



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

Analisi numerico-sperimentale dello scambio termico
tra polimero e stampo a iniezione

Relatore: Prof. Giovanni Lucchetta

Laureando: Nicola Lionello

Matricola n. 1156667

Anno Accademico 2019/2020

Era un mondo diverso, certamente. Meno libertà, meno esperienze, meno occasioni di incontrare gente, di viaggiare. Meno soldi naturalmente. Ma c'erano anche cose che oggi mancano. Per esempio il tempo per pensare. Il tempo per immaginare, riflettere.

Piero Angela

Riassunto

L'utilizzo di rivestimenti degli stampi delle presse per lo stampaggio a iniezione con materiali a bassa conducibilità termica influisce direttamente sulla variazione di temperatura al contatto con le superfici stampanti stesse. L'adozione di rivestimenti isolanti comporta un aumento della temperatura di contatto rispetto allo stampaggio senza rivestimento, con conseguente riduzione dei difetti superficiali, in modo particolare delle linee di giunzione, di conseguenza permette di garantire una migliore qualità dei pezzi prodotti.

In questa pratica sono due le interfacce che entrano in gioco e che, secondo diversi meccanismi, influiscono sulla resistenza termica di contatto: l'interfaccia stampo-rivestimento e l'interfaccia rivestimento-polimero.

Il seguente lavoro di tesi si è occupato di investigare la qualità del contatto termico all'interfaccia tra il polimero fuso e il rivestimento degli stampi.

Nella prima parte dello studio, tramite la procedura sperimentale, si sono ottenuti i profili di pressione del PET per diversi rivestimenti superficiali. Il lavoro è stato poi approfondito tramite simulazioni numeriche svolte con il software Moldflow per determinare i valori di resistenza termica di contatto (HTC) per i diversi spessori testati. Successivamente è stata condotta uno studio con HTC variabile con la pressione secondo una legge di tipo esponenziale. Partendo dai risultati sperimentali, tramite l'analisi inversa, si è giunti a identificare i valori del coefficiente angolare m e dell'ordinata all'origine q della retta che in un grafico semilogaritmico lega la pressione alla conduttanza. Una volta ottenuti i valori di HTC sono stati ricavati, tramite il *software* Moldflow, i valori di pressione per poterli confrontare con i dati sperimentali e verificare il funzionamento del modello.

Si sono ottenuti risultati interessanti con il rivestimento in DLC che ha fatto registrare pressioni inferiori di circa il 5% rispetto alle prove condotte su cavità non rivestita. Significativi sono stati anche gli esiti del confronto dei valori di pressione per differenti temperature di riscaldamento dello stampo. Per quanto riguarda l'analisi con HTC non uniforme, per l'inserito non rivestito si è trovato $m=0.034$ e $q=3.35$ mentre per quello rivestito con DLC $m=0.0325$ e $q=3.26$.

L'effetto dei rivestimenti è quello di migliorare la fase di riempimento del processo e talvolta può portare a una riduzione del tempo ciclo, contribuendo a miglioramenti sia dal punto di vista ambientale che economico.

Sommario

| | |
|---|----|
| Introduzione | 1 |
| Capitolo 1 Le materie plastiche e lo stampaggio a iniezione..... | 3 |
| 1.1 Storia delle materie plastiche | 3 |
| 1.2 Classificazione dei polimeri | 7 |
| 1.3 Reologia dei polimeri..... | 19 |
| 1.4 La plastica nel mondo | 21 |
| 1.5 Breve storia dello stampaggio a iniezione | 22 |
| 1.6 Il processo di stampaggio a iniezione | 26 |
| Capitolo 2 Il rivestimento degli stampi | 33 |
| 2.1 Analisi dello stato dell'arte..... | 33 |
| 2.2 Rivestimenti più diffusi..... | 34 |
| 2.3 Tecniche di deposizione | 38 |
| 2.3 Basi teoriche dei rivestimenti isolanti..... | 40 |
| 2.4 Problematiche connesse all'impatto ambientale..... | 42 |
| Capitolo 3 Materiali e metodi | 45 |
| 3.1 PET e sua caratterizzazione reologica | 45 |
| 3.2 Reometro capillare | 48 |
| 3.3 Reometro rotazionale | 53 |
| 3.4 Modello di viscosità di Cross-William Landel Ferry..... | 59 |
| 3.5 Essiccatore..... | 60 |
| 3.6 La pressa a iniezione | 62 |
| 3.7 Lo stampo | 64 |
| 3.8 Il sistema di riscaldamento e raffreddamento dello stampo | 65 |
| 3.9 Il sensore di pressione | 66 |
| 3.10 Il sistema di acquisizione dei dati..... | 67 |
| 3.11 La procedura sperimentale di stampaggio | 69 |

| | |
|--|-----|
| 3.12 I rivestimenti impiegati | 71 |
| 3.13 L'elaborazione dei dati | 71 |
| Capitolo 4 Analisi numerica..... | 75 |
| 4.1 Il <i>software</i> impiegato | 75 |
| 4.2 La geometria del modello..... | 75 |
| 4.3 La discretizzazione del modello | 76 |
| 4.4 Le proprietà del materiale | 77 |
| 4.5 La determinazione del valore di HTC..... | 78 |
| 4.6 Il calcolo del numero di Brinkmann | 79 |
| 4.7 L'analisi con HTC variabile con la pressione..... | 80 |
| Capitolo 5 Risultati e discussione | 83 |
| 5.1 Risultati dell'analisi sperimentale..... | 83 |
| 5.2 Risultati dell'analisi numerica ad HTC costante | 92 |
| 5.3 Risultati dell'analisi numerica a HTC non uniforme | 95 |
| Capitolo 6 Conclusione..... | 99 |
| Bibliografia | 101 |
| Ringraziamenti | 105 |

Introduzione

Lo stampaggio ad iniezione è il metodo più comune per la produzione di componenti in plastica che necessitano di un'elevata precisione dimensionale; un gran numero di manufatti (giocattoli, articoli per l'imballaggio, mobilia, componenti per il settore automobilistico e prodotti medicali) sono realizzati mediante tale processo. Lo stampaggio ad iniezione permette di realizzare un'ampia gamma di prodotti garantendo elevate produzioni con pochi scarti e ripetibilità delle tolleranze. L'elevata produttività è inoltre accompagnata da costi di esercizio relativamente bassi, purché la quantità prodotta riesca a giustificare l'investimento iniziale.

Durante tale processo di produzione un materiale plastico viene fuso e iniettato ad elevata pressione all'interno di uno stampo chiuso, che viene aperto dopo la solidificazione del manufatto. Generalmente l'iniezione avviene ad alte pressioni e a temperature abbastanza elevate da consentire lo scorrimento del materiale all'interno del macchinario e dello stampo. Il principio di funzionamento dello stampaggio a iniezione è molto simile alla pressofusione e da essa è derivato.

Gli elevati volumi di produzione e i consumi energetici associati a questo processo hanno fatto emergere, soprattutto negli ultimi anni, la problematica dell'impatto ambientale e della riduzione dei costi di processo. Questo studio propone come soluzione l'utilizzo di rivestimenti superficiali a bassa conducibilità termica per ridurre la pressione di iniezione.

Attualmente la pratica di rivestire le superfici stampanti ha lo scopo di proteggere gli stampi stessi per allungarne la vita utile, ma l'adozione di rivestimenti a bassa conducibilità termica comporta anche un aumento della temperatura di contatto rispetto allo stampaggio senza rivestimento, con conseguente riduzione dei difetti superficiali e di conseguenza garantisce una più alta qualità dei pezzi prodotti.

I rivestimenti testati sono stati caratterizzati mediante prove sperimentali condotte con una pressa di stampaggio per valutare le perdite di carico che questi inducono in una cavità *slit-die*. Mediante simulazione numerica invece è stato ricavato il coefficiente di scambio termico a parete HTC.

Nel primo capitolo, dopo alcuni riferimenti storici riguardo le materie plastiche, verranno presentati i principali polimeri ad oggi impiegati nelle varie lavorazioni. La seconda parte sarà invece dedicata alla spiegazione del processo di stampaggio ad iniezione di polimeri termoplastici e varrà introdotta da un breve cenno storico.

Il secondo capitolo riguarderà la pratica di rivestire gli stampi e nello specifico si articolerà in due porzioni, la prima analizzerà lo stato dell'arte mentre la successiva tratterà i rivestimenti più diffusi, le tecniche di deposizione e i rivestimenti isolanti dal punto di vista teorico.

Nella terza sezione verranno esposti i materiali e i metodi di questo lavoro di tesi.

Nel quarto capitolo sarà presentata la procedura di analisi numerica adottata, mentre il quinto capitolo riguarderà i risultati ottenuti.

L'ultima parte sarà infine dedicata al riassunto degli aspetti più rilevati emersi durante l'analisi, dei suoi limiti e delle prospettive future.

Capitolo 1 Le materie plastiche e lo stampaggio a iniezione

In questo primo capitolo verranno introdotte le materie plastiche e il processo di stampaggio a iniezione. Per cominciare sarà ripercorsa la storia della plastica dagli albori ad oggi attraverso i personaggi che in questi secoli l'hanno scritta, portandola alla progressiva diffusione e affermazione in tutti i campi della tecnica e della vita quotidiana e che hanno contribuito a creare lo stile di vita moderno. Si passerà poi ad una panoramica sulla classificazione dei polimeri sia in base all'origine che alla struttura, ma anche ai meccanismi di polimerizzazione e al comportamento termico. Qui verranno presentati anche i materiali plastici più diffusi, con le loro caratteristiche peculiari e i campi di impiego. Seguirà poi una breve analisi dei "numeri" della plastica nel modo secondo un'*report* presentato nel 2019. La seconda parte del capitolo affronterà il processo di stampaggio ad iniezione delle materie plastiche, tratteggiando la storia del processo, dai primi brevetti di macchinari relativamente semplici per giungere progressivamente alle più complesse presse moderne. Si concluderà analizzando infine nel dettaglio il processo di stampaggio con l'enumerazione di vantaggi e svantaggi di questa tecnologia.

1.1 Storia delle materie plastiche

Gli albori...

La storia della plastica comincia nell'XIX secolo quando nel 1835 il chimico e fisico francese Henri Victor Regnault (**Figura 1.1**) (Aquisgrana, Francia, 21 luglio 1810 - Parigi, Francia, 19 gennaio 1878) notò una massa bianca solida all'interno di bottiglie di cloruro di vinile lasciate esposte alla luce solare, si trattava della prima sostanza basata sul principio della polimerizzazione, il PVC.



Figura 1.1: Henri Victor Regnault (fonte: www.researchgate.net)

Un decennio dopo, nel 1846, il chimico Frederick Schoenbein (Metzingen, Germania, 18 ottobre 1799 - Baden-Baden, Germania, 29 agosto 1868) isolò il primo polimero artificiale, il nitrato di cellulosa, un composto chimico che imita l'ambra.

Tra il 1861 e il 1862, l'inglese Alexander Parkes (**Figura 1.2**) (Birmingham, Regno Unito, 29 dicembre 1813 - Londra, Regno Unito, 29 giugno 1890), sviluppando gli studi sul nitrato di cellulosa, brevettò il primo materiale plastico semisintetico, che battezzò Parkesine (più nota poi come Xylonite). Si trattava di un primo tipo di celluloidi, utilizzato per la produzione di manici e scatole, ma anche di manufatti flessibili come i polsini e i colletti delle camicie.



Figura 1.2: Alexander Parkes (fonte: <http://stec-172860.blogspot.com>)

La prima vera affermazione del nuovo materiale si ebbe però solo qualche anno dopo, quando nel 1870 John Wesley Hyatt (**Figura 1.3**) (Starkey, Stati Uniti, 28 novembre 1837 - Short Hills, Stati Uniti, 10 maggio 1920) assieme al fratello Isaia brevettarono la formula della celluloidi, avendo l'obiettivo di sostituire il costoso e raro avorio nella produzione delle palle da biliardo, salvo poi incontrare un immediato successo presso i dentisti quale materiale da impiegarsi per le impronte dentarie. Dal punto di vista chimico, la celluloidi era ancora nitrato di cellulosa e quindi inadatto ad essere lavorato con tecniche di stampaggio ad alta temperatura in quanto molto infiammabile. Il problema fu superato con l'avvento del nuovo secolo.



Figura 1.3: John Wesley Hyatt (fonte: www.quality-mold.com)

I primi anni del '900 ...

Il '900 è il secolo della plastica. Nel 1903 i chimici tedeschi Arthur Eichengrün (**Figura 1.4**) (Aquisgrana, Germania, 13 agosto 1867 - Bad Wiessee, Germania, 23 dicembre 1949) e Theodore Becker inventarono le prime forme solubili di acetato di cellulosa, molto meno infiammabile del nitrato di cellulosa. Il nuovo materiale trovò impiego per rinforzare e impermeabilizzare le ali e la fusoliera dei primi aeroplani o per produrre le pellicole cinematografiche.



Figura 1.4: Arthur Eichengrün (fonte: www.peoplepill.com)

Nel 1907 il chimico belga Leo Baekeland (**Figura 1.5**) (Sint-Martens-Latem, Belgio, 14 novembre 1863 - Beacon, Stati Uniti, 23 febbraio 1944) ottenne per condensazione tra fenolo e formaldeide la prima resina termoindurente di origine sintetica, che brevettò nel 1910 con il nome di Bakelite. Il nuovo materiale riscosse un successo travolgente e la Bakelite divenne in breve e per molti anni la materia plastica più diffusa e utilizzata.

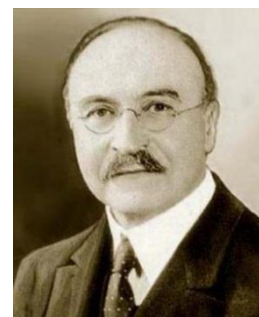


Figura 1.5: Leo Baekeland (fonte: www.uh.edu)

Nel 1912 il chimico tedesco Fritz Klatte (Diepholz, Germania, 28 marzo 1880 - Klagenfurt am Wörthersee, Austria, 11 febbraio 1934) scoprì il processo per la produzione del polivinilcloruro (PVC), che tuttavia ebbe grandi sviluppi industriali solo molti anni dopo.

Un anno dopo, nel 1913, fu la volta del primo materiale flessibile, trasparente ed impermeabile che trovò subito applicazione nel campo dell'imballaggio. In quell'anno infatti lo svizzero Jacques Edwin Brandenberger (**Figura 1.6**) (Zurigo, Svizzera, 19 ottobre 1872 - Zurigo, Svizzera, 13 luglio 1954) inventò il Cellophane, un materiale a base cellulosica prodotto in fogli sottilissimi e flessibili.



Figura 1.6: Jacques Edwin Brandenberger (fonte: www.higgs.ch)

Gli anni '20, '30 e '40 ...

Con gli anni '20 la "plastica" trovò anche una rigorosa base teorica. Hermann Staudinger (**Figura 1.7**) (Worms, Germania, 23 marzo 1881 - Friburgo in Brisgovia, Germania, 8 settembre 1965) dell'Università di Friburgo avviò nel 1920 gli studi sulla struttura e le proprietà dei polimeri naturali e sintetici, proponendo per i polimeri sintetici dello stirene e della formaldeide e per la gomma naturale le formule a catena aperta e attribuendo le proprietà colloidali degli alti polimeri esclusivamente all'elevato peso delle loro molecole (definite per questo macromolecole).

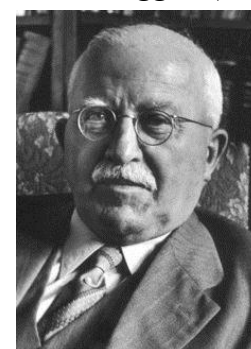


Figura 1.7: Hermann Staudinger (fonte: www.nobel-prize.org)

Gli anni '30 e la Seconda guerra mondiale segnarono il passaggio della "plastica" all'"età adulta", soprattutto per quanto concerne la creazione di una vera e propria industria moderna: il petrolio divenne la "materia prima" da cui partire per la produzione e, al contempo, migliorarono e si adattarono alle produzioni massive le tecniche di lavorazione, a cominciare da quelle di stampaggio.

Nel 1935 Wallace Carothers (**Figura 1.8**) (Burlington, Stati Uniti, 27 aprile 1896 - Wilmington, Stati Uniti, 29 aprile 1937) sintetizzò per primo il nylon (poliammide), un materiale che si diffuse poi con la guerra al seguito delle truppe americane trovando una grande varietà di applicazioni, grazie alle sue caratteristiche che lo rendevano assolutamente funzionale all'industria tessile: dalle calze da donna ai paracadute, iniziò così l'ascesa delle "fibre sintetiche".



Figura 1.8: Wallace Carothers (fonte: www.findagrave.com)

Partendo dal lavoro di Carothers, Rex Whinfield (Sutton, Regno Unito, 16 febbraio 1901 - Dorking, Regno Unito, 6 luglio 1966) e James Tennant Dickson nel 1941 brevettarono il polietilene tereftalato (PET), insieme con il loro datore di lavoro, la Calico Printers' Association di Manchester. Nel dopoguerra questo poliestere ebbe grande successo nella produzione di fibre tessili artificiali (Terylene), settore nel quale è largamente impiegato tuttora (per esempio, è in PET il tessuto noto come pile). Il suo ingresso nel

mondo dell'imbballaggio alimentare risale al 1973, quando Nathaniel Wyeth (**Figura 1.9**) (Chadds Ford, Stati Uniti, 24 ottobre 1911 - Glen Cove, Stati Uniti, 4 luglio 1990) brevettò la bottiglia in PET come contenitore per le bevande gassate. Leggera, resistente agli urti e trasparente, la bottiglia inventata da Wyeth è oggi lo standard per il confezionamento delle acque minerali e delle bibite.

La guerra stimolò, soprattutto in Germania, l'esigenza di trovare sostituti a prodotti naturali non reperibili, per cui vennero sviluppati i poliuretani in sostituzione della gomma, mentre dal 1939 furono industrializzati i primi copolimeri cloruro-acetato di vinile. Da allora il cloruro polivinile (PVC) servirà, ad esempio, per i dischi fonografici.

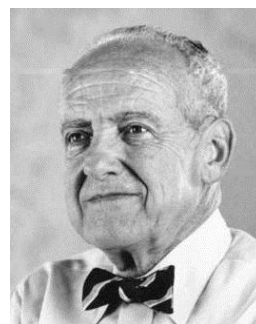


Figura 1.9: Nathaniel Wyeth (fonte: www.en.wikipedia.org)

Il secondo dopoguerra ...

Dopo la guerra, le scoperte dettate da esigenze "militari" invasero il mondo civile. Gli anni '50 videro la scoperta delle resine melammina-formaldeide (note al vasto pubblico sotto la denominazione commerciale di una specifica tra esse, la "Fòrmica"), che permisero di produrre laminati per l'arredamento e di stampare stoviglie a basso prezzo, mentre le "fibre sintetiche" (poliestere, nylon) vissero il loro primo boom, alternativa moderna e pratica a quelle naturali.

Quegli stessi anni sono però soprattutto segnati dall'irresistibile ascesa del Polietilene (PE), che trovò pieno successo solo due decenni dopo la sua invenzione, sfruttando il suo più elevato punto di fusione per permettere applicazioni sino ad allora impensabili, e dalla scoperta di Giulio Natta (**Figura 1.10**) (Porto Maurizio, Italia, 26 febbraio 1903 - Bergamo, Italia, 2 maggio 1979) nel 1954 del Polipropilene isotattico, a coronamento degli studi sui catalizzatori di polimerizzazione dell'etilene che gli varranno nel 1963 il Premio Nobel per la chimica insieme al tedesco Karl Ziegler (Helsa, Germania, 26 novembre 1898 - Mülheim an der Ruhr, Germania, 11 agosto 1973), che l'anno precedente aveva isolato il polietilene. Il Polipropilene (PP) fu prodotto industrialmente dal 1957 col marchio "Moplen", rivoluzionando le case di tutto il mondo ed entrando nella mitologia italiana del "boom economico".



Figura 1.10: Giulio Natta (fonte: www.it.wikipedia.org)

Gli anni '60 ...

Gli anni '60 videro il definitivo affermarsi della plastica come insostituibile strumento della vita quotidiana e come nuova frontiera anche nel campo della moda, del design e dell'arte. Il nuovo ma-

teriale irruppe nel quotidiano e nell'immaginario di milioni di persone, nelle cucine, nei salotti, permettendo a masse sempre più vaste di accedere a consumi prima riservati a pochi privilegiati, semplificando un'infinità di gesti quotidiani, colorando le case, rivoluzionando abitudini consolidate da secoli e contribuendo a creare lo stile di vita moderno.

Le materie plastiche oggi ...

I decenni successivi furono quelli della grande crescita tecnologica, della progressiva affermazione per applicazioni sempre più sofisticate ed impensabili, grazie allo sviluppo dei cosiddetti "tecnopolimeri". Il polimetilpentene (o TPX) utilizzato soprattutto per la produzione di articoli per i laboratori clinici, resistente alla sterilizzazione e con una perfetta trasparenza; le poliammidi, resine termoindurenti che non si alterano se sottoposte per periodi anche molto lunghi a temperature di 300°C e che per questo vengono utilizzate nell'industria automobilistica per componenti dei motori o per i forni a microonde; le resine acetaliche, il polifenilene ossido, gli ionomeri, i polisolfoni, il polifenilene solfuro, il polibutilentereftalato, il policarbonato, usato fra l'altro per produrre i caschi spaziali degli astronauti, le lenti a contatto, gli scudi antiproiettile. I "tecnopolimeri" hanno caratteristiche di resistenza sia termica che meccanica (peraltro ancora in parte inesplorate) tali da renderli spesso superiori ai metalli speciali o alla ceramica, tanto che vengono utilizzati nella produzione di palette per turbine e di altre componenti dei motori degli aerei, o nella produzione di pistoni e fasce elastiche per automobili.

Negli ultimi anni la ricerca sta avanzando verso alternative concrete meno impattanti e ad alta efficienza. Lo studio sul packaging sostenibile è uno dei grandi temi attuali. Secondo il Programma delle Nazioni Unite per l'Ambiente (UNEP) "ogni anno vengono riversati negli oceani ben 8 milioni di rifiuti plastici" ed è per questo che è stata dichiarata la lotta alla plastica monouso. "Ogni minuto nel mondo vengono acquistate 1 milione di bottiglie di plastica e solo una piccolissima parte di queste viene riciclata". Secondo un recente studio dell'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE), al mondo solo il 15% della plastica è riciclata. Il 25% viene incenerita, il 60% finisce nell'ambiente. Il 40% della produzione globale di plastica è costituita da imballaggi monouso che rappresenta anche il 70% dei rifiuti marini.

1.2 Classificazione dei polimeri

Il sostantivo polimero deriva dal greco *πολυμερής*, composto di *πολυ-* «*poli-*» e *μέρος* «*parte*» e letteralmente significa «*che ha molte parti*». In chimica designa con nome generico sostanze, naturali

o artificiali, che risultano dall'unione (polimerizzazione), spontanea o provocata, di più molecole uguali o simili tra loro, chiamate monomeri. A seconda del numero più o meno grande di unità strutturali che entrano nella costituzione della loro molecola, i polimeri si distinguono in oligomeri (dimeri, trimeri, ecc.) e polimeri in senso stretto, o altopolimeri, costituiti, questi ultimi, da molecole (macromolecole) con peso molecolare che può superare il milione, capaci di dare soluzioni colloidali, per cui vengono anche chiamati polimeri colloidali. A seconda del modo di polimerizzazione, si hanno i polimeri per poliaddizione e quelli per policondensazione; tra i polimeri naturali per poliaddizione c'è la gomma elastica (caucciù); tra quelli per policondensazione i polisaccaridi, le proteine, gli acidi nucleici. Alcuni polimeri sintetici hanno assunto grande importanza sia come sostituti di altri materiali (legno, metalli, ceramica, carta, gomma, ecc.), sia per la produzione di fibre tessili, vernici, lubrificanti, ecc. Esistono anche polimeri inorganici, tra i quali, particolarmente importanti, i siliconi. Per ottenere polimeri con proprietà tecnologiche particolari, si possono far polimerizzare monomeri di due o più specie diverse, ottenendo così i copolimeri.

I polimeri si definiscono: lineari se si sviluppano linearmente, tra questi vengono detti atattici quelli aventi distribuzione casuale dei gruppi sostituenti nella catena principale, e stereoregolari quelli che presentano una struttura spaziale ordinata, distinti in isotattici e sindiotattici a seconda che i gruppi legati ad atomi di carbonio terziari risultino tutti da una stessa parte o si alternino regolarmente al di sopra e al di sotto del piano della catena; tridimensionali infine vengono detti i polimeri che presentano strutture tridimensionali, talora anche molto complesse.

I conduttori polimeri sono polimeri che, contrariamente alle normali proprietà isolanti dei polimeri in generale, presentano la conducibilità elettrica tipica dei materiali conduttori: tale comportamento è mostrato non soltanto da materiali compositi formati da polimeri (per esempio cloruro di polivinile, poliesteri) e da nerofumo o da polveri metalliche (alluminio, acciaio inossidabile) o da fibre metalliche in quantità notevole (da 5 a 40%), ma anche da alcuni polimeri, per esempio il poliacetilene, che, quando vengono trattati con quantità controllate di composti accettori di elettroni (fluoruro di arsenico, alogeni, ecc.), presentano proprietà conduttrici, e perciò sono anche denominati metalli organici.

Il comportamento meccanico di un polimero ad elevata temperatura dipende dalla struttura molecolare dominante, pertanto le materie plastiche si classificano anche sulla base del loro comportamento all'aumentare della temperatura. Sono detti termoplastici quei polimeri che acquistano malleabilità, cioè rammolliscono, sotto l'azione del calore. In questa fase possono essere modellate o formate in oggetti finiti e quindi per raffreddamento tornano ad essere rigide. Questo processo è reversibile e quindi, teoricamente, può essere ripetuto più volte in base alle qualità delle diverse materie plastiche. A livello molecolare i legami si indeboliscono; se però allo stato fuso sono portati a temperature troppo elevate si degradano irreversibilmente. Polietilene, polistirene, polietilentereftalato, cloruro di

polivinile, la maggior parte dei polimeri lineari ed alcuni ramificati a catena flessibile sono termoplastici. Al contrario le termoindurenti sono un gruppo di materie plastiche che, dopo una fase iniziale di rammollimento dovuto al riscaldamento, induriscono per effetto di reticolazione tridimensionale; nella fase di rammollimento per effetto combinato di calore e pressione risultano formabili. Se questi materiali vengono riscaldati dopo l'indurimento non ritornano più a rammollire, ma si decompongono carbonizzandosi. Il calore, pertanto, modifica in modo irreversibile la loro struttura chimica e quindi non possono essere più rammollite. La maggior parte dei polimeri a legami incrociati e reticolati sono termoindurenti (gomme vulcanizzate, resine epossidiche, fenoliche, poliesteri). I legami covalenti incrociati, tra catene molecolari adiacenti, si stabiliscono nel trattamento termico e le catene, ancorate fra di loro, oppongono resistenza ai movimenti rotazionali e vibrazionali che si possono produrre con la temperatura. Tali legami sono molto estesi e coinvolgono dal 10 al 50% delle unità ripetitive. I polimeri termoindurenti sono in genere più duri e più resistenti dei termoplastici.

In **Figura 1.11** è schematizzata la classificazione dei polimeri sulla base delle diverse proprietà.

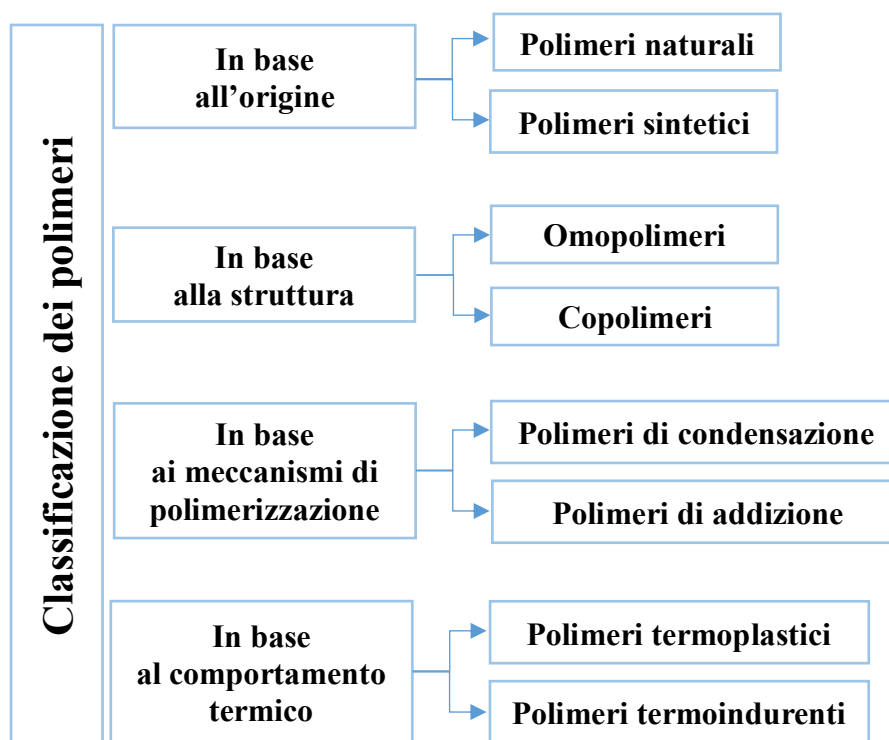


Figura 1.11: Classificazione dei polimeri

Tra i polimeri sintetici più diffusi troviamo:

- Acrilonitrile Butadiene Stirene (ABS), ottenuto dalla polimerizzazione del gruppo acrilonitrile-stirene con il butadiene, è un materiale termoplastico amorfo molto comune. È pre-


sente la fase continua di acrilonitrile-stirene (SAN) e la fase dispersa di gomma di butadiene. Ogni monomero conferisce proprietà differenti: l'acrilonitrile conferisce durezza, resistenza chimica e termica; lo stirene conferisce lavorabilità, brillantezza e resistenza; il butadiene conferisce robustezza e resilienza.

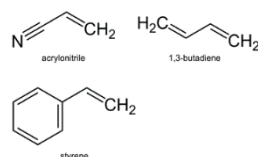
Formula chimica ABS: $(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$

Numero CAS ABS: 9003-56-9

Nome chimico ABS (IUPAC): buta-1,3-diene; prop-2-enitrile; styrene

Codice riciclo ABS: Numero 7

Simbolo riciclo ABS: 



I gradi e le qualità disponibili in commercio consentono di ottenere una larga gamma di caratteristiche, ad esempio una resilienza media ed elevata, brillantezza della superficie limitata o elevata, deformazione al calore elevata.

Il valore della resilienza è facilmente variabile attraverso la quantità di polibutadiene. Presenta una buona resistenza chimica all'acido cloridrico, agli alcali e agli oli lubrificanti, scarsa all'acido solforico e nitrico e agli idrocarburi aromatici; sono materiali infiammabili che nella combustione rilasciano gas tossici.

Materiali simili sono il SAN, l'ASA e l'SB. Grazie alle ottime proprietà meccaniche, alla facilità di lavorazione e alla resistenza alle elevate temperature questo materiale si è affermato come uno dei più utilizzati nel settore automotive. L'ABS è un materiale igroscopico pertanto è necessario un trattamento di essiccazione prima della lavorazione. Essendo un materiale particolarmente amorfo non presenta una ben distinta temperatura di fusione.

ABS densità standard: 1,07 g/cm³ (ISO 1183)

ABS Temperatura di fusione T_m: 200-280 °C; consigliato 230 °C

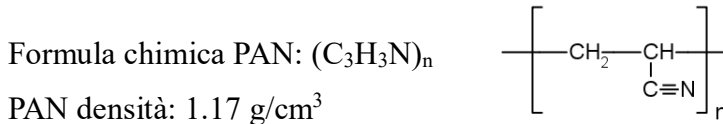
ABS Temperatura di transizione vetrosa T_g: 105 °C

- Poliacrilonitrile (PAN), è ottenuto dalla polimerizzazione dell'acrilonitrile. Viene prodotto in mezzo acquoso, a temperatura di 40-55 °C, tramite l'utilizzo di catalizzatori (persolfato di potassio, potassio idrossilammia disolfonato biidrato e solfato ferroso).

