



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA AEROSPAZIALE

# ANALISI NUMERICO – SPERIMENTALE DEL PROCESSO DI STAMPAGGIO AD INIEZIONE DI PET MEDIANTE RHCM

Relatore: Ing. Giovanni Lucchetta

Correlatore: Dott. Luca Crema

Laureanda: Alessandra Polo

1019415

Anno accademico 2014/2015

# INDICE

I REVISIONE DELLA LETTERATURA	1
1 I MATERIALI POLIMERICI	3
1.1 Il polietilene tereftalato	4
1.2 Caratteristiche fisico-strutturali	5
1.2.1 Morfologia dei polimeri: fase cristallina e fase amorfa	5
1.2.2 Peso molecolare	7
1.2.3 Viscosità intrinseca	8
1.2.4 Igroscopicità e reazioni di degradazione	8
1.2.5 Temperature caratteristiche	9
1.2.6 Orientazione delle catene	12
1.3 Caratteristiche meccaniche	12
2 PROCESSO DI STAMPAGGIO AD INIEZIONE	15
2.1 Fasi del processo di stampaggio ad iniezione	15
3 PROCESSO DI PRODUZIONE DELLE BOTTIGLIE IN PET	17
3.1 Processo di iniezione delle preforme	17
3.2 Andamento della pressione	22
3.3 Parametri di processo	23
3.4 Stiro e soffiaggio di una preforma	23
3.5 Preforme sottili	25
4 RAPID HEAT CYCLE MOLDING	28
II MATERIALE E METODI	31
5 APPARATO SPERIMENTALE	33
5.1 Lo stampo	33
5.2 Materiale e sua caratterizzazione reologica	35
5.2.1 Materiali visco elastici	35
5.2.2 Reometro capillare	36
5.2.3 Reometro rotazionale	40
5.2.4 Modello di Cross-WLF	41
5.2.5 Modello di William Landel Ferry	42
5.3 Calorimetria a scansione differenziale	43
6 ANALISI NUMERICA	45
6.1 Modellazione matematica dello stampaggio ad iniezione	46
6.2 Parametri di modellazione	46
6.3 Calibrazione del software	47
6.3.1 L'analisi inversa	48

III RISULTATI E CONSIDERAZIONI	50
7 CALIBRAZIONE DEL MODELLO	52
7.1 Condizioni di processo	52
7.2 Parametri utilizzati per la simulazione	53
7.3 Calibrazione del coefficiente di scambio termico e della temperatura di transizione Vetrosa	56
8 SIMULAZIONE NUMERICA DELLO STAMPAGGIO DI UNA PREFORMA CON RHCM	58
8.1 Meshatura della preforma	58
8.2 Canali di raffreddamento e stampo	59
8.3 Condizioni di processo	60
8.4 Risultati numerici	61
8.5 Confronto tra lo stampaggio con RHCM e lo stampaggio con CIM	62
8.5.1 Parametri di processo dello stampaggio della preforma con CIM	63
8.5.2 Analisi dei risultati e confronto delle due tecnologie	64
9 CONCLUSIONI E POSSIBILI SVILUPPI FUTURI	66
IV APPENDICE	67
A Caratterizzazione del materiale	69
B Geometria del provino utilizzato	70
C Curve di pressione relative ad ogni set di variabili utilizzate per la calibrazione	71
BIBLIOGRAFIA	73

# INTRODUZIONE

---

Le materie plastiche hanno assunto col passare degli anni un'importanza sempre più rilevante ed è sufficiente pensare all'etimologia della parola "plastica" per capirne il perché (dal gr. πλαστική τέχνη «arte che riguarda il modellare»): la facile lavorazione e modellazione, unita ad un basso costo, ad un'elevata durata e resistenza, ha fatto sì che questo materiale sia entrato con forza nella vita quotidiana di ogni persona.

Nel 2012 la produzione di plastica ha raggiunto 288 milioni di tonnellate in tutto il mondo e l'industria europea in questo settore ha raggiunto 57 milioni di tonnellate con un fatturato di quasi 300 miliardi di euro e un impiego di quasi 1.4 milioni di persone.

