

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria chimica e dei materiali

***Relazione per la prova finale
«Caratterizzazione di polietilene da
film»***

Tutor universitario: Prof. Alessandra
Lorenzetti

Laureando: *Silvia Cesaron*

Padova, 8/09/2022

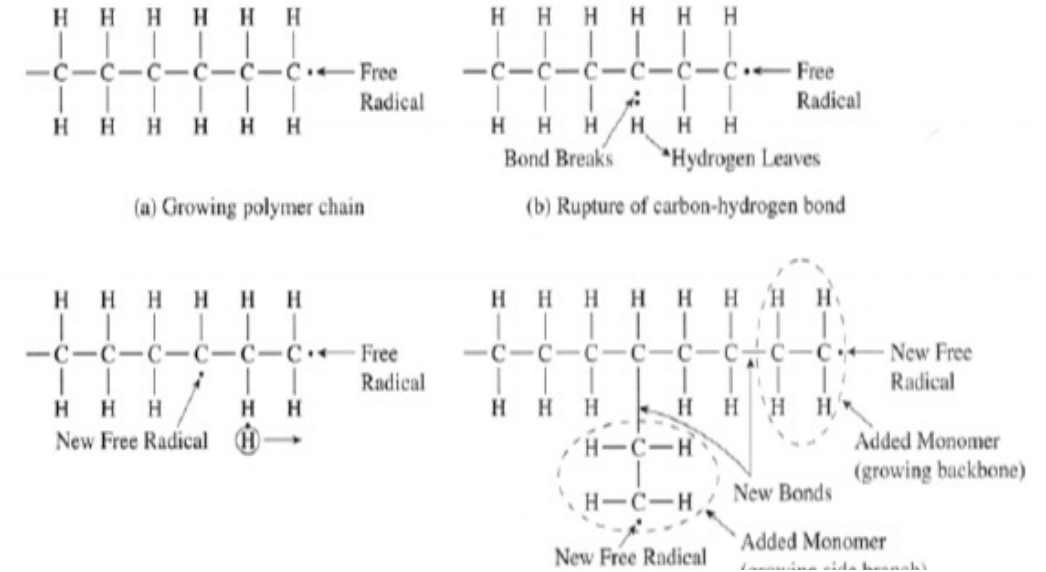
- Dagli anni '60 ad oggi la produzione e l'utilizzo della plastica è aumentato esponenzialmente soprattutto grazie alla sua diversa applicabilità negli ambiti più disparati.
- E' diventato sempre più necessario studiarne le caratteristiche così da individuarne l'ambito di applicazione più adeguato



- Caratterizzare il polietilene da film attraverso l'utilizzo della **calorimetria differenziale a scansione (DSC)** e la **spettroscopia IR (FTIR)** al fine di:
 1. Indagare le caratteristiche del materiale al variare della densità
 2. Studiare la dipendenza della temperatura di fusione dalla densità

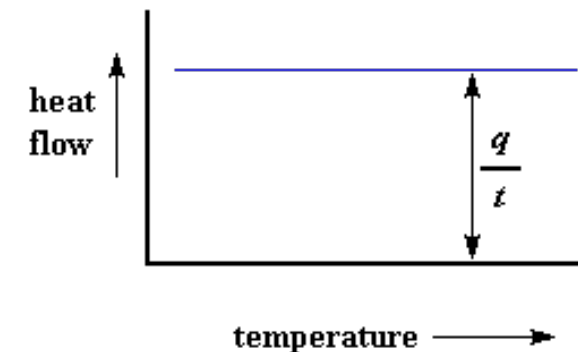


- È un polimero plastico, sintetico che appartiene alla classe delle commodities
- Principalmente utilizzato nel packaging
- Termoplastico
- Classificato in base alla densità: LDPE, HDPE, LLDPE

