiglia, è molto importante ai fini della progettazione del processo.

Ottimizzazione di questo parametro può aiutare a raggiungere una produttività elevata, per questo motivo è bene studiare se i suoi incrementi possono determinare distribuzioni anomale.

Nello specifico si può osservare che la distribuzione dello spessore non è affatto influenzata da variazioni importanti del tasso di soffiaggio (fig. 3.7).



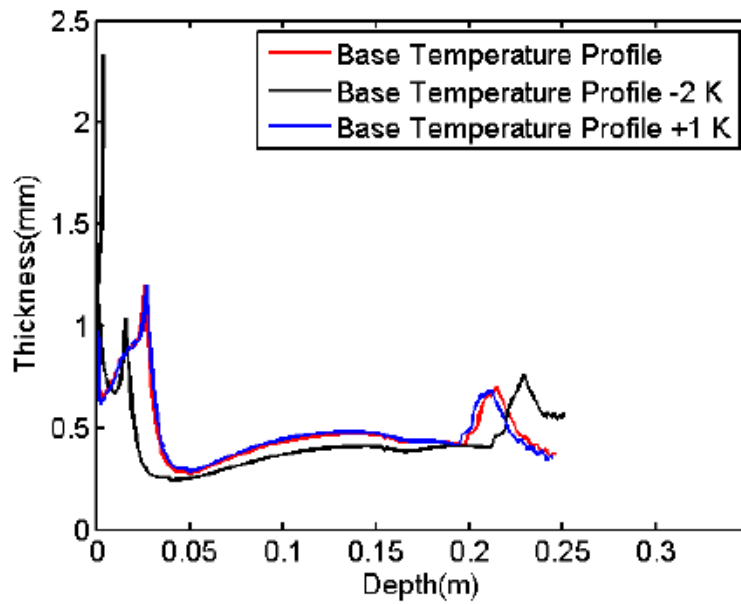
**Figura 3.7** Andamento degli spessori al variare della velocità di soffiaggio (<sup>4</sup>).

Per riassumere, la pressione e il tasso di soffiaggio non possono essere considerati idonei per controllare efficacemente la distribuzione dello spessore.

### 3.4.3.3 Effetto della temperatura

La variazione della temperatura è forse l'aspetto più importante nella fase di progettazione di un processo di stretch blow molding. Lo spessore è molto sensibile alle variazioni del profilo di temperatura e lo studio dei suoi effetti può essere molto utile per ottenere un buon controllo sul prodotto finale.

Come si può vedere dalla figura 3.8 la variazione della temperatura influenza fortemente la distribuzione dello spessore lungo lo sviluppo longitudinale della bottiglia. Infatti sebbene le variazioni in questione siano nell'ordine del decimo di millimetro, esse sono riscontrabili a fronte di una differenza di temperatura di appena 1÷2 K.

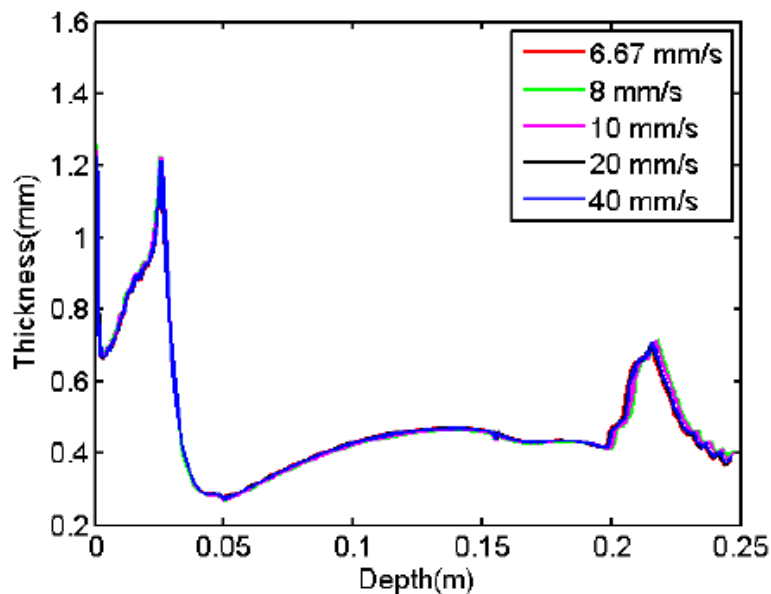


**Figura 3.8** Andamento degli spessori al variare della temperatura della preforma (4).

Possiamo affermare quindi che la temperatura risulta essere un parametro determinante ai fini della distribuzione del materiale.

#### 3.4.3.4 Effetto della velocità dell'asta di stiro

La velocità dell'asta di stiro è un parametro che nel processo di stampaggio può essere facilmente controllato. Uno studio del suo effetto sulla distribuzione dello spessore può aiutare a ridurre al minimo il tempo totale del processo.



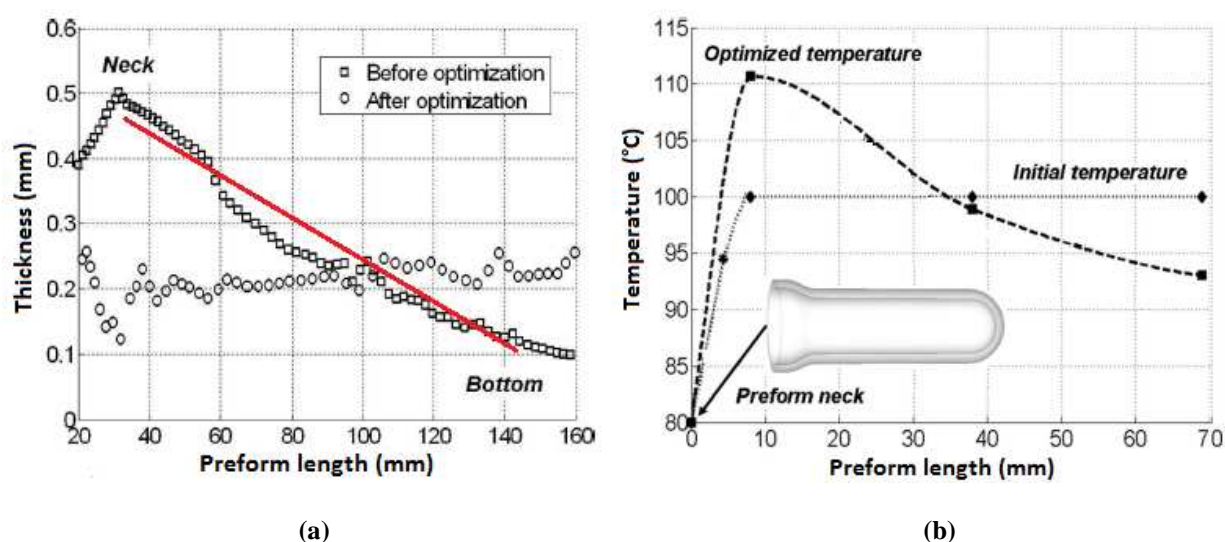
**Figura 3.9** Andamento degli spessori al variare della velocità dell'asta di stiro (4).

Il grafico (fig. 3.9) mostra come la velocità dell'asta non influenzi la distribuzione dello spessore in modo significativo.

### 3.5 Profilo di temperatura

L'ultimo aspetto di processo che andiamo ad approfondire riguarda l'andamento del profilo di temperatura nella preforma, derivante dal sistema di riscaldamento IR della soffiatrice.

Precedentemente (§ 4.3.3.3) è stato valutato l'effetto della temperatura considerando un profilo omogeneo della stessa lungo l'intero sviluppo longitudinale della preforma; tale ipotesi è accettabile nella maggioranza dei casi assumendo un percorso di riscaldamento appropriato, la rotazione continua delle preforme attorno al proprio asse principale e un'adeguata ventilazione. In tutta generalità, come confermato da alcuni studi (<sup>7</sup>), un profilo di temperature lineare dà luogo ad una distribuzione di spessori non omogenea lungo il corpo bottiglia e avente in molti casi derivata pressoché costante e negativa (fig. 3.10 (a)).



**Figura 3.10** Distribuzione teorica degli spessori (a) data da due diversi profili di temperatura (b).

Per quanto detto, e in virtù dei risultati esposti nel paragrafo precedente (§ 3.4), nonostante la concomitanza di molti parametri la variabile chiave ai fini della distribuzione degli spessori del corpo sembra proprio essere la temperatura ed in particolare la sua distribuzione.

L'aspetto forse più interessante legato all'influenza della temperatura sta proprio nel fatto che al variare di questa (a parità di profilo termico) gli spessori si modificano in termini assoluti, ma la loro distribuzione rimane pressoché inalterata e lo stesso vale per le tensioni (<sup>8</sup>).

Il risultato è di grande importanza tecnica e consente, noto l'andamento degli spessori di un contenitore, di ipotizzare la presenza o meno di gradienti termici nella preforma; certamente non bisogna trascurare l'effetto sinergico degli altri parametri in gioco e l'influenza di particolari geometrie del contenitore (es. ribs) che possono essere fuorvianti e portare a notevoli errori di valutazione.

# CAPITOLO 4

## Aspetti meccanici

---

### 4.1 Introduzione

Le proprietà meccaniche dei materiali determinano la risposta dello stesso alle forze applicate. Queste caratteristiche dipendono dal tipo di materiale impiegato (cioè dalla sua composizione chimica e dalle forze di legame presenti), dalle modalità con cui è stato ottenuto e dall'eventuale trattamento termico o meccanico subito. Nel corso di questo capitolo saranno approfonditi gli aspetti teorici principali (peraltro già accennati) della meccanica dei polimeri semicristallini, indispensabili per una valutazione anche solo basilare delle analisi svolte.