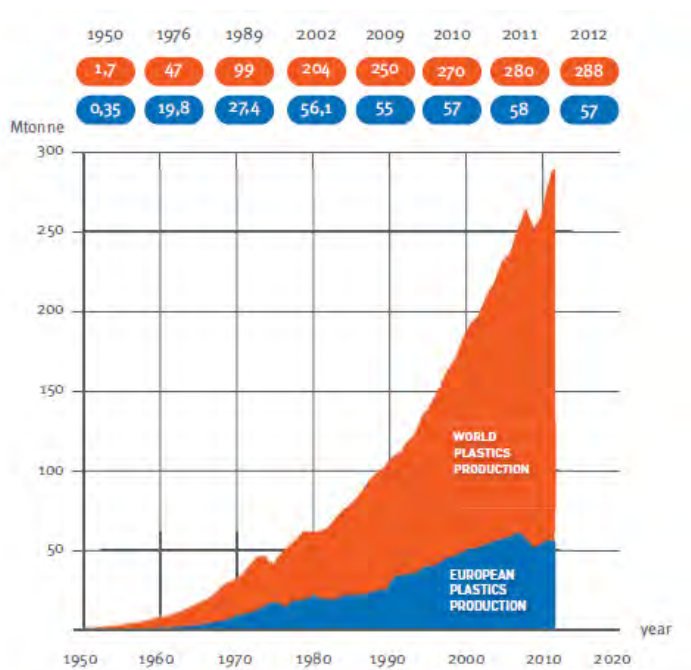


Figura – Produzione di plastica nel mondo e in Europa dal 1950 al 2012.

Nonostante ciò, diverse sono le problematiche legate alla plastica emerse nell'ultimo decennio: la produzione di plastica infatti pesa molto sulle risorse finite (ad esempio con 2 kg di petrolio si ottiene circa 1 kg di PET) inoltre gli additivi usati per ottimizzare le performance di un materiale possono avere effetti negativi sulla salute umana e rendere il materiale più difficile da riciclare. Infine, ben noti, sono i problemi che derivano dal fine vita dei materiali plastici. L'accumulo considerevole di plastica nell'ambiente ha poi contaminato sia gli habitat marini sia quelli terrestri: nei primi si incorre in problemi di inquinamento dell'acqua e di morte degli animali marini per ingestione e aggrovigliamento; negli ambienti terrestri invece si ha il consumo del suolo terrestre da parte delle

discariche e il conseguente possibile inquinamento delle falde acquifere, dei fiumi e quindi del mare da parte del percolato prodotto.

È dunque necessario trovare una via sostenibile che possa far risparmiare il consumo di energia e di materiale e che indichi un corretto smaltimento dei prodotti plastici a fine vita.

Tra i settori in cui è usata la plastica grande importanza assume il settore packaging: in Europa esso rappresenta il primo settore di impiego della plastica con il 39.4% della domanda totale; all'interno del packaging, il settore delle acque minerali ricopre circa il 6.5%.

Il mercato globale annuo delle acque riguarda circa 154 miliardi di litri di acqua minerale in bottiglie di PET.

Consideriamo ora una bottiglia da 1.5 l di acqua e la sua Carbon Footprint ovvero l'indice che indica la somma delle emissioni di CO<sub>2</sub> lungo l'intera filiera di produzione del prodotto. È stato calcolato che il valore medio di CF per la produzione della bottiglia è circa 0.26 kg di CO<sub>2</sub>: di questi il maggior contributo è dato dai materiali usati, circa il 76%, l'energia utilizzata riguarda circa il 18%, mentre i trasporti danno il contributo minore di circa il 6%.

Per diminuire dunque l'impronta che le bottiglie di plastica hanno sull'ambiente si possono imboccare due vie preferenziali: il riciclaggio e la riduzione di materiale usato nella produzione di bottiglie che andrà a dare un contributo sia in termini di risparmio di materie prime e sia in termini di risparmio sui trasporti oltre che di risparmio sul tempo ciclo.

# OBIETTIVI

---

Ad oggi l'industria del Packaging, il consumo di plastica vergine e il peso dei prodotti finali, promuove sempre di più una riduzione dello spessore degli imballaggi. Ciò è fatto anche nella produzione di bottiglie incoraggiando l'utilizzo di preforme con spessori sempre più sottili con la nascita di diversi problemi legati al processo per realizzarle; la riduzione dello spessore infatti comporta in primo luogo notevoli aumenti di pressione massima in iniezione: bisogna tener presente che per una preforma di 2.3mm di spessore, lo strato limite raffreddato si attesta a circa 0.25 mm e ciò implica che il canale in cui far scorrere il materiale sarà di soli 2.05 mm. Inoltre se la velocità di raffreddamento è troppo elevata, il materiale solidifica prima di arrivare a riempire l'intera cavità portando a problemi di riempimento incompleto. Altri problemi si possono riscontrare quando il flusso raggiunge l'area più sottile del collo della futura bottiglia: a causa della diminuzione della sezione di passaggio la velocità del fronte di flusso aumenta causando un aumento più che lineare della pressione di iniezione ed un incremento degli sforzi di taglio che possono portare ad un sovraccarico e quindi ad una degradazione del materiale.