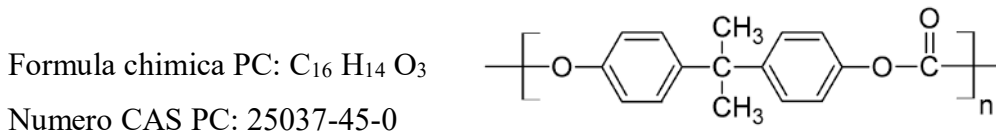
La prima fibra acrilica ottenuta, nota col nome commerciale Orlon, fu prodotta dalla DuPont nel 1950 ed era costituita da poliacrilonitrile. L'uso di questo polimero è principalmente rivolto alla produzione di fibre sintetiche resistenti all'invecchiamento, a tarme, ad

agenti fisici e chimici e caratterizzate da notevoli proprietà meccaniche. Il PAN viene utilizzato anche come precursore per ottenere fibra di carbonio ad alta qualità. Il poliacrilonitrile decompone prima di fondere (315-320 °C) ed è filabile solubilizzandolo in solventi aprotici quali dimetilformammide, dimetilacetammide e dimetilsolfossido.

Con ioni di litio si usa come elettrolita solido negli accumulatori litio-polimero.



- Policarbonato (PC), è un materiale termoplastico tecnico amorfo con eccezionale resilienza, resistenza al calore, trasparenza, sterilizzabilità, capacità di ritardo della fiamma e resistenza allo scolorimento. È un particolare tipo di poliesteri di acido carbonico prodotto dalla reazione di condensazione del bisfenolo con l'acido carbonico.



Nome chimico PC (IUPAC): Poly(oxycarbonyloxy-1,4-phenylene(dimethylmethylen)-1,4-phenylene

Codice Riciclo PC: numero 7

Simbolo riciclo PC: 

Proprietà chimiche e fisiche:

Il PC essendo un materiale facilmente lavorabile tramite stampaggio a iniezione e termoformatura può essere impiegato per diverse applicazioni.

I policarbonati con elevato peso molecolare (che implicano MFR limitato) presentano migliori proprietà meccaniche, ma la lavorabilità di tali qualità diventa difficile. Per proprietà di elevata resistenza è consigliabile utilizzare policarbonati con limitato MFR; per una lavorabilità ottimale, viceversa, utilizzare policarbonati ad elevato MFR.

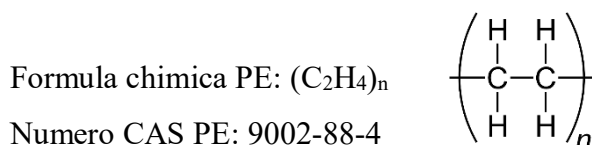
I principali problemi derivano dalla bassa durezza superficiale e debole resistenza agli agenti atmosferici e ai raggi ultravioletti che provocano dei rapidi fenomeni di degradazione fotosensibile (ingiallimento). Per risolvere tale problema è necessario un trattamento superficiale anti-UV. Il PC è inoltre un materiale igroscopico.

PC densità standard: 1,20 – 1,22 g/cm³ (ISO 1183)

PC Temperatura di fusione Tm: 260-340 °C

PC Temperatura di transizione vetrosa Tg: 147 °C

- Polietilene (PE), è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia delle Poliolefine. Viene ottenuto dalla polimerizzazione dell'etilene ed è uno dei polimeri più lavorati ed utilizzati costituendo la frazione più grande di consumo mondiale di polimeri. Le caratteristiche tecniche dipendono fortemente dal suo peso molecolare, dal tasso di cristallinità e dalla distribuzione dei pesi molecolari. Il Polietilene è impiegato in diverse densità, quella bassa LDPE, media MDPE e alta HDPE.




Numero CAS PE: 9002-88-4

Nome chimico PE (IUPAC): polyethylene

Codice riciclo HDPE: Numero 2

Simbolo riciclo HDPE: 

Codice Riciclo LDPE: numero 4

Simbolo Riciclo LDPE: 

Proprietà chimiche e fisiche:

L'HDPE è un polimero insapore, inodore e atossico e quindi ideale per il contatto con gli alimenti. Rispetto al grado a bassa densità presenta una trazione più elevata, una maggiore temperatura di fusione ed una maggiore resistenza chimica. Non è necessaria l'essiccazione. Se soggetto a irradiazione solare diretta può presentare infragilimento e presenta solubilità agli idrocarburi ad una temperatura maggiore di 60°C.

HDPE densità standard: 0,94 g/cm³ (ISO 1183)

HDPE Temperatura di fusione Tm: 125-135 °C

HDPE Temperatura di transizione vetrosa Tg: -130 °C

L'LDPE è un materiale semicristallino. Il livello di cristallinità è limitato a causa del decadimento delle catene. Il materiale è resistente, ma presenta un'elasticità moderata e tende a deformarsi permanentemente. È tuttavia caratterizzato da un buon livello di resilienza e resistenza chimica. Il materiale scorre facilmente a causa del decadimento delle catene lunghe. I materiali in commercio presentano densità comprese tra 0,91 e 0,94 g/cm³. L'LDPE

è permeabile ai gas e ai vapori, è resistente a molti solventi a temperatura ambiente, ma gli idrocarburi aromatici e clorurati ne causano il rigonfiamento. Ha un'ottima impermeabilità all'acqua e per questo non sono necessari trattamenti di essiccazione.

LDPE densità standard: 0,92 g/cm³ (ISO 1183)

LDPE Temperatura di fusione T_m: 110 °C

LDPE Temperatura di transizione vetrosa T_g: -130 °C


- Polietilene-tereftalato (PET), polimero termoplastico che appartiene alla famiglia dei poliesteri. È formato dall'acido tereftalico e dal glicole etilico attraverso la reazione di poli-condensazione dei monomeri. Il PET presenta un'eccellente resistenza chimica e proprietà di barriera, buona solidità, rigidità, resistenza all'usura e all'abrasione. A temperature elevate il PET è molto sensibile all'umidità. La cristallinità viene favorita tramite l'aggiunta di agenti nucleanti e acceleratori della crescita dei cristalli. Il PET cristallino (40-50% cristallinità) presenta delle ottime proprietà meccaniche ed un'elevata temperatura di deformazione al calore (paragonabili alla PA6), modulo e brillantezza. Per questa ragione è impiegato nel settore automotive e dei tecnopolimeri. Impiegando basse temperature dello stampo, è possibile ottenere stampaggi trasparenti con PET senza filler. Il PET è il polimero più utilizzato nel settore dell'imbottigliamento per la sua trasparenza unita alle proprietà meccaniche e di barriera ai gas.

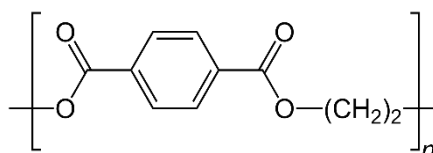
Formula chimica PET: (C₁₀H₈O₄)_n

Numero CAS PET: 25038-59-9

Nome chimico PET (IUPAC): Poly(ethylene terephthalate)

Codice riciclo PET: numero 1

Simbolo riciclo PET: 



Proprietà chimiche e fisiche:

Prima della lavorazione, l'essiccazione è essenziale. Il PET è molto sensibile all'idrolisi. Viene consigliato di mantenere il contenuto di umidità inferiore allo 0,02%.

Il valore della viscosità intrinseca per la resina PET è molto importante ed analogo al Melt Flow Index (MFI). In generale, le bottiglie prodotte in PET presentano un valore viscosità intrinseca IV di circa 0,8 dl/g. Invece, le vaschette alimentare, hanno un grado di circa 0,6 dl/g.

Il PET oggi rappresenta uno dei materiali più trasformati e prodotti al mondo. La quasi totalità delle bottiglie di plastica vengono prodotte in PET.

La resina PET oggi rappresenta anche il polimero plastico più riciclato di tutti. Grazie alle sue elevate proprietà meccaniche e fisiche, infatti è possibile riutilizzare questa resina per produrre molti altri componenti.

PET densità standard: 1,3 - 1,4 g/cm³ (ISO 1183)

PET Temperatura di fusione T_m: 245-265 °C

PET Temperatura di transizione vetrosa T_g: 70 - 80 °C

- Polimetilmetacrilato (PMMA), è una materia plastica formata da polimeri del metacrilato di metile, estere metilico dell'acido metacrilico. È comunemente noto anche con il nome commerciale di Plexiglas. Dal punto di vista commerciale è il polimero più importante del gruppo degli acrilici. Offre una resistenza chimica e agli agenti atmosferici eccellente. È un materiale termoplastico trasparente molto simile al Policarbonato che viene impiegato quando non sono necessarie delle resistenze all'impatto elevate.

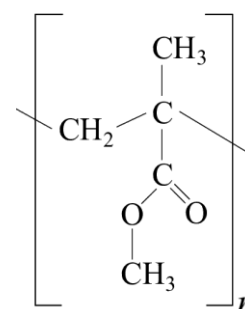
Formula chimica PMMA: (C₅H₈O₂)_n

Numero CAS PMMA: 9011-14-7

Nome chimico PMMA (IUPAC): poly(methyl methacrylate)

Codice Riciclo PMMA: numero 7

Simbolo riciclo PMMA: 



Proprietà chimiche e fisiche:

Le formulazioni variano in base al peso molecolare e alle proprietà fisiche richieste, ad esempio portata, resistenza al calore e robustezza. Questo materiale risulta essere più o meno infrangibile a seconda delle sue caratteristiche chimiche. Per lo stampaggio vengono preferite formule a scorrimento elevato.

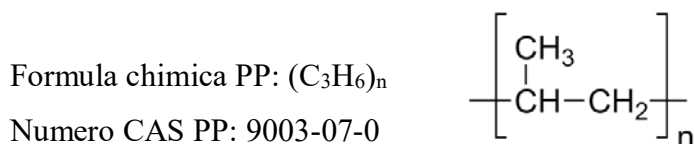
Il PMMA presenta eccellenti proprietà ottiche e un'ottima resistenza agli agenti atmosferici. La trasparenza alla luce bianca raggiunge il 92%, addirittura più del vetro. A differenza del PC è molto resistente ai raggi UV senza ingiallire. Le parti stampate possono presentare una bi-rifrazione limitata, per cui il PMMA si rivela un materiale adatto per dischi video. Analogamente al PMMA è il polimetilacrilato PMA che si presenta come una gomma morbida.

PMMA densità standard: 1,17 - 1,20 g/cm³ (ISO 1183)

PMMA Temperatura di fusione T_m: 105-160 °C

PMMA Temperatura di transizione vetrosa T_g: 80-105 °C

- Polipropilene (PP), è uno dei materiali più utilizzati nel mondo delle materie plastiche. Secondo solo al Polietilene, questo materiale termoplastico semicristallino ha la particolarità di avere delle proprietà meccaniche differenti a seconda della tatticità chimica. Questo materiale è caratterizzato da un elevato carico a rottura, elevata duttilità, bassa densità, ottima resistenza termica e all'abrasione. Inoltre, presenta un basso costo rispetto alle sue proprietà tecniche elevate.



Nome chimico PP (IUPAC): Poly(propene)

Proprietà chimiche e fisiche:

Il Polipropilene offre un'eccellente resistenza all'umidità e una buona resistenza chimica agli acidi, agli alcali e ai solventi. Il PP, tuttavia, non resiste agli idrocarburi aromatici, come ad esempio il benzene, e agli idrocarburi clorurati, ad esempio il tetracloruro di carbonio.

Tra le principali composizioni chimiche sussistono differenze di natura termica e meccanica. Infatti, il Polipropilene omopolimero presenta una densità leggermente superiore alla variante copolimero (rispettivamente 0,905 e 0,897 g/cm³). Inoltre, risulta avere modulo elastico, durezza e sforzo massimo più elevati.

Rispetto al PE, il PP non resiste all'ossidazione ad elevate temperature.

Il PP non assorbe umidità ma risulta permeabile alla CO₂, per questo motivo non viene impiegato nel beverage.

PP densità standard: 0,85-0,9 g/cm³ (ISO 1183)

PP Temperatura di fusione T_m: 165-175 °C


PP Temperatura di transizione vetrosa T_g: -20 °C

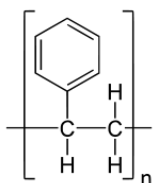
- Polistirene (PS), è il polimero dello stirene. È un polimero aromatico termoplastico dalla struttura lineare. A temperatura ambiente è un solido vetroso; al di sopra della sua temperatura di transizione vetrosa, circa 100 °C, acquisisce plasticità ed è in grado di fluire; comincia a decomporsi alla temperatura di 270 °C. Il polistirene espanso si presenta in forma di schiuma bianca leggerissima, spesso modellata in sferette o chips, e viene usato per l'imballaggio e l'isolamento.

Formula chimica PS: $(C_8H_8)_n$

Numero CAS PS: 9003-53-6

Codice Riciclo PS: numero 6

Simbolo riciclo PS: 



Proprietà chimiche e fisiche:

Chimicamente inerte rispetto a molti agenti corrosivi, è solubile nei solventi organici clorurati (ad esempio diclorometano e cloroformio), in trielina, in acetone e in alcuni solventi aromatici come benzene e toluene. È trasparente, duro e rigido. Possiede inoltre discrete proprietà meccaniche ed è resistente a molti agenti chimici acquosi. È anche un ottimo isolante elettrico.

PS densità: in forma non espansa 1050 kg/m^3 , in forma espansa 15 - 100 kg/m^3

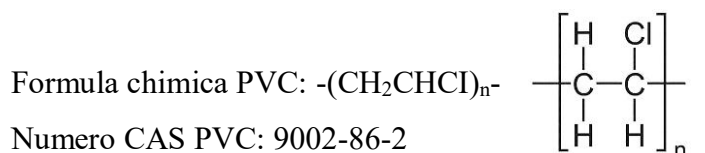
PS Temperatura di fusione T_m : 70-100 °C

PS Temperatura di transizione vetrosa T_g : 100 °C

- Polivinilcloruro (PVC), è una delle materie plastiche di maggior consumo al mondo. Le proprietà di questo materiale termoplastico amorfo sono fortemente variabili a seconda degli additivi utilizzati. Può essere rigido e tenace (RPVC) utilizzato ad esempio nelle condutture dell'acqua, o flessibile utilizzato in applicazioni di tessuto.

Il PVC viene in massima parte ottenuto tramite processi condotti in emulsione (E-PVC) e in sospensione (S-PVC).

Per un utilizzo appropriato, alla resina PVC vanno aggiunti additivi (stabilizzanti, lubrificanti, antiurto, anti-UV, cariche e, se necessario, plastificanti): si ottiene quindi un compound (in forma di dry-blend semplicemente miscelato o di granulo estruso) altamente versatile che può essere lavorato con tutti i processi di trasformazione.



Numero CAS PVC: 9002-86-2

Nome chimico PVC (IUPAC): poly(chloroethanediyl)

Codice Riciclo PVC: numero 3

Simbolo riciclo PVC: 

Proprietà chimiche e fisiche:

Il PVC viene considerato stabile e sicuro nelle applicazioni a temperatura ambiente. Risulta essere molto sensibile alla luce e al calore; questi hanno su di esso un effetto degradativo che si manifesta dapprima con l'ingiallimento e (a temperature più elevate, di circa 180 °C) con la decomposizione dalla quale si libera acido cloridrico.

Gli additivi impiegati generalmente includono stabilizzanti, lubrificanti, aiuti di processo, pigmenti, modificanti all'urto e riempitivi. Le caratteristiche del PVC includono buona autostinguenza, robustezza, buona resistenza agli agenti atmosferici (conservazione del colore e della rigidità, resistenza agli urti) ed eccellente stabilità dimensionale.

PVC densità standard: 1,37 – 1,43 g/cm³

PVC Temperatura di fusione T_m: 185-195 °C

PVC Temperatura di transizione vetrosa T_g: 81-87 °C

Nella **Tabella 1.1** vengono riportati i principali polimeri con le relative applicazioni.

Tabella 1.1: Principali polimeri e loro applicazioni

| POLIMERO | APPLICAZIONI |
|--|---|
| CA (Acetato di cellulosa) | svariati manufatti per molti settori di consumo: dai pettini alle montature per occhiali, dai facciali per caschi ai tasti per macchine da scrivere, dalle scatole trasparenti agli spazzolini da denti |
| ABS (Acrilonitrile butadiene stirene) | manufatti particolarmente resistenti all'urto: valige, piccoli e grandi elettrodomestici, chassis per apparecchiature elettrico/elettroniche, telefoni, accessori nel settore automobilistico |
| SAN (Copolimero stirene-acrilonitrile) | dai casalinghi all'autotrasporto, dall'imballaggio alle lastre, dai piccoli elettrodomestici alla cosmetica, dagli articoli per cancelleria a quelli per l'elettronica |
| EVA (Etilenvinil acetato) | di film coestrusi, in campo elettrico, medicale, nel settore calzaturiero ed in quello dei giocattoli |
| POM | meccanica fine |

| | |
|--|---|
| (Poliacetali) PA (Poliammidi) | fibre sintetiche (nylon), masse da stampaggio nell'industria meccanica, film per l'imballaggio flessibile di prodotti alimentari |
| PBT (Polibutilentereftalato) | costruzioni meccaniche ed elettrotecniche |
| PC (Policarbonato) | manufatti trasparenti, caschi protettivi, componenti per auto |
| PE (Polietilene) | LDPE (PE a bassa densità): film, casalinghi, giocattoli, contenitori, tubazioni; HDPE (PE ad alta densità): cassoni industriali, flaconi, contenitori per liquidi, serbatoi per carburanti e tubazioni per il trasporto di gas ed acqua a pressione |
| PET (Polietilentereftalato) | contenitori per liquidi, supporti per pellicole fotografiche, tappeti, buste multistrato per cibi precotti, nastri per audio e video cassette |
| PPO (Polifenilenoossido) | dove sono richieste elevate caratteristiche meccaniche a temperatura elevata: elettrico, elettronico, medicale, trasporti, elettrodomestico, industriale |
| PPS (Polifenilensolfuro) | applicazioni tecniche in campo elettrico, elettronico, fotografico, aeronautico, meccanico e fabbricazione di particolari elettrodomestici |
| PIB (Poliisobutilene) | i tipi oleosi vengono impiegati nel settore degli adesivi, come olio per condensatori e trasformatori e come regolatore della viscosità negli oli per motori. I tipi semisolidi vengono utilizzati come impermeabilizzanti di supporti in tessuto. Le lastre di PIB servono come rivestimenti di serbatoi |
| PMMA (Polimetilmetacrilato) | di lastre trasparenti, lastre per coperture, insegne luminose e per apparecchiature ottiche |
| PSU (Polisolfoni) | apparecchiature che devono subire trattamenti a temperature superiori a 150/180°C, fino a 250°C per un tipo particolare |
| PS (Polistirene o polistirolo) | imballaggi, articoli per uso domestico, grandi e piccoli elettrodomestici, giocattoli, elettronica di consumo |
| EPS (Polistirene espanso) | imballaggi, isolamento e alleggerimento di strutture nell'edilizia, produzione di calotte interne per caschi di protezione |
| PVA (Polivinilacetati) | adesivi, idropitture e inchiostri |
| PVC (Polivinilcloruro) | settori edilizia e costruzioni (tubi, profili per finestre), imballaggio alimentare e farmaceutico (vaschette per alimenti, blister, etc.) cavi, trasporti, sport e tempo libero, arredamento, abbigliamento, casalinghi e prodotti medicali (sacche per plasma sanguigno, tende ossigeno, etc.) |
| PVDC (Polivinilidencloruro) | forma di soluzione e di emulsione acquosa per il rivestimento barriera a vapore d'acqua, gas ed aromi, di film da imballaggio di varia composizione |
| CPVDC (Polivinilidencloruro clorurato) | lastre, tubi, raccordi, parti di pompe ed altri articoli tecnici. Trova impiego anche nel settore tessile e in quello degli adesivi |
| PVDF (Polivinilidenuro) | industria chimica con temperature di esercizio fino a 120°C, settori elettrico ed elettronico |

| | |
|---|---|
| PP (Polipropilene) | componenti per auto, tubazioni, arredamento, casalinghi, film per imballaggi, tubi termoidraulici per impianti di riscaldamento |
| ASA (Terpolimero acrilonitrile - stirene - estere acrilico) | di lampade stradali, insegne, targhe, mobili da giardino, parti di biciclette e moto e piccoli elettrodomestici |
| MBS (Terpolimero metilmetacrilato butadiene stirene) | giocattoli, parti di frigoriferi, penne, batterie, articoli tecnici e decorativi, articoli sportivi |

1.3 Reologia dei polimeri

La reologia è la scienza che studia la deformazione e il flusso della materia (Eugene Cook Bingham 1929) indagando quindi come si deformano i materiali se sottoposti all'azione di un determinato sforzo. Permette di caratterizzare i polimeri, fornendo informazioni riguardo la viscosità e la sua dipendenza dalla temperatura e dallo *shear rate*.

La parola «reologia» è stata coniata da Eugene Cook Bingham (Cornwall, Vermont, 8 dicembre 1878 - Easton, Pennsylvania, 6 novembre 1945) nel 1920 grazie ad un suggerimento del collega Markus Reiner (5 gennaio 1886 - 25 aprile 1976), per sostituire il termine in voga in quel periodo di «meccanica dei sistemi continui». Il professor Bingham credeva che tale terminologia non avrebbe aiutato i ricercatori ad avvicinarsi a tale disciplina. La parola reologia fu ispirata dal celebre aforisma *Panta rei* (in greco antico: *πάντα ῥεῖ* «*tutto scorre*») attribuito a Eraclito (Efeso, 535 a.C. - Efeso, 475 a.C.).

La reologia applicata ai sistemi liquidi o semisolidi studia essenzialmente il flusso, mentre quella applicata ai sistemi solidi si occupa della deformazione. Il flusso è lo scorrimento di un materiale in cui gli elementi adiacenti che lo costituiscono si muovono in maniera relativa gli uni rispetto agli altri.

Una grandezza fisica che misura la resistenza di un fluido allo scorrimento è la viscosità. Essa esprime la facilità di scorrimento di uno strato del liquido rispetto ad uno strato adiacente. La viscosità dei liquidi diminuisce di norma con l'aumentare della temperatura. Da un punto di vista microscopico il valore della viscosità dipende sia dalla forma e dalla grandezza delle molecole sia dall'entità delle interazioni tra esse. In realtà non tutti i fluidi hanno un comportamento simile, quindi si è soliti suddividerli in due grandi categorie:

- fluidi newtoniani, ovvero che seguono la legge di Isaac Newton, per cui la viscosità η è funzione della temperatura T e della pressione p :

$$\eta = f(T, p) \quad (1.1)$$

Matematicamente questi fluidi presentano un legame di proporzionalità diretta tra il tensore degli sforzi viscosi τ e il tensore delle velocità di deformazione $\dot{\gamma}$. La costante di proporzionalità è la viscosità:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

- fluidi non-newtoniani, ovvero che non seguono la legge di Newton perché la loro viscosità dipende anche dalla *shear rate*:

$$\eta = f(T, p, \dot{\gamma}) \quad (1.3)$$

Il comportamento di questi materiali viene descritto con una legge di tipo *power law*:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (1.4)$$

In un diagramma logaritmico tale equazione è una retta. Nell'equazione (1.4) n e K sono indipendenti dalla *shear rate*: n è detto indice di flusso e K è detta consistenza. Al tendere di n ad uno la retta descritta dall'equazione tende a diventare orizzontale (comportamento newtoniano), al diminuire di n la pendenza (negativa) della retta aumenta, cioè la viscosità diminuisce più rapidamente con la velocità di deformazione. La consistenza K è l'ordinata del punto della retta avente $\dot{\gamma}$ unitario.

A questa categoria appartengono le materie plastiche. La maggior parte dei polimeri è un fluido pseudoplastico e ha un comportamento chiamato *shear thinning*, ovvero subisce una riduzione della viscosità all'aumentare della *shear rate*. A riposo o per deboli forze di taglio, le molecole si trovano disperse nel solvente in uno stato disordinato e più o meno intrecciate tra loro. Applicando uno *stress* crescente le catene polimeriche che si orientano tutte verso la direzione della forza. Questo permette un migliore scorrimento ed una diminuzione della viscosità. Esistono infine i fluidi dilatanti, le cui molecole all'aumentare di $\dot{\gamma}$ si legano fortemente le une con le altre, con un conseguente aumento della viscosità. Il comportamento dei fluidi newtoniani e non-newtoniani è riassunto in **Figura 1.12**.

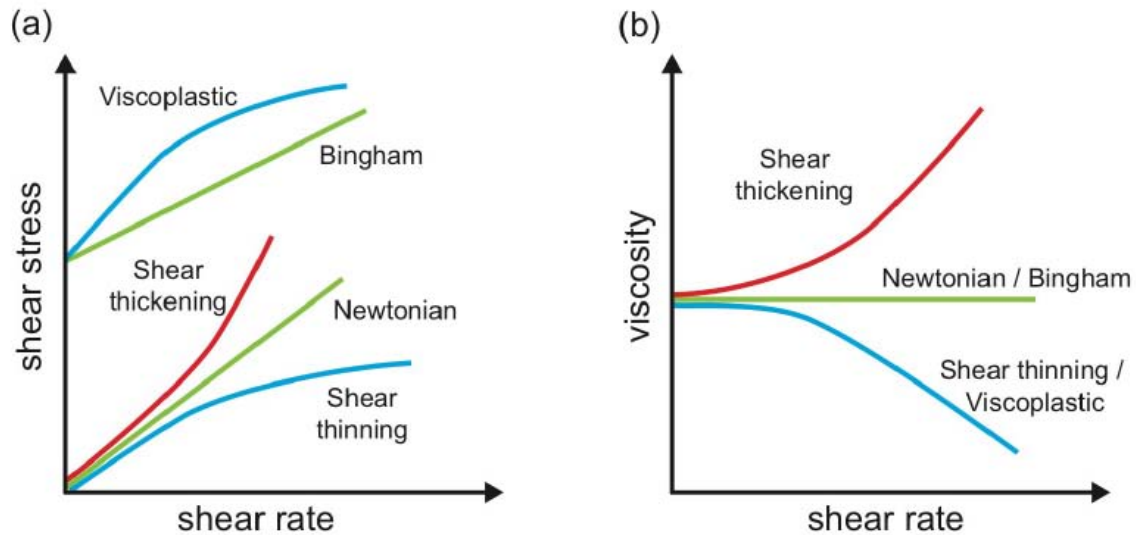


Figura 1.12: Realazione tra shear stress e shear rate (a) e tra viscosità e shear rate (b) per fluidi newtoniani e non newtoniani (fonte: D. Filippi, *Local fluidization of concentrated emulsion in microfluidic channels textured at the droplet scale*. PhD thesis, Università degli studi di Padova, 2018)

1.4 La plastica nel mondo

PlasticsEurope, associazione di categoria che rappresenta i produttori di materie plastiche che operano a livello europeo, ha presentato a fine 2019 “*Plastics – the Facts 2019*”, contenente i dati 2018 sull’industria della plastica europea.

Secondo il report, nel solo 2019 sono state prodotte a livello mondiale 359 milioni di tonnellate di materie plastiche e gomme, in crescita rispetto alle 348 milioni di tonnellate dell’anno prima, volume che considera termoplastiche, termoindurenti, elastomeri e poliuretani (escludendo le fibre). Di queste, 61,8 milioni sono state prodotte in Europa, in calo rispetto alle 64,4 milioni di tonnellate del 2017. La parte del leone la fa l’Asia, che rappresenta ormai il 51% della produzione mondiale (30% la sola Cina), contro il 17% dell’Europa e il 18% del Nord America.

Per quanto riguarda la trasformazione di materie plastiche nel vecchio continente, il 2018 si è stabilizzato sui livelli del 2017, intorno a 51,2 milioni di tonnellate: la Germania si conferma al primo posto con il 24,5% dei consumi totali, seguita dall’Italia con il 13,9%, dalla Francia con il 9,4% e dalla Spagna con il 7,6%; seguono Regno Unito con il 7,3% e Polonia con il 6,8% per citare solo i paesi che trasformano ogni anno oltre 3 milioni di tonnellate di plastiche e gomme.

A livello di applicazioni finali, il 40% circa delle plastiche trasformate in Europa finisce nell’imballaggio, il 20% nelle costruzioni e poco meno del 10% nel settore automotive; il resto è suddiviso

tra elettrico/elettronico (6,2%), casalinghi, sport e tempo libero (4,1%), agricoltura (3,4%) e altro (16,7%).

A crescere, in Europa, sono solamente la raccolta e il riciclo di rifiuti plastici: la prima è passata dalle 27,1 milioni di tonnellate del 2016 alle 29,1 milioni di tonnellate dell'anno scorso, mentre il volume avviato a riciclo è cresciuto del 12% toccando 9,4 milioni di tonnellate. Dei rifiuti in plastica raccolti nel 2018, il 32,5% è stato rigenerato per via meccanica, il 42,6% è stato destinato a recupero energetico, mentre il 24,9% è stato conferito in discarica. Va però detto che se si confronta la situazione attuale con quella del 2006, a fronte di una raccolta aumentata del 19%, il riciclo meccanico è raddoppiato, il recupero energetico è cresciuto del 77%, mentre l'lo smaltimento in discarica, nello stesso periodo, è crollato del 44%. Limitando l'analisi ai soli rifiuti da imballaggio, la raccolta nel 2018 si è attestata su 17,8 milioni di tonnellate, il 42% delle quali è stata riciclata per via meccanica e il 39% mediante recupero energetico, mentre la discarica ha inciso per il 18,5%. La situazione, però è tutt'altro che omogenea a livello continentale: c'è un drappello di paesi che ricicla per via meccanica oltre il 50% dei rifiuti da imballaggio in plastica (Repubblica Ceca, Olanda, Spagna), un folto plotone di inseguitori che si situa tra il 40% e il 50% (tra cui Italia, Germania, Regno Unito e Paesi scandinavi) e un gruppo in fondo alla classifica, che non arriva al 30% (Francia, Grecia, Ungheria e Finlandia).

La massiccia produzione di materie plastiche ha fatto emergere, soprattutto negli ultimi decenni, il problema dei rifiuti generati dalla plastica monouso, una problematica che ha ormai raggiunto proporzioni mondiali e intaccato l'intero Pianeta. Oggi la fonte prevalente di inquinamento da plastica è legata al settore del *packaging*, e come è vero che tale problema ha dimensioni globali è altrettanto evidente l'urgenza di misure drastiche a livello planetario. Sicuramente negli ultimi anni abbiamo assistito a qualche segnale positivo, dall'attenzione crescente al riciclo all'utilizzo di materiali biodegradabili, ma urge più che mai un richiamo alla responsabilità individuale dei consumatori. A causare un enorme danno ambientale è infatti l'enorme quantità di rifiuti presente negli oceani, che danneggia gravemente gli ecosistemi marini. La plastica dispersa nelle acque con il tempo si disgrega in pezzetti più piccoli, che vengono ingeriti dalla fauna marina entrando quindi nella catena alimentare.

1.5 Breve storia dello stampaggio a iniezione

La prima pressa ad iniezione venne brevettata nel 1872 dai fratelli americani Hyatt. La macchina fu sviluppata per poter processare un materiale chiamato celluloido o nitrato di cellulosa, ottenuto nel 1868 dallo stesso Hyatt da nitrocellulosa al 10-11% di azoto, plastificata con canfora. Pur trattandosi

di un materiale flessibile e resistente all'umidità, la celluloid è estremamente infiammabile, e ciò ne ha limitato fortemente l'impiego.

L'impianto era relativamente semplice rispetto ai macchinari in uso oggi e funzionava come una grande siringa; uno stantuffo iniettava la plastica nello stampo passando prima attraverso un cilindro riscaldato (**Figura 1.13**).

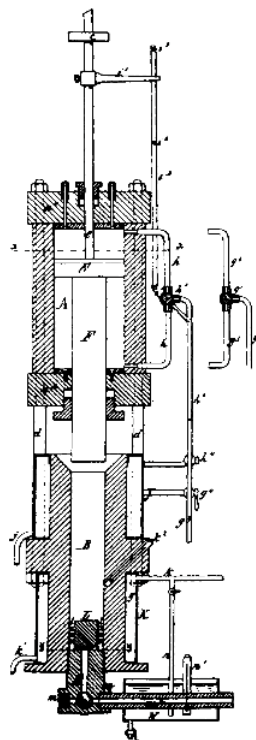


Figura 1.13: Disegno della prima macchina ad iniezione dei fratelli Hyatt (fonte: www.avplastics.co.uk)

Nel 1939, Arthur Eichengrün brevettò lo stampaggio a iniezione di acetato di cellulosa plastificato, le cui forme solubili furono inventate nel 1903.

Negli anni 40 l'industria ebbe una notevole espansione a causa della Seconda guerra mondiale che aveva creato una grande richiesta di prodotti economici di massa. Con la nascita dei polimeri termoplastici come poliammide (PA), commercialmente noto come Nylon, polietilene (PE), polietilente-reftalato (PET) e policarbonato (PC) si diffuse la necessità di sviluppare nuovi impianti.