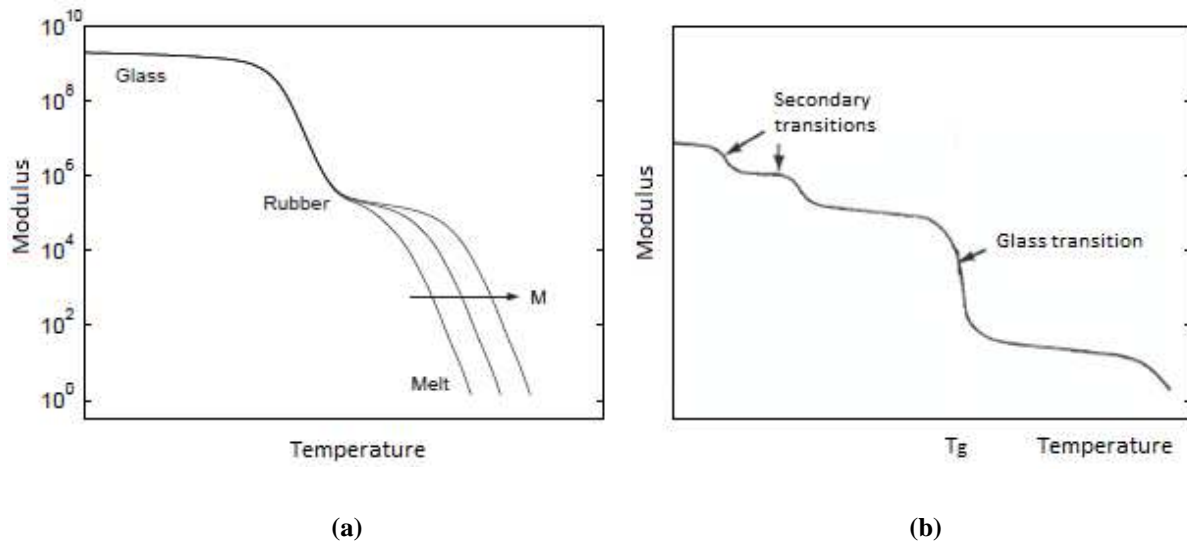
### 4.2 Meccanica dei polimeri termoplastici

Il comportamento di una materia plastica sottoposta ad una sollecitazione è molto complesso in quanto fortemente influenzato dalla velocità di deformazione e dalla temperatura. Le proprietà dei polimeri termoplastici dipendono in misura notevole dalle forze di attrazione intermolecolari (di Van der Waals) e solo in modo modesto dalle forze di legame intramolecolari tra atomi appartenenti ad una stessa molecola. Le forze agenti tra macromolecole dipendono:

- dalla regolarità della struttura, che favorisce una maggiore compattazione e di conseguenza favorisce una maggiore cristallizzazione
- dalla presenza di gruppi polari nella catena.

La progettazione di un componente spesso si basa sulla rigidità al fine di contenere le deformazioni entro precisi limiti. Nei polimeri la rigidità è fortemente dipendente dalla temperatura (§ 1.2.1) e può presentare variazioni enormi (anche 3 ordini di grandezza) in un intervallo di poche decine di gradi. E' opportuno pertanto considerare di primaria importanza la variazione della rigidità con la temperatura; nel caso di un polimero termoplastico semicristallino si ha il tipico andamento del modulo di rigidezza (fig. 4.1) che risulta essere del tutto analogo a quello dello stesso polimero allo stato amorfo a  $T < T_G$ . Nella figura 4.1 (b) sono indicate delle transizioni secondarie presenti solo in alcuni casi (con variazioni di modulo relativamente piccole) e attribuibili a caratteristici movimenti delle catene laterali (*side-group*) come ad esempio i gruppi (-CH<sub>3</sub>) nel polipropilene.

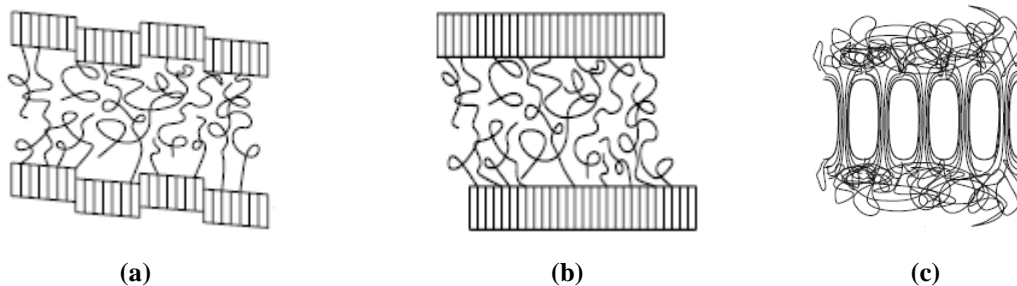




**Figura 4.1** Andamento della rigidità in funzione della temperatura in un polimero termoplastico semicristallino con presenza (b) e non (a) di transizioni secondarie. (I. M. Ward, J. Sweeney, An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons).

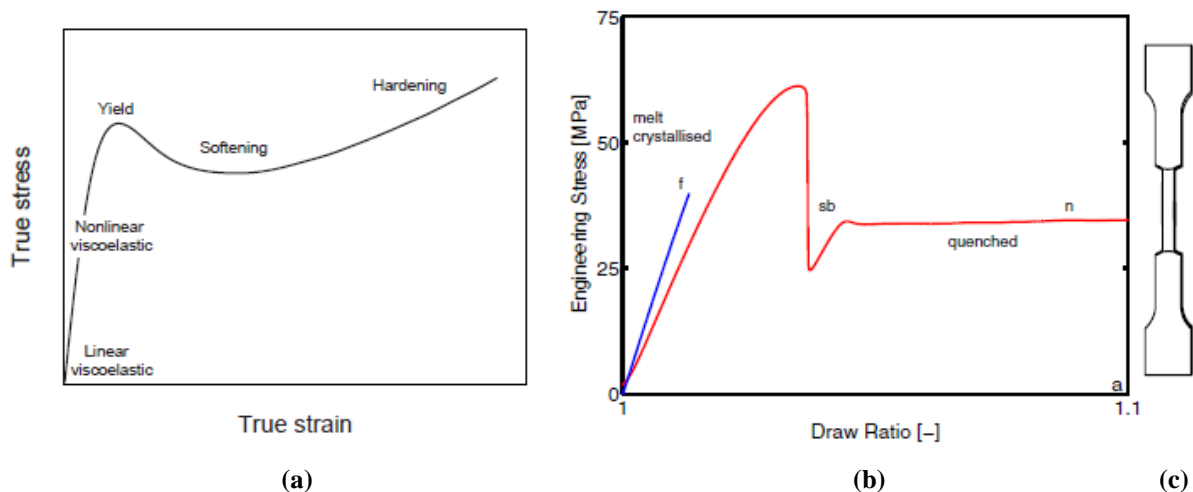
#### 4.2.1 Snervamento

I polimeri termoplastici hanno comportamento hookeano se sottoposti a piccole deformazioni o altresì comportamento plastico per deformazioni più marcate. Ciò è spiegato dal fatto che le molecole di polimero possono muoversi l'una rispetto all'altra grazie a legami intermolecolari deboli mentre i legami chimici principali danno origine solamente a deformazione elastica.



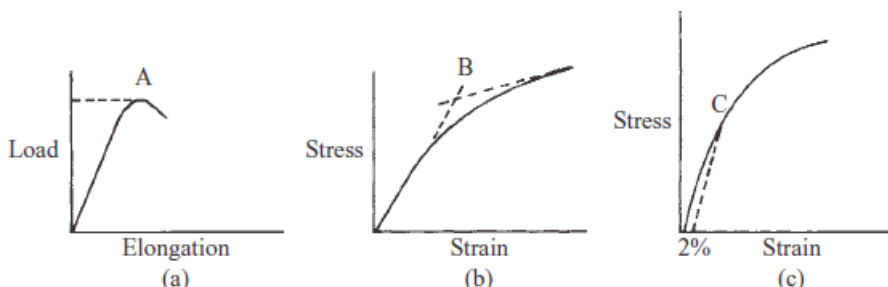
**Figura 4.2** Rappresentazione del comportamento plastico (a) elastico (b) e craze yielding in un polimero termoplastico (c). (Janssen Roel, Deformation and failure in semi-crystalline polymer system, master thesis).

Si può vedere inoltre che all'aumentare della temperatura, e a parità di deformazione ottenuta, è sufficiente applicare uno sforzo minore. Nei polimeri termoplastici lineari, in cui si verifica il fenomeno dello stiro (vedi PET, PE e nylon), il tratto successivo allo sforzo di snervamento (*yield*) è rappresentabile come un plateau ed ha una tensione minore per la formazione di bande di taglio (fig. 4.3 (b)); in particolare le macromolecole delle fasi amorphe vengono ad allinearsi formando un collo di strizione stabile (*stable neck*) (fig. 4.3 (c)) che progressivamente si estende per tutta la lunghezza del campione nella direzione di trazione (fig. 4.6 (b)).



**Figura 4.3** Tipica curva sforzo-deformazione di un materiale termoplastico (a). (Klomoen, Edwin T. J., Mechanical properties of solid polymers: constitutive modeling of long and short term behaviour). Comportamento a frattura di PET amorfo (n) e semicristallino ( $X_c=42.4\%$ , f) (b). Stable necking (c). (Janssen Roel, Deformation and failure in semi-crystalline polymer system, master thesis)

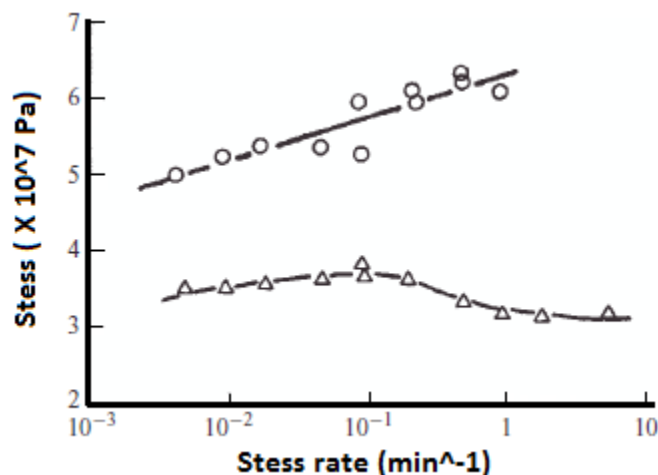
La tensione di snervamento può essere considerata semplicemente come la minima tensione alla quale la deformazione permane una volta rimossa la sollecitazione. Sebbene questa definizione sia soddisfacente per i metalli, dove c'è una chiara distinzione tra fase elastica e fase plastica, nei polimeri la distinzione non è così immediata. In molti casi, come nelle prove di trazione, la tensione di snervamento può essere definita come la sollecitazione massima osservata (fig. 4.4 (a)). In alcuni casi non vi è alcuna caduta di carico definita e un approccio possibile è quello di valutare  $\sigma_y$  nel punto in cui due tangenti alla curva si intersecano (fig. 4.4 (b)). Un'alternativa infine, è quella di definire una retta con una data pendenza che intercetterà la curva sforzo-deformazione in un punto la cui ordinata sarà assunta come la tensione di snervamento del polimero (fig. 4.4 (c)).