Infine un ulteriore problema riguardante lo stampaggio di preforme sottili riguarda la velocità di iniezione: per preforme con rapporti di lunghezza-spessore elevati è necessario un incremento della velocità di iniezione per diminuire il raffreddamento del fronte di flusso causando un aumento della pressione in cavità ed una degradazione del materiale.

Una soluzione a tali problemi può essere ricercata nell'utilizzo di temperature stampo elevate in quanto una tale condizione di processo consente di ottenere lunghezze di flusso maggiori a parità di pressione di iniezione.

In questo lavoro si è pensato di impiegare la tecnologia Rapid Heat Cycle Molding per lo stampaggio di preforme per bottiglie al fine di ovviare alle difficoltà precedentemente descritte. Tale processo consiste nel riscaldare lo stampo a temperature vicine o superiori alla temperatura di transizione vetrosa del materiale, procedere con l'iniezione e successivamente raffreddare il tutto per consentire l'estrazione della preforma. Questo permette di diminuire sia l'effetto pelle dovuto alla bassa temperatura dello stampo che il raffreddamento del fronte di flusso.

Lo scopo del presente lavoro è quindi quello di studiare la possibilità di applicare la tecnologia RHCM e i vantaggi derivanti dall'utilizzo di questa per lo stampaggio di preforme a parete sottile mantenendo dei tempi ciclo adatti ad un processo industriale, senza però venir meno alle caratteristiche di cristallinità richieste. Si dovranno tener presente le problematiche di cristallizzazione che possono derivare, ad esempio, da una velocità di raffreddamento troppo bassa e le problematiche causate da un presumibile aumento del tempo ciclo dovuto all'alternanza della fase di riscaldamento e raffreddamento.

Si è proceduto inizialmente con la caratterizzazione, dal punto di vista reologico e termico, del materiale utilizzato in questo progetto di tesi. Successivamente si è provveduto ad una calibrazione del software di simulazione dello stampaggio ad iniezione mediante la taratura dei valori del coefficiente di scambio termico e della temperatura di transizione vetrosa. Tale calibrazione è stata eseguita mediante minimizzazione degli errori derivanti dal confronto tra il picco di pressione in iniezione simulata e reale a parità di condizioni al contorno. In modo particolare la curva di pressione reale è stata acquisita con un sensore di pressione piezoelettrico posto direttamente all'interno della cavità dello stampo. Con il software calibrato, si sono eseguite diverse simulazioni al fine di valutare gli effetti dell'utilizzo di RHCM sulla pressione d'iniezione, sul tempo ciclo e sulla cristallizzazione.

Si dimostrerà, mediante il confronto con la tecnica di stampaggio ad iniezione convenzionale, che la tecnologia RHCM permette di raggiungere picchi di pressione ridotti in fase d'iniezione, pur mantenendo tempi cicli ragionevoli per il mondo dell'industria e mantenendo un livello di cristallizzazione adeguato (inferiore al 10% del volume totale).

# ORGANIZZAZIONE DELLA TESI

---

La prima parte di quest'elaborato è volta a dare un quadro generale su quanto noto in letteratura in materia di materiali polimerici, produzione di bottiglie in PET e tecnologia RHCM.

Secondariamente, per studiare l'influenza di RHCM e dei parametri di processo sul riempimento della cavità e sulla cristallizzazione, è stato caratterizzato il materiale, ricavando la sua viscosità effettiva con le prove al reometro capillare e rotazione e la sua temperatura di transizione vetrosa con la calorimetria a scansione differenziale.

In seguito si sono eseguite delle prove a stampaggio d'iniezione convenzionale utilizzando dei provini a osso di cane di differente spessore, rispettivamente 1 mm, 2.5 mm, e con diverse condizioni di processo al fine di poter calibrare il software Autodesk® Simulation Moldflow® Insight per questo specifico materiale. Per ogni set di parametri è stato acquisito il picco di pressione che è stato poi confrontato con il picco di pressione ottenuto dalla simulazione in cui erano state in precedenza inserite le medesime condizioni di processo.

La simulazione è stata tarata apportando opportune modifiche al coefficiente di scambio termico e alla temperatura di transizione vetrosa col fine di minimizzare la differenza tra i picchi di pressione sperimentali e quelli simulati e quindi di ricavare i valori ottimali di coefficiente di scambio termico e della temperatura di transizione vetrosa.