Nel 1946, l'inventore americano James Watson Hendry costruì la prima macchina ad iniezione a vite, che consentiva un controllo molto più preciso sulla velocità di iniezione e sulla qualità degli articoli prodotti (**Figura 1.14**). Questa macchina permetteva inoltre di miscelare il materiale prima dell'iniezione, in modo che la plastica colorata o riciclata potesse essere aggiunta al materiale vergine e amalgamata completamente prima di essere iniettata.

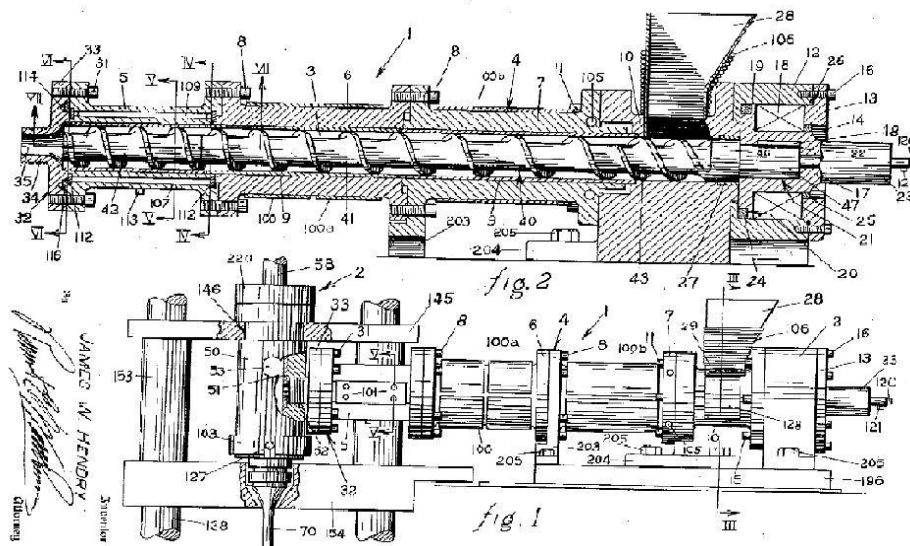


Figura 1.14: Disegni di brevetto della macchina ad iniezione di James Watson Hendry (fonte: www.avplastics.co.uk)

Nel 1956 William. H. Willert (**Figura 1.15**) brevettò il primo sistema in cui la vite si muoveva avanti e indietro durante il ciclo di iniezione (**Figura 1.16**). Dopo la miscelazione, la vite smette di girare e agiva come uno stantuffo per iniettare il materiale nello stampo. Oggi, le macchine in cui la vite svolge sia la funzione di plastificare che di iniettare il polimero fuso rappresentano la maggioranza di tutte le macchine ad iniezione.



Figura 1.15: William. H. Willert (fonte: www.plasticshof.org)

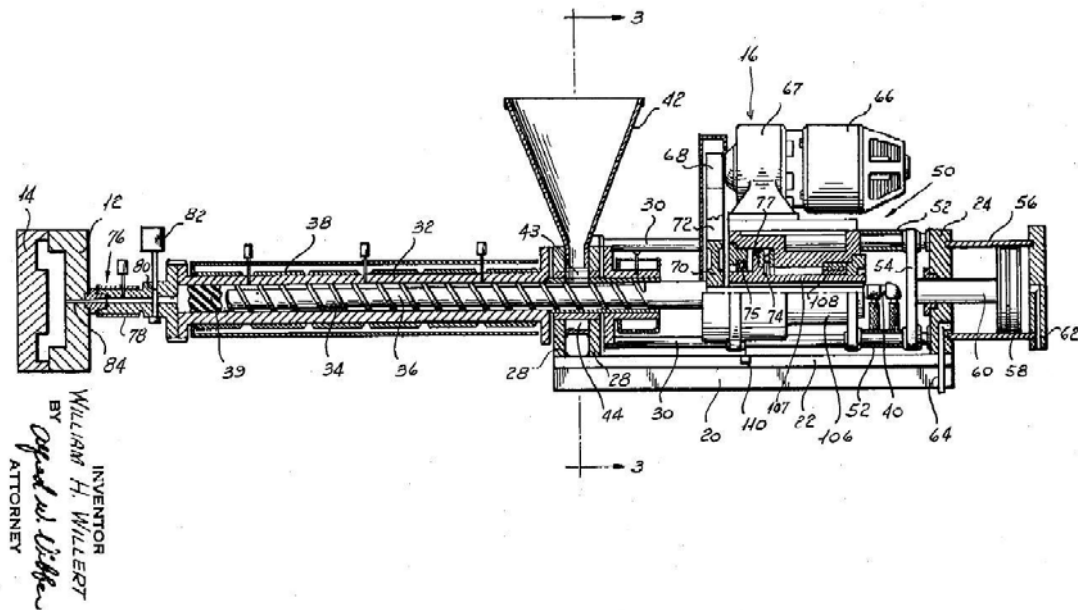


Figura 1.16: Disegno della macchina ad iniezione di Willert (fonte: www.avplastics.co.uk)

Negli anni della ricostruzione i produttori italiani di presse a compressione non hanno realizzato solo macchine per impieghi generali, ma, secondo una vocazione che diventerà un notevole punto di forza rispetto alla concorrenza straniera, anche macchinari per risolvere problemi specifici. Tra queste ricordiamo:

- le presse per bottonifici, con stampi fino a cento impronte ed espulsione con getto ad aria, costruite dalla Pozzi di Piacenza (impianti completi per la produzione di bottoni forati e a macchia passante);
- le presse a doppio effetto angolare, con due pistoni perpendicolari tra loro, costruite dalla Pagnoni-Benetti & C. di Milano;
- la pressa automatica con dodici stampi in rotazione continua, costruita dalla Lombarda Macchine Polvara di Milano, in grado di lavorare contemporaneamente con stampi diversi, alimentati indipendentemente con diversi tipi di resina;
- gigantesche presse a piani multipli per la produzione di lastre e pannelli di materiale plastico, oppure stratificato di tessuto o carta, impregnati di resina.

Negli anni '70 Hendry sviluppò anche il primo processo di inietto soffiaggio, che consentì la produzione di corpi cavi complessi raffreddati rapidamente. Ciò ha notevolmente migliorato la flessibilità di progettazione, la resistenza e la finitura delle parti prodotte riducendo al contempo i tempi di produzione, i costi, il peso e gli sprechi.

L'industria dello stampaggio a iniezione di materie plastiche si è evoluta nel corso degli anni dalla produzione di pettini e bottoni alla produzione di una vasta gamma di prodotti per molti settori automobilistici, medici, aerospaziali, prodotti di consumo, giocattoli, impianti idraulici, imballaggi e costruzioni.

Il progresso tecnologico degli ultimi decenni ha permesso di passare da uno stampaggio con presse idrauliche all'utilizzo di presse ad azionamento elettrico (**Figura 1.17**). Queste consentono di avere un'efficienza più elevata garantendo la massima precisione durante lo stampaggio, migliorano le condizioni di lavoro per gli operatori riducendo le emissioni sonore ed eliminano il costo economico ma anche l'impatto ambientale relativi allo smaltimento dell'olio motore.



Figura 1.17: Pressa che consente di applicare più iniezioni in base alle differenti esigenze di stampaggio (fonte: www.plasticmetal.it)

1.6 Il processo di stampaggio a iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è una tecnologia estremamente diffusa nel campo dei polimeri termoplastici. I manufatti ottenuti possono avere forme tridimensionali qualsiasi, anche asimmetriche e dimensioni comprese fra qualche millimetro (ad esempio piccoli ingranaggi, bottoni, ecc.) e qualche metro (ad esempio paraurti e plance per automobili, vasche, ecc.).

Le macchine per lo stampaggio ad iniezione vengono chiamate anche presse e sono costituite da un'unità di iniezione, un gruppo stampo con i meccanismi di apertura, chiusura ed estrazione e da un sistema di raffreddamento (**Figura 1.18**). Le presse vengono classificate mediante il tonnellaggio che esprime la forza che la macchina può esercitare (da meno di 5 ton fino a 6000 ton) per mantenere lo

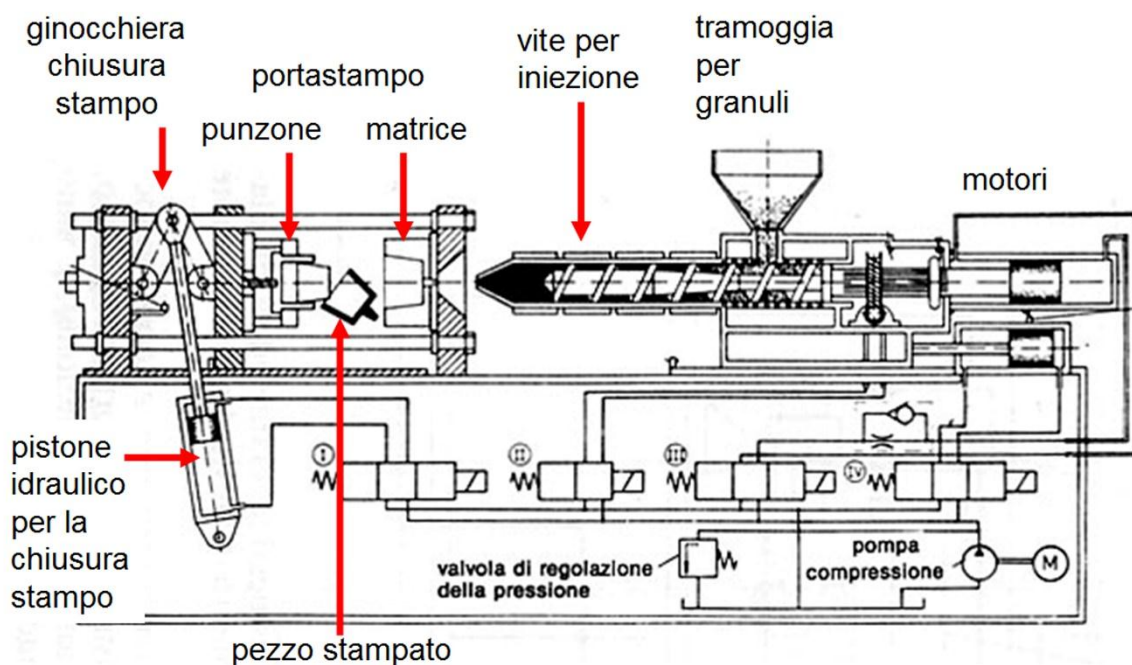


Figura 1.18: Schema di una pressa per lo stampaggio a iniezione (fonte: www.tecmatied.wordpress.com)

stampo chiuso durante la fase di iniezione. La forza richiesta dipende dal tipo di materiale utilizzato e dalla dimensione del manufatto da produrre; materiali viscosi e manufatti enormi richiedono un'elevata forza di chiusura.

La vite ruota spingendo in avanti il materiale solido all'interno di un cilindro mantenuto, almeno nella zona vicina allo stampo, ad una temperatura maggiore di quella di fusione o di transizione vetrosa del polimero. Il polimero fuso si accumula, quindi, nella camera di iniezione e, quando il volume di materiale accumulato è sufficiente per il riempimento dello stampo, viene spinto attraverso un ugello nella cavità dello stampo da una traslazione della vite stessa (fase di iniezione).

Lo stampo, mantenuto a temperatura più bassa, è costituito da una parte fissa e da una o più parti mobili le quali vengono allontanate automaticamente per poter estrarre il manufatto alla fine del ciclo. Il polimero fuso raggiunge la cavità, che ha la forma del manufatto desiderato, attraverso opportuni canali, dei quali spesso il primo, detto materozza, è a geometria cilindrica con sezione crescente lungo la direzione del flusso. Prima di entrare nella cavità, il fuso percorre un breve tratto di sezione notevolmente minore detto luce di entrata, più comunemente indicato con il termine inglese "gate". Il gruppo di iniezione ha quindi il compito di riscaldare fino a fusione e quindi plastificare il materiale

e di spingerlo poi all'interno dello stampo grazie all'azione di un pistone o di una vite mobile. I componenti principali dell'unità di iniezione sono:

- la tramoggia, posta in cima alla macchina, dove il materiale viene uniformato ed eventualmente miscelato con altri materiali, additivi o coloranti;
- la vite di alimentazione e plastificazione, posta in un condotto cilindrico riscaldato, generalmente suddivisa in 50 % alimentazione, 25 % trasporto e 25 % fusione;
- l'ugello di iniezione, posto alla fine del condotto della vite di plastificazione, atto a convogliare il fluido nel canale d'ingresso dello stampo.

L'unità di chiusura è la parte della macchina dove viene montato lo stampo del pezzo da realizzare e comprende a sua volta il sistema di chiusura dello stampo e il sistema di estrazione del pezzo. Durante il processo una metà dello stampo rimane fissa mentre l'altra si muove permettendo la chiusura e l'apertura dello stampo. La parte fissa dello stampo contiene il sistema di canali che permette alla resina fusa di entrare nelle cavità dello stampo.

Riempita la cavità, inizia la fase di mantenimento durante la quale il polimero viene tenuto sotto pressione elevata allo scopo di compensare l'aumento di densità, e quindi il ritiro del manufatto, connesso alla diminuzione di temperatura.

La solidificazione del polimero al *gate* che, essendo la sezione di passaggio del materiale più piccola avviene prima che nello stampo vero e proprio, dà inizio alla fase di raffreddamento. Infatti, dopo la chiusura del *gate* il polimero non può più entrare nella cavità qualunque sia la pressione esercitata nella camera di iniezione. Durante la fase di raffreddamento il manufatto solidifica portandosi alla temperatura dello stampo. La diminuzione di temperatura non è più compensata dal flusso di mantenimento e quindi provoca una diminuzione di pressione a volume e densità costanti.

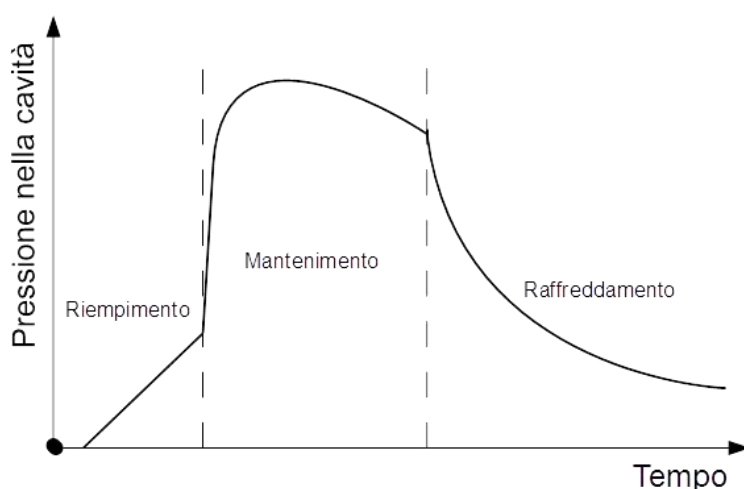


Figura 1.19: Diagramma schematico dell'andamento della pressione nella cavità

Un diagramma schematico dell'andamento della pressione in cavità è mostrato in **Figura 1.19**. La pressione comincia a crescere; completato il riempimento dello stampo la pressione cambia rapidamente di livello perché inizia la fase di mantenimento; successivamente la pressione subisce variazioni graduali connesse con il progressivo raffreddamento del polimero. Quando si ha solidificazione al *gate* inizia la vera e propria fase di raffreddamento, durante la quale la pressione decresce più rapidamente. Il passaggio alla fase di raffreddamento è tanto più veloce quanto più sottile è il *gate*, ossia quanto più celere è la solidificazione del polimero al suo interno. Il valore finale della pressione in cavità all'apertura dello stampo (pressione residua) è determinato dalla massa di polimero presente in cavità al momento della chiusura del *gate*. Dopo il raffreddamento lo stampo viene aperto ed il manufatto staccato dallo stampo per mezzo di estrattori automatici.

In realtà il polimero fuso inizia a raffreddarsi non appena arriva a contatto con le pareti dello stampo e quindi già nelle fasi di iniezione e di mantenimento.

Nella pratica il passaggio dalla fase di iniezione alla fase di mantenimento viene effettuato leggermente prima che la cavità sia completamente riempita (circa 90-97% di riempimento) per evitare eccessivi sbalzi di pressione in cavità.

La temperatura dello stampo può talvolta venire controllata tramite la circolazione di acqua raffreddata in condotti posti all'interno dello stampo che garantiscono un raffreddamento omogeneo.

Per riassumere, il processo si può essenzialmente suddividere in tre fasi principali:

- **Iniezione del fuso.** All'inizio di un ciclo di stampaggio i granuli del polimero plastico, contenuti nella tramoggia, vengono fatti cadere all'interno del cilindro della vite di alimentazione e plastificazione, che ruota e arretra lasciando spazio al materiale entrante. All'interno del cilindro i granuli vengono riscaldati da una serie di resistenze elettriche fino oltre la loro temperatura di fusione e plastificati dalla rotazione della vite seguendo uno specifico programma in funzione del tipo di materiale, della grammatura del pezzo e della compattezza del pezzo finito. La pressa ha nel frattempo provveduto alla chiusura dello stampo e può quindi iniziare la fase di iniezione rapida del materiale fino a circa il 95% del peso del pezzo. La vite senza fine spinge quindi la massa fusa nello stampo attraverso il canale d'iniezione ed inizia il riempimento dello stampo. Lo stampo è opportunamente riscaldato per permettere un buon flusso della plastica sino a riempire tutta la cavità (**Figura 1.20**).

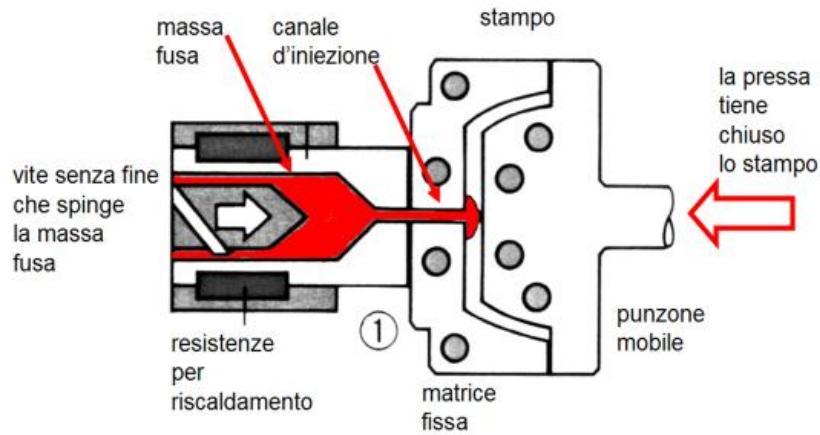


Figura 1.20: Fase di riempimento dello stampo (fonte: www.tecmatied.wordpress.com)

- **Mantenimento della pressione.** Il completamento del pezzo avviene con la seconda fase (fase di "compattamento" o "mantenimento"), mantenendo il materiale in pressione fino a quando il pezzo stampato non si solidifica. Questa seconda fase realizza la "compensazione" del ritiro volumetrico che la materia plastica, raffreddandosi naturalmente, subisce. Il pezzo si raffredda per qualche istante nello stampo in modo che la plastica si solidifichi completamente per permettere al pezzo stampato di uscire dallo stampo senza deformarsi (Figura 1.21).

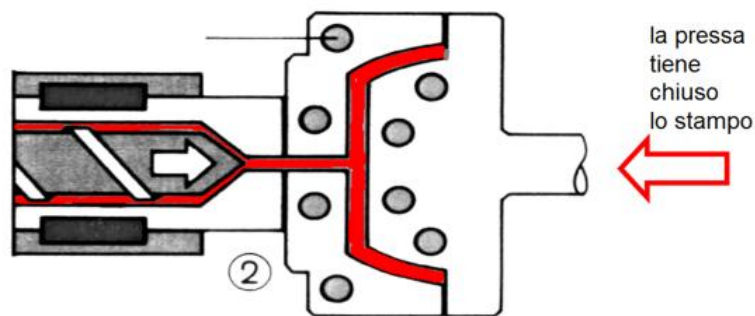


Figura 1.21: Fase di raffreddamento del fuso (fonte: www.tecmatied.wordpress.com)

- **Estrazione.** A questo punto si ha l'apertura dello stampo per permettere l'estrazione del pezzo stampato, che può avvenire con un sistema a punzone meccanico, con martinetto idraulico, oppure mediante estrazione pneumatica, svitamento elettrico o idraulico (**Figura 1.22**). Può iniziare quindi un nuovo ciclo, con una nuova fase di alimentazione del materiale.

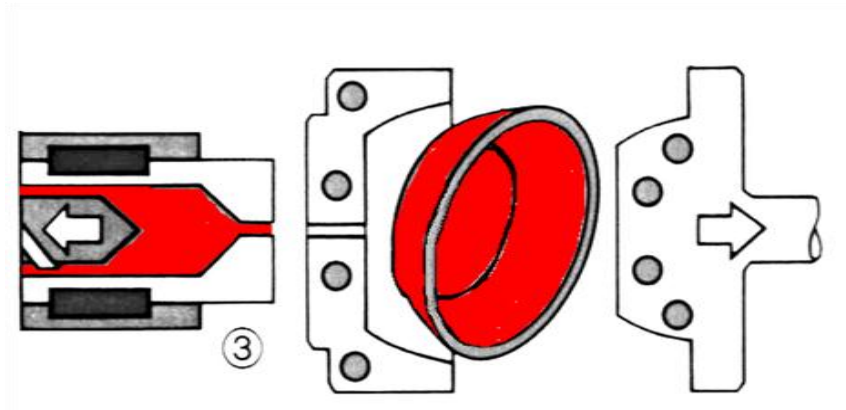


Figura 1.22: Estrazione del pezzo stampato (fonte: www.tecmatied.wordpress.com)

I principali vantaggi dello stampaggio ad iniezione sono:

- l'elevata produttività;
- la possibilità di produrre pezzi complessi;
- i bassi costi di produzione;
- l'elevata automazione dei processi;
- la versatilità del processo nell'utilizzo di materiali differenti;
- la possibilità di stampare in accoppiamento con inserti metallici;
- i pochi scarti;
- la possibilità di scelta del colore e della qualità superficiale;
- le limitate operazioni post stampaggio.

Gli svantaggi di questa tecnologia invece sono:

- gli elevati costi delle macchine e degli stampi;
- l'alta competitività;
- i ritiri e gli sforzi congelati nel manufatto.

Capitolo 2 Il rivestimento degli stampi

Il secondo capitolo riguarderà nello specifico i rivestimenti degli stampi analizzando lo stato dell'arte e quelli più diffusi, ovvero la nichelatura chimica e il *Diamod Like Carbon* (DLC). Proseguirà poi trattando i rivestimenti isolanti cominciando dai fondamenti teorici che stanno alla base di tale pratica. Nello specifico saranno approfonditi i concetti di rugosità superficiale, bagnabilità e resistenza termica di contatto.

2.1 Analisi dello stato dell'arte

L'impegno di rivestimenti per gli stampi trova largo utilizzo nell'industria dello stampaggio poiché permette di allungare la vita utile degli stampi, riducendo sensibilmente i fermi macchina e le manutenzioni ordinarie, generando così importanti riduzioni dei costi di produzione. Allo stato dell'arte i rivestimenti sono dunque applicati con lo scopo di proteggere le superfici stampanti da fenomeni di usura e abrasione eccessive e repentine, facilitare lo scorrimento delle parti mobili degli stampi e consentire la prevenzione dei fenomeni di incollaggio di materiale stampato favorendo il distacco del pezzo. Migliorano di conseguenza la qualità delle superfici, caratteristica di fondamentale importanza nell'ambito dello stampaggio in generale.

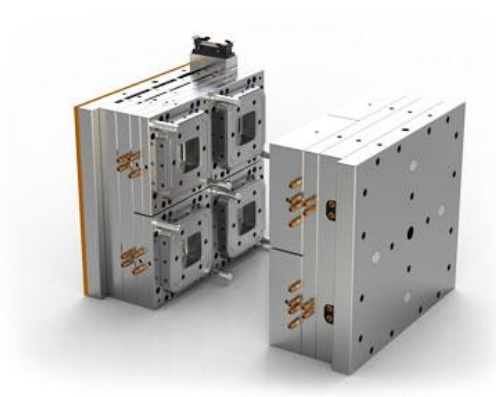


Figura 2.1: Stampo per stampaggio a iniezione (fonte: www.lafer.eu)

Lo stampaggio di materie plastiche fa riferimento a produzioni dove gli stampi giocano un ruolo fondamentale e molto delicato al fine di cogliere il duplice obiettivo di assicurare un'alta qualità del prodotto e garantire al contempo economicità del processo.

Per alti volumi di produzione o difficoltà di ottenimento tecnico del prodotto stampato, il rivestimento è pressoché imprescindibile specie se considerato già a livello progettuale. Il costo del trattamento di rivestimento è importante e dunque va valutato nella sua convenienza totale salvo inevitabile necessità. È importante sottolineare che il rivestimento deve essere deciso a livello di progetto. Si tratta infatti di coniugare correttamente tutte le caratteristiche dei vari materiali che entrano in gioco, una combinazione errata potrebbe portare alla realizzazione di un sistema con caratteristiche non in grado di garantire l'adesione corretta e la durata in esercizio del rivestimento.

Un rivestimento superficiale con materiali a bassa conducibilità termica o isolanti è stato proposto da Chen *et al.* (2009) come metodologia per la riduzione della variazione di temperatura a contatto con gli stampi. Ciò determinerebbe un aumento della temperatura di contatto rispetto allo stampaggio senza rivestimento, con conseguente riduzione dei difetti superficiali e miglioramento della qualità dei pezzi prodotti.

2.2 Rivestimenti più diffusi

Tra i rivestimenti più diffusi e attualmente impiegati nei processi di stampaggio di materie plastiche ci sono la nichelatura chimica con politetrafluoroetilene e il Diamond Like Carbon.

La nichelatura chimica con politetrafluoroetilene è un trattamento di deposizione di un rivestimento metallico, controllabile in spessore, di lega nichel-fosforo con aggiunta di politetrafluoroetilene (PTFE), che conferisce alla superficie caratteristiche di resistenza alla corrosione ed all'usura. La superficie trattata ha un basso coefficiente di attrito, migliore resistenza all'usura durante tutta la vita del prodotto proprio perché il teflon, inglobato nel nichel, non viene facilmente rimosso.

Il *Diamond Like Carbon* (DLC) è un rivestimento metastabile, costituito da Carbonio (C) che è presente in due diverse forme allotropiche: sp² (Grafite) e sp³ (Diamante).

La metastabilità è una condizione di equilibrio che, a differenza dell'equilibrio stabile, non corrisponde ad un minimo assoluto di energia. Un sistema in equilibrio metastabile si mantiene in condizione di equilibrio (meta)stabile nel tempo fintanto che non viene fornito al sistema un quantitativo sufficiente di energia che ne perturbi l'equilibrio: se l'energia fornita è sufficiente, allora questa spezza la condizione di stabilità del sistema conducendolo in un'altra condizione di equilibrio metastabile o alla condizione di equilibrio stabile, definitivo. Tale concetto è rappresentato in **Figura 2.2**.

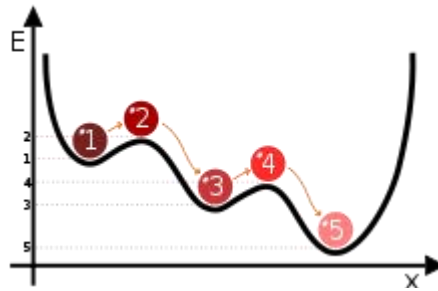


Figura 2.2: Stati di equilibrio stabile (5), metastabile (1 e 3) e instabile (2 e 4) di una biglia posta idealmente su una superficie ondulata (fonte: www.wikipedia.org)

Il DLC può avere elevati valori di durezza meccanica, di inerzia chimica, di trasparenza ottica ed è un semiconduttore con alto *gap* di potenziale. Grazie alle sue caratteristiche superficiali quali la nano-rugosità e la durezza, i film a base di DLC sono particolarmente utili come *coatings* protettivi e di prevenzione contro l'abrasione o la corrosione.

Le proprietà del DLC dipendono dalla particolare distorsione dei suoi legami carbonio-carbonio intermedia tra quella del diamante e quella della grafite. Il carbonio, per la sua capacità di dar luogo a tre diverse ibridizzazioni, forma una grande varietà di strutture cristalline. Nella configurazione sp^3 , come nel diamante, i quattro elettroni di valenza sono disposti ognuno su un orbitale sp^3 direzionato secondo una struttura tetraedrica, ed ognuno forma un forte legame di tipo σ con un altro atomo di carbonio adiacente. In una configurazione sp^2 , come nella grafite, tre dei quattro elettroni di valenza sono su orbitali sp^2 , trigonali, e formano tre legami di tipo σ nel piano. Il quarto elettrone forma un legame π , più debole di un legame σ , normale al piano degli altri legami σ . Nella configurazione sp , invece, due dei quattro elettroni formano ognuno un legame σ lungo la direzione dell'asse x , e gli altri due elettroni formano legami di tipo π lungo le direzioni y e z . Il legame sp^3 del DLC conferisce al materiale molte delle proprietà del diamante: il DLC però non esiste solo sotto forma di carbonio amorfo (a-C), ma anche sotto forma di leghe idrogenate a-C:H; la quantità di idrogeno stabilizza la struttura disordinata della matrice di carbonio amorfo e rende attiva la superficie.

Come si può evincere dalla **Figura 2.3** la modulazione dei quantitativi delle ibridazioni, il contenuto di Idrogeno (H) ed altri dopanti metallici permettono di ottenere rivestimenti con proprietà tribologiche differenti.

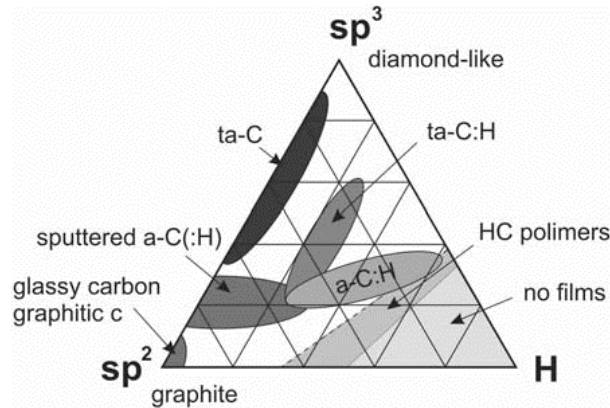


Figura 2.3: Modulazione dei quantitativi delle ibridazioni, contenuto di Idrogeno ed altri dopanti metallici (fonte: www.researchgate.net)

La percentuale di legami sp^2 - sp^3 e quella di idrogeno incorporato definiscono il tipo di DLC di conseguenza le proprietà specifiche del materiale finale.

Le tecniche di deposizione utilizzate per produrre i rivestimenti DLC sono la *Physical Vapour Deposition* (PVD) e la *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD). Entrambe le tecniche sfruttano la deposizione in vuoto con l'ausilio del Plasma (gas ionizzato a pressioni attorno a 10⁻³ mbar). Il substrato viene prima degassato, quindi ripulito mediante un bombardamento ionico. Il precursore del carbonio può essere di natura solida (grafite evaporata per *sputtering*), liquida o gassosa (idrocarburi come metano o acetilene). Il carbonio prodotto nell'ambiente di reazione viene attratto sulla superficie del substrato per depositarsi per mezzo di corrente continua (DC), corrente pulsata, radio frequenza (RF) o microonde (MW).

Il DLC può essere depositato su qualsiasi tipo di materiale compatibile con la tecnologia del vuoto. Tecniche di deposizione diverse portano poi ad ottenere strutture diverse. Metodi fisici come il *magnetron sputtering* tendono a depositare preferenzialmente film con alte percentuali di legami sp^3 , ma bassissimi tenori di idrogeno. Con le tecniche CVD, invece, si riesce ad ottenere una struttura che ricade all'interno del diagramma ternario (a-C:H), in cui il contenuto di legami sp^3 non è molto elevato, mentre è consistente la presenza di legami idrogeno.

Il rivestimento DLC offre quindi una straordinaria versatilità di impiego:

- gli spessori dello strato possono variare da 0,5 a 15 micron;
- l'applicazione del DLC deve essere eseguita sempre e solo su prodotti finiti;
- la temperatura di deposizione è contenuta fra 100°C e 250°C;

- la durezza delle varie tipologie di DLC può variare da 1.900Hv a 4.000Hv in funzione del contenuto di sp³ e ciò permette di fronteggiare i più complicati fenomeni di usura per abrasione;
- le tensioni interne sono di natura compressiva e sono stimabili in 0,5-15 Gpa;
- il coefficiente di attrito misurato contro 100Cr6 risulta molto basso (0,05-0,06) in funzione della struttura amorfa del carbonio;
- il basso coefficiente di attrito permette di contenere le forze in gioco nel sistema evitando di dissipare energia in calore;
- la resistenza a corrosione nei confronti di agenti chimici è legata alla compattezza del rivestimento ed alla sua inerzia chimica (resiste in nebbia Salina per oltre 1500 ore oppure 40 ore in Acido Fluoridrico). Questa caratteristica ne permette l'impiego in ambienti ostici dal punto di vista corrosivo e persino a contatto con fluidi biologici;
- la sensibilità alle alte temperature ne limita l'impiego entro i 400°C. L'instabilità termica del DLC è associata al basso contenuto di Idrogeno;
- il DLC è un isolante elettrico (10^2 - 10^{16} cm⁻¹), mostra un indice di rifrazione $n= 1,8$ - $2,4$ e conducibilità termica dell'ordine di 0,5W/m cm.