**Figura 4.4** Varie tipologie di determinazione del punto di snervamento. (I. M. Ward, J. Sweeney, An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons).

Un'ultima osservazione riguarda gli effetti della velocità di sollecitazione (trazione) a freddo del componente polimerico, che nel nostro caso sarà in PET.

Il lavoro di deformazione plastica può portare a un notevole aumento della temperatura della regione trazionata. Si può notare (fig. 4.5) che, mentre lo sforzo di snervamento continua a crescere con la velocità di deformazione, per alte velocità il processo diventa di fatto adiabatico ed il calore generato rimane localizzato nella regione sollecitata. Questo porta ad una riduzione della forza necessaria per realizzare la deformazione (diminuzione dello sforzo).



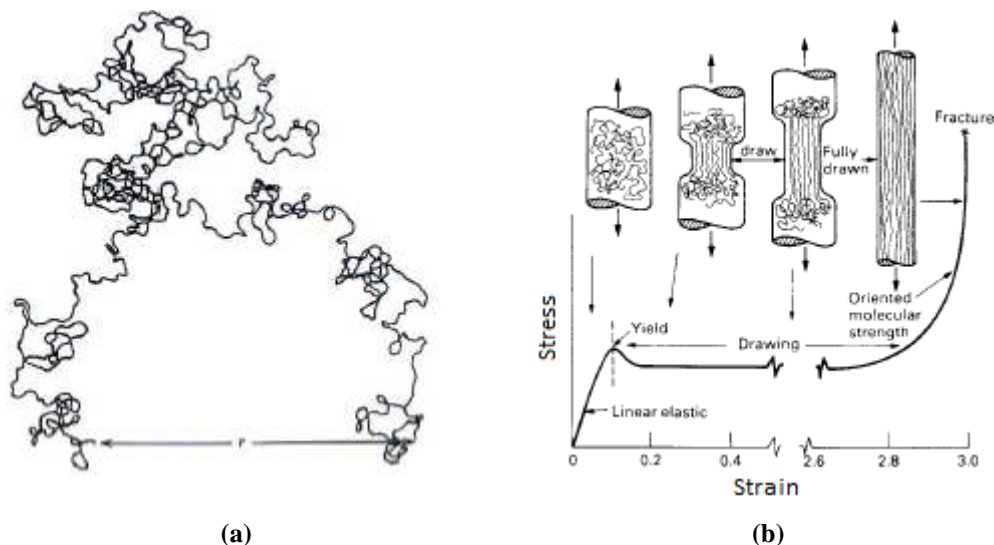
**Figura 4.5** Variazione dello sforzo di snervamento (○) e dello sforzo di trazione (Δ) in funzione della variazione della velocità di trazione nel PET. (I. M. Ward, J. Sweeney, An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons publication).

#### 4.2.2 Orientamento macromolecolare

Come è già stato accennato (§ 1.3) se un polimero isotropo è sottoposto ad una sollecitazione esterna, subisce un riarrangiamento strutturale che definiamo orientamento (*orientation*) o stiro. Nei polimeri amorfi questo è semplicemente un aggiustamento dei gomitoli statistici disposti stocasticamente nello spazio (*molecular orientation*). Nei polimeri semicristallini invece il fenomeno è più complesso. I cristalliti presenti possono essere riorientati o addirittura del tutto riarrangiati; una ricristallizzazione orientata può dunque essere indotta da tensioni esterne applicate.

Quasi tutti gli oggetti composti di materiale polimerico possiedono un orientamento, derivante dalle direzioni preferenziali assunte dal flusso viscoso nel processo di formatura e in parte mantenute quando l'oggetto si raffredda. Ma se tale tipo di orientamento è di fatto trascurabile ai fini meccanici, tutt'altro si può dire dello stiro biassiale imposto durante il processo di SBM (§ 3.3.1) o nel processo di formatura delle fibre. Il processo si realizza a temperatura maggiore della transizione vetrosa e, affinché il risultato permanga, il componente deve essere raffreddato (sotto  $T_G$ ) prima che abbia modo di riassumere un orientamento casuale ad entropia maggiore e quindi termodinamicamente favorito.

Riscaldando un polimero orientato infatti, esso tenderà a perdere la disposizione stirata e l'entità della *driving force* di tale processo è una misura diretta del grado di orientamento ottenuto nei polimeri amorfi.



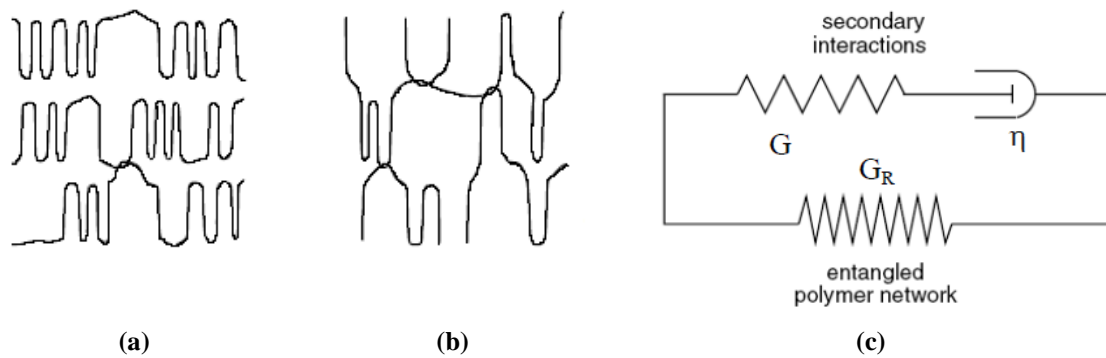
**Figura 4.6** *Random walk* di una catena polimerica (a) e rappresentazione del fenomeno dello stiro uniassiale (b).

Chiaramente il processo d'orientamento è sfruttato a livello produttivo in quanto le proprietà meccaniche del materiale variano decisamente sebbene solo una piccola frazione dei segmenti di catena risulti perfettamente allineato alla direzione d'applicazione dello sforzo (fig. 1.4 (a)).

Da questo punto di vista lo SBM rappresenta l'esempio più emblematico (assieme allo stiro uniassiale delle fibre sintetiche) ed ha il doppio scopo di incrementare le proprietà meccaniche (resistenza a trazione, a caduta, allo scoppio e al carico di testa) e di barriera del contenitore.

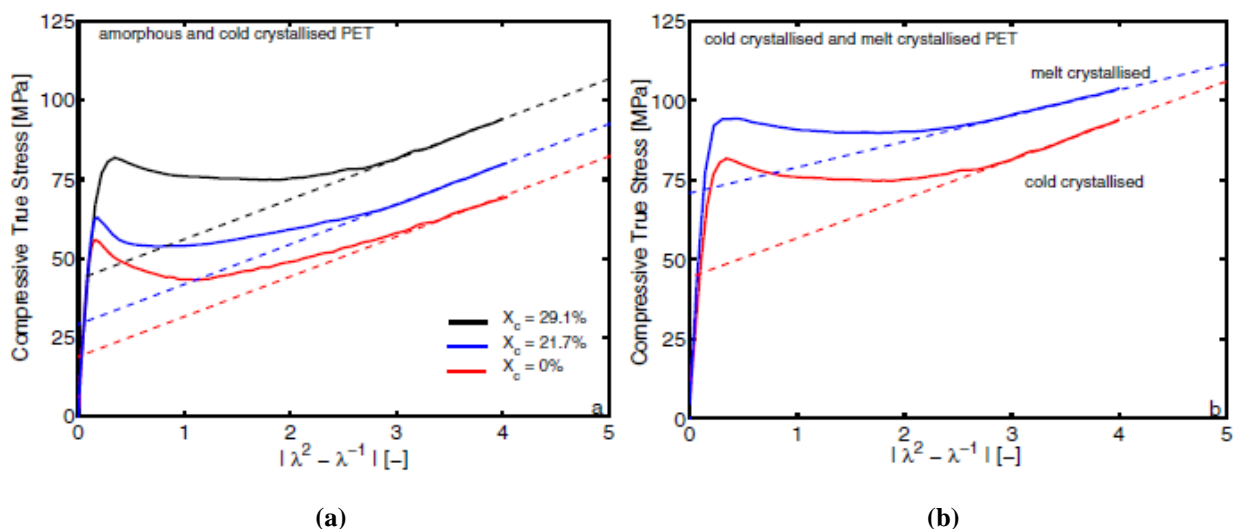
### 4.2.3 Effetti della cristallinità

L'origine dello snervamento nei polimeri semicristallini è ancora oggetto di molte discussioni, la cosa inequivocabile è però l'incremento della tensione di snervamento al crescere del grado di cristallizzazione del polimero stesso. La presenza di entanglements contribuisce parzialmente a tale crescita e ciò significa che le procedure di cristallizzazione, che influenzano la distribuzioni delle connessioni tra catene, svolgono un ruolo importante nel comportamento dei polimeri semicristallini. In particolare, se la cristallizzazione avviene a partire dal fuso con lento raffreddamento (*melt crystallisation*), le catene polimeriche hanno la possibilità cinetica di formare cristalliti con la conseguente perdita di entanglements (fig. 4.7 (a)). Al contrario se la cristallizzazione avviene a basse temperature (*cold crystallisation*), la mobilità macromolecolare è molto moderata, i cristalliti hanno basso grado di definizione e il numero di interconnessioni è conservato (fig. 4.7 (b)).



**Figura 4.7** Rappresentazione della cristallizzazione a caldo (a) e a freddo (b) a livello di entanglements. Modello meccanico dei contributi deformativi nei polimeri (network + inter-molecular = total deformation) (c).