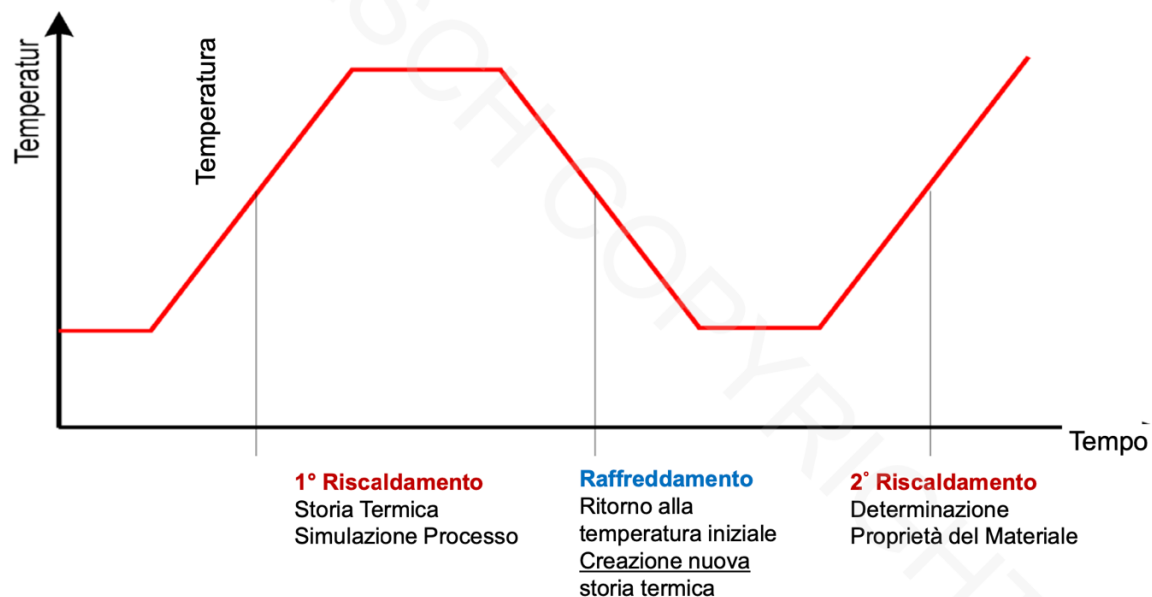


PE	Densità / gcm^{-3}	Resistenza a trazione / MPa	Allungamento %	Cristallinità %
LDPE	0.910-0.925	0.9-2.5	550-600	<40
HDPE	0.935-0.960	2.9-5.4	20-120	Fino a 95
LLDPE	0.918-0.940	1.8-2.9	600-800	...

- Si tratta di un'analisi termica che misura le variazioni di entalpia dovute a cambiamenti nelle proprietà fisiche e chimiche del materiale in funzione del tempo o della temperatura.