La bassissima temperatura di applicazione, il coefficiente d'attrito tra i più bassi dei *coatings* esistenti, l'ottima resistenza all'usura e a fatica, sono solo alcune delle principali caratteristiche che rendono questo rivestimento all'avanguardia rispetto ai suoi concorrenti. Grazie al bassissimo coefficiente di attrito viene utilizzato nelle applicazioni più spinte nei settori *racing* ed aeronautico. Questo rivestimento ha ottime proprietà antiaderenti e per questo motivo infatti è spesso ritenuto un valido sostituto del PTFE vantando in più notevoli vantaggi, tra i quali l'atossicità, lo stesso coefficiente d'attrito, l'elevata durezza e l'ottima adesione. Per ottenere questo effetto talvolta non basta limitare il coefficiente d'attrito, ma è necessaria anche l'incompatibilità tra la chimica del rivestimento e quella del prodotto da stampare: anche in questo senso il DLC vanta ottimi risultati.

Le applicazioni dove tale rivestimento ha riscontrato i maggiori successi sono:

- *automotive e Racing*: ingranaggi, valvole, bilancieri, steli, alberi a camme, bicchierini, pistoni, spinotti, spilli per iniezione;
- *medicale*: protesi, viti, utensili, strumentario chirurgico;
- *macchine automatiche*: alimentare, tessile, packaging, tipografia;
- *particolari meccanici in genere*: *hard disk*, valvole a sfera, armi, coltelli, particolari per compressori, lame da rasoio;
- *utensili*: stampi per materie plastiche;

- accessori: orologi, gioielli, bracciali, piercing.

2.3 Tecniche di deposizione

Le proprietà strutturali e di conseguenza quelle tribologiche di un rivestimento sono fortemente influenzate dal metodo di deposizione utilizzato.

I vantaggi delle tecniche di deposizione nel vuoto sono numerosi:

- il vuoto è un ambiente “pulito” facilmente riproducibile; rivestimenti realizzati in vuoto conterranno pertanto solamente elementi o molecole intenzionalmente introdotti nella camera di deposizione, assicurando elevate qualità e riproducibilità dei rivestimenti.
- I processi di deposizione nel vuoto sono ecologicamente molto puliti.
- Nelle condizioni di processo necessarie per la deposizione del rivestimento la maggior parte dei materiali, in atmosfera convenzionale, si ossiderebbe.
- Molti dei dispositivi impiegati per la generazione dei vapori possono funzionare solo in vuoto.
- A pressione atmosferica il libero cammino medio dei vapori è molto breve e quindi non potrebbero raggiungere i substrati.

Il processo di deposizione può avvenire tramite trasformazioni fisiche, nel qual caso si dice appartenga al gruppo di processi *Physical Vapor Deposition* (PVD), o tramite trasformazioni chimiche, che ci consente di classificarlo come appartenente alla *Chemical Vapor Deposition* (CVD).

I processi che sfruttano la PVD comprendono una vasta gamma di tecnologie diverse:

- l'evaporazione termica, in cui il materiale che è sempre allo stato liquido o solido evapora in presenza di calore e quindi si condensa sul substrato, che è a una temperatura inferiore rispetto alla sorgente, sotto forma di film sottili.
- Polverizzazione catodica o *magnetron sputtering*. Questo è uno dei metodi di deposizione fisica più comuni per la produzione di film sottili. Nella polverizzazione catodica, il materiale da depositare è sempre in forma solida e rappresenta il catodo di un dispositivo generatore di plasma chiamato magnetron. Fondamentalmente il materiale da depositare è sublimato a causa dell'azione di ioni che ne bombardano la superficie, consentendone così l'evaporazione senza la presenza di una fase fusa. I vantaggi dello *sputtering* includono: l'elevata purezza dei film sottili che possono essere depositati, l'omogeneità del film sottile,

l'ampia gamma di materiali che possono essere depositati, l'eccellente adesione alla superficie del substrato, ecc. Uno dei principali svantaggi è l'alto costo dell'attrezzatura e la lentezza della deposizione.

- La deposizione laser pulsata (PLD), che comporta l'uso di un raggio laser mirato sul materiale da evaporare, che viene tenuto nella camera a vuoto. L'energia del raggio laser è così elevata da far evaporare il materiale target attraverso la camera del vuoto e quindi aderire al substrato producendo in tal modo un film sottile. Uno dei vantaggi della deposizione laser pulsata è la capacità di formare film con purezza molto elevata.
- Deposizione ad arco catodico. La deposizione ad arco catodico è un metodo di deposizione fisica da vapore che prevede l'uso di un arco elettrico (alta corrente, bassa tensione) per far evaporare il materiale da depositare. La temperatura dell'arco è così elevata che qualsiasi materiale può essere vaporizzato ad una velocità ragionevolmente alta, superando così uno dei limiti delle tecnologie citate in precedenza. Il vapore quindi si condensa e si deposita sul substrato sotto forma di film sottile. Uno degli svantaggi della deposizione di vapore ad arco è la bassa qualità microstrutturale del film sottile che può essere ottenuto e la presenza di eventuali difetti locali.

La deposizione chimica in fase vapore (CVD) è un processo mediante il quale un materiale solido viene depositato dalla reazione di reagenti chimici in fase vapore su una superficie del substrato. Per il processo viene utilizzata una camera a vuoto, in cui vengono introdotti i gas reagenti che si decompongono sul substrato sotto forma di un film sottile. Variando le condizioni ambientali come il materiale e la temperatura del substrato, la composizione della miscela del gas di reazione, i flussi di gas, e così via, è possibile ottenere materiali con proprietà diverse. In altre parole, la CVD è la trasformazione delle molecole gassose (precursori) in un film sottile solido quando reagiscono chimicamente, mentre vengono in contatto con la superficie del substrato.

Esistono tecnologie CVD che non richiedono la realizzazione di un ambiente sottovuoto: in questo senso, le tecnologie CVD possono essere considerate più versatili rispetto alle controparti PVD.

Il principale processo che sfrutta la CVD è la *Plasma Enhanced CVD* in cui la reazione superficiale è assistita dalla presenza di un plasma che viene generato usando una sorgente di microonde e un gas tampone ionizzabile.

Generalmente i processi CVD hanno il vantaggio di presentare un elevato potere ricoprente mentre quelli PVD possiedono velocità di deposizione più elevate lavorando a temperature inferiori.

2.3 Basi teoriche dei rivestimenti isolanti

Nella cavità dello stampo il polimero fuso procede con un flusso a fontana (**Figura 2.4**). Lo strato di materiale che entra in contatto con lo stampo più freddo solidifica formando quindi a parete una pelle, nella zona centrale la plastica rimane invece fluida. La formazione della pelle ha l'effetto di diminuire il diametro idraulico disponibile rendendo più difficoltoso il riempimento, con conseguente aumento della pressione di iniezione richiesta. La possibilità di ridurre la formazione di pelle vicino alla parete consentirebbe un riempimento più agevole con pressioni di iniezione più basse e dunque permetterebbe di utilizzare macchine con tonnellaggio inferiore.

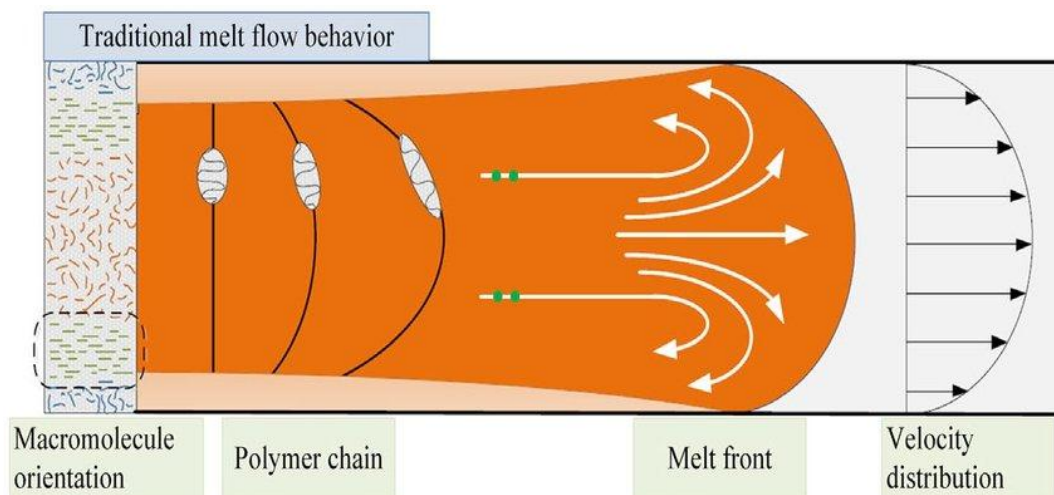


Figura 2.4: Flusso a fontana (fonte: www.researchgate.net)

Molti rivestimenti non hanno solamente l'effetto di aumentare la vita utile degli stampi, ma hanno anche sono caratterizzati da una bassa conducibilità termica e dunque fungono da isolanti. Possono quindi facilitare il riempimento della cavità riducendo lo scambio termico a parete.

Ne consegue quindi un assottigliamento della pelle che si forma a parete e ciò rende possibile ridurre la pressione di iniezione, con un diametro idraulico maggiore, il polimero fuso necessita infatti di una pressione minore per riempire l'intera cavità.

Nello studio di Chen *et al.* (2009) si assume che la temperatura all'interno del rivestimento abbia un andamento approssimativamente lineare e che alle interfacce polimero fuso-rivestimento e rivestimento-stampo vi sia continuità della temperatura e dei flussi di calore. Nella realtà tra strati di materiali diversi il contatto a livello microscopico non è perfetto. Tale fenomeno è strettamente connesso alla rugosità superficiale e alla bagnabilità della superficie. La rugosità superficiale infatti fa sì che lungo l'interfaccia si formino delle cavità che si comportano da isolante a causa della bassa conduttività termica dell'aria in esse contenuta (**Figura 2.5**).

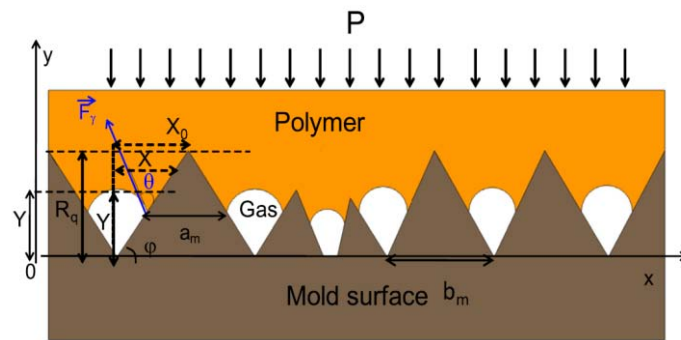


Figura 2.5: Vista microscopica della bagnatura di una superficie ruvida (fonte: S.C. Som *et al. Applied Thermal engineering* 84 (2015) 150-157)

La bagnabilità invece è il processo che porta a contatto un fluido e una superficie solida, è completamente descritto dall'angolo di contatto (θ), definito come l'angolo formato tra la tangente all'interfaccia del fluido, e la tangente alla superficie solida. Un elevato angolo di contatto ($\theta > 90^\circ$) rappresenta una situazione in cui il solido è poco bagnato dal liquido, mentre un basso angolo di contatto ($\theta < 90^\circ$) descrive una situazione di elevata bagnabilità; tale comportamento è ben illustrato in **Figura 2.6**.

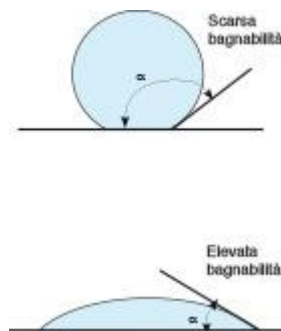


Figura 2.6: Bagnabilità e angolo di contatto (fonte: www.tecnored.it)

L'angolo di contatto è determinato dal bilanciamento delle forze di adesione, ovvero fra le molecole del solido e quelle del fluido, e delle forze di coesione, cioè fra le molecole del fluido stesso. In funzione del tipo di contatto che si realizza è dunque rilevabile all'interfaccia una differenza di temperatura che può risultare apprezzabile. Verosimilmente, se tra le due fasi vi è elevata bagnabilità si

realizzerà uno scambio termico maggiore e quindi un gradiente di temperatura meno marcato; contrariamente, se la bagnabilità è scarsa il contatto sarà peggiore e di conseguenza assisteremo a una differenza di temperatura più significativa. Tale gradiente termico, pertanto, rende conto di un accoppiamento imperfetto tra i materiali ed è schematizzabile con il termine “resistenza termica di contatto” o, considerando il reciproco, “conduttanza termica di contatto”. Dal punto di vista matematico il flusso termico assume la forma $q = TCC (T_A - T_B)$, dove TCC è la conduttanza termica di contatto mentre T_A e T_B sono le temperature delle due superfici a contatto, la condizione che si realizza è chiamata anche condizione al contorno del terzo tipo (**Figura 2.7**).

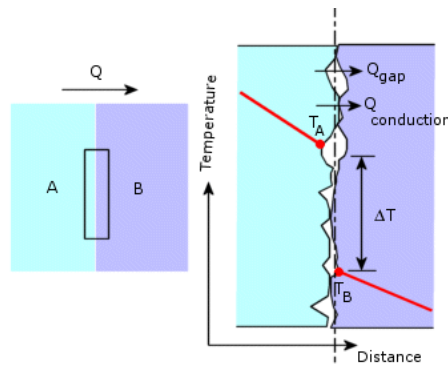


Figura 2.7: Resistenza termica di contatto (fonte: help.solidworks.com)

La rugosità superficiale e il materiale di rivestimento dello stampo sono quindi i due parametri che possono essere variati per modificare la conduttanza all’interfaccia tra il polimero fuso e lo stampo. Risultati ottenuti con studi precedenti, come ad esempio quelli condotti da Laiyu Zhu *et al.* (2019), mostrano che il valore della conduttanza termica può essere ridotto agendo sulla rugosità superficiale o utilizzando materiali con una resistenza termica maggiore. Al momento tuttavia non sono presenti in letteratura ricerche rilevanti riguardo la resistenza termica di contatto nello stampaggio ad iniezione.

L’effetto isolante dei rivestimenti è stato studiato anche per valutare un possibile miglioramento della qualità e l’estetica dei componenti stampati in termini di presenza di linee di giunzione.

2.4 Problematiche connesse all’impatto ambientale

Negli ultimi decenni il mercato del settore dei rivestimenti protettivi ha dovuto necessariamente considerare e affrontare le problematiche connesse all’impatto ambientale del processo di produzione.

I trattamenti superficiali di componenti sottoposti ad usura sono generalmente realizzati mediante rivestimenti galvanici oppure con tecniche di deposizione chimica ed elettrochimica di cromo, nichel e cadmio. Queste tecnologie innescano inevitabilmente questioni legate essenzialmente alla loro tossicità e alla necessità di smaltire le sostanze nocive.

Le problematiche principali derivano dall'elevato consumo di nichel e cromo in soluzioni acquose, dall'emissione in area di sostanze gassose tossiche e dalla produzione di soluzioni esauste.

Sulla spinta delle associazioni ambientaliste sono state imposte regolamentazioni più restrittive nell'uso dei suddetti materiali per i rivestimenti e di conseguenza le loro caratteristiche sono diventate anche molto più complesse.

Se da un lato queste restrizioni hanno penalizzato l'industria dei rivestimenti, dall'altro hanno spinto le aziende del settore a studiare nuove strategie e linee produttive in accordo con le nuove disposizioni.

Capitolo 3 Materiali e metodi

In questo capitolo saranno analizzati i materiali impiegati per questo studio. Per cominciare sarà tratteggiato il polimero con le sue caratteristiche, verrà poi descritto il reometro e il modello di viscosità con la distinzione tra fluidi newtoniani e non. Si procederà quindi con la descrizione della pressa impiegata, delle caratteristiche dello stampo e del suo sistema di riscaldamento, per continuare con il sensore di pressione e il sistema di acquisizione dei dati. La sezione terminerà infine con una parte dedicata nello specifico alla procedura seguita per lo stampaggio.

3.1 PET e sua caratterizzazione reologica

Il PET impiegato per questo studio è stato il CEPSA PET SR08, fornito dalla ditta veneta SIPA, che progetta, produce e vende sul mercato mondiale tutte le tecnologie per la produzione, riempimento e confezionamento secondario di contenitori in PET, dalla preforma al prodotto finale, per bevande, alimenti, detergenza, cosmetica e farmaceutica.

Il polietilene tereftalato (**Figura 3.1**) è formato dalla reazione di n molecole di glicole etilenico ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), con n molecole di acido tereftalico (TPA), a sua volta costituito da due gruppi estere ($\text{R}-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{R}$) e un anello benzenico.

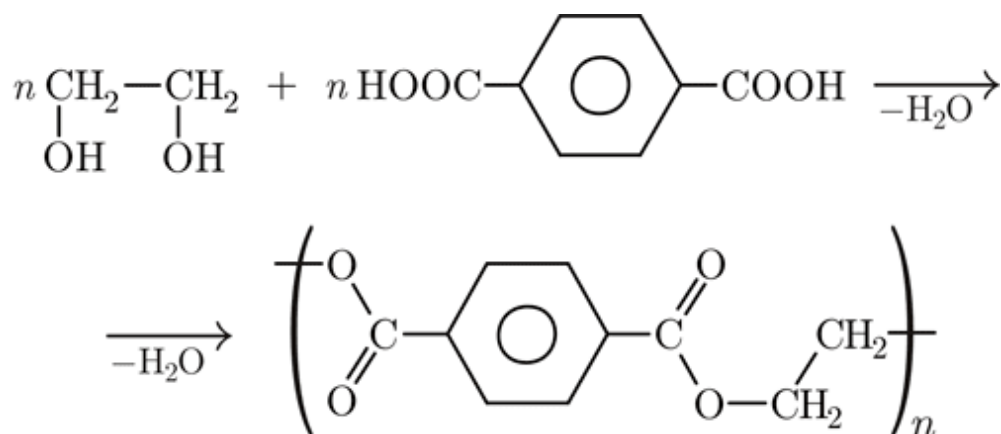


Figura 3.1: Reazione di formazione del PET (fonte: www.nuovaplast.com)

I gruppi estere, che sono polari, consentono alle catene vicine di allinearsi favorendo legami forti e la formazione di cristalli. L'anello benzenico conferisce invece rigidità, limitando la mobilità della catena e promuovendo quindi a sua volta la cristallizzazione.

Durante la formazione del PET si ha in un primo tempo l'esterificazione dell'acido tereftalico con il glicole etilenico ed eliminazione di acqua: si fa reagire il TPA con il glicole etilenico con un rapporto molare di 1:1.5 in un reattore a circa 50°C e 4 bar di pressione ottenendo bis-β-idrossietil-tereftalato (BHET) ed acqua. Segue quindi la polimerizzazione tramite una reazione di policondensazione dei monomeri: il reattore contenente BHET è mantenuto sottovuoto alla temperatura di 270-290°C; il BHET, alla presenza di un opportuno catalizzatore, reagisce liberando glicole etilenico; in seguito la depressione interna al reattore toglie dal fuso il glicole etilenico (che verrà reimpresso nel processo) mentre l'acqua di reazione è scartata mediante distillazione.

Il polietilene tereftalato è il *packaging* d'eccellenza per molti prodotti, proprio per le sue proprietà fisiche e meccaniche come la trasparenza, l'effetto barriera nei confronti dell'anidride carbonica, la leggerezza, la resistenza chimica, le prestazioni alle alte temperature e la rapidità di stampaggio.

La compatibilità del PET al contatto con gli alimenti è sancita dalla Direttiva 2002/72/CE della Commissione Europea con le successive modifiche (emendamento EC No 975/2009)

Il PET può essere facilmente riciclato sia attraverso un processo chimico che meccanico. Il processo chimico prevede la polverizzazione del materiale e la successiva depolimerizzazione e consiste nel ritrasformare il polietilene tereftalato in acido purificato tereftalato (PTA), dimetilene tereftalato, o monoglicole etilenico. La depolimerizzazione si realizza attraverso glicolisi, idrolisi, o metanolisi. Il risultato è un prodotto di ottima qualità e non deprezzato, tuttavia conveniente solo se su larga scala. Il riciclaggio meccanico, invece non dà come risultato un ottimo prodotto, ma risulta comunque conveniente qualora i quantitativi non siano elevati. Questo processo si compone di cinque fasi: selezione, taglio, lavaggio, estrusione e confezionamento. Il materiale, convogliato su nastri trasportatori, subisce una cernita per colore e tipo prima di essere ridotto in piccoli pezzi. La plastica viene successivamente lavata per eliminare ogni impurità e poi scaldata per poter essere estrusa in granuli. L'ultima fase consiste nel confezionamento ed etichettatura. La produzione di PET riciclato (R_PET) da bottiglie richiede il 60% di energia in meno rispetto al PET vergine, con un consumo di petrolio inferiore del 76%. Inoltre, ha ottime possibilità di impiego nel settore dei tessuti e, misciato con il polimero vergine, viene utilizzato per la produzione di nuovi contenitori trasparenti per detersivi.

La lavorazione del PET per la produzione di contenitori per liquidi avviene generalmente tramite il processo di *Injection Stretch Blow Molding* (ISBM), ovvero di stampaggio per iniezione e soffiaggio. Questa è una tecnica che prevede la realizzazione di una preforma tubolare mediante lo stampaggio a iniezione che successivamente viene serrata in un apposito stampo sagomato secondo la forma finale disegnata per il prodotto. Nella fase finale del processo, all'interno dello stampo viene insufflata aria che gonfia la plastica fino a farla aderire alle pareti e, quando il materiale è raffreddato e indurito, lo stampo si apre per far fuoriuscire il prodotto finale (**Figura 3.2**).

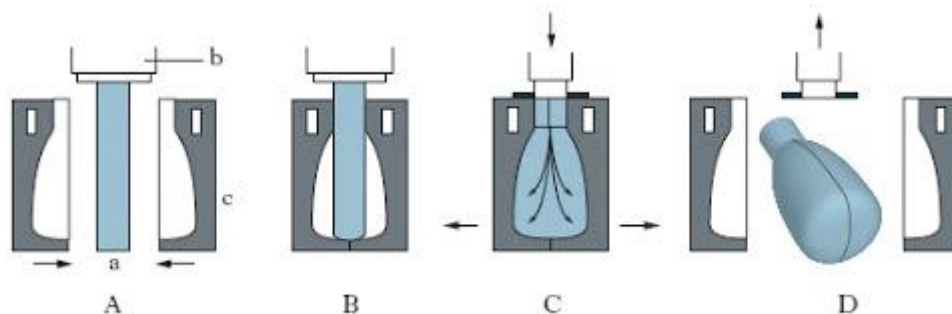


Figura 3.2: Stampaggio per soffiaggio (fonte: www.treccani.it)

Una preforma (**Figura 3.3**) è costituita da un *finish*, o collo della bottiglia, che non verrà modificato in fase di soffiaggio, e una struttura tubolare. Diametro e tipologia di filetto del *finish* sono gli elementi caratterizzanti della preforma, determinano la possibilità di avvitamento ad un tipo di tappo e l'impiego della bottiglia (per acqua naturale, frizzante, olio, latte). La struttura tubolare invece, che in fase di soffiaggio all'interno di uno stampo darà la forma alla bottiglia, determina la grammatura,



Figura 3.3: Esempi di preforme in PET (fonte: www.pressco.com)

ovvero il peso in grammi del prodotto finale. Il polimero di PET, impiegato per la produzione di preforme è pressoché trasparente, non ha una colorazione propria, ma opportunamente premiscelato con additivi coloranti può assumere diverse tonalità di colore in base alle richieste dei clienti.

Il PET per sua natura assorbe umidità dall'atmosfera, pertanto per poter essere adeguatamente lavorato deve subire un processo di essiccazione e di deumidificazione. Il processo consiste nel riscaldato con un getto di aria calda alla temperatura di circa 170°C il materiale per un periodo di tempo che può variare a seconda della natura del PET da 4 a 10 ore.

Per questo studio il materiale è stato deumidificato alla temperatura di 180°C per 8 ore.

3.2 Reometro capillare

I reometri capillari per le materie plastiche sono sistemi a pistoncini progettati per misurare la viscosità dei polimeri fusi in funzione della temperatura e della velocità di deformazione. Sono in grado di testare polimeri di base, composti, compositi con particelle di rinforzo o fibre, materie prime per lo stampaggio con iniezione di metallo e materiali simili.

Il suo schema di funzionamento è illustrato in **Figura 3.4**.

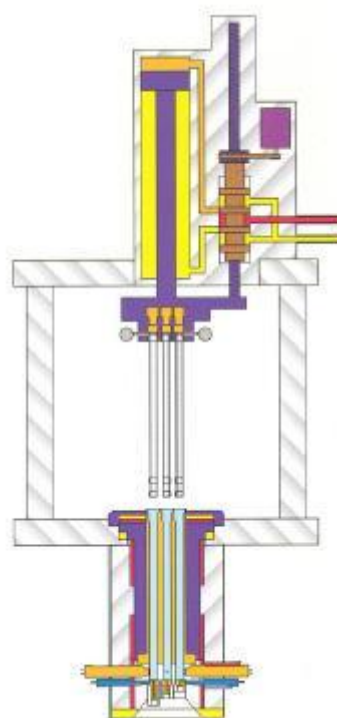


Figura 3.4: Schema di un reometro capillare (fonte: www.docplayer.it)

Il principio di base è che un provino di materiale termoplastico, originariamente sotto forma di granuli, polvere o scaglie, è reso fluido dal riscaldamento e costretto ad uscire da un cilindro attraverso uno stampo capillare. La grandezza misurata è normalmente la pressione in condizioni di regime stazionario. L'output tipico è una curva di flusso, ottenuta mediante un'interpolazione di dati sperimentali.

Nei reometri capillari l'utente può fissare una pressione e misurare la portata in uscita, oppure impostare la portata mediante una velocità di discesa costante del pistone e rilevare la pressione. In questo studio è stata misurata la pressione e la portata è stata mantenuta costante. La pressione allo sbocco è quella atmosferica. Il salto di pressione misurato tra imbocco e sbocco è costituito, oltre al salto di pressione che si ha per capillarità, anche dalle perdite all'imbocco dell'orifizio. Per capillari di piccola lunghezza queste possono talvolta superare le perdite per capillarità, quindi, per valutare correttamente il salto di pressione sarà necessario sottrarre le perdite all'imbocco applicando la correzione di Bagley.

I reometri capillari garantiscono condizioni di prova che sono veramente rappresentativi delle condizioni di lavorazione, soprattutto per le tecniche ad alta pressione e ad alta velocità, come lo stampaggio ad iniezione, quindi sono fondamentali per l'ottimizzazione dei processi.

Altre proprietà reologiche che possono essere misurate o stimate da dati dei reometri capillari comprendono la viscosità estensionale, gonfiamento dell'estruso, stabilità termica, scorrimento di parete. Le misure accessorie possono essere effettuate per la conducibilità termica, la dipendenza della densità dalla pressione e dalla temperatura, la resistenza alla fusione.

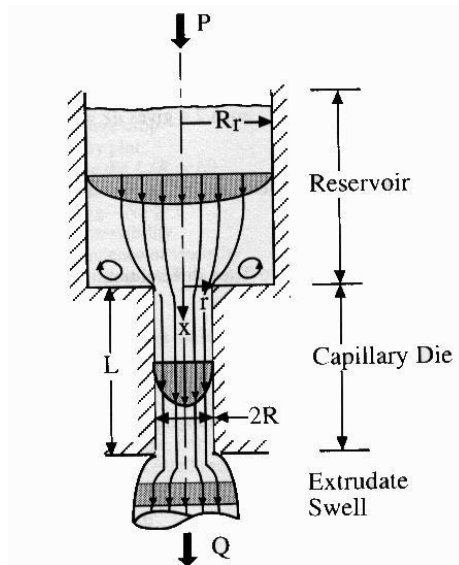
Per effettuare le prove è necessario impostare i valori di temperatura di lavoro, di velocità di discesa del pistone, le dimensioni del capillare e i parametri del trasduttore di pressione.

Quando la temperatura del serbatoio ha raggiunto il valore preimpostato, viene riempito con il materiale che, a causa dell'elevata temperatura, inizia a fondere; a questo punto il pistone comincia ad estrarre il materiale.

Dopo una fase di transitorio, si raggiunge il valore di regime della pressione che viene acquisito dal software.

Durante il processo la velocità di discesa può essere modificata, variando così anche la *shear rate*; mutano quindi anche la pressione e il valore di viscosità del materiale e in tal modo si riesce a costruire la curva che lega *shear-rate* e viscosità.

Di seguito viene trattato il modello matematico del reometro capillare.



Si consideri un volume di controllo di raggio r e $r+dr$ e lunghezza L . Dal bilancio delle forze in direzione assiale si ottiene:

$$2\pi r dr(p_0 - p_L) + 2\pi L \tau|_r - 2\pi L \tau|_{r+dr} = 0 \quad (3.1)$$

dove,

p_0 è la pressione all'imbocco;

p_L è la pressione allo sbocco;

τ è lo sforzo tangenziale a parete.

Integrando l'equazione (3.1) si ottiene:

$$\tau = \frac{\Delta p r}{L} \quad (3.2)$$

Ora si ricorda l'equazione caratteristica di un fluido newtoniano:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} = - \frac{dv}{dr} \quad (3.3)$$

Sostituendo tale espressione nell'equazione (3.2) e integrando per $v = 0$ e $r = R$ si ottiene:

$$v = \frac{\Delta p}{4\eta L} R^2 \left(1 - \frac{r^2}{R}\right) \quad (3.4)$$

Considerando la portata nella sezione di ingresso:

$$Q = \int_0^R 2\pi r v r dr = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8L\eta} \quad (3.5)$$

Si ottiene l'equazione caratteristica del reometro che consente di calcolare la viscosità in funzione della portata e della pressione per un fluido newtoniano:

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8QL} \quad (3.6)$$

Il PET è un fluido non newtoniano, per i quali la viscosità dipende dallo sforzo di taglio applicato al materiale, pertanto l'equazione (3.6) dovrà essere corretta.

In tal caso si può ottenere l'equazione della viscosità mediante il metodo di Mooney-Rabinowitsch che ne prevede il calcolo come rapporto tra lo sforzo di taglio a parete e il grado di scorrimento del materiale. Lo sforzo di taglio a parete è ricavato dall'equazione (3.1) imponendo $r=R$:

$$\tau_w = \frac{\Delta p R}{L} \quad (3.7)$$

Considerando l'equazione (3.5), imponendo la condizione di aderenza alla parete (per $r=R$, $v=0$) e integrando per parti si ottiene:

$$Q = -\pi \int_0^R r^2 \frac{dv}{dr} dr = \pi \int_0^R \dot{\gamma}(r) dr \quad (3.8)$$

Esprimendo il raggio del capillare in funzione dello sforzo di taglio si ottiene:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \dot{\gamma}(\tau) d\tau \quad (3.9)$$

$$\frac{4Q}{\pi R^3} = \gamma_{app} = \frac{4}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 \dot{\gamma}(\tau) d\tau \quad (3.10)$$

$$\dot{\gamma}\tau_w^3 = 4 \int_0^{\tau_w} \tau^2 \dot{\gamma}(\tau) d\tau \quad (3.10)$$

Derivando entrambi i membri rispetto a τ_w :

$$\dot{\gamma} = \frac{3}{4}\dot{\gamma}_{app} + \frac{1}{4}\tau_w \frac{d\dot{\gamma}_{app}}{d\tau_w} \quad (3.11)$$

Definendo:

$$n = \frac{d \ln \tau_w}{d \ln \dot{\gamma}_{app}} \quad (3.12)$$

Sostituendo l'equazione (3.12) nell'equazione (3.11) si ottiene:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{app} \frac{3n + 1}{4n} \quad (3.13)$$

Dividendo lo sforzo di taglio (3.7) con il valore appena ricavato si può determinare la curva di viscosità del materiale.

La viscosità si determina dunque effettuando le misure delle perdite di carico per diversi capillari in modo da ricavare lo sforzo di taglio a parete per diversi valori di $\dot{\gamma}_{app}$ e riportando i valori di τ_w in funzione di $\dot{\gamma}_{app}$ in un grafico logaritmico. Si calcola poi la pendenza della retta che interpola tali valori, si ricava il valore di n ed è quindi possibile calcolare $\dot{\gamma}_w$.