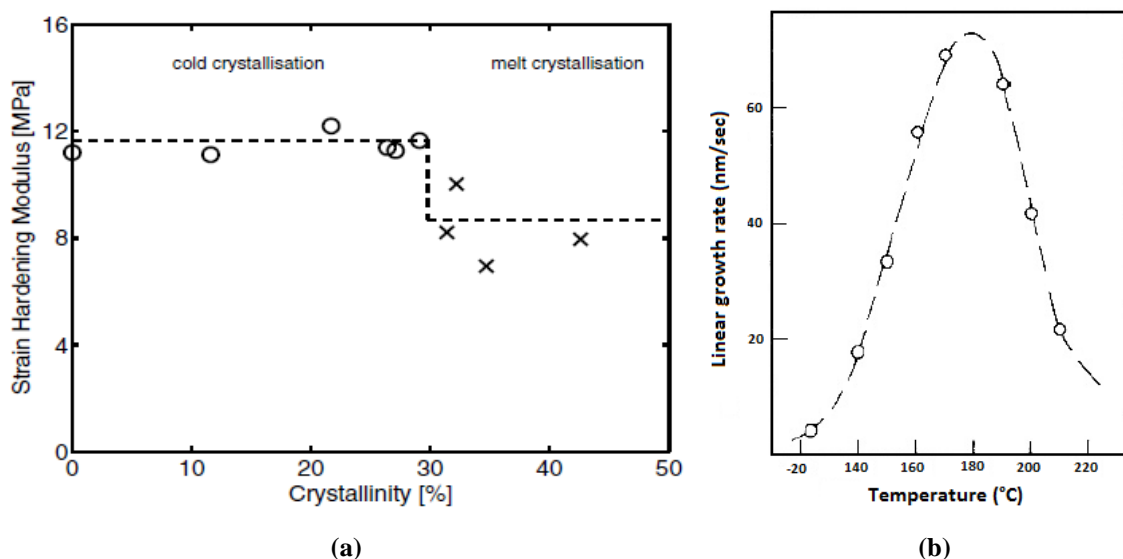
Dato che il crescente grado di cristallinità porta ad una diminuzione della frazione amorfa, l'osservazione sperimentale conferma che la riduzione dello stato tensionale è controllata dalla fase amorfa. Tuttavia le curve sforzo-deformazione a freddo della PET cristallizzato mostrano lo stesso comportamento osservato nel PET amorfo (fig. 4.8 (a)). Per facilitarne la visualizzazione sono state estrapolate le rette (linee tratteggiate) nella fase di incrudimento (*strain hardening*), chiarendo che l'andamento è lo stesso. In tutti e tre i casi, si è dimostrato che la cristallizzazione del PET, nonostante un forte aumento di cristallinità (circa 30%), non influenza la fase post-snervamento. Tale osservazione suggerisce che la fase cristallina non da nessun contributo al comportamento deformativo dopo lo snervamento.



**Figura 4.8** Curve sforzo-deformazione del PET a vari gradi di cristallizzazione  $X_c$  (a) e con differenti tipologie di cristallizzazione: a freddo ( $X_c=29.1\%$ ) e dal fuso ( $X_c=42.6\%$ ) (b). (Janssen Roel, Deformation and failure in semi-crystalline polymer system, master thesis)

Interessante è invece notare l'andamento delle curve stress-stain con campioni a cristallinità ancora maggiore (oltre 30%) ottenuti con cristallizzazione a partire dal fuso (*melt crystallised*). Estrapolando anche in questo caso le rette a snervamento avvenuto si nota una variazione dei

moduli di incrudimento nei due casi; nel PET maggiormente cristallizzato il modulo risulta inferiore e questo potrebbe suggerire l'esistenza di un punto di transizione in cui la fase cristallina diventa dominante nel dare contributo all'incrudimento (fig. 4.8 (b) e fig. 4.9 (a)).

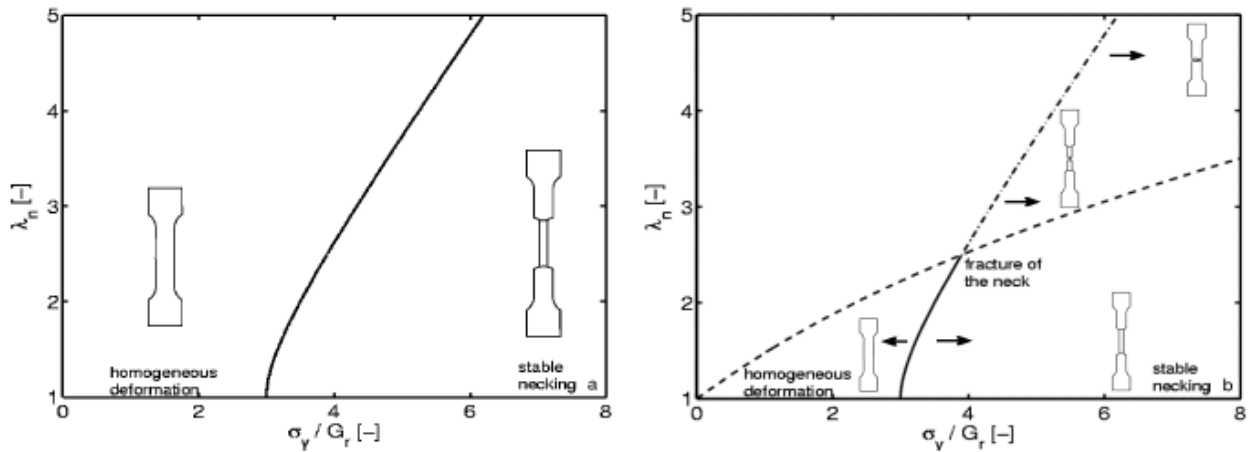


**Figura 4.9** Variazione del modulo di incrudimento in relazione alla tipologia e al grado di cristallizzazione (a). Velocità di crescita dei cristalliti nel PET in funzione della temperatura (b). A  $T_G$  e  $T_M$  tale velocità è teoricamente nulla. (Janssen Roel, Deformation and failure in semi-crystalline polymer system, master thesis e Sperling L.H., Introduction to physical polymer science, John Wiley & Sons publication).

#### 4.2.4 Principi di frattura

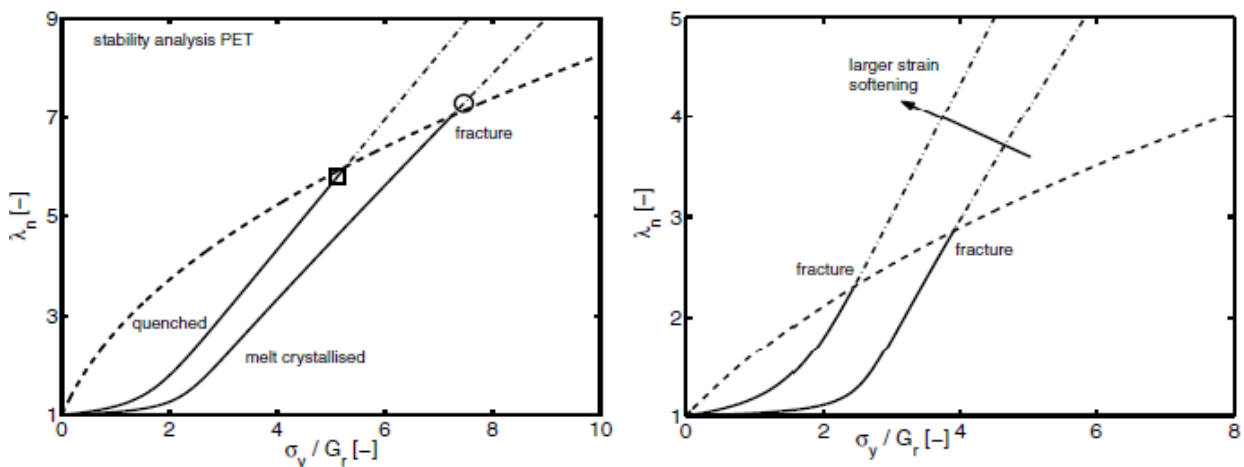
Com'è intuibile la morfologia di un polimero (ma ciò si può estendere a tutte le classi dei materiali) influenza fortemente il suo comportamento meccanico. Le modalità di rottura probabili possono quindi essere previste una volta noti i rapporti esistenti a livello molecolare e tale aspetto ha grande rilevanza in fase di progettazione. Ci limiteremo nel seguito a considerare il comportamento a trazione del PET, in quanto rilevante nella nostra analisi, ed in particolare ad evidenziare le differenze tra polimero amorfo e semicristallino ai fini della modalità di rottura e della risposta meccanica.

Come si può vedere nel diagramma  $\sigma_y/G_r$  vs  $\lambda_n$  in figura 4.10 (con  $\sigma_y$  sforzo di snervamento,  $G_r$  modulo di incrudimento e  $\lambda_n$  rapporto di stiro (*draw ratio*) del collo di strizione) considerando un provino di PET sottoposto a trazione possiamo distinguere due regioni: spostandosi verso destra nel grafico oltre la curva limite di resistenza del polimero (tratteggiata) avrà luogo rottura fragile, mentre nella regione a sinistra della linea continua la deformazione è omogenea e non ha carattere fragile. In generale la linea continua rappresenta la condizione di stabilità nella formazione del collo di strizione, mentre quella tratteggiata indica lo sforzo di trazione limite della regione del collo.



**Figura 4.10** Analisi di stabilità del collo di strizione. (Janssen Roel, Deformation and failure in semi-crystalline polymer system, master thesis)

Per il PET in particolare si riscontra la situazione rappresentata in figura 4.11 dalla quale si deduce che nel materiale con morfologia semicristallina, ovvero con minore "caduta" della tensione (*strain softening*) grazie ad una minore fase amorfa, la linea di equilibrio è più a destra. Questo implica che nel PET completamente amorfo (*quenched*), in cui si ha grande variazione della tensione, è più improbabile il verificarsi di rottura fragile (curva più a sinistra) per cui la cristallizzazione aumenta la possibilità di rotture di questo tipo (*brittle fracture*).