Usando il software tarato, il pacchetto "Variotherm" e il pacchetto per la cristallizzazione già presenti in Moldflow si è poi modellato il sistema di riscaldamento e raffreddamento di uno stampo e si è simulato il riempimento di una cavità per preforme.

Si è dunque proceduto infine all'analisi dei risultati.



PARTE I  
REVISIONE DELLA LETTERATURA



# 1 I MATERIALI POLIMERICI

---

Un polimero (dal gr. πολυμερής «che ha molte parti») è definito come una sostanza macromolecolare caratterizzata dalla ripetizione di una o più specie di atomi o gruppi atomici, chiamati monomeri o unità costitutive, concatenate le une alle altre da un legame covalente polare che fornisce un insieme di proprietà che non variano notevolmente con l'aggiunta o la rimozione di una o alcune delle unità costitutive (IUPAC). In questo caso si considerano i termini macromolecole e polimeri come sinonimi. Per meglio specificare, un monomero è l'unità, costituita da una semplice molecola o da un composto formato da molecole, dalla quale i polimeri sono prodotti mediante la reazione di polimerizzazione. L'unità costitutiva invece è la più piccola unità la cui ripetizione descrive completamente la catena principale della struttura polimerica.

Altri definiscono il polimero come una macromolecola nella quale si hanno ripetizioni multiple di monomeri. Se consideriamo ad esempio gli enzimi, grandi molecole costituite dalla combinazione di venti amminoacidi ripetuti in modo random, per la definizione IUPAC essi sono dei monomeri mentre per la seconda definizione essi sono macromolecole ma non polimeri.

In questo testo sarà utilizzata la prima definizione.

Diversi sono i polimeri che si trovano in natura: il legno, la gomma, il cotone ma anche le proteine e gli amidi. Oltre a questi vi sono poi i polimeri sintetici ottenuti mediante reazioni di sintesi da molecole organiche. La plastica è un particolare gruppo di questi polimeri e si differenzia dagli altri per la sua capacità di essere modellabile a una bassa temperatura.

I polimeri possono essere classificati in diversi modi:

- in base alla tipologia di monomeri presenti possiamo definire l'omopolimero come un polimero formato da un unico tipo di monomero, il copolimero composto di due o più tipi di monomeri;
- in base alla disposizione delle loro catene possono essere classificati come polimeri lineari, polimeri ramificati o polimeri reticolati;
- in base alle proprietà, dal punto di vista della deformazione, si suddividono in polimeri termoplastici e termoindurenti.

I polimeri termoindurenti sono caratterizzati da catene collegate da legami covalenti che danno vita ad una struttura reticolare fissa. Questa struttura fa sì che non rammolliscano con il riscaldamento ma che degradino direttamente.

Termoplastici sono invece quei polimeri in cui un aumento di temperatura determina una diminuzione di viscosità passando da uno stato vetroso ad uno visco-elastico in modo reversibile; questo perché allo stato solido le catene del polimero sono unite da legami intermolecolari deboli, forze di Van der Walls, che sono indeboliti da un aumento di temperatura.

## 1.1 IL POLIETILENE TEREFALATO

Il polietilene tereftalato, PET, è un polimero lineare termoplastico.

Esso è formato dalla reazione di  $n$  molecole di glicole etilenico ( $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ ) (EG), ed  $n$  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).

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 l'EG con un rapporto molare di 1:1.5 in un reattore a circa  $50^\circ\text{C}$  e 4 bar di pressione ottenendo bis- $\beta$ -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  $270-290^\circ\text{C}$ ; il BHET, alla presenza di un opportuno catalizzatore, reagisce liberando EG; 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.

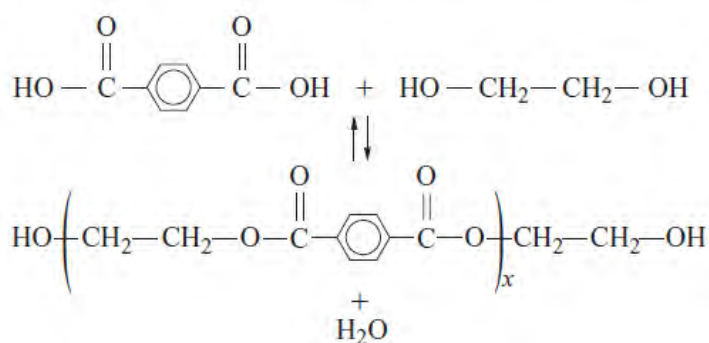


Figura 1.1 - Reazione tra glicole etilenico e acido tereftalico con produzione di Polietilene Tereftalato e acqua

Industrialmente si può partire, anziché dall'acido tereftalico, dal dimetil-tereftalato (DTM) ottenendo in tal caso PET con l'eliminazione di metanolo ma tale metodo è meno efficiente di quello in precedenza descritto poiché ha un rendimento di conversione più basso (circa 15% inferiore al TPA), ha una velocità di reazione minore e produce etanolo come scarto.