Come accennato in precedenza, quando si rileva il salto di pressione tra imbocco e sbocco non si effettua solo la misura delle perdite di carico dovute alla capillarità ma anche di quelle all'imbocco dell'orifizio:

$$\Delta P_{misurate} = \Delta P_{imbocco} + \Delta P_{capillare} \quad (3.14)$$

Mentre le perdite capillari sono direttamente proporzionali alla lunghezza del capillare, le perdite all'imbocco sono indipendenti da questa. Per valutarle dunque sarà sufficiente far tendere la lunghezza del capillare a zero e misurare il salto di pressione.

Effettuando misure di perdite di carico con diverse lunghezze del capillare si può ottenere il diagramma di Bagley (**Figura 3.5**).

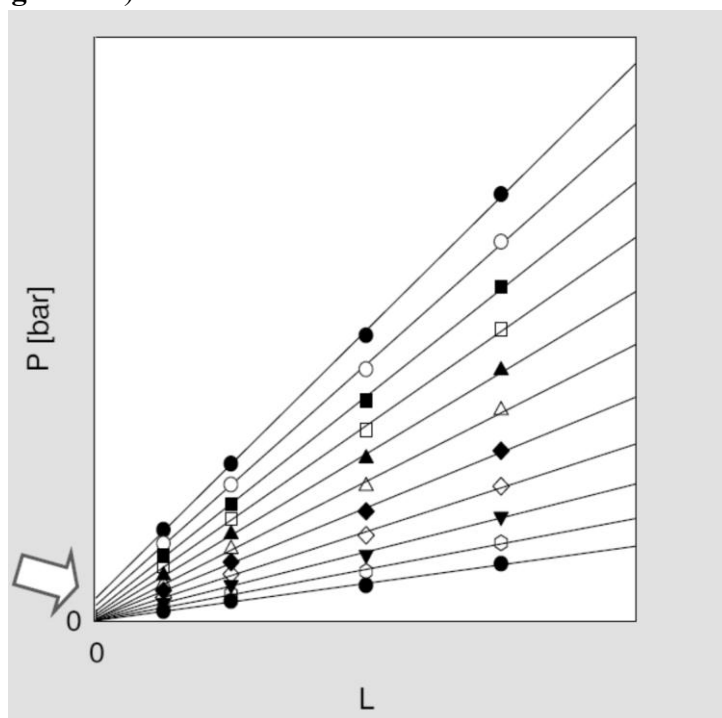


Figura 3.5: Diagramma di Bagley (fonte: *Reometria: principi di funzionamento, geometrie e tipi di flusso*, Romano Lapasin, DICAMP - Università di Trieste)

L'intersezione tra una determinata retta, che rappresenta un valore di $\dot{\gamma}$ costante, con l'asse delle y dà il valore delle perdite di carico all'imbocco mentre il coefficiente angolare della retta indica il valore delle perdite nel capillare.

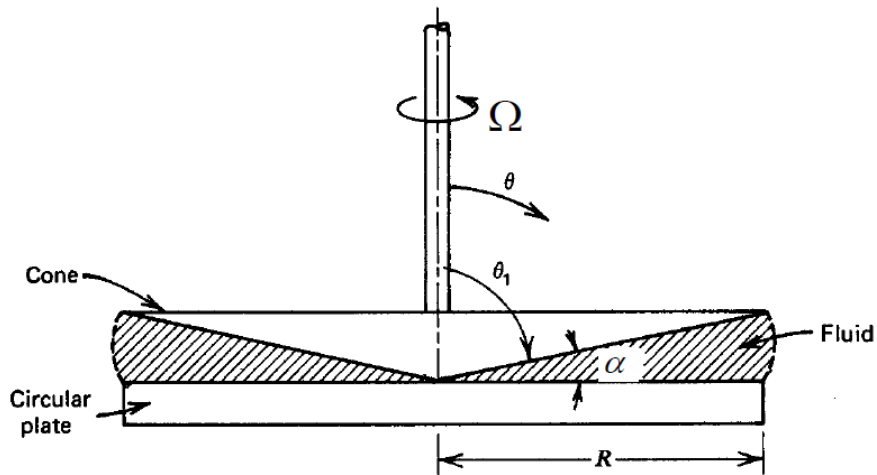
Il reometro utilizzato per questo lavoro è il Ceast Rheologic 2500, collegato ad un elaboratore dotato del software VisualRheo che permette la misura delle grandezze in entrata ed uscita.

3.3 Reometro rotazionale

I reometri rotazionali si possono distinguere in:

- reometro a *stress* controllato, nel quale si impone una coppia M , riconducibile allo sforzo di taglio, e si misura la velocità angolare Ω , riconducibile alla *shear rate*;
- reometro a deformazione controllata, dove si impone una velocità angolare Ω , riconducibile alla *shear rate*, e si misura la coppia M , riconducibile allo sforzo di taglio.

In questo studio è stato utilizzato un reometro rotazionale con geometria piatto-cono, di cui ora si analizzerà il modello matematico.



Si ha,

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{h} \quad (3.15)$$

dove:

$\dot{\gamma}$ è la *shear rate*;

Ω è la velocità angolare di rotazione del reometro;

R è il raggio del reometro;

h è la distanza tra i piatti.

Da cui, per α piccolo ($\leq 4^\circ$) si ha,

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{R \tan \alpha} \cong \frac{\Omega}{\alpha} = \text{costante} \quad (3.16)$$

Da cui,

$$\sigma = \text{costante} @ \quad (3.17)$$

La coppia M si può dunque scrivere come,

$$M = \int_0^R \sigma r 2\pi r dr = \frac{2}{3} \pi R^3 \sigma \quad (3.18)$$

Da cui si ricava,

$$\sigma = \frac{3M\alpha}{2\pi R^3 \Omega} \quad (3.19)$$

e,

$$\eta = \frac{3M\alpha}{2\pi R^3 \Omega} \quad (3.20)$$

Per questo studio è stato utilizzato il reometro ARES della TA Instruments in **Figura 3.6**. Il reo-



Figura 3.6: Reometro TA Instruments ARES (fonte: www.grupo.us.es)

metro è collegato a un elaboratore dotato del *software* TAorchestrator che permette l'impostazione dei parametri di lavoro e la visualizzazione delle grandezze in uscita.

I test eseguiti sono stati di tipo dinamico *frequency sweep*, ovvero è stata applicata una sollecitazione la cui frequenza varia con il tempo (**Figura 3.7**) mentre tutti gli altri parametri, intensità massima dello stimolo e temperatura di analisi, sono stati costanti. Si sono scelte frequenze da 0.1 rad/s a 500 rad/s e un valore di h pari 0.0473 mm. Sono state effettuate tre prove per ognuna delle temperature analizzate in modo tale da verificare la ripetibilità dei test. Le temperature considerate sono state: 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C, 290 °C, 300 °C.

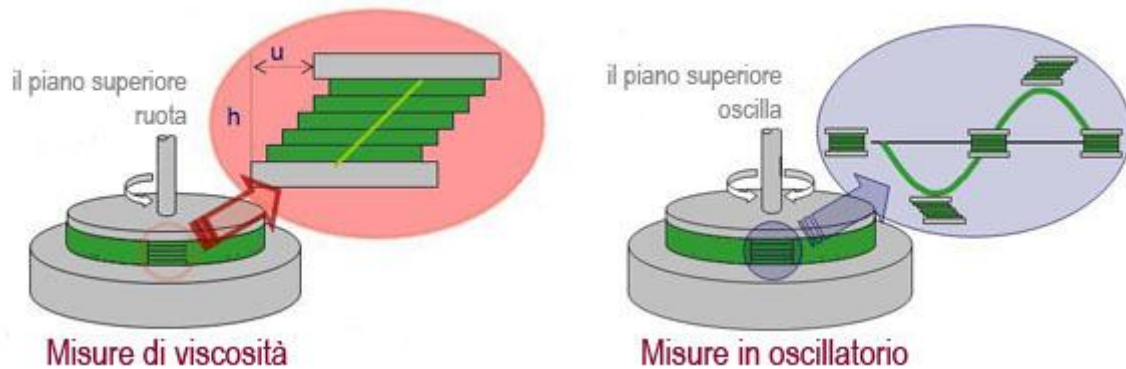


Figura 3.7: Differenza tra misure di viscosità e misure in oscillatorio (fonte: www.alfatest.it)

Dal punto di vista matematico tali sollecitazioni possono essere descritte da due funzioni equivalenti:

$$y = y_0 \sin \omega t \tag{3.21}$$

$$y = y_0 \cos \omega t \tag{3.22}$$

dove,

y è lo stimolo (*stress* o *strain*) applicato;

y_0 è l'ampiezza massima dello stimolo;

t è il tempo;

ω è la velocità angolare in rad/s.

Il prodotto ωt esprime l'angolo. Il periodo di oscillazione è pari a $T = \frac{2\pi}{\omega}$ ed esprime il tempo necessario affinché un ciclo completo di oscillazione venga completato.

Se consideriamo di utilizzare la funzione seno e di applicare come stimolo una deformazione oscillatoria, all'equilibrio avremo:

come stimolo applicato la deformazione

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (3.23)$$

mentre come parametro misurato lo sforzo

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.24)$$

dove δ è l'angolo di sfasamento tra le due curve ed è caratteristico del comportamento del materiale (**Figura 3.8**):

- $\delta=90^\circ$: liquido idealmente viscoso. Nei liquidi ideali lo scorrimento è sfasato di un angolo pari a 90° ;
- $\delta=0^\circ$: solido idealmente elastico. Nei solidi ideali l'applicazione di un carico genera una deformazione istantanea (i due segnali sono in fase);
- $0<\delta<90^\circ$: materiale viscoelastico, presenta un comportamento intermedio. Valori inferiori a 45° sono indicativi di materiali *solid-like*, mentre valori tra $45-90^\circ$ sono indicativi di materiali *liquid-like*.

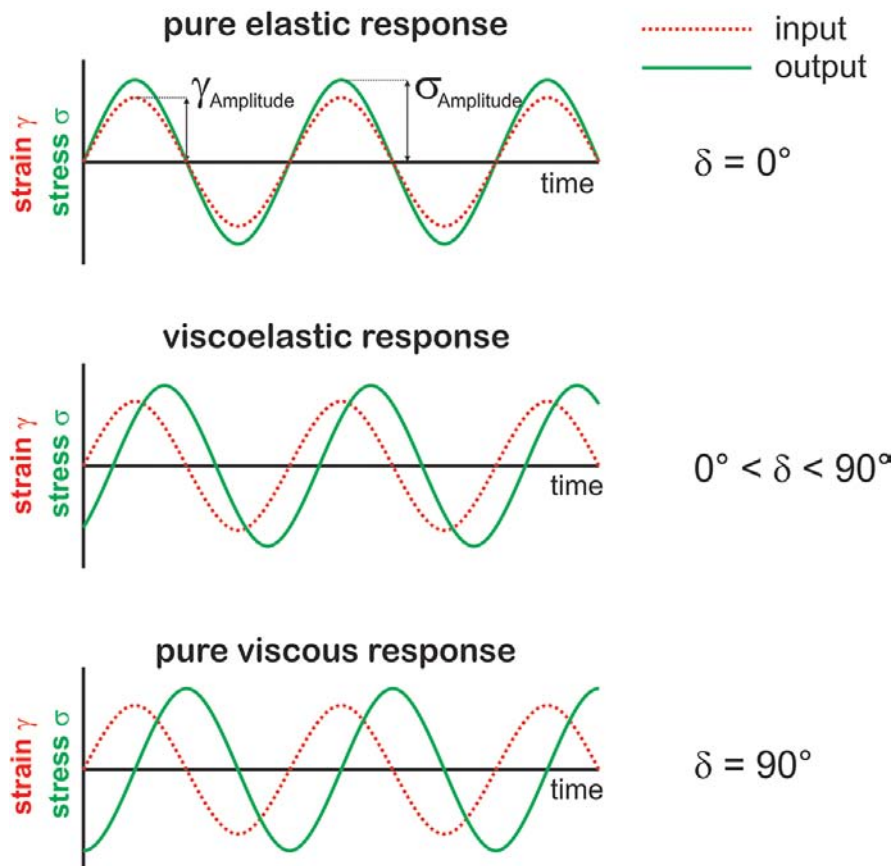


Figura 3.8: Risposta stress-deformazione di un materiale elastico, viscoelastico e viscoso (fonte: www.pubs.rsc.org)

Dalle due equazioni precedenti si ha che lo stress misurato può essere descritto da un'equazione contenente le due componenti, identificate come G' e G'' :

$$\sigma = \varepsilon_0 G' \sin \omega t + \varepsilon_0 G'' \cos \omega t \quad (3.25)$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (3.26)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (3.27)$$

dove, G' , la componente in fase, è definita *storage modulus*, poiché è in relazione con l'energia immagazzinata dal sistema e poi restituita; mentre G'' , la componente fuori fase di 90° , è definita *loss modulus*, poiché è in relazione con l'energia dissipata durante lo scorrimento viscoso. La simbologia G' e G'' è solitamente utilizzata per stress e deformazioni di taglio.

Si determina quindi il modulo complesso G^* , che descrive la rigidità complessiva del materiale:

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (3.28)$$

Il rapporto tra il *loss modulus* (G'') e lo *storage modulus* (G') è uguale alla tangente dell'angolo di sfasamento $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.29)$$

Dagli esperimenti in oscillazione è possibile determinare anche la viscosità complessa

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (3.30)$$

Nei test in oscillazione si applica una sollecitazione (stress o deformazione) la cui intensità varia con andamento sinusoidale nel tempo. Il campione è monitorato misurando l'intensità della risposta ed il suo sfasamento δ rispetto allo stimolo applicato. Da questi valori misurati vengono poi derivati i parametri caratteristici del sistema: modulo complesso G^* , modulo di conservazione G' , modulo di perdita G'' , tangente dell'angolo di sfasamento $\tan \delta$ e la viscosità complessa η^* .

3.4 Modello di viscosità di Cross-William Landel Ferry

Il modello di Cross-WLF descrive la dipendenza della viscosità dalla temperatura, dalla pressione e dalla *shear rate* ed è rappresentato dall'equazione di Cross:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (3.31)$$

dove:

η è la viscosità del polimero fuso misurata in Pa·s;

η_0 è la viscosità a taglio zero o il "limite newtoniano" in cui la viscosità si avvicina a una costante con *shear rate* molto bassi;

$\dot{\gamma}$ è la *shear rate* misurata in s^{-1} ;

τ^* è il livello di stress critico nella transizione verso lo *shear thinning*, determinato dall'adattamento della curva (*curve fitting*);

n è l'indice della legge di potenza che caratterizza il comportamento dei fluidi non-newtoniani.

Poiché la viscosità può variare di diversi ordini di grandezza in presenza di ampie variazioni della *shear rate*, si è soliti rappresentare la curva η - $\dot{\gamma}$ in un grafico doppio logaritmico. In **Figura 3.9** è riportata la curva di flusso del polistirene. Per ridotti valori di velocità di deformazione la viscosità presenta un andamento pressoché costante indicato con un *plateau* newtoniano, al crescere della *shear rate* la viscosità comincia a decrescere, raggiungendo spesso un andamento lineare.

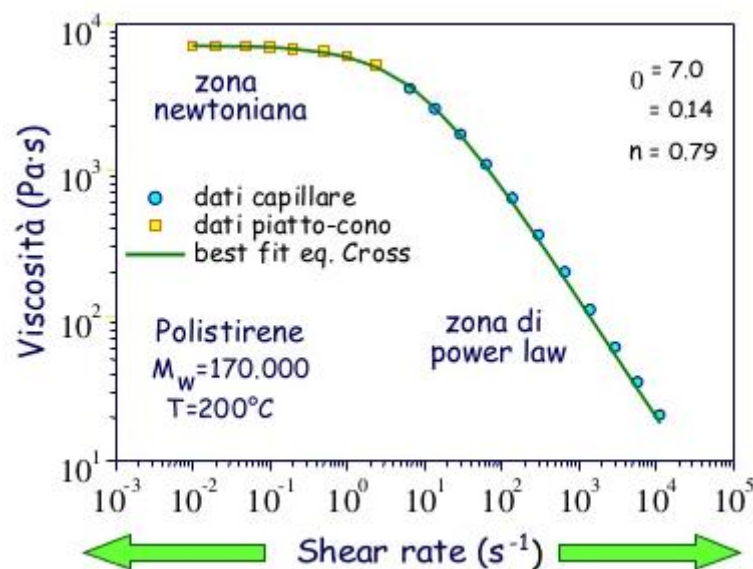


Figura 3.9: Curva di flusso del polistirene

La viscosità a taglio zero è data dall'equazione:

$$\eta_0 = D_1 \exp \left[- \frac{A_1(T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)} \right] \quad (3.32)$$

dove:

T è la temperatura espressa in K;

T^* è la temperatura di transizione vetrosa, determinata dal *curve fitting*;

$A_2 = A_3 + D_3 p$;

p è la pressione misurata in Pa;

$D_1, A_1, A_3,$ e D_3 sono dei coefficienti che adattano la curva.

La temperatura di transizione vetrosa è fornita dall'equazione:

$$T^* = D_2 + D_3 p \quad (3.33)$$

dove D_2 è un coefficiente che adatta la curva.

Per caratterizzare in modo corretto il polimero e quindi tracciare con maggior precisione la curva di viscosità si utilizzano due diverse tipologie di reometri: il reometro capillare per gradienti di velocità piuttosto elevati e il reometro rotazionale per bassi valori di gradiente di velocità.

3.5 Essiccatore

Il sistema di essiccazione impiegato è il Moretto X Dry Air TX (**Figura 3.10**), dotato di una tramoggia progettata con una particolare geometria brevettata per consentire prestazioni di deumidificazione ottimali.



Figura 3.10: Mini dryer Moretto X Dry Air TX (fonte: www.moretto.com)

Il PET utilizzato è stato deumidificato per 8 ore a 180 °C.

3.6 La pressa a iniezione

La pressa utilizzata per le prove sperimentali è la Wittmann Battenfeld MicroPower 15 (**Figura 3.11**), una macchina per micro-stampaggio elettrica, che consente elevata precisione e facilità di controllo del processo.



Figura 3.11: Pressa a iniezione Wittmann Battenfeld MicroPower 15 (fonte: www.kunststoff-schweiz.ch)

La MicroPower 15 ha una forza di serraggio di 15 t e l'unità di serraggio, completamente elettrica, è un sistema a due piastre, in cui la forza viene trasmessa da un elemento a telaio a U (**Figura 3.12**).

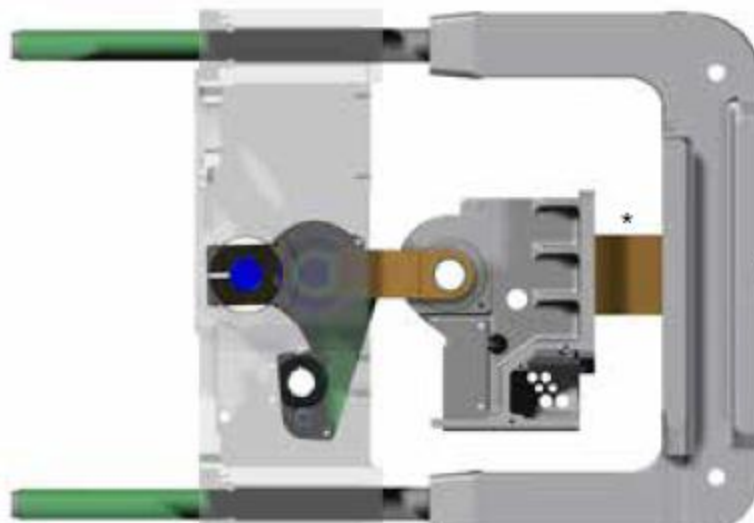


Figura 3.12: Particolare del telaio a U (fonte: www.wittmann-group.com)

In **Figura 3.13** sono riportate i principali componenti della pressa a iniezione MicoPower 15.

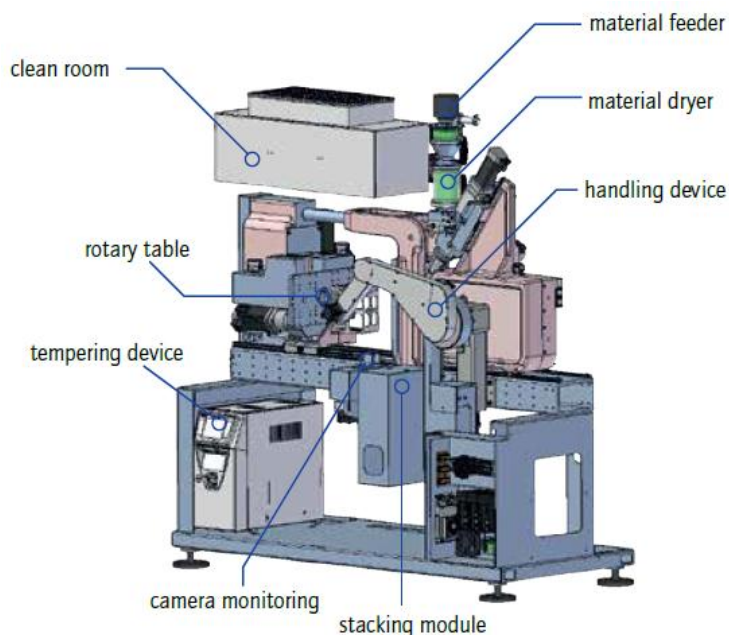


Figura 3.13: Principali componenti della pressa MicoPower 15 (www.wittmann-group.com)

Il sistema di alimentazione, posta sopra la vite di plastificazione, è costituito da una tramoggia, contenete i granuli di materiale plastico, che viene riempita manualmente dall'operatore.

L'unità di plastificazione e iniezione è a due fasi con plastificazione a vite a tre zone da 14 mm con un rapporto L/D 20:1 e iniezione a pistone con un volume massimo iniettabile di 1.2 cm³ (**Figura 3.14**). L'iniezione avviene tramite uno stantuffo di 5 mm di diametro, con una pressione fino a 3000 bar e con una velocità di iniezione fino a 750 mm/s. Dietro lo stantuffo si trova un sensore di pressione, che regola attivamente il processo di iniezione.

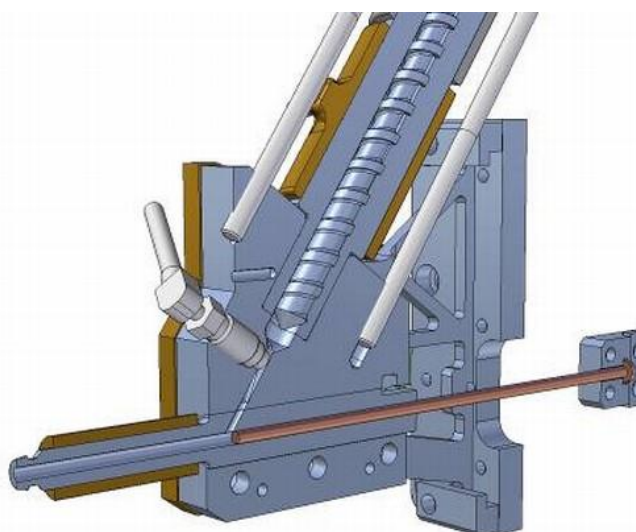


Figura 3.14: Unità di plastificazione e iniezione a due fasi (fonte: www.kunststoff-schweiz.ch)

La macchina è dotata inoltre di una tavola rotante completamente elettrica, predisposta per funzionare in modalità +/- 180 °, che facilita i processi di inserimento e rimozione del semi-stampo mobile, garantisce ampia flessibilità e sicurezza operativa.

La pressa MicroPower 15 è provvista anche di un dispositivo di movimentazione robotico che consente di eseguire processi completamente automatizzati riducendo i tempi ciclo.

Il sistema di controllo della macchina UNILOG B6 facilita processi di gestione ed è dotato di un intuitivo terminale touchscreen. Consente di impostare i movimenti del robot e i parametri di processo come il profilo di velocità di iniezione, la temperatura dello stampo, quella dell'ugello e delle tre zone della vite.

3.7 Lo stampo

Per motivazioni di natura economica non tutto il blocco dello stampo viene lavorato ma solitamente si realizza un inserto con la cavità desiderata. In tal modo la superficie da lavorare è inferiore minore e nel caso di usura l'unica parte da sostituire sarà l'inserto.

Lo stampo è costituito da due parti principali, chiamate semi-stampi:

- la parte fissa in cui sono presenti il punto di iniezione e l'estrattore;
- la parte mobile dove è fissata la piastra con la cavità in cui verrà iniettato il fuso ed è presente un sensore per misurare e acquisire la pressione nella cavità.

Entrambi i semi-stampi sono riscaldati e dotati di una termocoppia per verificarne l'effettiva temperatura.

Il sistema di acquisizione della pressione è costituito da un sensore piezoelettrico Kistler 6182C di diametro pari a 2.5 mm e in grado di misurare un range di pressione 0-2000 bar e con una sensibilità di 2,5 pC/bar

La cavità è un canale di sezione rettangolare di dimensioni 1.5x6mm e lunghezza 50.5mm ricavata in una piastrina interposta tra le due placche degli inserti rivestiti (**Figura 3.15**). Spessori diversi vengono ottenuti con piastrine dello spessore desiderato. Lo spessore influenza direttamente la pressione di iniezione e gli *shear rate*; per spessori particolarmente ridotti, gli *shear stress* nella cavità potrebbero superare il valore critico favorendo un fenomeno di scorrimento a parete chiamato *wall slip*, non considerato in questo studio dal momento che lo spessore non è eccessivamente piccolo.



Figura 3.15: Particolare del semi-stampo con la cavità fissata sull'inserto

3.8 Il sistema di riscaldamento e raffreddamento dello stampo

Il sistema di riscaldamento dello stampo può essere a resistenze elettriche, azionate direttamente dal sistema di controllo della pressa, oppure un termoregolatore a circolazione d'olio o acqua. Nello specifico si è fatto uso del Wittmann Battenfeld TEMPRO plus D micro 100 a circolazione d'acqua, in grado di raggiungere temperature di mandata fino a 100 °C.

Tabella 3.1: Dati tecnici Wittmann Battenfeld TEMPRO plus D micro 100 (fonte: www.wittmann-group.com)

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Flow temp. max. | 100 °C |
| Heating capacity (415 V) | 1, 4,5 or 6 kW |
| Pump capacity (50 Hz) | 0.25–0.5 kW |
| Pump pressure (50 Hz) | 4.5–5 bar |
| Pump flow (50 Hz) | 11–40 l/min |
| Internal water volume | 1 l |
| Mold connection | 3/8" |
| Cooling connection | 3/8" |
| Weight | 72–75 kg |
| Power supply | standard 3 x 380 – 415 V/50 Hz |

Il TEMPRO plus D micro 100 era abbinato al refrigeratore ad aria MTA TAEvo.

3.9 Il sensore di pressione

Il sensore di pressione utilizzato è un Kistler 6182C (**Figura 3.16**); è un sensore al quarzo miniaturizzato con tecnologia a filo singolo per pressioni della cavità dello stampo fino a 2000 bar particolarmente adatto per lo stampaggio ad iniezione di materie plastiche.

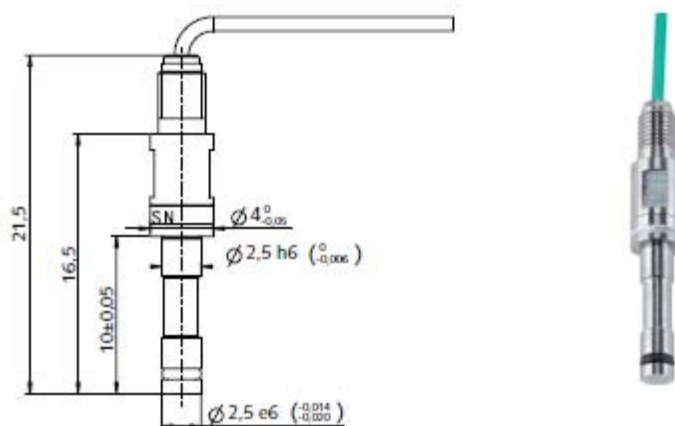


Figura 3.16: Sensore di pressione Kistler 6182C (fonte: www.kistler.com)

La faccia frontale ha un diametro di 2,5 mm e la ridotta sezione trasversale del cavo a singolo filo consente una grande flessibilità di installazione. La schermatura nella tecnologia a filo singolo è fornita dallo stampo ed è quindi essenziale che il cavo e il connettore siano integrati nello stampo stesso.

La pressione agisce su tutta la parte anteriore del sensore e viene trasmessa all'elemento di misurazione al quarzo, il quale produce una carica elettrica proporzionale che viene amplificata da un amplificatore di carica e convertita in una tensione da 0 a 10 V

Tabella 3.2: Dati tecnici sensore di pressione Kistler 6182C (fonte: www.kistler.com)

| | | |
|--|------------|-------------------|
| Measuring range | bar | 0 ... 2000 |
| Overload | bar | 2500 |
| Sensitivity | pC/bar | ≈ 2,5 |
| Linearity, all ranges | % FSO | ≤ ± 1 |
| Operating temperature range | | |
| Mold (sensor, cable, connector) | °C | *0 ... 200 |
| Melt (on sensor front face) | °C | <450 |
| Insulation resistance | | |
| at 20 °C | TΩ | >10 |
| at 200 °C | TΩ | >1 |

* During machine down time, the mold temperature may be allowed to rise to 240 °C without damaging the sensor. However, measuring errors may occur.

Il sensore, posto a una distanza di 0,8 mm dalla parte superiore della cavità, ovvero quella in cui è presente il punto di iniezione, rileva i dati di pressione in cavità durante il processo di iniezione del polimero fuso.

3.10 Il sistema di acquisizione dei dati

Per acquisire i dati rilevati dal sensore di pressione è stato impiegato il Kistler CoMo[®] Injection type 5865 (**Figura 3.17**). CoMo[®] Injection è un sistema di controllo e monitoraggio a otto canali per lo stampaggio ad iniezione di materie plastiche ed è integrato con un database di funzioni statistiche e reportistica. Questa unità contiene quindi tutte le funzioni necessarie per valutare il processo di stampaggio ad iniezione. I segnali possono essere acquisiti e valutati direttamente dalla pressa ad iniezione o da altri sensori, nonché dai sensori di pressione della cavità piezoelettrica.

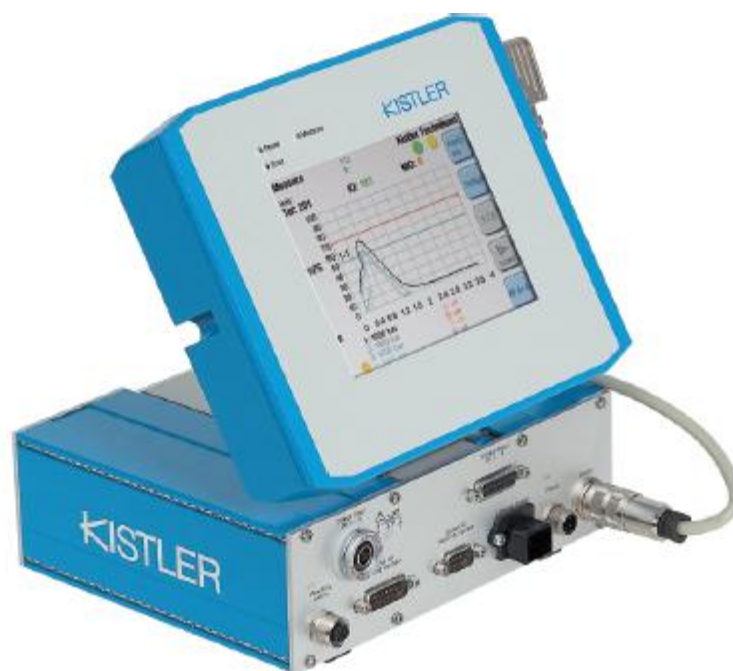


Figura 3.17: Kistler CoMo[®] Injection type 5865 (fonte: www.helmar.com)

Gli otto ingressi possono essere opzionalmente tutti canali di pressione oppure quattro di pressione e quattro di tensione. Dal momento che il sistema è dotato di una tecnologia multicanale per i cavi, è possibile collegare un sensore di pressione della cavità. Questa tecnologia consente di collegare fino a otto sensori con un solo connettore allo stampo e un cavo di collegamento a CoMo[®] Injection.

Gli amplificatori di carica hanno un intervallo di misurazione da 2000 a 50000 pC. Gli ingressi di tensione hanno un intervallo di misurazione da 0 a 10 V.