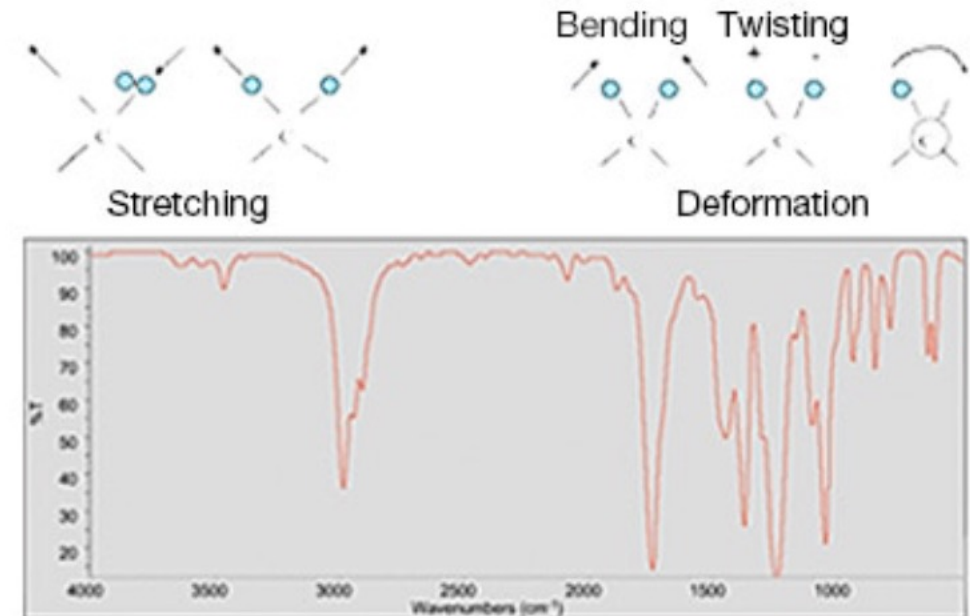
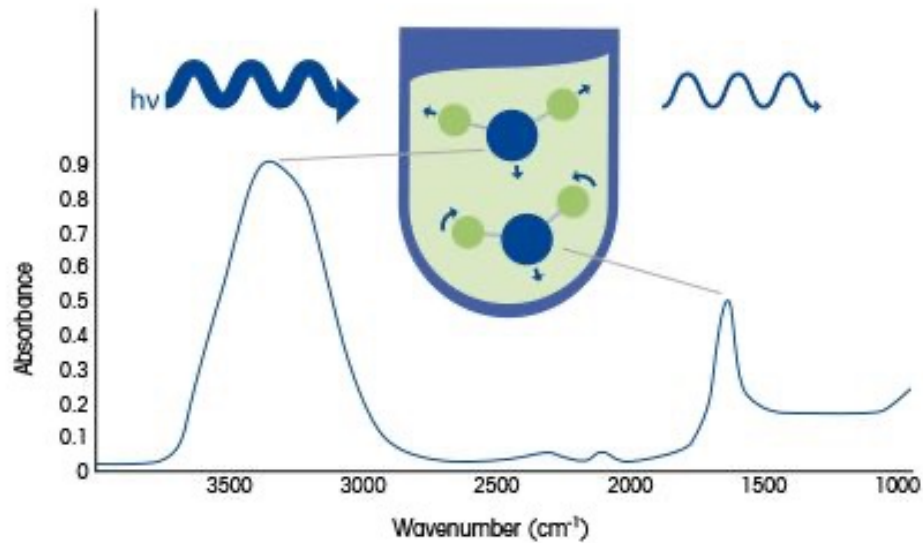


Nota: sulle ordinate c'è il flusso di calore, sulle ascisse la temperatura.



Processo/Transizione	Endotermico	Esotermico
Transizione solido-solido	X	X
Cristallizzazione		X
Fusione	X	
Isotropizzazione	X	
Rimozione solvente	X	
Decomposizione	X	X
Sublimazione	X	
Reazioni allo stato solido	X	X
Polimerizzazione		X
Curing		X

- La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica di analisi usata in diversi ambiti per comprendere la struttura delle singole molecole e la composizione delle miscele molecolari
- Utilizza energia modulata nella banda dell'infrarosso