## 1.2 CARATTERISTICHE FISICO-STRUTTURALI

### 1.2.1 MORFOLOGIA DEI POLIMERI: FASE CRISTALLINA E FASE AMORFA

La morfologia si riferisce alla disposizione delle catene molecolari del polimero nello spazio.

In base a ciò possiamo individuare tre diverse morfologie per i polimeri: stato amorfo, stato cristallino e stato semicristallino, quest'ultimo caratterizzato da una fase cristallina incorporata in una fase amorfa.

Nei polimeri amorfi le catene hanno una disposizione casuale nello spazio. A temperature elevate i legami intermolecolari si rompono, il materiale assume una configurazione viscosa e può essere lavorato; a temperatura ambiente il polimero si presenta come una sostanza trasparente con scarse caratteristiche meccaniche e permeabile ai gas: tale stato fisico è detto vetroso. La trasparenza e la permeabilità si possono spiegare proprio con la non orientazione delle catene polimeriche: i gas riescono a penetrare nello spazio tra le diverse catene così come i fasci di luce.

Nei solidi cristallini le unità costituenti sono disposte in modo ordinato nello spazio secondo schemi ripetitivi.

Si possono distinguere due modalità di cristallizzazione di un polimero: cristallizzazione da soluzione o da massa fusa. Nel primo caso, il polimero disciolto in un solvente solidifica formando cristalli di forma lamellare con spessore di 10-20 nm e lunghezza di circa 10  $\mu\text{m}$ ; in essi le catene polimeriche non sono orientate parallelamente al piano medio della lamella, ma sono all'incirca perpendicolari a esso. Questa struttura è giustamente definita modello a catene ripiegate.

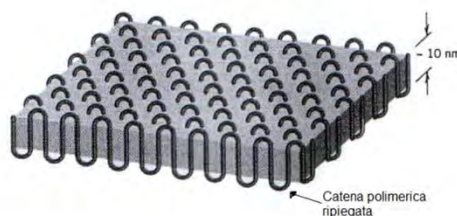


Figura 1.2 - Cristalli lamellari nei polimeri: si notano le catene ripiegate e orientate perpendicolarmente al piano medio della lamella.

Nella cristallizzazione da massa fusa si ottengono cristalli di forma lamellare stretti e allungati detti fibrille che si aggregano in unità morfologiche circa sferiche chiamate sferuliti. Questi sono costituiti da un centro di nucleazione da cui si dipartono le fibrille in una struttura ramificata e separate le une dalle altre da materiale amorfo in cui si trovano le molecole "laccio" che agiscono come connessione tra le fibrille adiacenti. Quando si sta per completare la formazione di uno sferulite, le estremità di quelli adiacenti cominciano ad urtarsi formando confini in parte piani. Gli sferuliti dei polimeri possono essere considerati analoghi ai grani cristallini nelle strutture metalliche e ceramiche; tuttavia ciascuno sferulite è in realtà composto di molti cristalli lamellari e materiale amorfo.

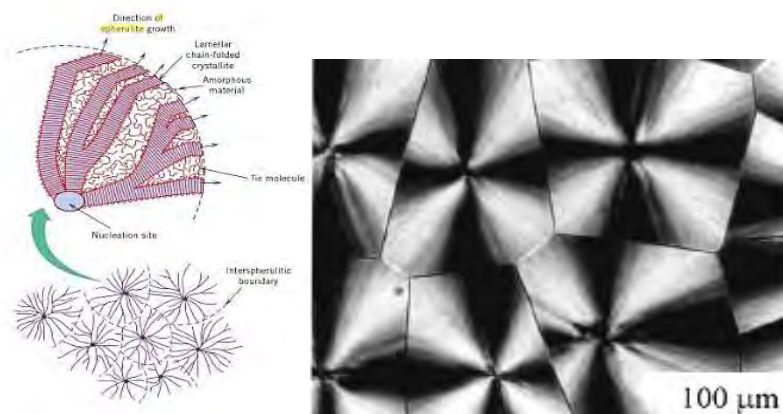


Figura 1.3 - Rappresentazione schematica della struttura sferulitica e micrografia elettronica della struttura sferulitica.