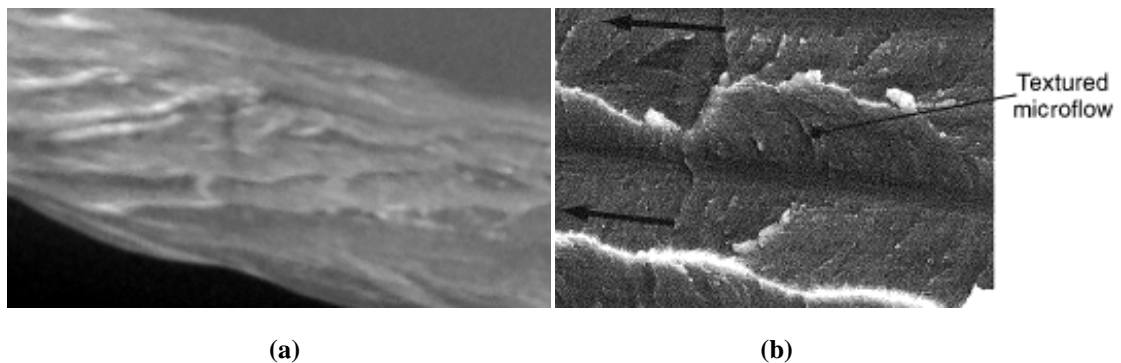
**Figura 4.11** Analisi di stabilità del collo di strizione del PET. (Janssen Roel, Deformation and failure in semi-crystalline polymer system, master thesis)

Per concludere il comportamento meccanico dei polimeri semicristallini dipende dalla combinazione di tensione di snervamento, incrudimento e di sforzo di trazione. La frattura fragile nei semicristallini, dovuta ad un aumento dello sforzo di snervamento introdotto dalla cristallizzazione, può essere paragonata alla frattura nei polimeri amorfi. Inoltre la densità degli entanglements svolge un ruolo molto importante nella frattura infatti influisce profondamente sull'incrudimento che a sua volta influenza la stabilizzazione delle deformazioni nella regione dove ha luogo lo snervamento.

### 4.3 Delaminazione

Il motivo di questo paragrafo è legato agli esiti di alcuni *drop test* effettuati sui contenitori in esame, che hanno evidenziato nella totalità dei casi il verificarsi di delaminazioni.

Con delaminazione s'intende il fenomeno di disaccoppiamento dei piani di un materiale che si riscontra principalmente nei laminati di materiali compositi a seguito di impatti, difetti di costruzione o concentrazione degli sforzi. Essa infatti ha origine in seguito ad un'eccessiva tensione interlaminare, generata tra le interfacce degli strati adiacenti, e determina generalmente un incremento di dissipazione dell'energia d'impatto.



**Figura 4.12** Dettaglio di delaminazione nei contenitori SI-API (a) e tipica superficie di scorrimento (10x) con indicazione delle direzioni preferenziali (b). (Greenhalgh S. Emile, Failure analysis and fractography of polymer composites. CRC press). (Fotocamera Pentax K5).

In figura 4.12 (a) si può notare il tipico "sfogliamento" conseguente al fenomeno della delaminazione, la cui origine può essere di natura chimica o meccanica.

Nel caso specifico sembra trattarsi di delaminazione del secondo tipo, causata dalla presenza di gradienti di temperatura non trascurabili tra interno ed esterno della preforma con conseguente generazione di sforzi di taglio lungo l'asse principale della stessa durante lo stiro assiale.

### 4.4 Viscosità intrinseca (IV)

La viscosità intrinseca  $[\eta]$  è una misura del contributo di un soluto alla viscosità  $\eta$  di una soluzione e si misura in (dL/g). Analiticamente è definita come:

$$[\eta] = \lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \varphi}$$

con  $\eta_0$  la viscosità in assenza di soluto e  $\varphi$  la frazione volumetrica di soluto nella soluzione.

L'equazione di Mark-Houwink definisce la relazione tra  $[\eta]$  e il peso molecolare M, ovvero:

$$[\eta] = KM^a$$

con K e a parametri dipendenti dal sistema polimero-solvente. Il PET adatto alla produzione di contenitori ha IV= 0.78/0.90 mentre quello per fibre tessili e film biorientati ha IV=0.60/0.63.



# CAPITOLO 5

## Analisi sperimentali

---

### 5.1 Introduzione

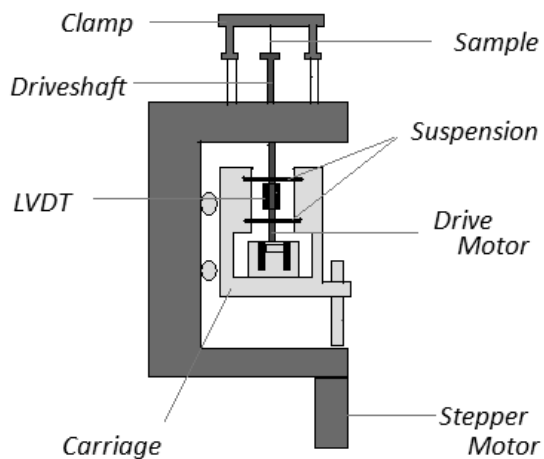
In questa sezione verranno esposti brevemente i principi teorici e le modalità pratiche che hanno consentito di caratterizzare il problema e di costruire delle basi di valutazione. Com'è ormai chiaro, l'aspetto centrale dell'intera analisi è puramente meccanico in quanto è stata esclusa a priori la possibilità di differenze *dirette* derivanti dai coloranti. A tale conclusione si è giunti essendo noto che le frazioni di coloranti comunemente impiegate sono minime ( $< 1\%$ ) e avendo appreso che tutte le preforme vengono prodotte dalla stessa azienda.

Tralasciata quindi un'analisi chimica approfondita del materiale, ci si è concentrati sulla caratterizzazione fisico-meccanica e morfologica del PET per la quale ci siamo serviti di analisi dinamico-meccaniche (DMA), analisi termiche differenziali (DSC), misure di densità e di distribuzione degli spessori.

### 5.2 Analisi meccanica dinamica (DMA)

L'analisi meccanica dinamica (*Dynamic Mechanical Analysis*) è una tecnica di analisi termica utilizzata per misurare le proprietà dei materiali, ed in particolare per la valutazione del comportamento viscoelastico dei polimeri. In particolare, nel corso di una DMA, una tensione variabile con andamento sinusoidale è applicata ad un provino e la risultante deformazione (sinusoidale) viene misurata e registrata. Se il materiale in oggetto è puramente elastico, la differenza di fase  $\delta$  tra lo sforzo e la deformazione è nulla (cioè sono in fase), mentre se esso è puramente viscoso la differenza risulterà di  $\pi/2$ . Nella maggior parte dei materiali reali, compresi i polimeri, si avrà  $0 < \delta < \pi/2$ . Tale differenza di fase, insieme all'ampiezza della tensione e della deformazione, è utilizzata per determinare una grande varietà di parametri caratteristici (tra i quali ricordiamo il *loss modulus*, lo *storage modulus*,  $\tan\delta$ , la temperatura di transizione vetrosa) e per stimare il creep, l'assorbimento del suono e la resistenza all'impatto.

La strumentazione con la quale si effettua una DMA (fig. 5.1 (a)) è costituita da un trasduttore di spostamento induttivo (LVDT) capace di misurare spostamenti di frazioni di micron a seguito della variazione delle induttanze interne, da un sistema di controllo della temperatura, da un motore (di tipo lineare che realizza la forza da applicare), da un albero di supporto che funge da guida tra motore e campione ed infine dai morsetti che fissano l'elemento da testare.



(a)

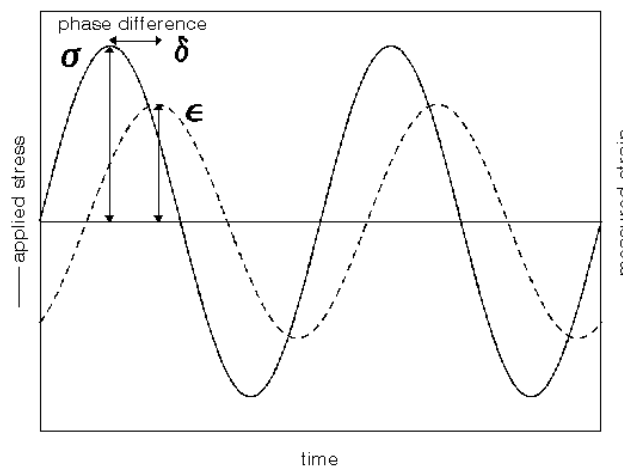


(b)

**Figura 5.1** Rappresentazione schematica di un'apparecchiatura per DMA (a) e dettaglio del fissaggio di un provino per una prova dinamica a trazione (b).

### 5.2.1 Principi teorici della DMA

Abbiamo già anticipato che a causa della non perfetta elasticità dei mezzi materiali, si registrano in ogni caso reale degli sfasamenti sforzo-deformazione; in particolare lo sforzo sinusoidale è fuori fase rispetto alla tensione applicata di un angolo  $\delta$  (fig. 5.2) a causa dei tempi necessari affinché moti e rilassamenti molecolari si verifichino.



**Figura 5.2** Rappresentazione dello sfasamento  $\varphi$  tra la funzione sforzo e la funzione deformazione. (Van Krevelen D. W. e Te Nijenhuis K., Properties of polymers, Elsevier)

La tensione dinamica  $\sigma$  e la deformazione conseguente  $\epsilon$  sono date da:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$$

dove  $\omega$  è la velocità angolare. Espandendo otteniamo:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta$$

ovvero la tensione può essere divisa in una parte in fase con la deformazione ( $\sigma_0 \cos \delta$ ) e una parte sfasata rispetto a questa di  $\pi/2$  ( $\sigma_0 \sin \delta$ ).

Dividendo lo sforzo per la deformazione otteniamo:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t)$$

avendo posto:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \qquad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

con  $E'$  il modulo in fase (reale) e  $E''$  il modulo fuori fase (immaginario).