1. Raccolta dei grani con successiva classificazione
2. Analisi di ciascuno con le due tecniche
3. Analisi dei dati

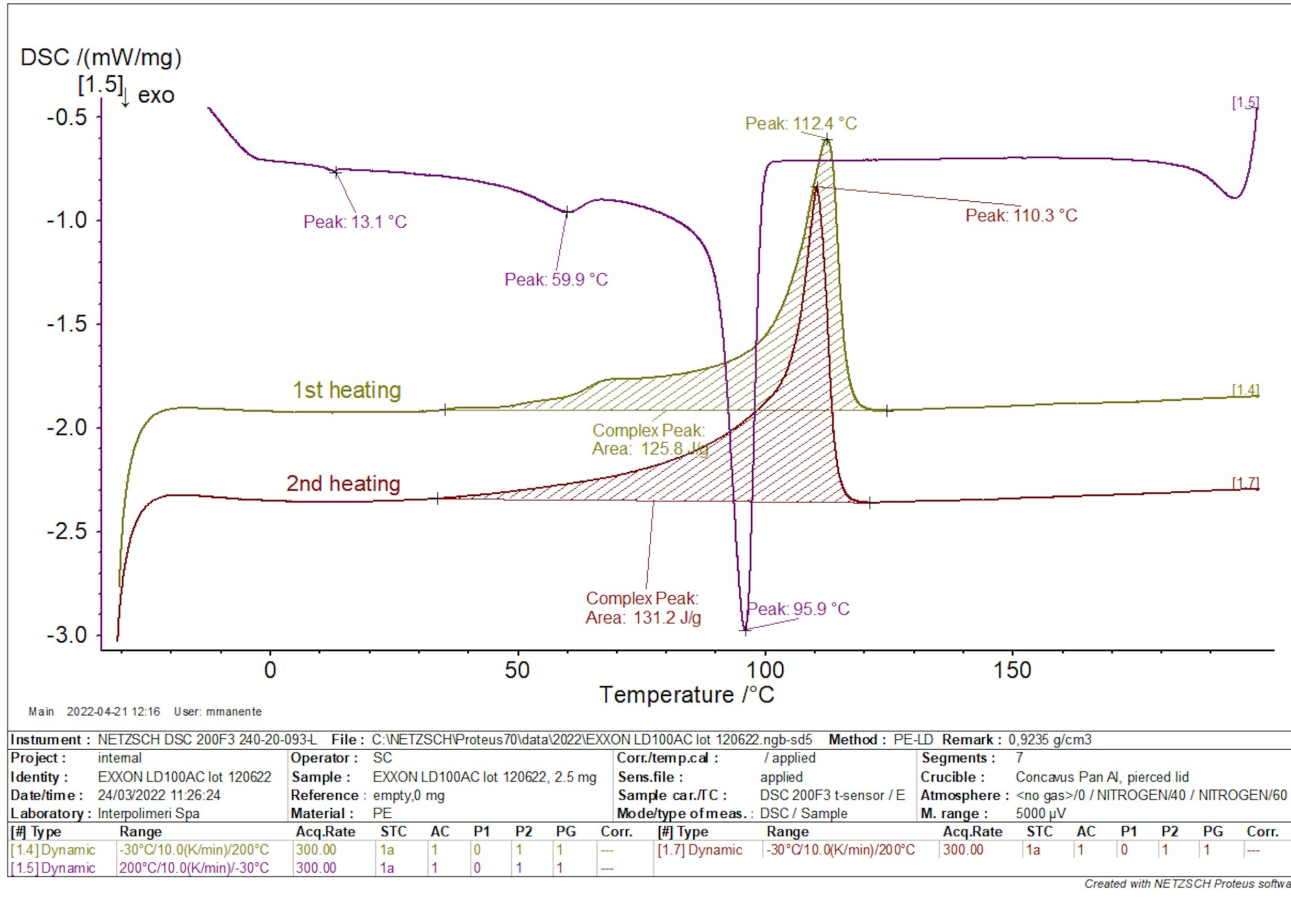
(2) FTIR



(1) DSC



Esempio risultato analisi DSC:



- Relativamente al secondo riscaldamento, per ogni granulo di differente tipologia vengono presi i valori di:
- temperatura di fusione
 - temperatura di cristallizzazione
 - entalpia di fusione