Un polimero è, in generale, costituito da parti amorphe e parti cristalline.

Il grado di cristallinità di un polimero riflette l'ammontare relativo delle regioni cristalline e amorphe.

Esso può essere determinato mediante accurate misure di densità e vale:

$$\% \text{ cristallinità} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \cdot 100$$

dove  $\rho$  è la densità del campione del quale si vuole determinare il grado di cristallinità,  $\rho_a$  è la densità del polimero totalmente amorfo e  $\rho_c$  è la densità del polimero puramente cristallino.

I valori di  $\rho_a$  e  $\rho_c$  devono essere misurati sperimentalmente (DSC o pesatura di un campione in aria e in un liquido: etanolo o acqua in funzione della densità del liquido).

Il grado di cristallinità di un polimero dipende dalla velocità di raffreddamento durante la solidificazione: a partire dalla temperatura di fusione, le catene aggrovigliate devono assumere una configurazione ordinata. Affinché ciò accada, si deve lasciare il tempo sufficiente perché le catene si muovano e si allineino. Anche la composizione chimica della struttura e la configurazione della catena influenza la capacità di un polimero a cristallizzare: ad esempio, polimeri composti di monomeri con strutture chimicamente complesse o voluminose faranno più fatica a cristallizzare rispetto a polimeri morfologicamente semplici, come il polietilene; e ancora, polimeri lineari potranno essere facilmente cristallizzabili a differenza dei polimeri reticolari.

In definitiva, tanto più i polimeri sono voluminosi tanto meno si manifesta la tendenza alla cristallizzazione.

Il grado di cristallinità influenza le proprietà fisiche dei polimeri: polimeri cristallini si presentano di norma come una buona barriera ai gas, con alte caratteristiche meccaniche, opachi e con una tendenza a fondere senza rammollire.

## 1.2.2 PESO MOLECOLARE

Oltre alla composizione chimica e alla morfologia del polimero, un'altra importante proprietà per determinare le caratteristiche del polimero è la sua dimensione, ovvero il numero di monomeri connessi assieme nella molecola. Durante il processo di polimerizzazione non tutte le catene crescono con la stessa lunghezza e ciò comporta che un polimero contenga catene di differente lunghezza; non solo le catene differiscono per lunghezza ma anche il numero di molecole aventi un dato valore di peso molecolare varia. Perciò, quando ci riferiamo al peso molecolare di un polimero parliamo più accuratamente del peso medio molecolare delle molecole di quel polimero. Così, per caratterizzare un polimero necessitiamo di descrivere la sua distribuzione di pesi molecolari.

Consideriamo un polimero di massa totale  $W$  fatto da una serie di frazioni ognuna di massa  $w_i$ . Ogni frazione ha un rappresentativo valore di peso molecolare  $M_i$  con un numero  $N_i$  di molecole aventi quel peso. La massa del campione è la somma della massa di ogni frazione, come indicato da:

$$W = \sum w_i$$

E la massa di ogni frazione è data da:

$$w_i = N_i \cdot M_i$$

Il numero totale di molecole  $N$  è la somma delle  $N_i$  molecole.

Il peso molecolare numerico medio è definito come la massa totale del campione diviso per il numero totale di molecole nel campione: è ottenuto suddividendo le catene in una serie d'intervalli di lunghezza e calcolando quindi la percentuale delle catene aventi uguale lunghezza.

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum w_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i}$$

Il peso molecolare medio è chiamato peso molecolare numerico medio poiché esso è basato sul numero totale di molecole nel campione considerato.

Il peso molecolare medio pesato è basato invece sulla frazione in peso delle molecole all'interno di differenti intervalli di peso diviso la massa del campione.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i}$$

$\bar{M}_w$  correla meglio di  $\bar{M}_n$  le proprietà di interesse per i processi industriali e le performance del polimero come temperatura di fusione, temperatura di transizione vetrosa, viscosità, resistenza a trazione ed elasticità.

Il PET per bottiglie ha un peso molecolare medio di circa 25000 g/mol corrispondente ad una successione di circa 125-130 unità ripetitive.

### 1.2.3 VISCOSITA' INTRINSECA

Altro parametro fondamentale per la scelta della resina è la viscosità intrinseca, la quale misura la viscosità di una soluzione polimerica ed è direttamente collegata alla lunghezza delle catene polimeriche. Per misurarla il PET è sciolto in un solvente e in seguito è misurata la viscosità della miscela ad una temperatura costante di 25°C.