Valori tipici per i polimeri vanno da  $10^6$  a  $10^{12}$  dyne/cm<sup>2</sup> ma ciò dipende ovviamente dal materiale, dalla frequenza e dalla temperatura. Il modulo complesso ottenuto dal test dinamico meccanico è quindi dato da:

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''$$

La parte reale (*storage*) descrive l'abilità del materiale nell'immagazzinare energia potenziale e di rilasciarla al momento della deformazione, mentre la parte immaginaria (*loss*) è associata all'energia dissipata sotto forma di calore. L'equazione precedente può essere scritta in termini di modulo tangenziale come:

$$G^* = G' + iG''$$

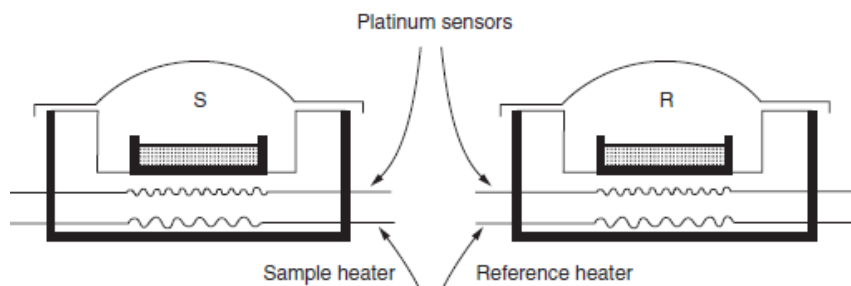
per la quale vale:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

### 5.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione, nota con l'acronimo DSC (*differential scanning calorimetry*) è, insieme all'analisi termica differenziale (DTA), la principale tecnica termo-analitica utilizzabile per caratterizzare la maggior parte dei materiali tra i quali polimeri, metalli e materiali ceramici. In particolare la DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico (in funzione della temperatura) tra il campione in esame e un riferimento mentre i due sono vincolati alla stessa temperatura, variabile secondo un programma prestabilito.

Il sistema che effettua l'analisi (fig. 5.3) è costituito da due forni indipendenti, che provvedono al riscaldamento (o al raffreddamento) controllato rispettivamente del campione e del riferimento. Contemporaneamente, due sensori collocati in corrispondenza del campione e del riferimento, provvedono a misurare continuamente la temperatura.



**Figura 5.3** Rappresentazione schematica della parte termica del sistema. (Joseph D. Menczel, R. Bruce Pime, Thermal analysis of polymer, John Wiley & Sons publication)

Lo strumento provvede, nel corso della misura, a regolare la potenza applicata ai due fornetti in modo tale che il campione e il riferimento si trovino sempre alla stessa temperatura, determinata dal programma di misura. Come elementi riscaldanti e sensori si fa spesso uso di *termoresistenze* collocate in sovrapposizione sotto il campione e il riferimento.

### 5.3.1 Informazioni ottenibili dall'analisi

L'interpretazione di una curva di analisi termica differenziale consiste essenzialmente nell'individuazione di punti di discontinuità. La posizione delle discontinuità osservate, permette di identificare l'intervallo di temperatura in cui avvengono le trasformazioni di fase, l'intensità della discontinuità permette un'analisi quantitativa della transizione mentre dalla forma assunta si potranno ottenere informazioni sulla cinetica della trasformazione esaminata.

In molti casi l'analisi termica viene eseguita per ottenere informazioni sulla temperatura delle transizioni, cosa che risulta particolarmente complessa nel caso di sistemi a più componenti in quanto si osservano spesso sovrapposizioni di segnali calorimetrici che rendono difficoltosa l'individuazione della stessa.

Poiché la deviazione del segnale dalla linea di base è indice di un assorbimento (o di un'emissione) di calore da parte del campione, l'integrazione dei picchi di un'analisi termica differenziale permette la determinazione quantitativa del calore scambiato nel corso della trasformazione. Essendo poi la pressione mantenuta costante nel corso dell'analisi il calore misurato corrisponde alla variazione di entalpia ( $\Delta H$ ) legata alla trasformazione. Infatti, si ha:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad \int \left(\frac{dH}{dt}\right)_{sample} dt = \Delta H_{sample}$$

Nel caso delle misure DSC, l'integrazione del segnale fatta rispetto al tempo (o rispetto alla temperatura nel caso di velocità costante di riscaldamento o raffreddamento) fornisce direttamente l'energia di transizione in joule che deve poi essere normalizzata per la massa del campione, per dare l'entalpia di transizione espressa in  $J \cdot g^{-1}$  (o  $J \cdot mol^{-1}$ ).

## 5.4 Misure di densità

Le misure di densità sono state eseguite mediante un'opportuna bilancia dotata di un apparato di misura di peso in aria e in un liquido a densità nota (nello specifico il liquido era acqua distillata). Le misure sono state effettuate su dei campioni ricavati dalla zona centrale stirata dei contenitori (fig. 5.4).

Lo strumento utilizzato è un densimetro digitale SD-200L.

## 5.5 Modalità di esecuzione delle prove

L'analisi DMA è stata eseguita a trazione con rampa di temperatura da 0°C a +150°C a 3°C/min con frequenza di 1 Hz.

Per l'analisi DSC la procedura utilizzata è stata quella denominata Heat-Cool-Heat:

1. prima scansione: effettuata con una velocità di riscaldamento di 10°C/min fino a 280°C, questa prima fase ha avuto la funzione di ricottura al fine di eliminare le tensioni residue ed in genere la storia precedente del pellet.
2. raffreddamento: il campione è stato raffreddato da 280°C a 0°C con una velocità di 5°C/min.
3. seconda scansione: il campione è stato nuovamente riscaldato fino a 280°C alle stesse condizioni impostate nella prima fase di riscaldamento e quindi con velocità di riscaldamento di 10°C/min.

Nelle scansioni di raffreddamento la cella calorimetrica è stata raffreddata attraverso un ciclo frigorifero ad ammoniacca.