1	GRADO	LOTTO	DENSITA'	MFI (g/10)	T DI FUSI	T FUSONE 1° ri	AREA 2 J	T cristalli	altro pico	peso (mg)	altri picch	T DI FUSI
2	QUEO6800L	21100108FI	0,868	0,56	48,9	40	20,94	38,4	19,9	3,6		
3	QUEO8210	22011201C	0,885	9,3	75,7	76,4	50,94	54,7	28,2	4,9	101,7	
4	QUEO0210	21090304C	0,903	9,9	95,4	98,3	81,79	76,1	45,9	4,8		
5	EXACT 3237	M2107010E	0,9079	1,8	97,2	99,2	94,42	86,6	55	3,5		
6	QUEO1001	21083114FI	0,91	1,1	106,8	106,3	99,21	85,3	57,1	7,7		
7	EXCEED1012	7210863A1	0,91	1	117,8	111,1	107,3	92,5	61,9	2,4	99,3	103,8
8	LD655	14G038	0,9125	156	100,1	103,4	102,5	82,3	65,4	3,5	46,4	
9	EXCEEDXP86	52103058A	0,9148	0,46	120,9	122,1	100,7	105,9	60,9	3	82,2	
10	PELD251	21G189	0,9155	7,9	105,2	106,9	110,3	90	54,1	3,1		
11	EXCEED3518	7210893A1	0,917	3,7	115	113,1	116,2	99,5	62,6	3,6		106,1
12	2018MB	25375A	0,918	1,8	119,1	120,8	121,2	104,2	64,7	3,8		109,8
13	LL1001XBT	M1669A	0,92	1,02	122,3	124,5	113,9	107,7	63,4	3,8		113
14	ENABLE2010	M2111037C	0,92	0,9	113,9	113,1	121	101	66	2,8		
15	LD605BA	898821	0,923	6,5	108	109,7	123,4	91,5	57,8	2,9		
16	LD150BW	113922	0,9233	0,79	109,2	112,4	125	94,4	60,7	4,1		
17	LD100AC	120622	0,9235	2,1	110,3	112,4	131,2	95,9	59,9	2,5	13,1	
18	LL6100	062108037	0,9248	19	123,9	125,6	128,7	105,7	62,8	3,4		
19	LD158JD	966221	0,9249	2,1	111,8	114,4	117,4	96,8	61,6	4,8		
20	LL6201	4A2110033	0,9265	52	123,7	126,1	124,6	106,6	63	3,4		110,3
21	ENABLE2705	M2107000E	0,927	0,41	119,3	120,9	130,4	106	72	4,9		
22	1327MA	25270A	0,927	1,28	122,1	122,1	112,2	108,3	71,8	2,9	83,1	
23	LD151HR	978021	0,9333	2,9	117,3	119,9	149,6	103,5	67,3	3,7		
24	LL6301XR	12616209	0,9338	4,5	124,1	125,5	135,8	106,8	66,1	3		
25	ENABLE3505	N1625A	0,936	0,49	123,7	124,8	151,7	110,3	76,1	3,3		
26	ENABLE4009	E9956AJ01	0,9372	0,82	125,2	126,8	187	111,5	77,2	3,3		
27	ENABLE 400	M21090164	0,938	26	125,9	127,4	173	112,1	78,1	3,3		
28	HYA-600	20423415	0,954	29	131,8	133	233,3	116,3	80,8	3,5		
29	HMA-016	21188158	0,956	21	131,5	131,6	210,1	114,1	78,7	3,5		
30	PEHD03580	21105708	0,958	0,29	135,7	132,4	222,4	114,9	non c'è	2,9		
31	PEHD85612	21094977	0,96	7,3	134,8	134,7	220,8	115,7	non c'è	4		
32	HMA-014	17063589	0,96	3,6	135,8	134,1	216,5	115,8	non c'è	3,4		
33	HTA108	20755669	0,961	48	134,3	135,1	228,2	117,5	86,5	4,2		
34	HMA-035	20932258I	0,963	8,4	135,6	135,6	192,5	116,6	non c'è	3,8		