La viscosità intrinseca, generalmente espressa in dl/g, è definita come:

$$IV = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c \cdot \eta_0}$$

dove:

$c$  è la concentrazione della soluzione polimerica (dl/g);

$\eta$  è la viscosità della soluzione alla concentrazione  $c$ ;

$\eta_0$  è la viscosità iniziale del solvente.

Bassa viscosità intrinseca mi porterà ad avere:

- catene polimeriche più corte;
- bassa resistenza meccanica;
- alta permeabilità dei gas;
- basso punto di fusione;
- alta velocità di cristallizzazione.

Alta viscosità intrinseca invece mi darà:

- catene polimeriche più lunghe;
- alta resistenza meccanica;
- bassa permeabilità dei gas;
- bassa velocità di cristallizzazione.

Valori tipici della viscosità intrinseca per le bottiglie di PET variano tra 0.74 e 0.86 dl/g. Resine con viscosità intrinseca pari a 0.80 dl/g sono usate per acqua minerale, mentre resine con viscosità più elevata, 0.86 dl/g sono usate per le bibite gasate.

### 1.2.4 IGROSCOPICITÀ E REAZIONI DI DEGRADAZIONE

Il PET è igroscopico e come tale assorbe umidità dall'ambiente esterno finché il suo contenuto di umidità è in equilibrio con quello ambiente. Questo valore può essere pari allo 0.4 - 0.5% in peso e deve essere portato a meno dello 0.005% prima della fusione. Infatti, per temperature superiori di 150°C l'acqua presente nei granuli di PET idrolizza (la velocità di tale reazione è bassa per temperature fino ai 150°C ma cresce rapidamente all'aumentare della temperatura): l'acqua catalizza la rottura dei gruppi estere riducendo la viscosità intrinseca.

La perdita di viscosità intrinseca può avere effetti negativi sulla trasparenza della preforma a causa dell'aumento della velocità di cristallizzazione e può portare ad una perdita delle proprietà meccaniche.



E' quindi necessario essiccare il PET prima della lavorazione per ridurre il contenuto di umidità; durante l'essiccazione (e in seguito anche durante la fase di fusione) bisogna tener presente che un eccessivo apporto di calore può portare il materiale ad un processo di degradazione termica: sottoponendo il PET a temperature eccessive o per tempi lunghi si ottiene la sua degradazione con la successiva formazione di acetaldeide e diminuzione di viscosità intrinseca.

Come già visto la diminuzione della viscosità intrinseca è un fattore negativo e così pure la produzione di acetaldeide: questa sostanza chimica si trova anche in natura, in gran parte nella frutta matura, per cui anche se rilasciata dal contenitore non è nociva per la salute del consumatore, tuttavia la presenza di acetaldeide in dosi eccessive può alterare il sapore delle bevande, conferendo un gusto fruttato.

Un buon processo dunque minimizzerà le reazioni di degradazione per ottenere le massime prestazioni.

#### 1.2.5 - TEMPERATURE CARATTERISTICHE

Un' importante proprietà termica di un polimero è la sua temperatura di fusione.

Per un polimero cristallino essa caratterizza la trasformazione del materiale solido in un liquido viscoso in cui le molecole sono disposte con un ordine casuale: per correttezza, bisogna aggiungere che il processo di fusione di un materiale polimerico cristallino non avviene a una determinata temperatura ma in un intervallo di temperature dal momento che non tutti i cristalliti nel polimero si rompono alla medesima temperatura: alcuni richiedono un'energia maggiore rispetto ad altri per essere distrutti.

Ad esempio per fondere completamente i pellets di PET non bisogna portarli alla loro  $T_m$  (250°C) ma ad una temperatura maggiore (290°C).

Ad influenzare la  $T_m$  è la struttura chimica, il peso molecolare e il grado di diramazione del polimero.

Per i polimeri amorfi la situazione è più complessa: si sa che a basse temperature il polimero agisce come solido, ad alte come liquido ma non si è in grado di trovare un intervallo in cui si abbia chiaramente il passaggio da uno stato all'altro. Perciò il concetto di temperatura di fusione non è definito chiaramente per un polimero amorfo.

Ad influenzare la  $T_m$  sarà dunque la struttura chimica, il peso molecolare e il grado di diramazione del polimero.