**Figura 5.4** Viste 3D del contenitore con dettaglio della zona di selezione dei campioni per DMA , DSC e densità.

# CAPITOLO 6

## Risultati sperimentali

### 6.1 Risultati DMA

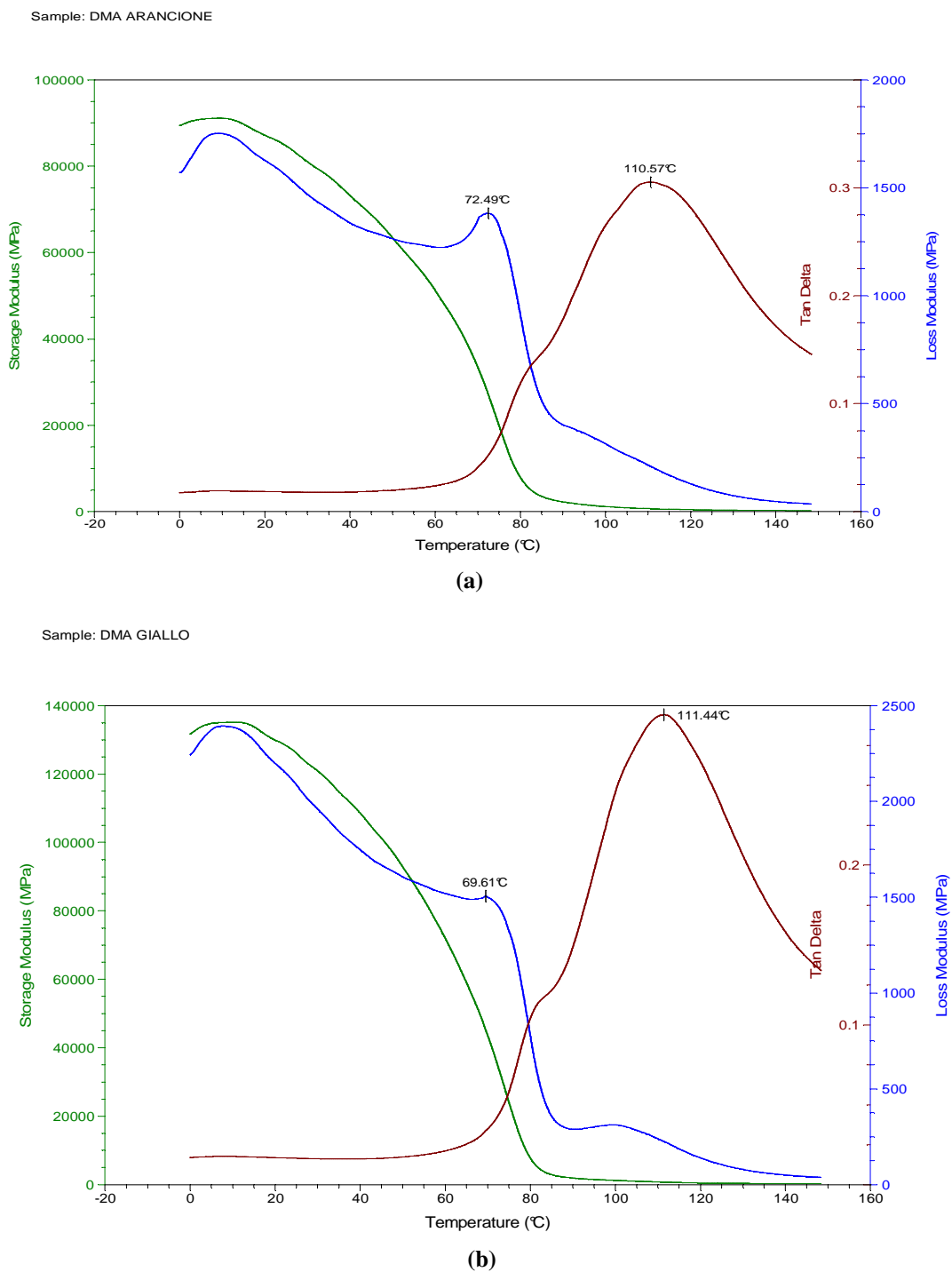
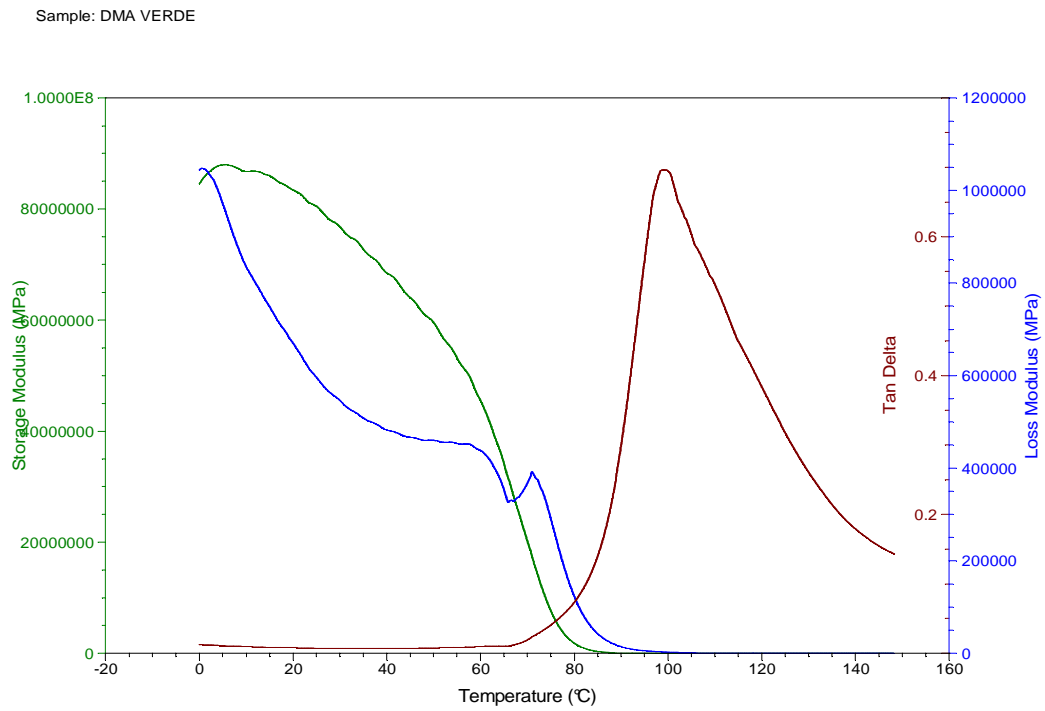
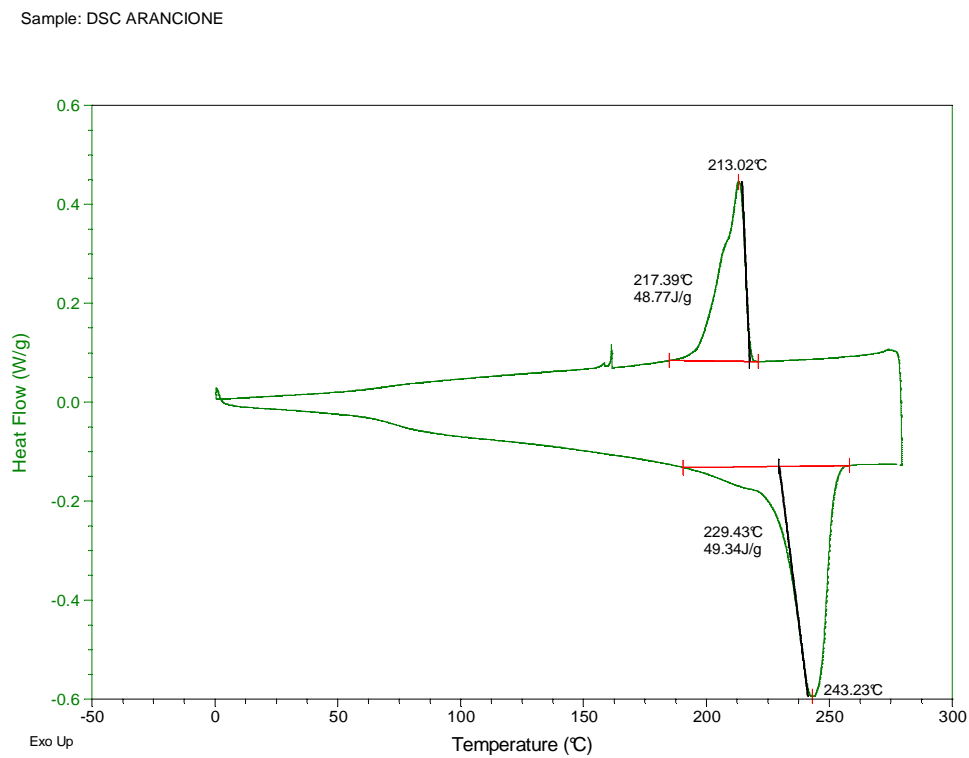


Figura 6.1 Risultati DMA del campione arancione (a) e giallo (b).



**Figura 6.2** Risultato DMA del campione verde.

## 6.2 Risultati DSC



**Figura 6.3** Risultato DSC del campione arancione .

Sample: DSC GIALLO

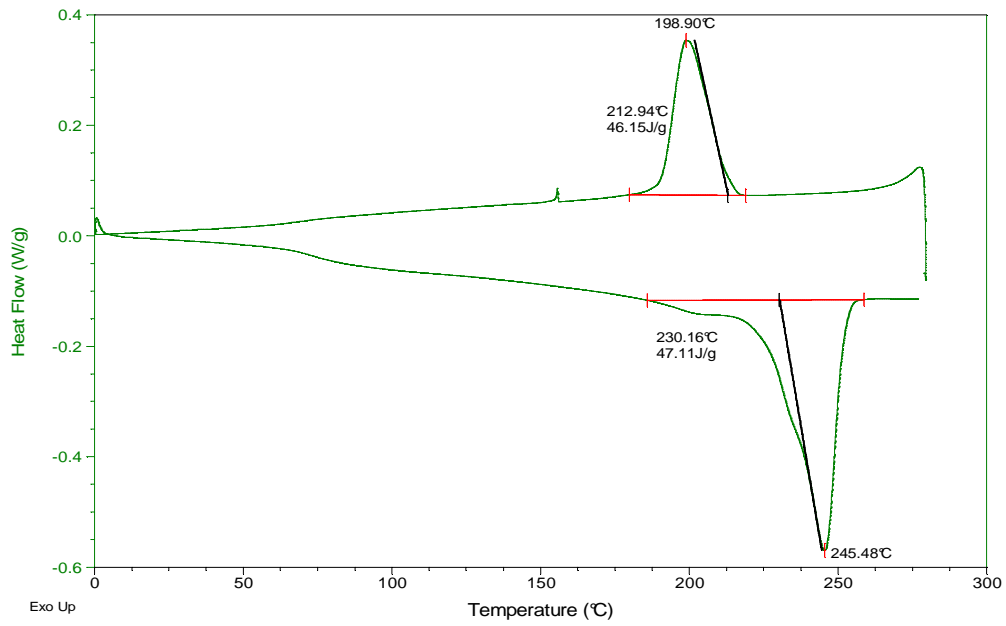


Figura 6.4 Risultato DSC del campione giallo.

Sample: DSC VERDE

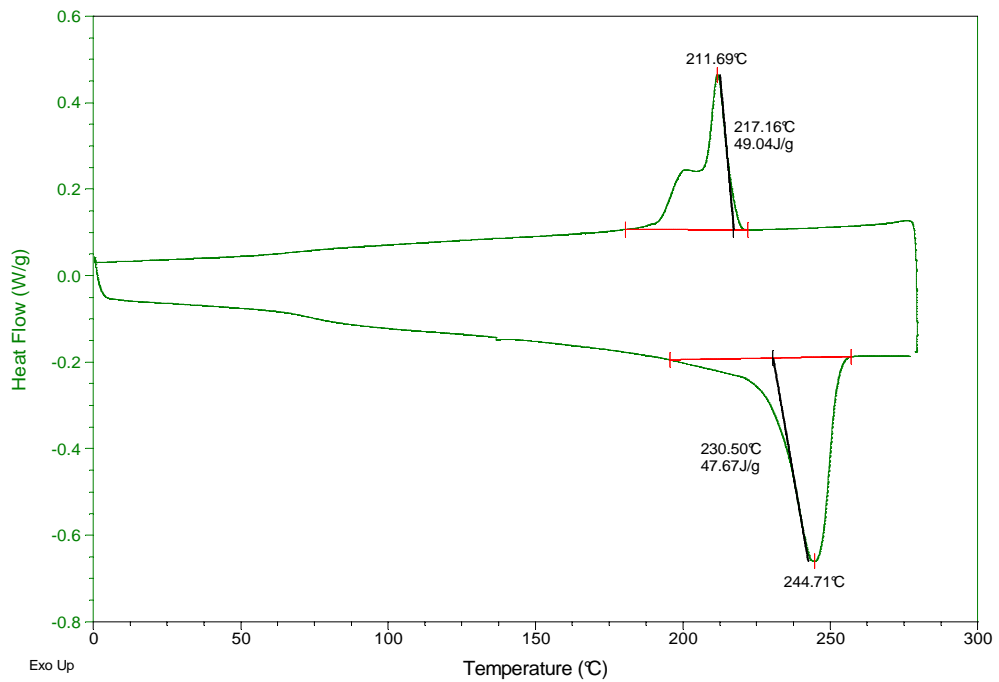
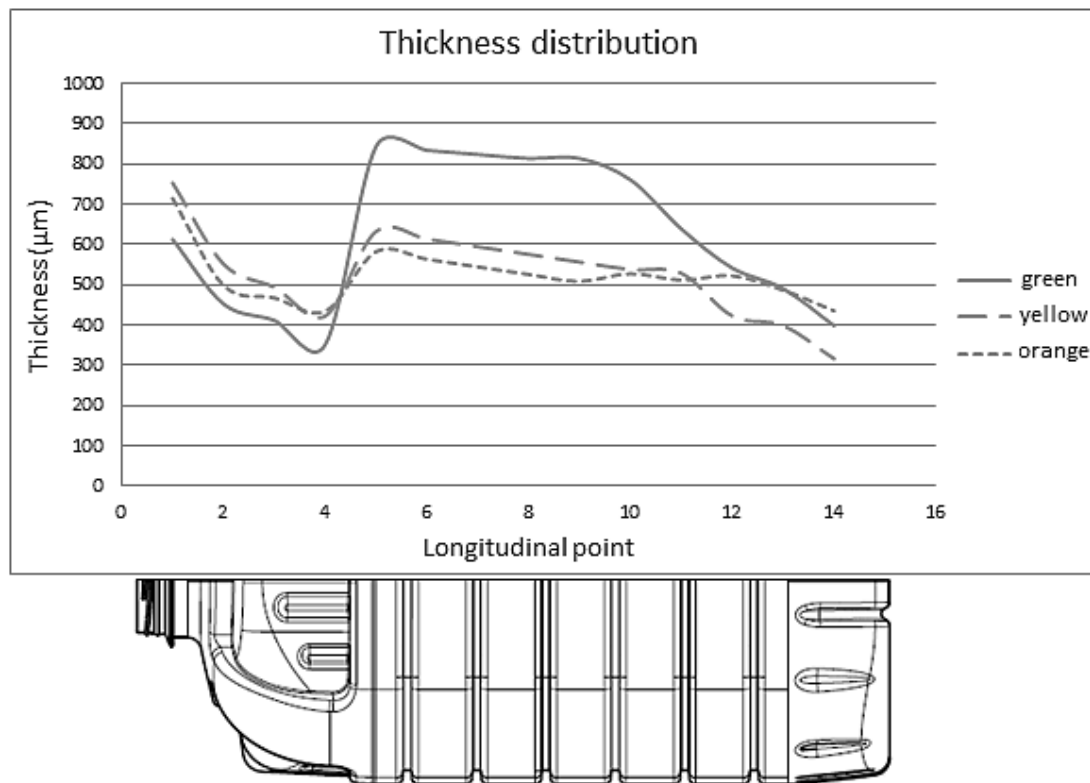