➤ Tabella utilizzata per la raccolta dati

Si considera l'intero set di dati

**Entalpia di fusione (grado di
crystallizzazione) vs Densità :**

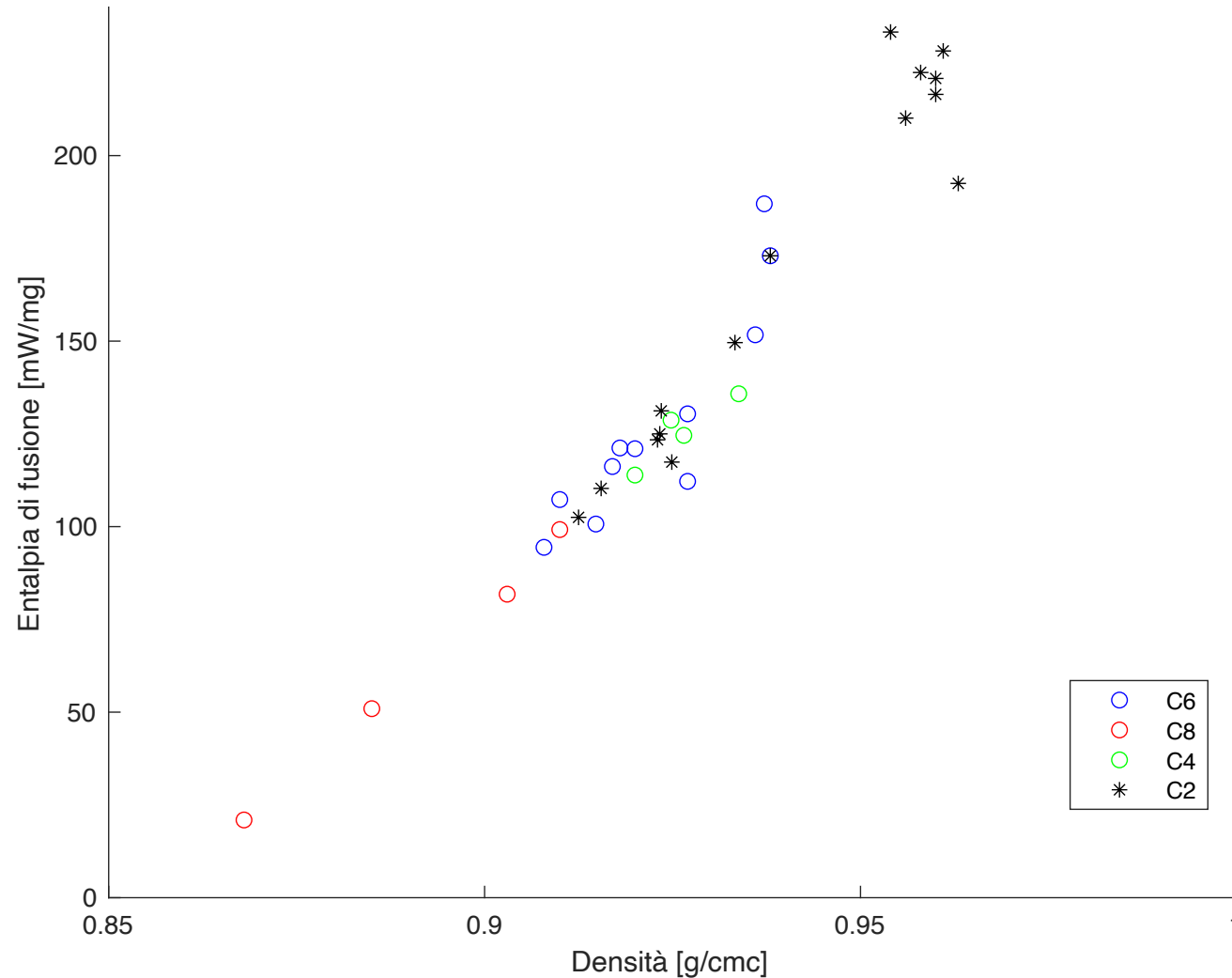
(tot) $R^2 = 0,9378$

$(R^2) C8 = 0,9968$

$(R^2) C4 = 0,8556$

$(R^2) C6 = 0,8136$

$(R^2) C2 = 0,9278$



Caratteristiche:

1. C8:

- Struttura ramificata → basso grado di cristallinità
- Buona dipendenza lineare

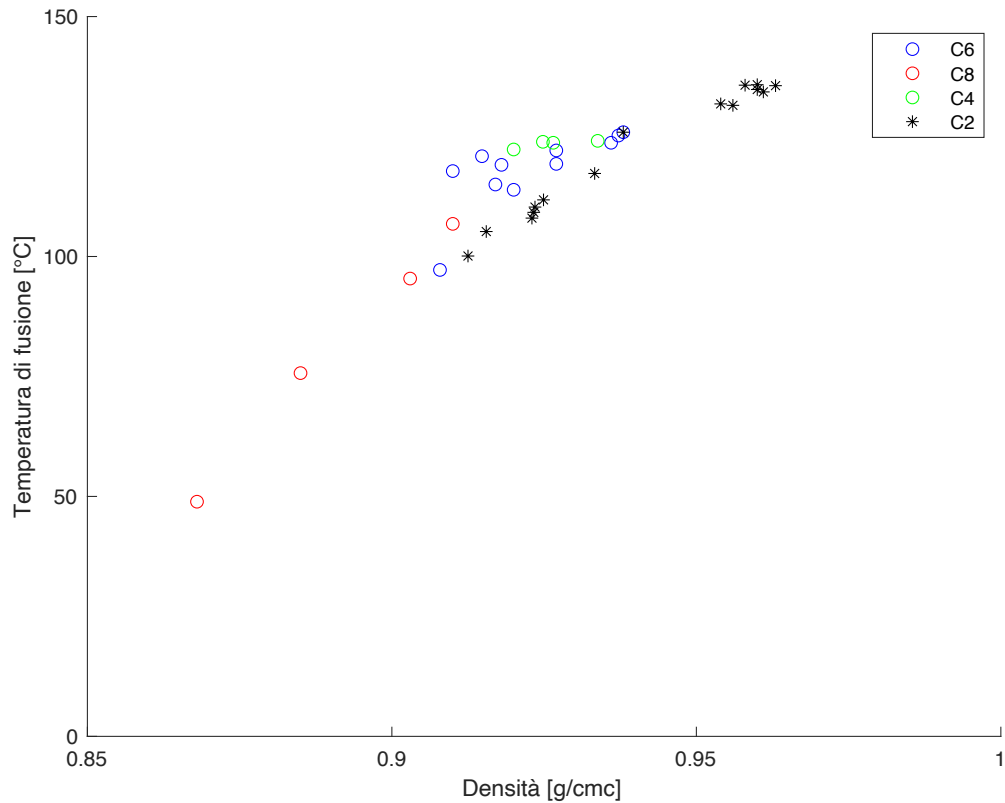
2. C6 :

- Dipendenza non è più lineare
- Struttura più lineare → grado di cristallinità maggiore
- Catalisi metallocenica

3. C4:

- Catalisi Ziegler-Natta
- A parità di densità presenta un minor grado di cristallinità rispetto ai C6

Temperatura di fusione vs densità:



$R^2 = 0,819$

- Coefficiente di determinazione diminuisce
- Dati meno attendibili perché puntuali
- Errore maggiore