La visualizzazione del processo, i dati e la configurazione del sistema sono eseguiti da un'unità operativa opzionale oppure, come nel caso della strumentazione impiegata per questo studio, da un PC.

Il funzionamento di CoMo[®] Injection è stato adattato alla sequenza delle operazioni del processo di stampaggio (impostazione, avvio, produzione) per cui gli input richiesti sono stati ridotti al minimo. I dati di configurazione vengono salvati con riferimento allo stampo e all'articolo. La tecnologia del browser Web consente l'accesso tramite qualsiasi PC nella rete protetta.

Tabella 3.3: Dati tecnici Kistler CoMo[®] Injection (fonte: www.kistler.com)

| General | | | |
|--|------|------------------|-------|
| Number of channels | | | 8 |
| Measuring time | s | | <180 |
| Number of evaluation objects | | | 16 |
| Number of real-time thresholds | | | 16 |
| Reaction time for real-time thresholds | ms | | 10 |
| Sampling rate | Hz | | 600 |
| Cut-off frequency (-3 dB) | Hz | | 184 |
| Operating temperature | °C | | 0-50 |
| Voltage supply | VDC | | 18-30 |
| Charge Inputs | | | |
| Measuring range | pC | ±2000 ... ±50000 | |
| Drift | | | |
| at 25 °C | pC/s | | <0.1 |
| at 50 °C | pC/s | | <0.1 |
| Digital Inputs | | | |
| Number of channels | | | 4 |
| Max. input voltage (constant) | VDC | | ±40 |
| Switching threshold high | VDC | | >8 |
| Switching threshold low | VDC | | <2 |
| Input current at 24 V | mA | | 3.5 |
| Digital Output | | | |
| Number | | | 12 |
| Current load, pulse <0,1 s | mA | | <360 |
| Current load (constant) | mA | | <100 |
| Impedance in the switched condition | Ω | | <35 |
| Max. voltage (constant) | VDC | | ±40 |

3.11 La procedura sperimentale di stampaggio

Le prove di stampaggio ad iniezione sono state eseguite con la pressa Wittmann Battenfeld Micro-power 15. Lo scopo della procedura sperimentale è stato quello di ottenere i valori di pressione massima nella fase di iniezione del polimero nella cavità per diverse combinazioni di rivestimento e velocità di iniezione.

Grazie all'effetto termico isolante di questi, ci si aspetterà che le perdite di carico all'interno della cavità siano minori rispetto alla superficie non trattata.

La procedura seguita si è articolata come segue:

- Accensione della pressa a iniezione. Si procede accendendo il motore elettrico e attivando le resistenze per il riscaldamento del cilindro, impostando quindi le temperature ottimali per il polimero da iniettare. Una volta raggiunte le temperature fissate per l'ugello e le tre porzioni della vite di plastificazione il sistema impone un ritardo di dieci minuti per assicurare un riscaldamento uniforme. Nel frattempo è possibile attivare il riscaldamento dello stampo o tramite le resistenze elettriche oppure, come fatto in questo lavoro, attraverso il riscaldatore ad a circolazione d'acqua Wittmann Battenfeld TEMPRO plus D micro 100. La procedura di accensione ha una durata variabile in funzione delle temperature impostate, comunque quantificabile in circa venti minuti.

- Centraggio e impostazione della forza di chiusura. Il centraggio si esegue in modalità attrezzaggio nella quale i movimenti risultano quindi lenti e controllati, avvitando solo parzialmente le viti della parte mobile dello stampo, e allineando le colonnette e i fori dei due semi-stampi (**Figura 3.18**). Solo ora si possono serrare le viti e adeguare la forza di chiusura. Questa viene regolata manualmente dall'operatore attraverso molteplici prove di chiusura, andando ad avvicinare o allontanare il carro dalla parte fissa dello stampo, fino ad ottenere la forza impostata.

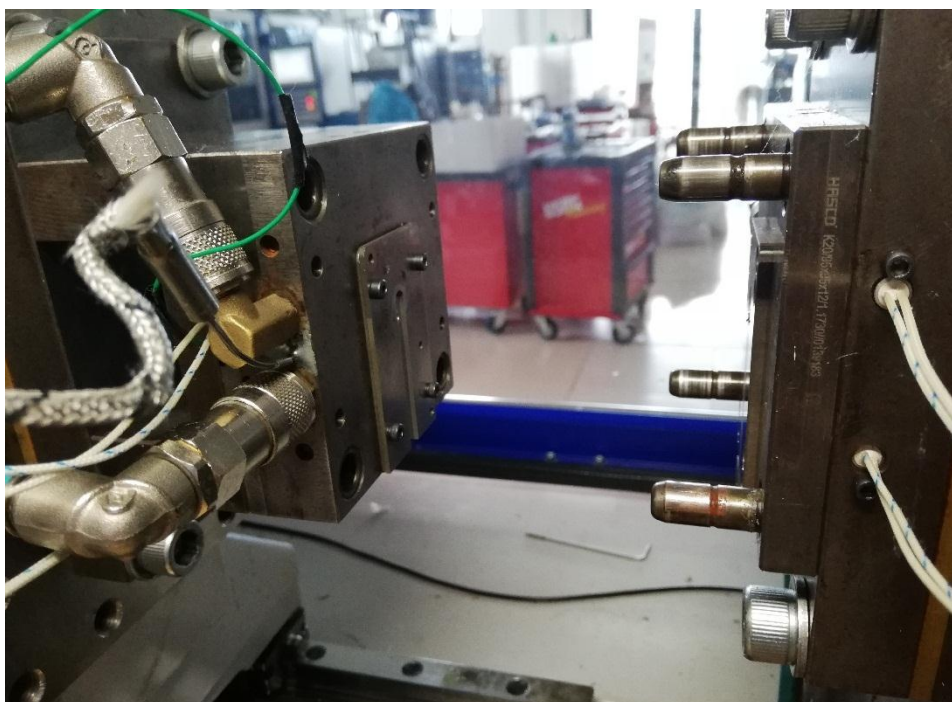


Figura 3.18: Stampo con particolare delle colonnette di centraggio

Da sottolineare che in questo lavoro il centraggio è stato effettuato solamente alla prima accensione dal momento che non si è mai sostituito lo stampo ma solamente gli inserti con il rivestimento.

- Spurgo. Una volta inserito il polimero nella tramoggia viene attivato lo spurgo a stampo aperto per eliminare eventuali residui di altri materiali presenti nella vite. Questa è una fase fondamentale, dal momento che la presenza di impurità nel materiale comprometterebbe la validità delle misurazioni.
- Cicli di prova. Dopo aver completato le impostazioni è possibile effettuare delle prove di stampaggio a semi ciclo, ovvero automatizzate ma con estrazione manuale del pezzo, per valutare il corretto funzionamento del sistema di acquisizione.
- Stampaggio. Durante lo stampaggio sono stati acquisiti i valori di pressione tramite il sensore a contatto con la cavità, per determinare le curve pressione-velocità sono state eseguite

prove a velocità variabile da 100 mm/s a 600 mm/s. Nello specifico per ogni velocità e per ogni coppia materiale rivestimento sono state effettuate tredici misurazioni.

- Elaborazione dei dati sperimentali tramite un foglio di calcolo per esaminare l'effetto dei rivestimenti sulla pressione in cavità.

In questo studio dopo ogni accensione della macchina si è scelto di verificare la corretta calibrazione del sistema di acquisizione stampando alcuni pezzi con ABS e stampo da 1.5 mm senza rivestimento e confrontando quindi i risultati con i valori attesi. Tale procedimento ha permesso di garantire uguali condizioni ad ogni accensione in modo da evitare grossolani errori nella misurazione della pressione.

3.12 I rivestimenti impiegati

Sono stati impiegati tre tipologie di rivestimenti con caratteristiche di formulazione chimica, spessore e rugosità diverse e un inserto non rivestito.

- L'inserto non trattato è realizzato in acciaio lucidato. Essendo non rivestito, è stato considerato come il punto di riferimento per poter confrontare i risultati ottenuti con gli altri inserti.
- Rivestimento DLC. Il Diamond Like Carbon è un rivestimento a base di carbonio che ha come caratteristica fondamentale l'elevata durezza e dunque un'ottima resistenza all'usura.
- Rivestimento NiP+PTFE. Costituito da una fase metallica principale (nichel e fosforo) combinata con particelle di Teflon che conferiscono proprietà di anti-aderenza.
- Rivestimento CrTiN. *Multilayer* a base di nitrato di cromo, titanio e niobio depositi con tecnologia *High density plasma*, nasce con lo scopo di migliorare la resistenza alla abrasione e alla corrosione. Questa nuova tecnologia ha lo stesso funzionamento della PVD, ma usa sorgenti catodiche di nuova generazione che permettono di raggiungere un elevato spessore dei rivestimenti senza aumentarne la fragilità.

3.13 L'elaborazione dei dati

Una volta raccolti i dati sperimentali è stato necessario elaborarli per poterli analizzare e valutare così anche la ripetibilità delle prove seguite. Per ogni prova, ovvero per ogni set di tredici misurazioni

acquisite, CoMo[®] Injection genera un foglio di calcolo in cui per ogni misurazione riporta gli istanti di acquisizione, i corrispondenti valori di pressione, i valori massimi e minimi. In questo caso per ogni stampaggio si è scelto di acquisire 1000 valori di pressione.

I dati generati da CoMo[®] Injection sono stati poi copiati in un foglio Excel che taglia tutti i valori dall'istante iniziale a quando si ha un aumento di pressione di 2 bar in modo tale da avere le curve sovrapposte come appaiono in **Figura 3.19**: Esempio di curve di pressione sovrapposte (dati elaborati con Microsoft Excel)**Figura 3.19**.

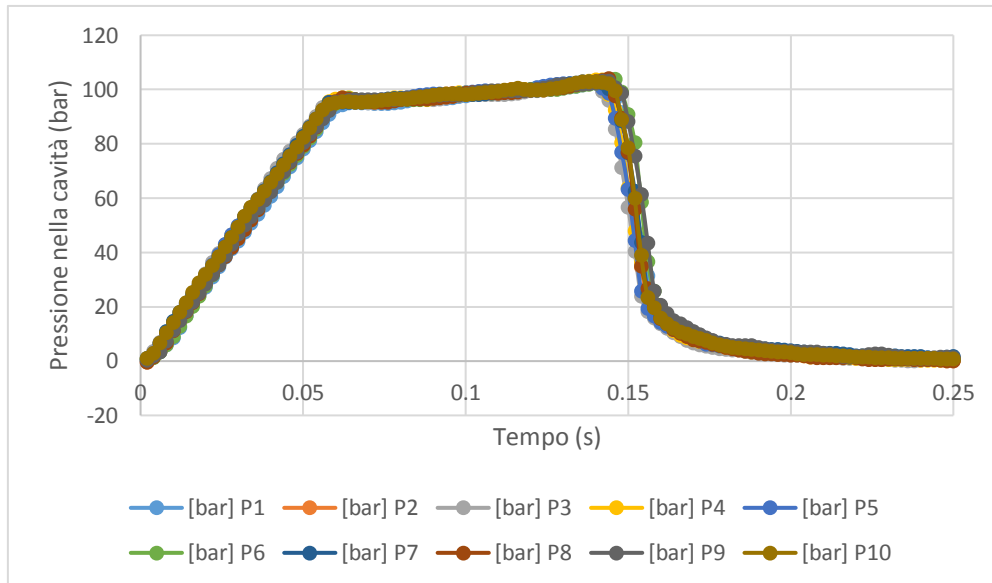


Figura 3.19: Esempio di curve di pressione sovrapposte (dati elaborati con Microsoft Excel)

Gli scostamenti tra le varie acquisizioni che si notano nel tratto finale delle curve sono legati a piccole differenze nel volume di dosaggio della pressa. La macchina infatti controlla tale dosaggio solo mediante l'arretramento della vite. Ciò tuttavia non influenza le misure della pressione massima considerata.

La forma delle curve di pressione variava con la velocità di iniezione: per velocità basse la curva è caratterizzata da un “picco”, come si può vedere in **Figura 3.20**, mentre per velocità elevate si ha la formazione di un *plateau*, evidente in **Figura 3.21**.

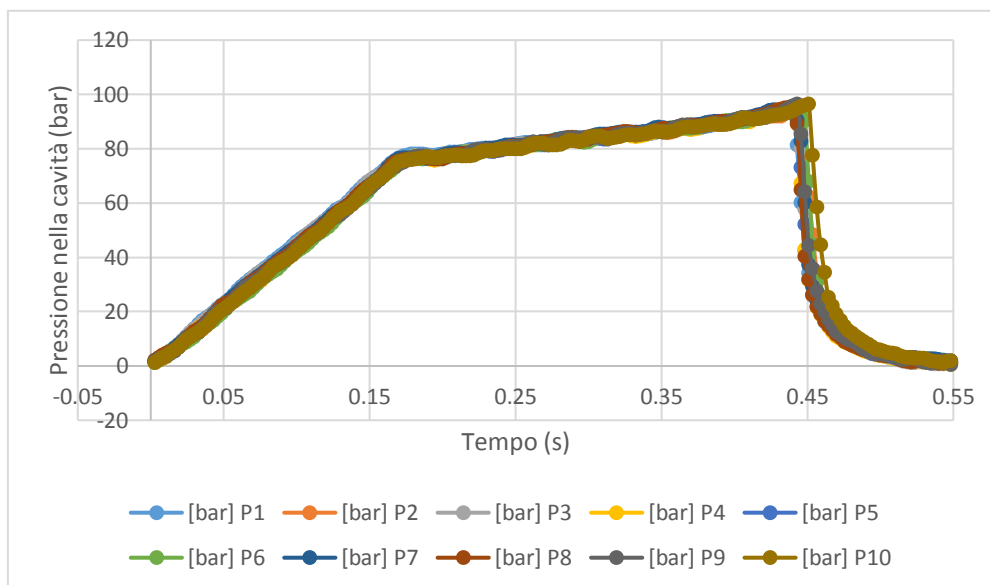


Figura 3.20: Curve di pressione in funzione del tempo per una velocità di 100 mm/s (dati elaborati con Microsoft Excel)

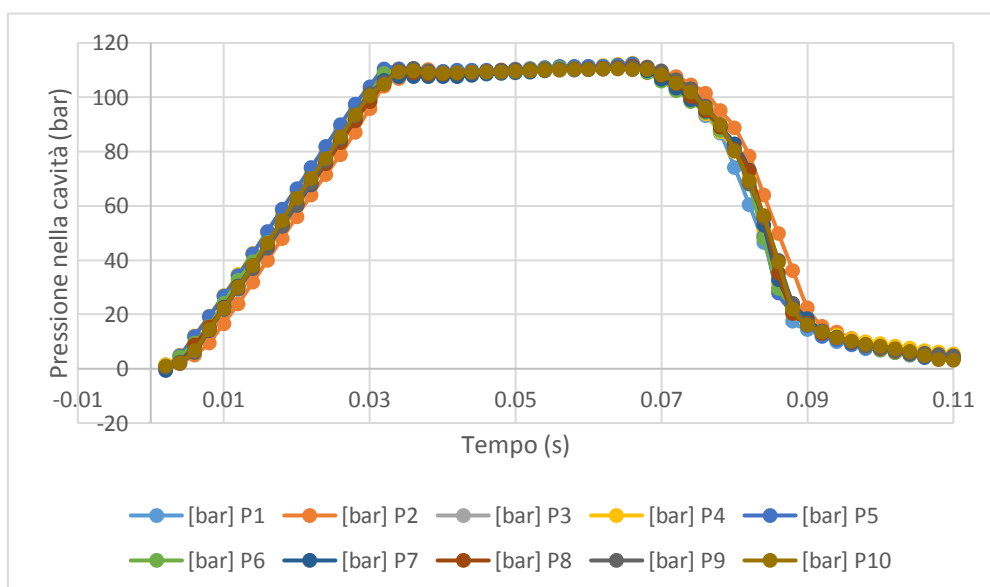


Figura 3.21: Curve di pressione in funzione del tempo per una velocità di 600 mm/s (dati elaborati con Microsoft Excel)

Questo comportamento è legato al fatto che a velocità più basse si ha formazione di pelle, mentre ad alte velocità non c'è il tempo perché questa si formi.

Nonostante, come si è appena sottolineato, si ottengano curve con andamento diverso tra le basse e alte velocità di iniezione, si è deciso di considerare comunque il massimo valore di pressione per ogni curva come valore caratteristico della prova. Sono state calcolate le medie dei massimi di pressione per ogni test e le deviazioni standard al fine di valutare la ripetibilità delle prove. Nella successiva fase di confronto con i dati derivanti dall'analisi numerica è stato ricavato il valore di pressione massima relativo alla sola iniezione, che nei grafici sopra corrisponde al primo tratto lineare e il corrispondente intervallo di tempo trascorso dall'inizio del riempimento fino al raggiungimento di tale valore.

Capitolo 4 Analisi numerica

Questo capitolo analizzerà la procedura di analisi numerica, cominciando con la presentazione del software impiegato, della geometria e delle proprietà del materiale. La trattazione si concluderà con una sezione dedicata alla descrizione del modello che lega l'HTC alla pressione

4.1 Il *software* impiegato

La simulazione mediante modelli ad elementi finiti (FEM), rappresenta al giorno d'oggi una fase importante nello sviluppo di un prodotto in quanto consente di ottimizzarne la geometria, stabilire le condizioni migliori per lo stampaggio e valutarne quindi a priori la fattibilità. Per simulare il processo e avvicinarsi alle condizioni reali è fondamentale conoscere le caratteristiche del materiale e creare un modello CAD 3D del componente da analizzare.

La completa simulazione del processo di stampaggio ad iniezione è costituita da una fase di iniezione, una di impaccamento e infine di raffreddamento. Ciascuna di queste tre fasi fornisce l'input in termini di dati numerici per la fase successiva.

L'ottimizzazione della geometria del componente e dei parametri di processo si ottiene modificando di volta in volta le geometrie e le condizioni processuali individuate come critiche nell'analisi al fine di ottenere una geometria definitiva e dei parametri di processo che garantiscano un'elevata qualità del prodotto e l'ottimizzazione di tutte le variabili in gioco.

Il *software* Moldflow si inserisce all'interno dei *software* capaci di simulare la maggior parte dei processi produttivi mediante l'uso del metodo agli elementi finiti.

Moldflow è utilizzato per l'ottimizzazione degli stampi e la simulazione dei processi di stampaggio a iniezione. Viene impiegato nella progettazione di componenti in plastica ad elevato contenuto tecnologico (automotive, biomedicale, elettrodomestici, domotica, sport, occhialeria).

4.2 La geometria del modello

Per la simulazione del flusso del polimero durante il processo di stampaggio e la determinazione del valore di HTC è stato realizzato un modello CAD della cavità dello stampo.



Figura 4.1: Geometria del modello importato in Moldflow

4.3 La discretizzazione del modello

Il modello è stato importato e poi importato in Moldflow e discretizzato con una *mesh* tridimensionale a elementi tetraedrici. I parametri di processo impostati sono quelli usati nella fase sperimentale di stampaggio, considerando come temperatura di fusione quella all'ugello. La portata di riempimento scelta per le simulazioni è stata calcolata a partire dai dati sperimentali valutando il tempo impiegato dal polimero fuso per riempire la cavità. Si avranno quindi tante portate quante sono le velocità nominali testate in macchina. È stato generato un nodo nella *mesh* in corrispondenza al sensore di pressione, in modo da valutare i valori di pressione sempre nella stessa posizione.

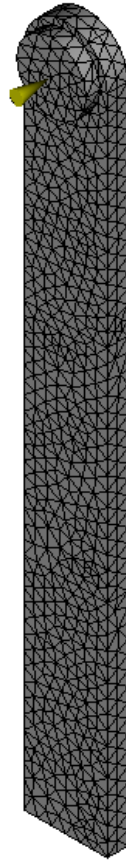


Figura 4.2: Modello discretizzato con mesh tridimensionale

4.4 Le proprietà del materiale

Per poter definire correttamente il materiale impiegato è stata importato un *file* contenete la reologia del PET usato per l'analisi sperimentale.

I coefficienti del modello di viscosità di Cross WLF inseriti sono riportati in **Figura 4.3**.

| Modello di viscosità Cross-WLF | | |
|--------------------------------|-----------|----------------|
| n | 0.04104 | (0:1] |
| Tau* | 380458 | Pa (0:1e+09) |
| D1 | 4.353e+19 | Pa-s (0:) |
| D2 | 378 | K (0:1000) |
| D3 | 8e-07 | K/Pa [0:1e-05] |
| A1 | 51.132 | (0:40000) |
| A2~ | 51.6 | K (0:20000) |

Figura 4.3: Coefficienti del modello di viscosità di Cross-WLF inseriti per le simulazioni (fonte: Moldflow)

Il profilo di viscosità in funzione della velocità di deformazione tangenziale risulta come in **Figura 4.4**.

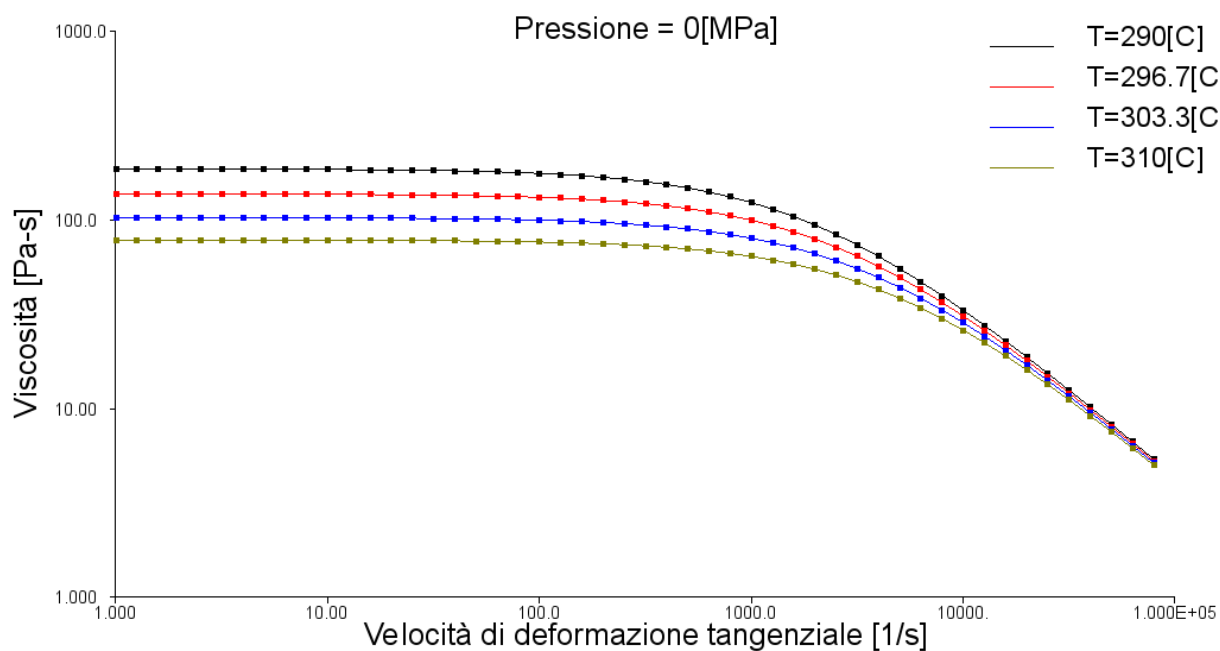


Figura 4.4: Profilo di viscosità in funzione della velocità di deformazione tangenziale (fonte: Moldflow)

4.5 La determinazione del valore di HTC

Per le simulazioni della cavità si è riscontrato che risulta essere più corretto impostare le portate sperimentali presenti in cavità, piuttosto che le velocità o le portate nominali impostate nella macchina.

I valori differiscono in quanto all'interno della cavità la viscosità del polimero varia e quindi varia di conseguenza la velocità. I valori della portata sono stati calcolati prendendo come riferimento il tempo impiegato dal polimero per percorrere lo spazio tra il sensore e la sezione finale della cavità, di conseguenza la perdita di carico associata a questo istante di tempo sarà il valore di pressione misurato dal sensore quando il polimero raggiunge l'uscita dello *slit-die*.

Con i valori di portata individuati sono state effettuate simulazioni per diversi valori di HTC in modo da individuare per i diversi spessori e rivestimenti quello che rappresenta al meglio le pressioni sperimentali. In questa fase dello studio si assume che l'HTC assumesse lo stesso valore in tutta la cavità e per le diverse velocità di iniezione.

4.6 Il calcolo del numero di Brinkmann

Per le prove condotte a spessore 1.0 mm lo sviluppo della pelle è limitato da elevati *shear rate* e da *viscous heating*. Il riscaldamento viscoso rappresenta l'effetto di un processo irreversibile per mezzo del quale il lavoro svolto da un fluido su strati adiacenti a causa dell'azione delle forze di taglio viene trasformato in calore.

La temperatura aumenta solo se il riscaldamento viscoso supera la dissipazione di calore. Per valutare la presenza o meno di *viscous heating* risulta agevole introdurre un numero adimensionale definito come il rapporto tra calore generato per dissipazione viscosa e calore trasmesso per conduzione. Tale valore è noto come numero adimensionale di Brinkmann:

$$Br = \frac{\eta v_0^2}{k\Delta T} \quad (4.1)$$

dove,

η rappresenta la viscosità;

v_0 è la velocità nella cavità;

k è conducibilità termica;

ΔT è la differenza tra la temperatura del polimero fuso e dello stampo.

Fissando per il PET $k=0.28$ W/mK e $\Delta T=285$ K, per lo spessore 1.0 mm si ottengono i valori riassunti in **Tabella 4.1**.

Tabella 4.1: Calcolo del Numero adimensionale di Brinkmann per le varie velocità di iniezione dello spessore 1.0 mm

| Velocità di iniezione (mm/s) | Velocità nella cavità (m/s) | Viscosità (Pa s) | Numero di Brinkmann |
|------------------------------|-----------------------------|------------------|---------------------|
| 200 | 0.54 | 111.4 | 0.40 |
| 300 | 0.76 | 111.9 | 0.82 |
| 400 | 0.93 | 114.1 | 1.25 |
| 500 | 1.11 | 98.9 | 1.51 |
| 600 | 1.27 | 96.16 | 1.95 |

Si è scelto dunque di omettere i risultati dell'analisi numerica per lo spessore 1.0 mm.

4.7 L'analisi con HTC variabile con la pressione

La pressione all'interno della cavità influenza il contatto tra polimero fuso e rivestimento, dunque nella zona dello stampo vicino al *gate*, dove le pressioni sono più elevate, si avrà un contatto termico migliore e quindi una conduttanza maggiore; viceversa avvicinandosi all'uscita dello *slit die* la pressione si riduce, il contatto sarà peggiore e pertanto la conduttanza minore.

Nelle simulazioni condotte fino ad ora il valore di HTC è stato ipotizzato costante per l'intera cavità. Si è scelto inseguito di modellare la conduttanza in funzione della pressione, che non è uniforme nel canale ma come appena detto è massima all'imbocco e minima allo sbocco.

Per determinare la legge di variazione della conduttanza in funzione della pressione si è utilizzato un andamento di tipo esponenziale, in accordo con quanto ipotizzato da Saannibe et al. (2015),

$$HTC = 10^{m P+q} \quad (4.1)$$

Dove,

m è la pendenza della retta nel grafico semilogaritmico HTC-pressione;

P è la pressione nella cavità;

q è l'ordinata all'origine della retta nel grafico semilogaritmico HTC-pressione.

L'obiettivo quindi è stato quello di calibrare il valore dei coefficienti m e q tramite un'analisi inversa, che si è articolata come segue:

- individuazione dell'intervallo di m e q all'interno del quale si trovavano i risultati sperimentali;

- discretizzazione del suddetto intervallo;
- addestramento di una rete neurale in grado di muoversi all'interno dell'intervallo discretizzato;
- determinazione dei valori di m e q di ottimo.

Questi coefficienti sono poi stati impiegati per ottenere dalla legge esponenziale (4.1) i tre valori di HTC nella cavità per ciascuna velocità di iniezione con cui effettuare le simulazioni in Moldflow e verificare la corrispondenza tra pressioni sperimentali e simulate. Il canale rettangolare è stato diviso in tre intervalli discreti, ad ognuno dei quali è stato assegnato un valore diverso di conduttanza.

Capitolo 5 Risultati e discussione

In questo capitolo saranno analizzati i risultati ottenuti sia con l'analisi sperimentale che numerica.

5.1 Risultati dell'analisi sperimentale

La fase di iniezione è influenzata principalmente dalla velocità di iniezione, dalla temperatura del polimero fuso e dalla temperatura dello stampo.

Con velocità di iniezione basse, l'apporto di calore per attrito risulta basso e dunque la pelle avrà uno spessore maggiore, con un conseguente aumento della pressione di iniezione richiesta. D'altra parte, per velocità troppo elevate, si assiste a un aumento di pressione causato dalle perdite di carico maggiori. L'andamento della pressione di iniezione in funzione della velocità ha una forma ad U con un minimo a cui corrisponde la minima pressione di iniezione.

La temperatura a cui viene fuso il polimero influisce direttamente sulla sua viscosità. Una viscosità minore garantisce una maggiore facilità di riempimento e richiede quindi pressioni di iniezione minori. Più caldo sarà il polimero, minore sarà anche lo spessore della pelle. Esiste comunque un limite dettato dalla degradazione del materiale. Va sottolineato poi che maggiore è la temperatura del fuso e maggiori saranno i costi di riscaldamento. In questo lavoro si è scelto di non variare la temperatura del polimero.

La temperatura dello stampo infine influenza lo spessore della pelle che si forma a parete. Maggiore è la differenza di temperatura tra il fuso e lo stampo e più spessa sarà la pelle e dunque più alta la pressione richiesta per riempire la cavità.

I risultati ottenuti dalle prove di stampaggio eseguite con i vari rivestimenti sono riassunti in **Figura 5.1**. Tutti i rivestimenti risultano migliorativi rispetto all'acciaio poiché questo ha conducibilità termica maggiore di tutti gli altri materiali. Si può notare però come a parità di velocità il rivestimento DLC consenta di avere una minore caduta di pressione rispetto agli altri rivestimenti testati. Risultati un po' meno soddisfacenti sono stati ottenuti con l'inserito in NiP + PTFE, mentre il rivestimento CrTiN non ha mostrato differenze degne di nota rispetto allo stampo non rivestito.

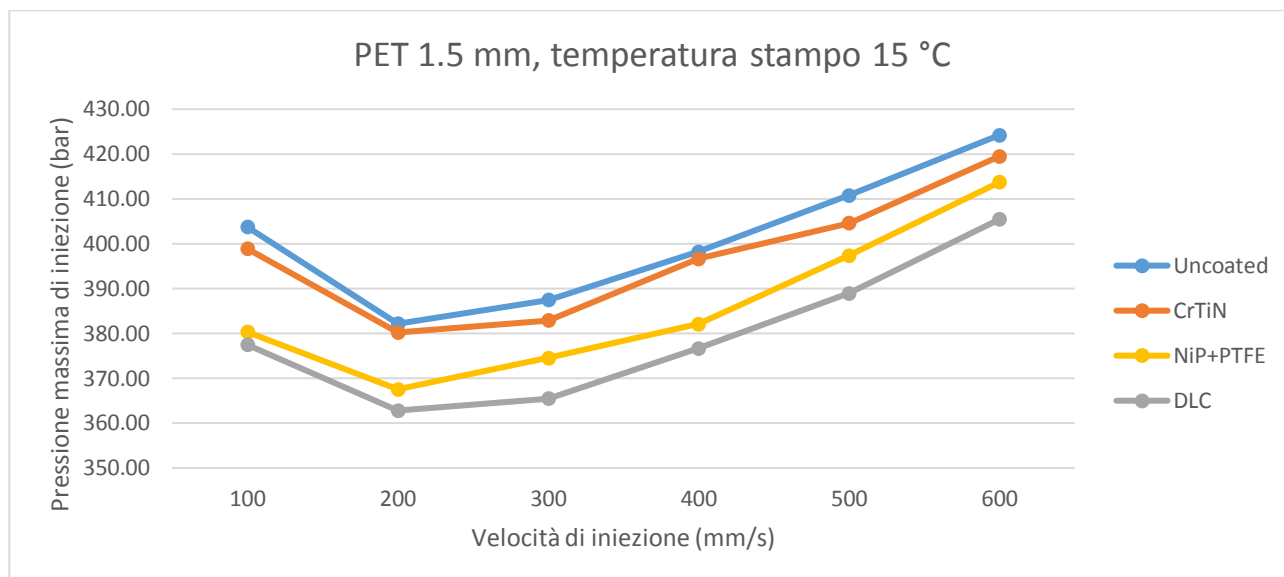


Figura 5.1: Andamento della pressione massima nella cavità in funzione della velocità di iniezione per i vari rivestimenti testati (dati elaborati con Microsoft Excel)

Le curve mostrano una forma ad U. A ridotte velocità di iniezione si ha una pressione nella cavità più alta dovuta alla formazione di pelle a causa del basso apporto di calore per attrito. La curva poi decresce fino a raggiungere un minimo, per poi ricrescere a velocità più elevate a causa delle perdite di carico idrauliche dovute alle maggiori velocità di iniezione.