Figura 6.5 Risultato DSC del campione verde.



### 6.3 Distribuzione degli spessori



**Figura 6.6** Profilo di distribuzione degli spessori interpolato a partire da 14 punti di misura.

### 6.4 Misure di densità

| Campione  | Misura 1 (g/cm <sup>3</sup> ) | Misura 2 (g/cm <sup>3</sup> ) | Media (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Arancione | 1,3638                        | 1,3669                        | 1,36535                    |
| Giallo    | 1,3684                        | 1,3673                        | 1,36785                    |
| Verde     | 1,3649                        | 1,3633                        | 1,3641                     |

**Tabella 6.1** Densità misurate nei tre diversi campioni.

# CAPITOLO 7

## Analisi dei risultati

---

### 7.1 Osservazioni

Fin da una prima analisi dei dati appare evidente che vi è un'effettiva differenza nel risultato finale dei contenitori. Nello specifico, il contenitore che maggiormente si distingue per caratteristiche fisico- meccaniche è quello di colore verde.

Dalla semplice osservazione di figura 6.6 si può notare come questo, a differenza del giallo e dell'arancione che seguono andamenti simili, presenti significative variazioni soprattutto nella zona centrale.

Il maggior spessore del corpo contenitore (fino a 60% in più) ha come inevitabile conseguenza la riduzione degli spessori nella zona superiore ed inferiore dello stesso, che potrebbe essere un limite per contenitori di tipo *stackable* come quelli in oggetto.

Per quanto detto precedentemente (§ 3.4.3) il parametro di processo che ha maggior peso nella distribuzione degli spessori è la temperatura; con riferimento alle nostre distribuzioni (fig. 6.6) possiamo affermare che il profilo di temperatura nelle tre preforme è sostanzialmente omogeneo (§ 3.5) con probabili gradienti termici tra corpo e fondo più accentuati nel verde (maggiore discontinuità nella derivata della curva). Inoltre un incremento di materiale nella zona centrale potrebbe suggerire una minore temperatura media della preforma verde al momento del soffiaggio.

A conferma di quanto detto possiamo valutare l'andamento, ancora una volta anomalo, del contenitore verde nei risultati della DMA (fig. 6.2). Anche le analisi dinamico-meccaniche infatti, confermano una sostanziale omogeneità di prestazioni dell'arancione e del giallo (fig. 6.1 (a)(b)) e un'effettiva differenza nel comportamento del verde.

In figura 6.2 si possono osservare valori dei moduli maggiori di 3 ordini di grandezza e una  $\tan\delta$  più che doppia in riferimento all'arancione e al giallo. Quanto detto sembra essere in accordo con il fatto che il PET del verde raggiunge una temperatura inferiore e ciò ne impedisce uno stiro efficace del corpo. Quest'ipotesi è più che verosimile se si considera l'elevata velocità dell'asta di stiro che, anche in presenza di materiale pseudoplastico, non riesce a garantire uno stiro adeguato della ragione centrale; a maggior ragione questo si verifica se l'estremità libera della preforma è più calda del restante materiale (come supposto).

Se nella DMA del contenitore verde, la grande dissipazione di energia ( $\tan\delta$ ) indica una notevole riserva deformativa ancora a disposizione del materiale, anche le misure di densità (tab. 6.1) sembrano confermare lo stiro ridotto del campione.

Queste ultime indicano infatti una minore densità del verde (seppur quasi trascurabile), con tutta probabilità imputabile ad una superiore quantità di fase amorfa.

Inoltre, nell'eseguire l'analisi DMA del campione verde, ci sono stati non pochi problemi derivanti dall'estrema mobilità della sezione di prova all'avvio del programma di temperatura, il che farebbe pensare ancora una volta ad un orientamento incompleto del materiale e quindi ad una notevole presenza di tensioni residue (elevati moduli registrati).

La DSC in effetti non aggiunge particolari informazioni, consente però di osservare la singolare forma del picco di cristallizzazione del verde (fig. 6.5), rispetto al giallo e all'arancione, indice della presenza di due diverse cinetiche e di formazioni ad alto peso molecolare. Si ipotizza a questo proposito la presenza di coloranti di diversa natura (organici o inorganici) nella preforma verde, ma la questione richiede ulteriori indagini.

## 7.2 Conclusioni e lavori futuri

Per concludere, l'impiego di uguali parametri di macchina nei tre casi non si è dimostrato adeguato ai fini delle caratteristiche fisico-meccaniche del prodotto.

Il contenitore verde in particolare, sebbene manifesti un'attitudine alla dissipazione di energia che potrebbe favorirlo nella resistenza all'impatto, presenta un fondo e una spalla più sottili (che possono precluderne la capacità di impilaggio) e di conseguenza è valutato inadeguato.

Per quanto riguarda i contenitori di colore arancione e giallo invece, le differenze riscontrate sono decisamente minori e tali da far pensare che con piccoli aggiustamenti dei parametri si possano ottenere risultati assolutamente analoghi.

Per confermare le ipotesi fatte sulle differenze di temperatura del verde sarebbe utile in futuro andare ad approfondire, tramite analisi all'infrarosso (FTIR), le assorbanze dei tre mezzi in un *range* di lunghezze d'onda confrontabile con quello di emissione delle lampade alogene dei forni (NIR); nello specifico valutare la tipologia dei gruppi cromofori presenti, la cui natura è ipotizzata diversa in relazione ai risultati delle DSC.

L'analisi si completerebbe con una termografia, in grado di evidenziare la presenza dei gradienti di temperatura previsti tra il corpo e il fondo della preforma verde al momento del soffiaggio.



## Bibliografia citata

---

1. Van Krevelen D. W. e K. Te Nijenhuis (2009). *Properties of polymers* (4<sup>th</sup> ed.). New York, Elsevier, p. 32.
2. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications (2002). *Report Series. International Life Sciences Institute (ILSI)*.
3. *Coincise encyclopedia of the structure of materials* (2007). Editor J.W. Martin, University of Oxford, p. 231.
4. Sistla S. (2010). *Mechanical behavior of polyethylene terephthalate and its application to the reheat stretch blow molding process*, master thesis. Ohio State University.
5. Schmidt F. M., Agassant J. F., Bellet M. e L. Dessouter (1995). *Viscoelastic simulation of PET stretch/blow molding process*. Elsevier.
6. Dupaix R. B. e D. Krishnan, (2006). *A Constitutive Model for Strain-Induced Crystallization in Poly(ethylene Terephthalate) (PET) during Finite Strain Load-Hold Simulations*, Journal of the Engineering Materials and Technology.
7. Bordivar M., Schmidt F. M. e V. Velay. *Optimization of Preform Temperature Distribution for the Stretch-Blow Molding of PET Bottles*. 6<sup>th</sup> EEC framework.
8. Damirel B., Daver F. e A. Yaras (2011). *Simulation of Stress Distribution in the Base of Pet bottles Under Different Processing Conditions*. 6<sup>th</sup> International Advanced Technologies Symposium, Elaziğ, Turkey.

## Bibliografia

---

- Ward I. M. e J. Sweeney (2004). *An introduction to the mechanical properties of solid polymers* (2<sup>nd</sup> edition). John Wiley & Sons.
- Roel J., *Deformation and failure in semi-crystalline polymer system* (2002), master thesis
- Sperling L.H. (2006), *Introduction to physical polymer science* (4<sup>th</sup> edition). John Wiley & Sons publication.
- Greenhalgh Emilie S. (2009). *Failure analysis and fractography of polymer composites* (1<sup>st</sup> edition). CRC press
- Morton W. E. e J. W. S. Hearle (2008), *Physical properties of textile fibres* (4<sup>th</sup> edition). CRC press.
- Ellis B. e R. Smith (2009). *Polymers, a property database* (2<sup>nd</sup> edition.). CRC press.

- Menczel J. D. e R. B. Pime (2009). *Thermal analysis of polymer*. John Wiley & Sons publication.
- Weissemel K. e H. J. Arpe (1997). *Industrial organic chemistry* (3<sup>th</sup> edition). VCH publishers.
- Committee on polymer science and engineering (1994). *Polymer science and engineering*. Nation academy press.
- Ashby M. F. e D. R. H. Jones (2006). *Engineering Materials 2* (3<sup>th</sup> edition). Elsevier.
- Bach C., Dauchy X. e S. Etienne (2009). *Characterization of poly(ethylene terephthalate) used in commercial bottled water*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Scarinci G. e E. Bernardo (2006). *Introduzione ai materiali polimerici per Ingegneria dei Materiali*. Edizioni libreria Progetto, Padova.
- PerkinElmer, Inc. (2008). *Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*.
- Ferry J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers* (3<sup>th</sup> edition). John Wiley & Sons publication.