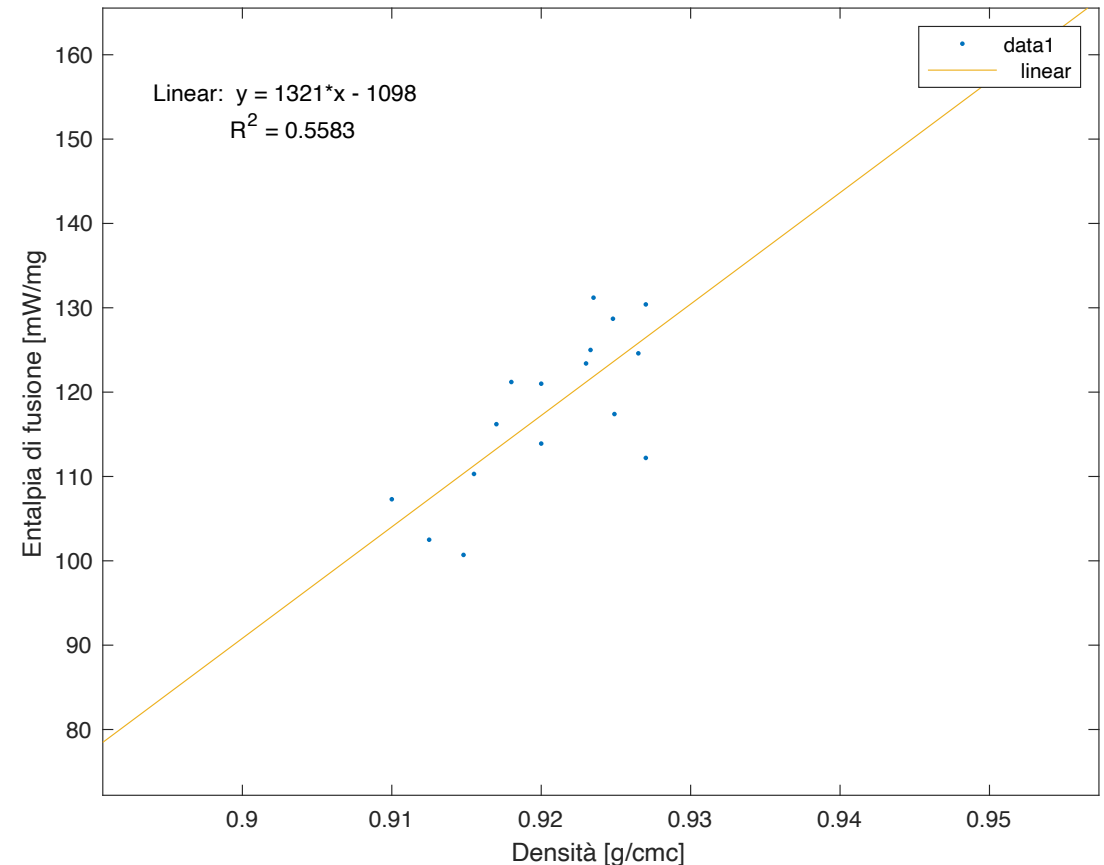
Si considerano i dati intermedi:

Entalpia di fusione vs

Densità:

- Dati intermedi presentano un andamento molto scostante rispetto all'intero set di dati a causa di:

- Diverso sistema catalitico
- Diversa quantità di comonomero
- Famiglia di appartenenza del polimero



$R^2 = 0,5583$

L'obiettivo iniziale era quello di studiare la dipendenza della temperatura di fusione dalla densità ma è evidente come sia invece più attendibile l'analisi della dipendenza del grado di cristallizzazione.

Bibliografia:

- F. Masi, R. Santi, A. Sommazzi “ *I metalloceni nella polimerizzazione di olefine*“
- A. Shamiri , Mohammed H. Chakrabarti, S. Jahan , M. A. Hussain , W. Kaminsky , P. V. Aravind and W. A. Yehye “*The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability*“
- P. Stagnaro, G. Luciano, R. Utzer “*La calorimetria differenziale a scansione e l'analisi termogravimetrica nella caratterizzazione termica dei materiali polimerici*“
- E. Caro, E. Comas “*Polyethylene comonomer characterization by using FTIR and a multivariate classification technique*“

GRAZIE PER L'ATTENZIONE