Si può notare anche che la maggiore riduzione di pressione si ha per basse velocità, mentre all'aumentare di questa le curve si avvicinano, ciò è probabilmente legato al fatto che ad alte velocità non c'è il tempo perché si formi la pelle, come evidenziato anche nel sotto capitolo 3.13.

Per valutare l'efficacia o meno dei rivestimenti è utile calcolare le diminuzioni percentuali di caduta di pressione rispetto al riferimento fornito dall'inserito *uncoated*.

In **Figura 5.2** è rappresentata la riduzione percentuale della pressione massima di iniezione nella cavità per i vari inserti considerati in questa prima fase dell'analisi rispetto ai valori dello stampo non rivestito, preso come riferimento. I dati sono riferiti allo spessore 1.5 mm e a una temperatura dello stampo di 15 °C.

Il DLC è il rivestimento che garantisce una maggiore diminuzione percentuale di caduta di pressione, che si attesta tra il 5 e il 6 %. L'inserito rivestito con NiP+PTFE presenta una diminuzione di circa il 4 %, mentre per il rivestimento CrTiN l'andamento non si discosta molto dall'inserito in acciaio non rivestito.

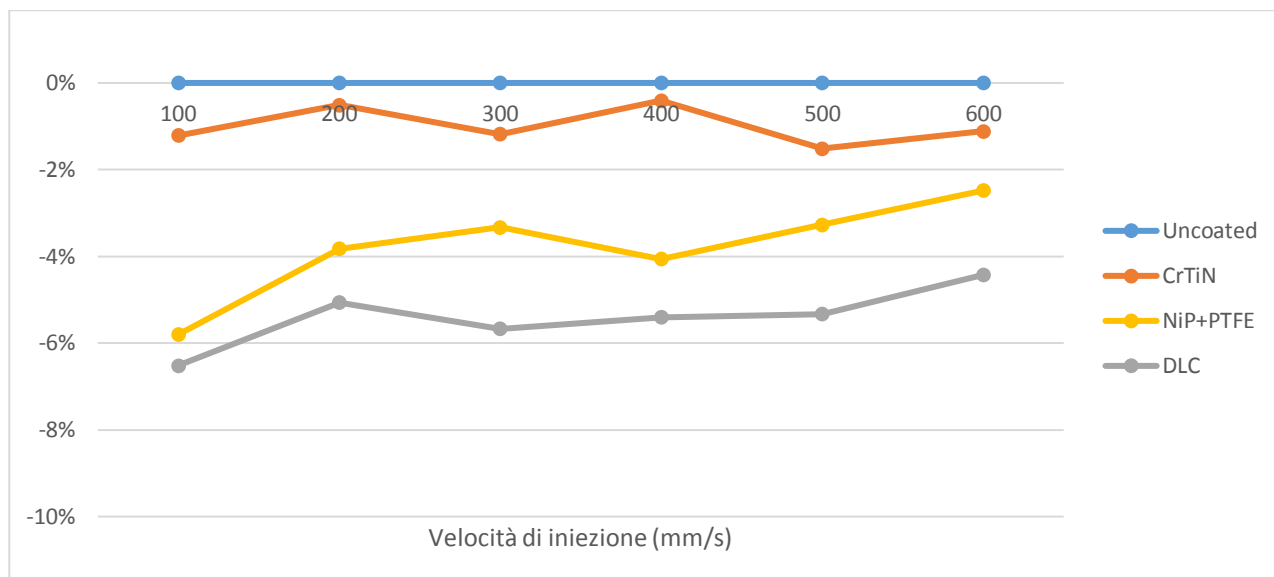


Figura 5.2: Variazione percentuale della pressione massima rispetto all'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)

Dal momento che, come si è visto, i risultati più interessanti sono stati ottenuti con l'inserto rivestito in *Dimond Like Carbon*, si è scelto di indirizzare l'analisi in quella direzione. Per questo motivo in seguito saranno riportati gli esiti di prove sperimentali condotte con DLC variando lo spessore del pezzo stampato e la temperatura dello stampo.

Sono stati analizzati gli spessori 1.0 mm, 1.25 mm, 1.5 mm e 1.9 mm.

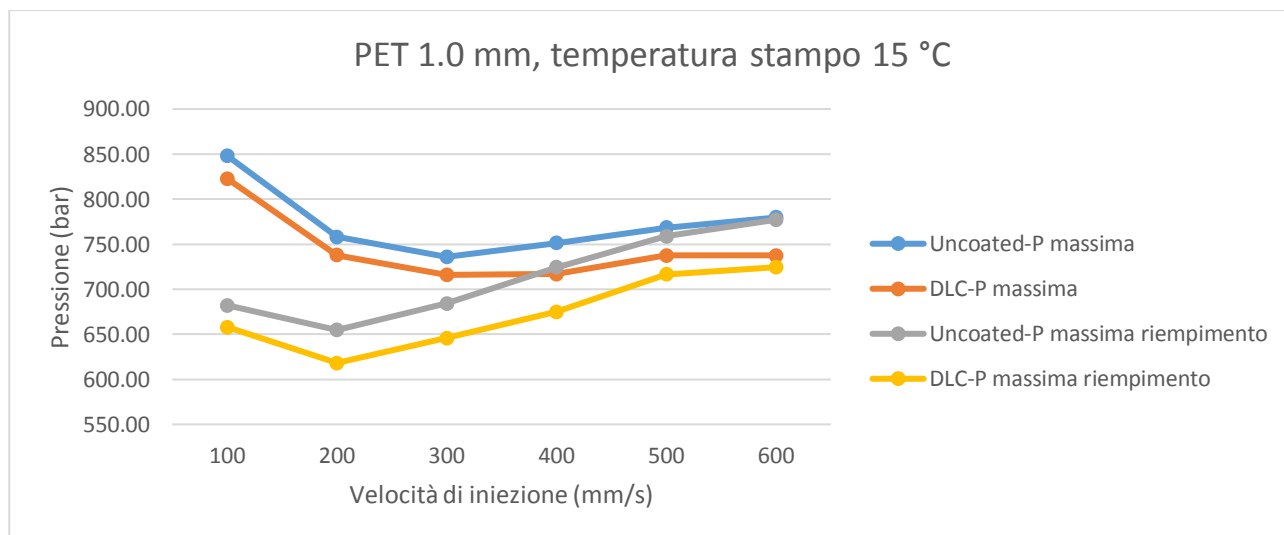


Figura 5.3: Andamento della pressione massima nella cavità e della pressione massima nella sola fase di riempimento per PET di spessore 1 mm e temperatura dello stampo di 15 °C (dati elaborati con Microsoft Excel)

Gli istanti di tempo scelti per la valutazione della pressione di iniezione per lo spessore 1.0 mm sono riportati in **Tabella 5.3**.

Tabella 5.1: Istanti di tempo per la misurazione della pressione massima nella fase di iniezione per lo spessore 1.0 mm

| Velocità di iniezione (mm/s) | Istante di tempo (s) |
|------------------------------|----------------------|
| 100 | 0.168 |
| 200 | 0.078 |
| 300 | 0.055 |
| 400 | 0.045 |
| 500 | 0.038 |
| 600 | 0.033 |

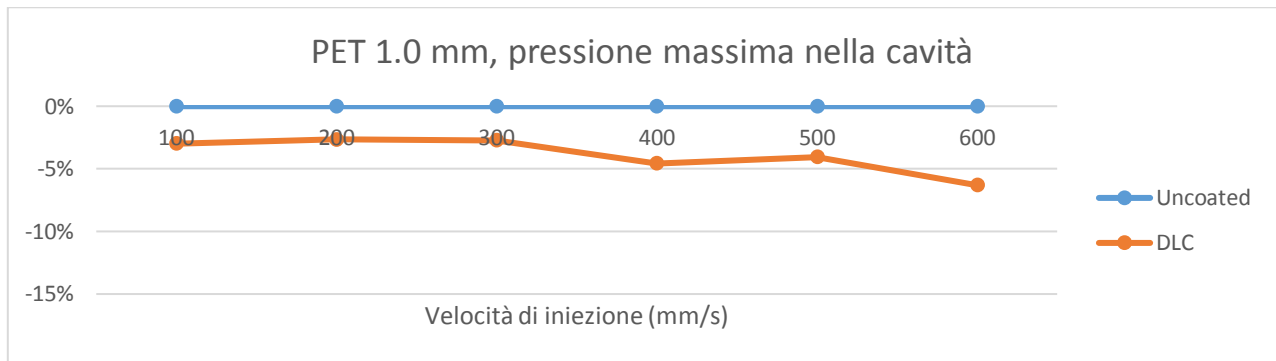


Figura 5.4: Variazione percentuale della pressione massima del DLC rispetto all'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)

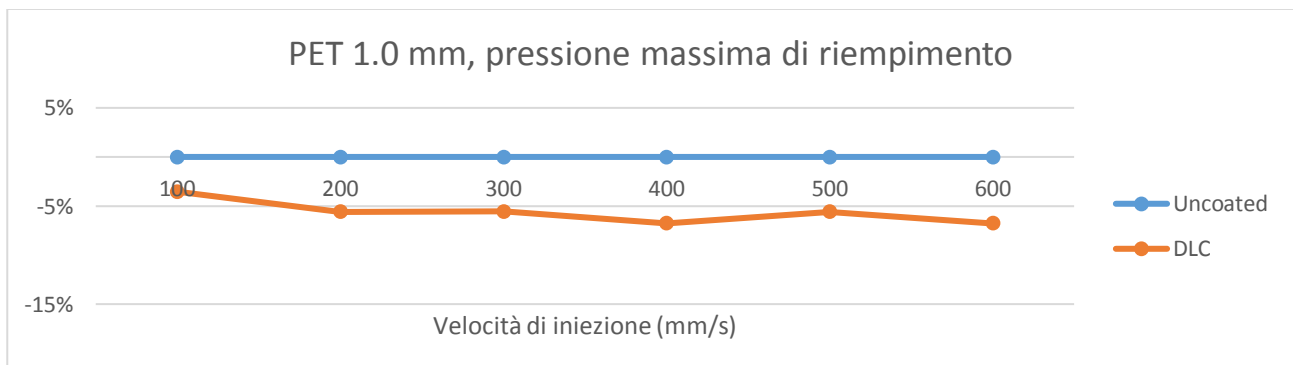


Figura 5.5: Variazione percentuale della pressione massima nella fase di riempimento del DLC rispetto all'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)

Dalla **Figura 5.4** e dalla **Figura 5.5** si può vedere come per lo spessore 1.0 mm con l'inserto in DLC vi sia una riduzione sia della pressione massima assoluta che di quella della fase di riempimento che si attesta attorno al 5 %.

È importante sottolineare che, a parità di velocità di iniezione, la portata volumetrica non è costante al variare dello spessore, quella che si conserva è invece la portata di massa. Aver valutato l'istante di tempo in cui si raggiunge la pressione massima nella fase di iniezione ha consentito quindi durante l'analisi numerica di impostare la portata corretta per i diversi spessori e velocità.

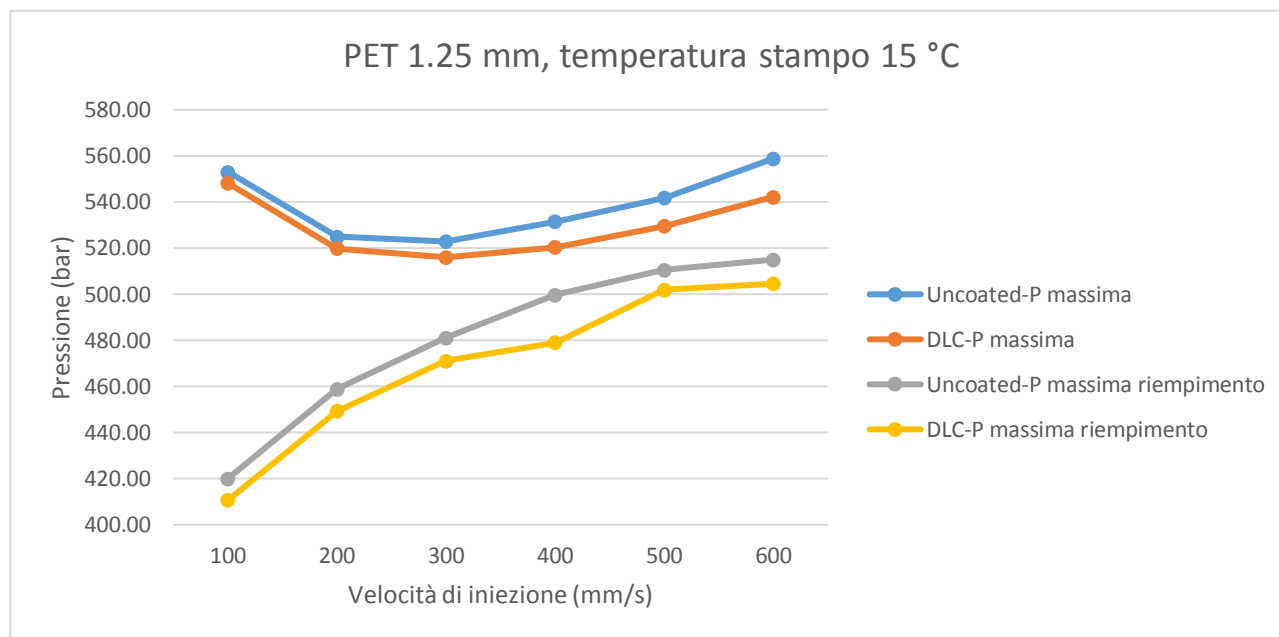


Figura 5.6: Andamento della pressione massima nella cavità e della pressione massima nella sola fase di riempimento per PET di spessore 1.25 mm e temperatura dello stampo di 15 °C (dati elaborati con Microsoft Excel)

Gli istanti di tempo scelti per la valutazione della pressione di iniezione per lo spessore 1.25 mm sono riportati in **Tabella 5.3**.

Tabella 5.2: Istanti di tempo per la misurazione della pressione massima nella fase di iniezione per lo spessore 1.25 mm

| Velocità di iniezione (mm/s) | Istante di tempo (s) |
|------------------------------|----------------------|
| 100 | 0.185 |
| 200 | 0.095 |
| 300 | 0.062 |
| 400 | 0.048 |
| 500 | 0.040 |
| 600 | 0.034 |

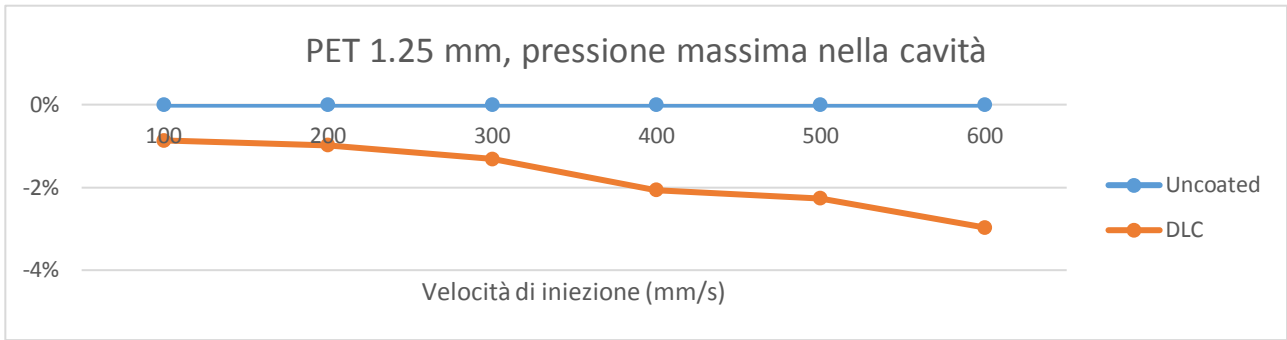


Figura 5.7: *Variazione percentuale della pressione massima del DLC rispetto all'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)*

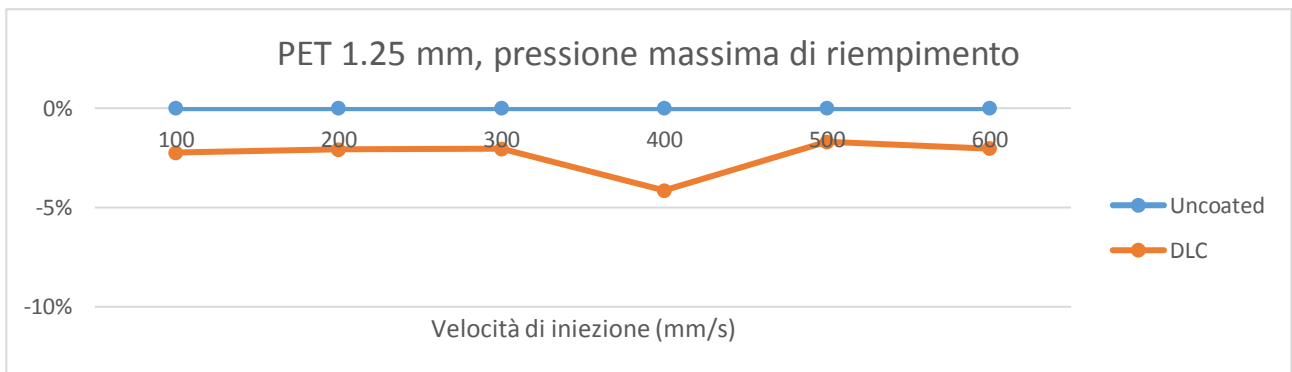


Figura 5.8: *Variazione percentuale della pressione massima nella fase di riempimento del DLC rispetto all'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)*

Dalla **Figura 5.7** e dalla **Figura 5.8** si può vedere come per lo spessore 1.25 mm con l'inserto in DLC vi sia una riduzione della pressione massima assoluta e di quella della fase di riempimento attorno al 2 %.

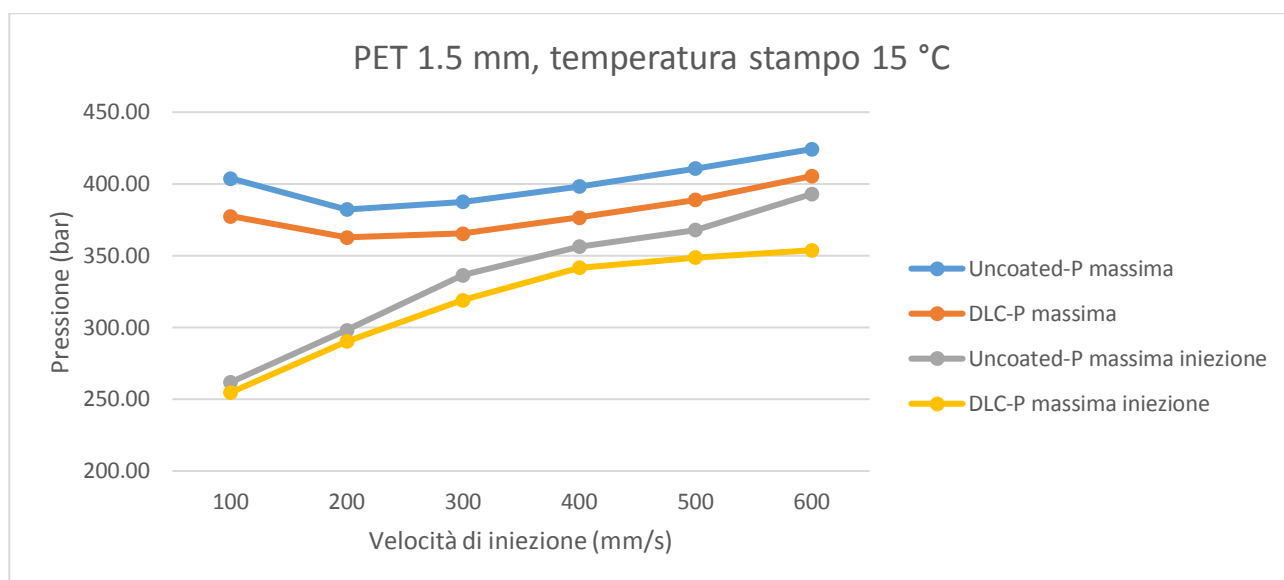


Figura 5.9: Andamento della pressione massima nella cavità e della pressione massima nella sola fase di riempimento per PET di spessore 1.5 mm e temperatura dello stampo di 15 °C (dati elaborati con Microsoft Excel)

Gli istanti di tempo scelti per la valutazione della pressione di iniezione per lo spessore 1.5 mm sono riportati in **Tabella 5.3**.

Tabella 5.3: Istanti di tempo per la misurazione della pressione massima nella fase di iniezione per lo spessore 1.5 mm

| Velocità di iniezione (mm/s) | Istante di tempo (s) |
|------------------------------|----------------------|
| 100 | 0.188 |
| 200 | 0.095 |
| 300 | 0.067 |
| 400 | 0.053 |
| 500 | 0.045 |
| 600 | 0.036 |

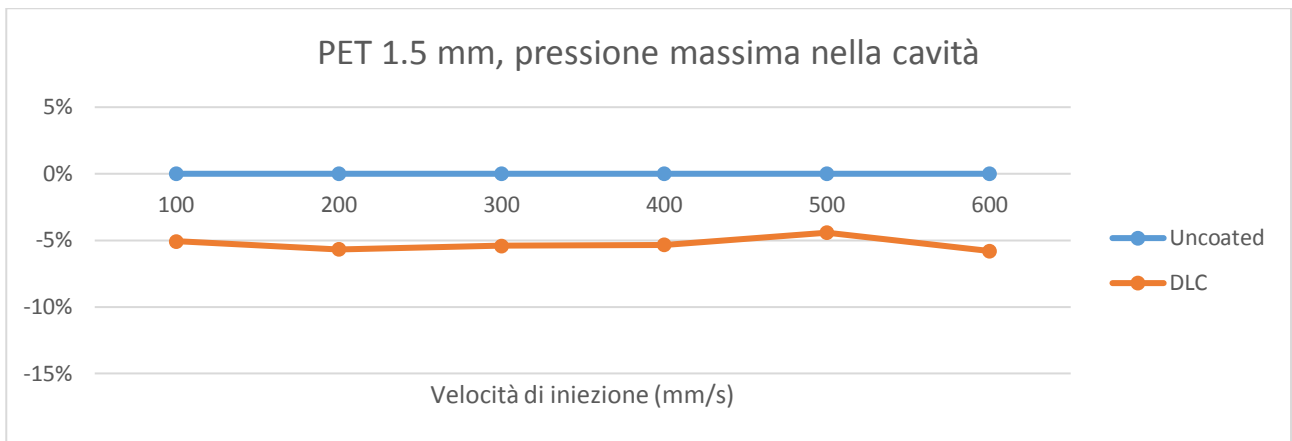


Figura 5.10: *Variazione percentuale della pressione massima del DLC rispetto all'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)*

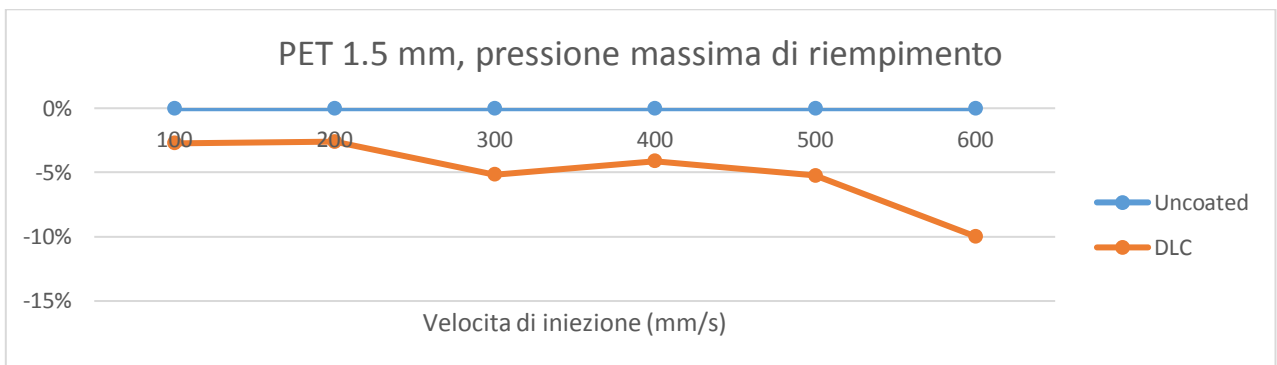


Figura 5.11 : *Variazione percentuale della pressione massima nella fase di riempimento del DLC rispetto all'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)*

Per lo spessore 1.5 mm il DLC consente di beneficiare delle medesime riduzioni che si avevano per lo spessore 1.0 mm.

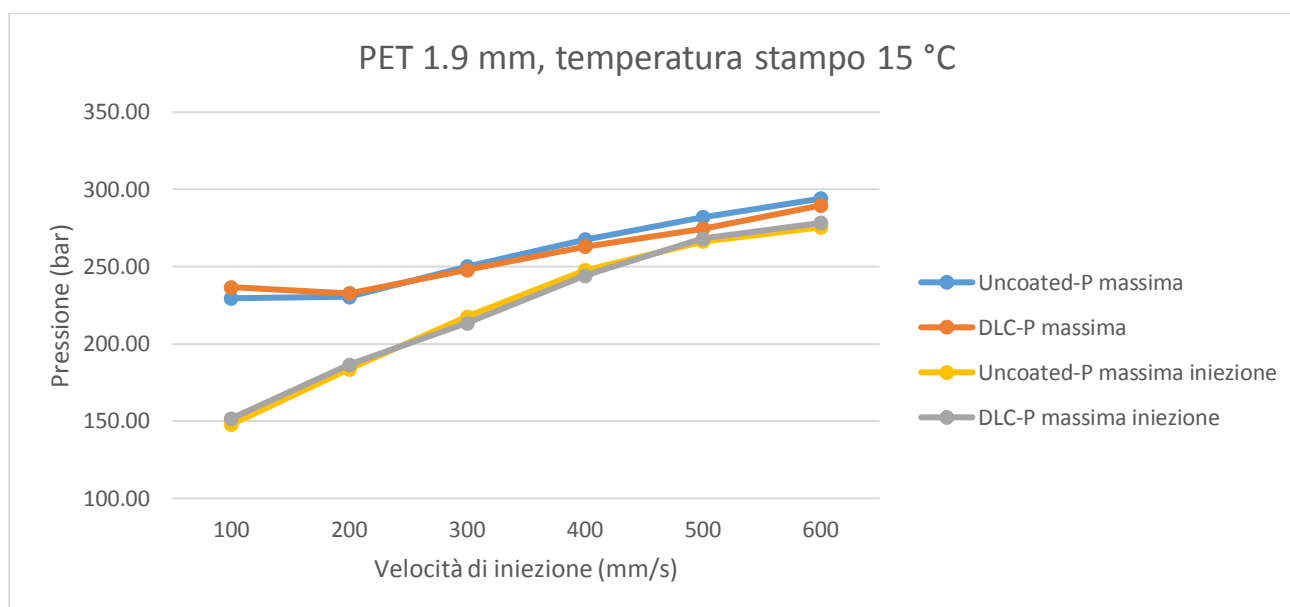


Figura 5.12: Andamento della pressione massima nella cavità e della pressione massima nella sola fase di riempimento per PET di spessore 1.9 mm e temperatura dello stampo di 15 °C (dati elaborati con Microsoft Excel)

Dai risultati rappresentati in **Figura 5.12** si può vedere come per lo spessore 1.9 mm il DLC non produca alcun effetto migliorativo sulla pressione.

Gli istanti di tempo scelti per la valutazione della pressione di iniezione per lo spessore 1.9 mm sono riportati in **Tabella 5.4**.

Tabella 5.4: Istanti di tempo per la misurazione della pressione massima nella fase di iniezione per lo spessore 1.9 mm

| Velocità di iniezione (mm/s) | Istante di tempo (s) |
|------------------------------|----------------------|
| 100 | 0.220 |
| 200 | 0.115 |
| 300 | 0.078 |
| 400 | 0.058 |
| 500 | 0.047 |
| 600 | 0.038 |

Per approfondire ulteriormente lo studio si è scelto di innalzare la temperatura dello stampo a 50 °C e confrontare i risultati con quelli ottenuti con una temperatura dello stampo di 15 °C.

Il grafico in **Figura 5.13** confronta l'andamento delle pressioni massime registrate nella cavità di spessore 1.5 mm con gli inserti *uncoated* e DLC per le due diverse temperature.

Si può facilmente notare come il rivestimento in DLC a 15 °C consenta di ottenere pressioni inferiori rispetto al rivestimento *uncoated* a 50 °C. Questo risultato offre interessanti sviluppi dal momento che la possibilità di lavorare a temperatura più bassa consente di ridurre il tempo ciclo del processo e abbattere i costi di riscaldamento.

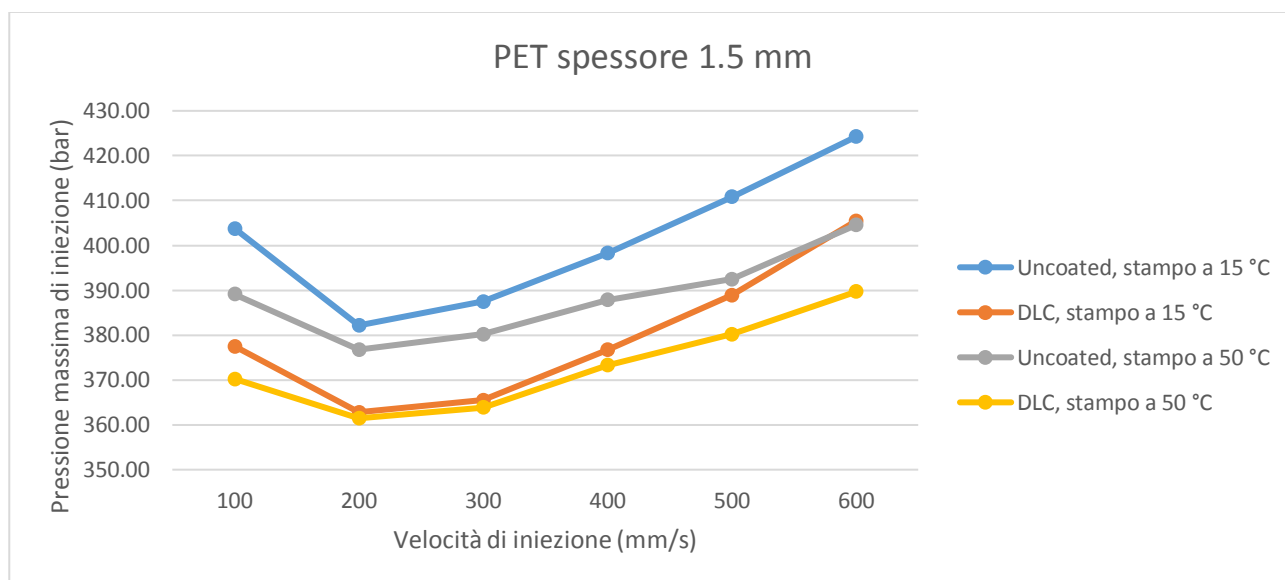


Figura 5.13: Andamento della pressione massima nella cavità per PET di spessore 1.5 mm e temperatura dello stampo di 15 °C e 50 °C (dati elaborati con Microsoft Excel)

Gli istanti di tempo scelti per valutare la pressione massima della fase di iniezione sono gli stessi riportati in **Tabella 5.3**.

5.2 Risultati dell'analisi numerica ad HTC costante

Nel *software* Moldflow, il parametro che regola lo scambio termico tra polimero fuso e superficie dello stampo è il coefficiente di scambio termico (HTC). Lo scopo dell'analisi numerica è stato dunque quello di determinare il valore di HTC associato a ciascun rivestimento.

Le curve ottenute sperimentalmente con prove condotte a basse velocità non presentano una netta distinzione tra l'andamento della pressione nella fase di riempimento e quello nella fase di mantenimento. Le pendenze sono molto simili e ciò, come si può vedere dalla **Figura 5.14**, rende difficoltoso

valutare con precisione la pressione massima del riempimento. L'assenza del *plateau* fa sì che una limitata variazione nell'istante di tempo in cui viene valutata la pressione determini un'elevata variazione del valore di pressione stesso. Per questo motivo si è scelto di omettere i risultati numerici ottenuti con le simulazioni condotte a velocità di 100 mm/s.

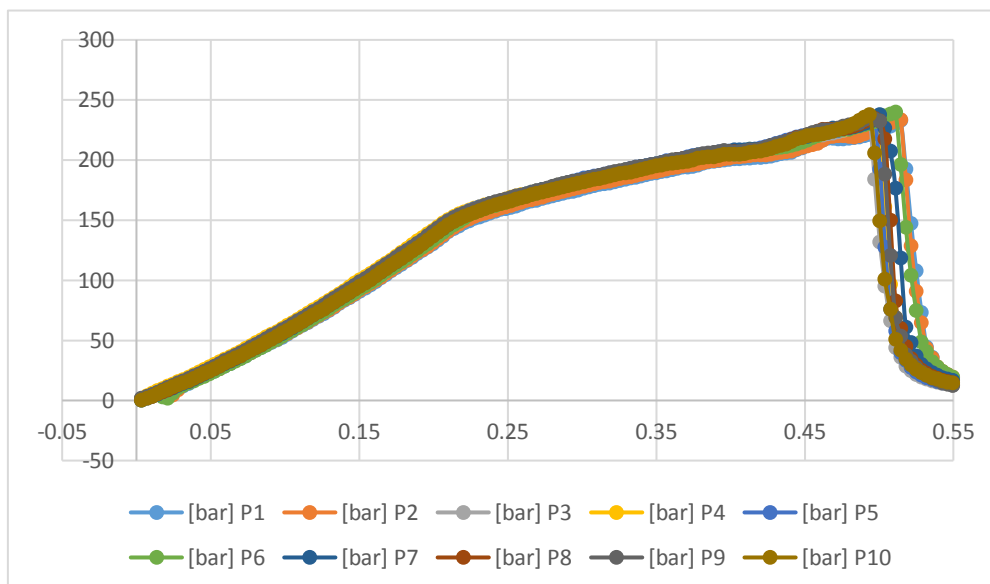


Figura 5.14: Esempio dell'andamento della pressione nella cavità per velocità di iniezione pari a 100 mm/s (dati elaborati con Microsoft Excel)

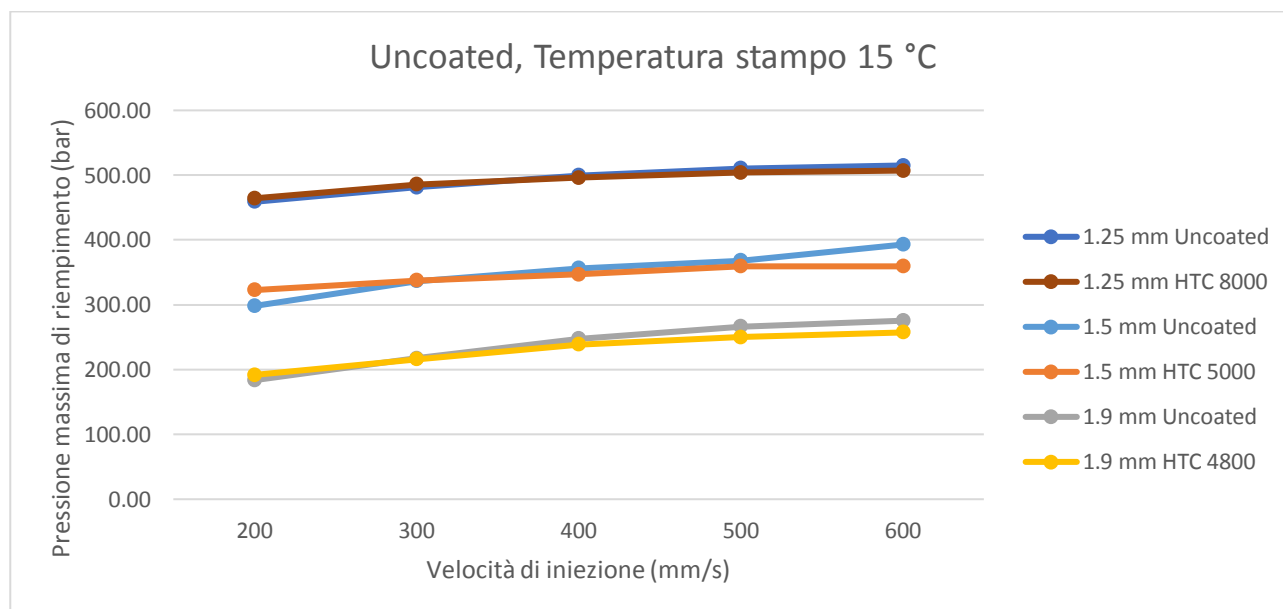


Figura 5.15: Confronto tra i risultati dell'analisi sperimentale e numerica, con relativi valori di HTC per i tre spessori dell'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)

Come si può desumere dalla **Figura 5.15**, per l'inserto non rivestito con una temperatura dello stampo di 15 °C si è ottenuto un valore di HTC pari a 4800 W/m²K per lo spessore 1.9 mm, 5000 W/m²K per lo spessore 1.5 mm e 8000 W/m²K per lo spessore 1.25 mm.

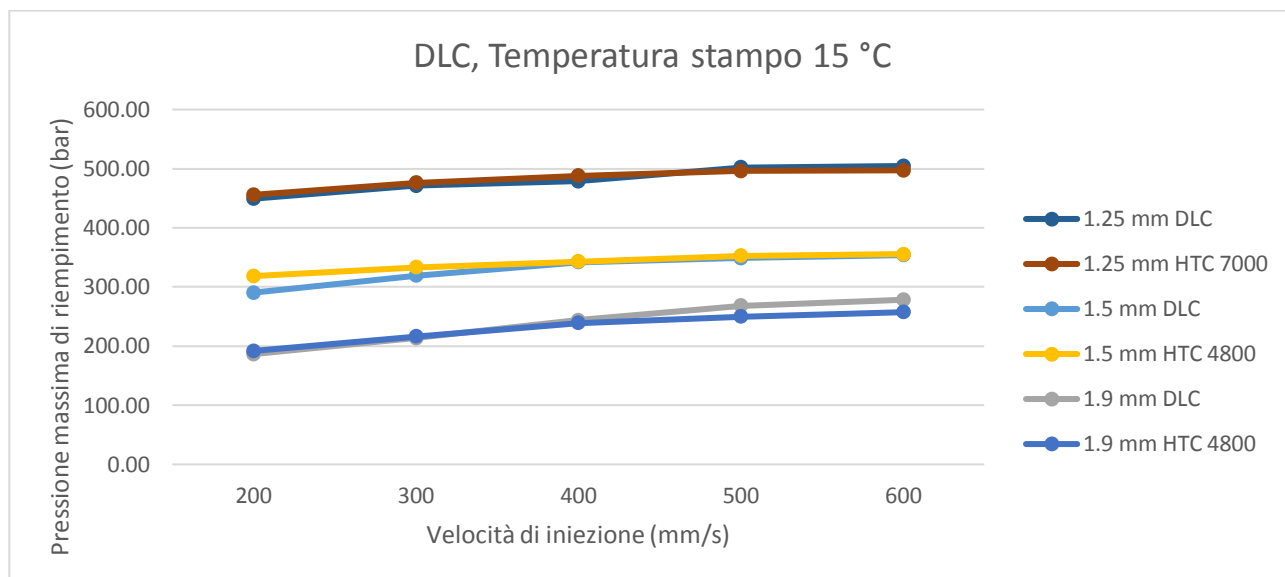


Figura 5.16: Confronto tra i risultati dell'analisi sperimentale e numerica, con relativi valori di HTC per i tre spessori dell'inserto rivestito con DLC (dati elaborati con Microsoft Excel)

Considerando invece l'inserto rivestito in DLC e una temperatura dello stampo di 15 °C si è ottenuto un valore di HTC pari a 4800 W/m²K per gli spessori 1.9 mm e 1.5 mm e 7000 W/m²K per lo spessore 1.25 mm.

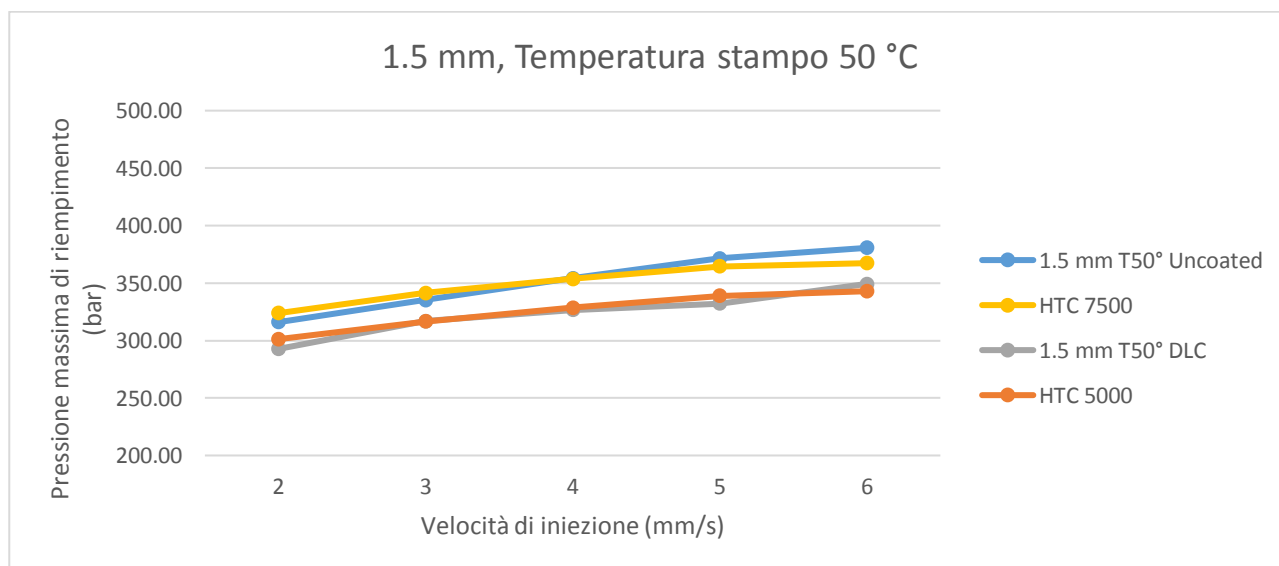


Figura 5.17: Confronto tra i risultati dell'analisi sperimentale e numerica, con relativi valori di HTC per spessore 1.5 mm e temperatura stampo di 50 °C (dati elaborati con Microsoft Excel)

5.3 Risultati dell'analisi numerica a HTC non uniforme

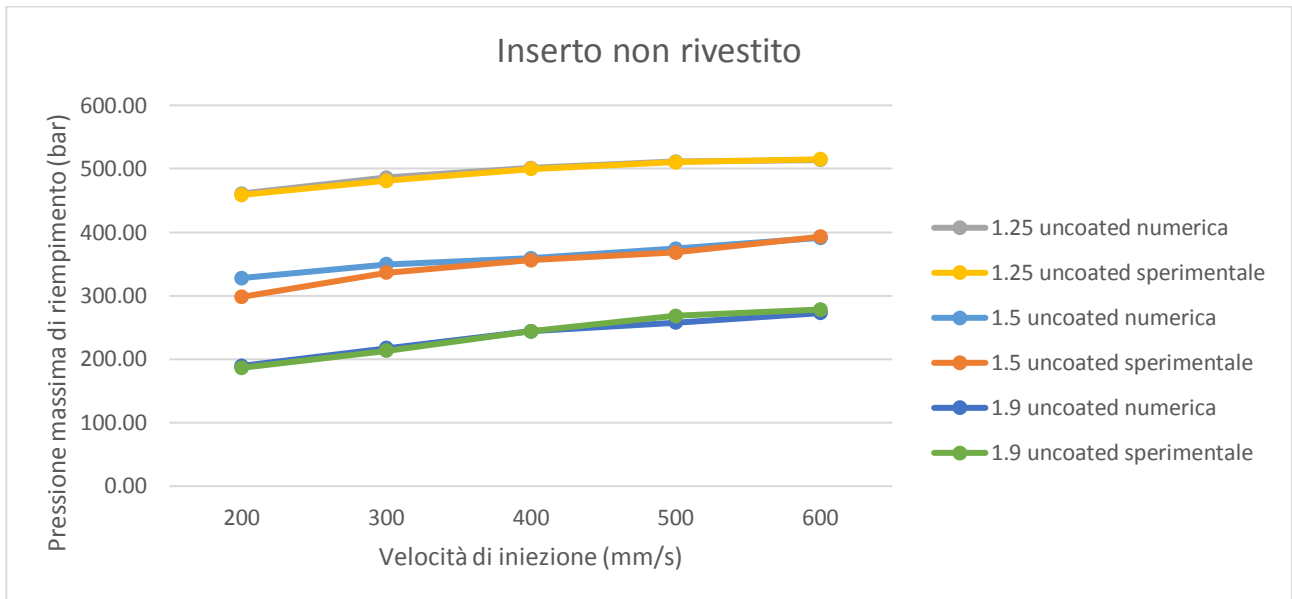


Figura 5.18: Confronto tra i risultati sperimentali e dell'analisi numerica a HTC non uniforme per i tre spessori dell'inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)

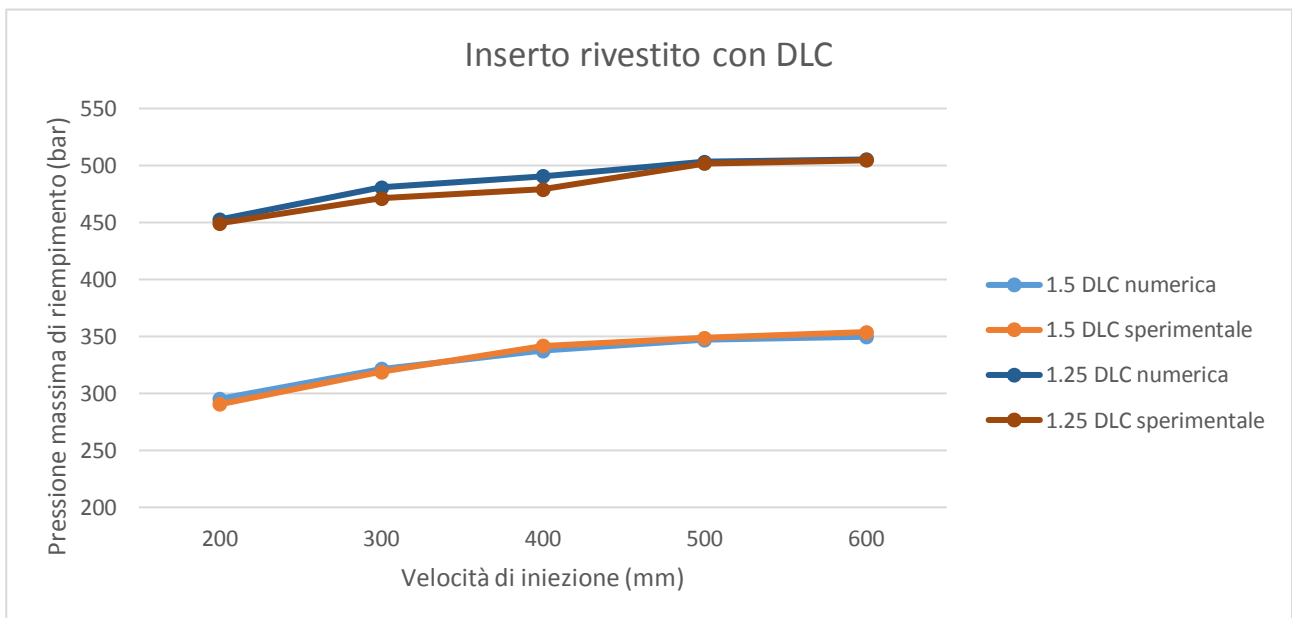


Figura 5.19: Confronto tra i risultati sperimentali e dell'analisi numerica a HTC non uniforme per i tre spessori dell'inserto rivestito con DLC (dati elaborati con Microsoft Excel)

Il grafico in **Figura 5.20** riassume i risultati ottenuti con i valori di m e q ricavati dall'analisi numerica. Si può notare come a parità di spessore con il rivestimento in DLC vi sia una riduzione del

valore di q rispetto all'inserto non rivestito, in accordo con i risultati sperimentali, infatti la presenza del rivestimento ha garantito pressioni di iniezione e HTC inferiori.

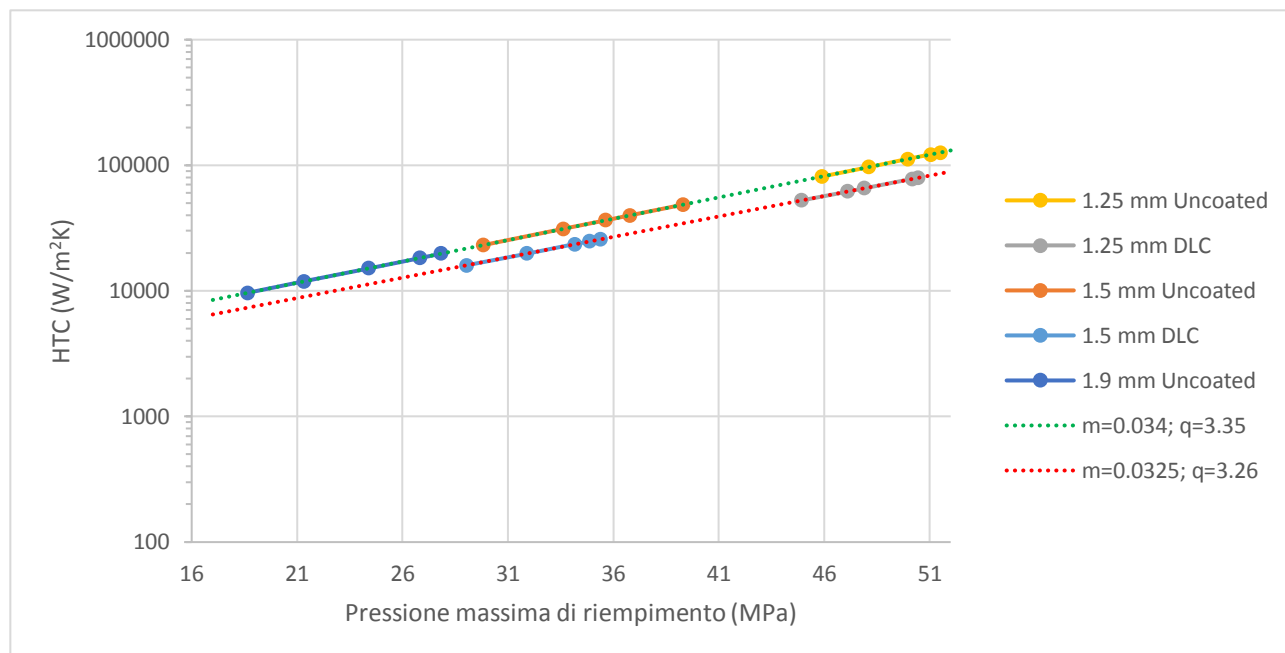


Figura 5.20: Grafico in scala semilogaritmica dell'andamento della conduttanza in funzione della pressione per i diversi spessori e inserti analizzati (dati elaborati con Microsoft Excel)

Si è quindi proceduto al calcolo dell'errore di previsione dei modelli numerici rispetto ai dati sperimentali. In **Figura 5.21** e in **Figura 5.22** sono riportati gli errori per l'analisi numerica con HTC uniforme e variabile per lo spessore 1.5 mm.

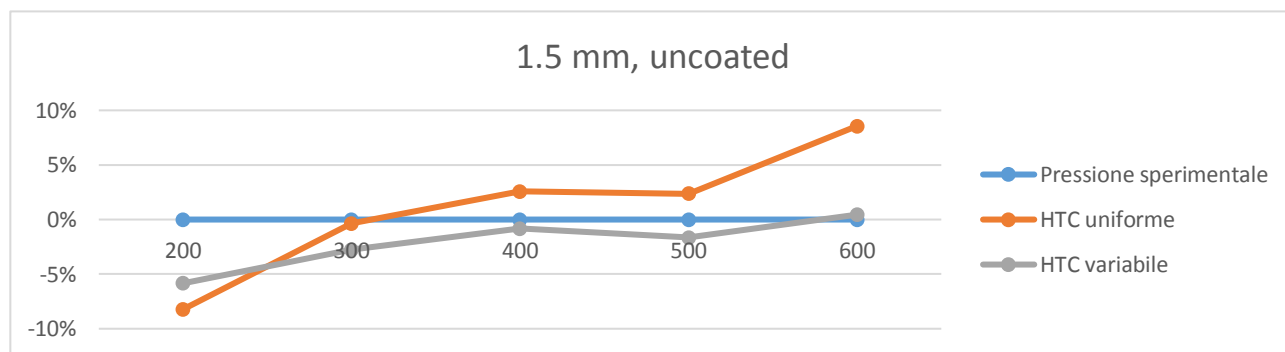


Figura 5.21: Errore di previsione dei modelli numerici rispetto ai dati sperimentali per spessore 1.5 mm e inserto non rivestito (dati elaborati con Microsoft Excel)

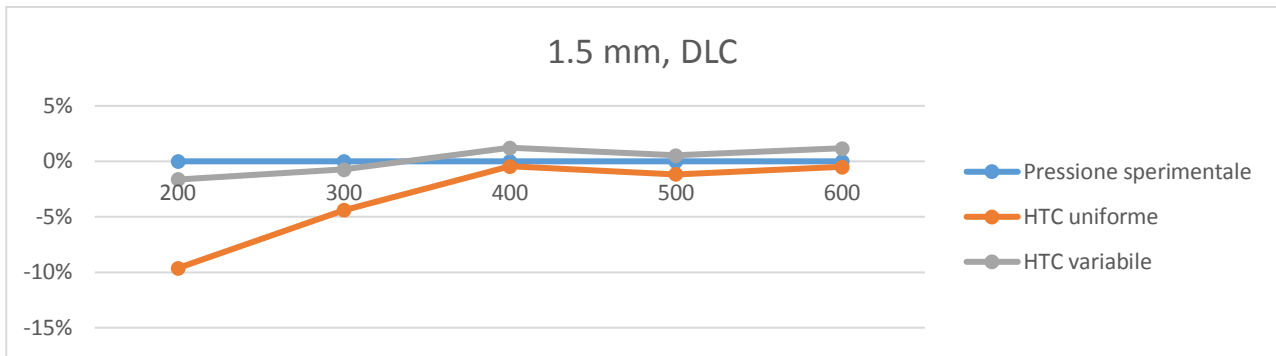


Figura 5.22: Errore di previsione dei modelli numerici rispetto ai dati sperimentali per spessore 1.5 mm e inserto rivestito con DLC (dati elaborati con Microsoft Excel)

Con l'analisi a HTC uniforme è stata ottenuta una differenza media rispetto ai valori sperimentali del 3-4 %, mentre con lo studio a HTC variabile l'errore medio è dell'1-2 %. Dai due grafici proposti si può anche notare il metodo con HTC variabile in funzione della pressione segue meglio l'andamento sperimentale delle curve anche alle basse e alte velocità di iniezione per cui l'analisi ad HTC uniforme presentava maggiori carenze.

Capitolo 6 Conclusione

L'obiettivo principale dello studio consisteva nell'analisi dell'effetto di rivestimenti superficiali nel processo di stampaggio ad iniezione.

La presenza di rivestimenti con ridotta conducibilità termica garantisce un più semplice riempimento dello stampo, con pressioni di iniezione inferiori e ciò è sottolineato da diversi studi in letteratura. Questo è senza dubbio legato alla possibilità di mantenere valori minori di viscosità riducendo e rallentando lo scambio termico tra polimero fuso e stampo; a ciò consegue inoltre un ritardo nella formazione di pelle e dunque una mancata riduzione della sezione di passaggio del fuso nella cavità.

La combinazione dunque di una minore viscosità e una ritardata o mancata formazione di pelle, legati al minor scambio termico garantiscono una diminuzione di caduta di pressione.

In questo lavoro si è partiti da un'analisi reologica del materiale al fine di caratterizzarlo correttamente e determinare la curva di viscosità e la temperatura di transizione vetrosa. Inseguito si è passati alla procedura di analisi sperimentale, ottenendo le pressioni massime nella cavità e quelle relative alla sola fase di iniezione. Nello specifico la curva di pressione reale è stata acquisita con un sensore di pressione piezoelettrico posto direttamente all'interno della cavità dello stampo. Per proseguire lo studio si è fatto ricorso all'analisi numerica, implementando il modello della cavità e il materiale impiegato nel *software* Moldflow, considerando la semplificazione di HTC uniforme nella cavità.

L'inserto che ha garantito i migliori risultati in termini di riempimento è stato l'inserto rivestito con *Diamond Like Carbon* che per lo spessore della cavità di 1,5 mm ha prodotto una diminuzione della pressione massima nella fase di riempimento del 5-6 % rispetto all'inserto non rivestito.

Successivamente è stata condotta uno studio con HTC variabile con la pressione secondo una legge di tipo esponenziale. Partendo dai risultati sperimentali, tramite l'analisi inversa, si è giunti a identificare i valori del coefficiente angolare m e dell'ordinata all'origine q della retta che in un grafico semilogaritmico lega la pressione alla conduttanza. Una volta ottenuti i valori di HTC sono stati ricavati, tramite il *software* Moldflow, i valori di pressione per poterli confrontare con i dati sperimentali e verificare il funzionamento del modello. Per l'inserto non rivestito si è trovato $m=0.034$ e $q=3.35$ mentre per quello rivestito con DLC $m=0.0325$ e $q=3.26$.

L'analisi con HTC variabile ha evidenziato anche dei limiti, i valori della pressione nelle due zone della cavità più lontane dal *gate* sono stati determinati a partire dai valori sperimentali vicino al punto di iniezione. Uno studio futuro potrebbe considerare pressioni di partenza misurate sperimentalmente anche per queste zone. Sarebbe interessante dunque effettuare una campagna di raccolta dati non più

con un solo sensore nella cavità ma con uno per ogni intervallo in cui si intende poi suddividere il canale. Si avrebbero in tal modo dati di partenza più affidabili per poter indagare con maggior precisione il legame tra pressione, conduttanza termica di contatto e velocità di iniezione.

Bibliografia

A Bendada, A Derdouri, M Lamontagne, Y Simarad, “*Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding*”, Applied Thermal Engineering Volume 24, Issues 14–15, October 2004, Pages 2029-2040.

A. Mubarak, E. Hamzah, M. R. M. Toff, “*Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating*”, Jurnal Mekanikal December 2005, no 20, 42 – 51.

B. Cordonnier, S. M. Schmalholz, K. - U. Hess, D. B. Dingwell, “*Viscous heating in silicate melts: An experimental and numerical comparison*”, Journal of geophysical research, vol. 117, B02203, doi:10.1029/2010JB007982, 2012.

Bladimir Ramos-Alvarado, Satish Kumar, and G. P. Peterson, “*Solid–Liquid Thermal Transport and Its Relationship with Wettability and the Interfacial Liquid Structure*”, Journal of Physical Chemistry Letters 2016, 7, 3497–3501.

Chakravarti V. Madhusudana, “*Thermal Contact Conductance. Second Edition*”, Ed. Springer.

Changyu Shen, Lixia Wang e Qian Li. “*Optimization of injection molding process parameters using combination of artificial neural network and genetic algorithm method*”, Journal of Materials Processing Technology 183.2-3 (2007), pp. 412–418.

Chi J. Yu, J. E. Sunderland, C. Poli, “*Thermal contact resistance in injection molding*”, Polymer Engineering and Science 30 (Issue 24) (1990 December) 1599-1606.

Coppens Kurt, Ferraris Eleonora, “*Chemical Vapor Deposition (CVD)*”, The International Academy for Production, Chatti S., Laperrière L., Reinhart G., Tolio T. (eds) CIRP Encyclopedia of Production Engineering. Springer, Berlin, Heidelberg (2018).

D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J. F. Luye, G. Regnier, “*Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non - perfect thermal contact*”, Polymer Engineering and Science 40 (7) (2000 July) 1682-1691.

Fei Yin, Huajie Mao e Lin Hua, “*A hybrid of back propagation neural network and genetic algorithm for optimization of injection molding process parameters*”, *Materials & Design* 32.6 (2011), pp. 3457–3464.

Fletcher L.S., Smuda P.L., Gyroog D.A., 1969, “*Thermal Contact Resistance of Selected Low-Conductance Interstitial Materials*”, *AIAA Journal*, 7(7), pp.1302-1309.

G. Lucchetta, D. Masato, M. Sorgato, L. Crema, E. Savio, “*Effects of different mould coatings on polymer filling flow in thin-wall injection moulding*”, *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 65 (2016) 537–540.

Jian-Jun Gou, Xing-Jie Ren, Yan-Jun Dai, Shuguang Li, Wen-Quan Tao, “*Study of thermal contact resistance of rough surfaces based on the practical topography*”, *Computers and Fluids* 164 (2018) 2–11.

Jussi Silvonen, Erkki Levänen e Mikko Uusitalo, “*The thermal contact resistance of a steel-ceramic interface with oxide intermediates*”, *Cogent Engineering* (2020), 7: 1720057.

K. L. Choy, “*Chemical vapour deposition of coatings*”, *Progress in Materials Science*, 48 (2003) 57-170.

Laiyu Zhu, Liping Min, Xianglin Li, Zhanyu Zhai, Dietmar Drummer and Bingyan Jiang, “*Effects of process conditions on the heat transfer coefficient at the polymer-mold interface and tensile strength of thin-wall injection molding parts*”, *Journal of Polymer Engineering* 2019; 39(5): 493–500.

M.G.Cooper, B.B.Mikic, M.M.Yovanovic, “*Thermal contact conductance*”, *International Journal of Heat and Mass Transfer* Volume 12, Issue 3, March 1969, Pages 279-300.

Mikhail V. Murashov, Sergey D. Panin, “*Modeling of Thermal Contact Conductance*”, *Proceedings of the International Heat Transfer Conference IHTC14 August 8-13, 2010, Washington, DC, USA.*

Miriam T. K. Kubo, Meliza L. Rojas, Alberto C. Miano and Pedro E. D. Augusto, “*Chapter 1: Rheological Properties of Tomato Products*”, *Tomato Chemistry, Industrial Processing and Product Development*, 2019, pp. 1-25.

Patrick E. Hopkins, Leslie M. Phinney, Justin R. Serrano, and Thomas E. Beechem, “*Effects of surface roughness and oxide layer on the thermal boundary conductance at aluminum/silicon interfaces*”, *Physical Review B* 82, 085307 (2010).

Romano Lapasin, “*Reometria: principi di funzionamento, geometrie e tipi di flusso*”, DICAMP - Università di Trieste.

Saannibe Ciryle Somé, Didier Delaunay, Jalal Faraj, Jean-Luc Bailleul, Nicolas Boyard, Stéphane Quilliet, “*Modeling of the thermal contact resistance time evolution at polymer-mold interface during injection molding: Effect of polymers' solidification*”, *Applied Thermal Engineering* 84 (2015) 150e157.

Shia-Chung Chen, Yi Chang, Yeon-Pun Chang, Yen-Chen Chen, Chia-Yen Tseng, “*Effect of cavity surface coating on mold temperature variation and the quality of injection molded parts*”, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36 (2009) 1030–1035.

Xian Jun Sun, Patricia Tibbenham, Jin Zhou, Danielle Zeng, Shiyao Huang, Li Lu, and Xuming Su, “*Weld Line Factors for Thermoplastics*”, SAE Technical Paper 2017-01-0481, Published 03/28/2017

www.abismoldmaker.com

www.corepla.it

www.covestro.com

www.instron.it

www.kistler.com

www.knowledge.autodesk.com

www.lafer.eu

www.nevicolor.it

www.ovest.it

www.plasticfinder.it

www.polimerica.it

www.sipa.it

www.tecmatied.wordpress.com

www.treccani.it

www.wikipedia.org

www.wittmann-group.com

Ringraziamenti

Un primo ringraziamento va al Prof. Giovanni Lucchetta che mi ha permesso di svolgere questo lavoro mettendomi a disposizione, oltre al laboratorio Te.Si. dell'Università di Padova, il suo tempo e la sua competenza. Nell'ambito delle attività svolte desidero inoltre ringraziare Leonardo Piccolo per la preziosa assistenza e collaborazione durante tutto il percorso che ha portato alla stesura di questo elaborato.

Vorrei poi ringraziare i miei amici e compagni di corso, per l'aiuto e il supporto reciproco e gli insegnanti che nel periodo di studio mi hanno trasmesso un grande bagaglio non solo di conoscenze specifiche ma anche di cultura generale e tutti coloro che in questi anni mi hanno seguito e aiutato.

L'ultimo ma per me più importante ringraziamento va alla mia famiglia che mi ha sempre confortato permettendomi di andare avanti con tutto il suo appoggio e ora condivide la gioia per questo importante risultato. Sostenendomi in ogni situazione ha contribuito in maniera determinante alla mia formazione. Se sono giunto a questo traguardo è soprattutto merito loro.