Nei materiali amorfi e semicristallini dovremo tener presente un'altra temperatura ovvero la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , temperatura alla quale il materiale passa da uno stato vetroso ad uno stato visco-elastico: a tale temperatura il materiale rammollisce e può esser lavorato.

Tale temperatura dipende:

- dalla struttura chimica del polimero: gruppi voluminosi nella catena principale, come ad esempio strutture ad anello, possono significativamente aumentare la  $T_g$  diminuendo la mobilità delle catene. Per esempio l'anello di benzene presente nella catena principale del PET è una delle ragioni per cui la sua temperatura di transizione è 80°C circa;
- dal peso molecolare: aumentando il peso molecolare la temperatura di transizione vetrosa

tende ad aumentare: all'aumentare della lunghezza delle catene si ha una riduzione della loro mobilità con il conseguente aumento della  $T_g$ ;

- dal grado di cristallinità del polimero in modo direttamente proporzionale: una volta raggiunta la  $T_g$  le zone amorphe inizieranno ad avere un comportamento viscoso mentre i domini cristallini rimarranno allo stato solido fino al raggiungimento della  $T_m$ .

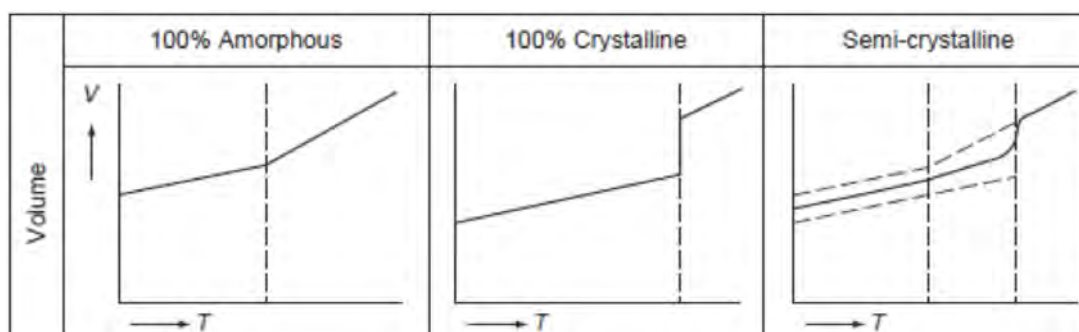


Figura 1.4 - Variazione di volume in funzione della temperatura in un polimero amorfo, cristallino e semicristallino.

A tal proposito, dalla figura si vede come la retta del materiale 100% amorfo una volta raggiunta la  $T_g$  cambia pendenza: le molecole che al di sotto di  $T_g$  erano virtualmente congelate nelle loro posizioni, al di sopra di  $T_g$  iniziano a manifestare movimenti rototraslazionali. La retta del materiale 100% cristallino invece cambia pendenza solo nel momento in cui raggiunge la  $T_m$ : a questa temperatura si ha un netto aumento di volume dovuto al fatto che mentre allo stato solido le molecole erano impaccate e disposte in modo ordinato nello spazio dopo la temperatura di fusione i legami intermolecolari vengono meno e le catene assumono una disposizione disordinata nello spazio. Nel caso di materiale semicristallino si ha un comportamento intermedio dovuto alla somma dei due contributi.

Per analizzare come varia la cristallinità nel PET utilizzato per la produzione di bottiglie ci riferiamo ad una tecnica di analisi termica basata sulla variazione di entalpia chiamata calorimetria a scansione differenziale (DSC): con questo metodo è misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza tra i flussi termici in una sostanza ed in un riferimento mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. Il calore fluisce contemporaneamente nel campione e nel riferimento i quali sono portati ad una stessa temperatura; una termocoppia misura la differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento: il flusso di calore differenziale è direttamente proporzionale alle differenze tra i segnali in uscita dalle termocoppie. La quantità di calore fornita per ristabilire l'equilibrio termico rappresenta una misura diretta dell'energia assorbita o dissipata dal campione.

Analizziamo la curva DSC per il PET. La prima variazione della curva è in prossimità di  $T_g$ : poiché i polimeri allo stato vetroso hanno un  $c_p$  maggiore rispetto ai polimeri allo stato solido al raggiungimento di  $T_g$  si ha un aumento del calore scambiato. Il secondo picco che s'incontra è in

prossimità della temperatura di cristallizzazione  $T_c$ : il polimero semicristallino tende a formare delle strutture ordinate con una conseguente cessione di calore. Infine si ha la temperatura di fusione  $T_m$ : in tal caso l'agitazione molecolare è tale da vincere i legami intermolecolari, i quali si rompono assorbendo calore.

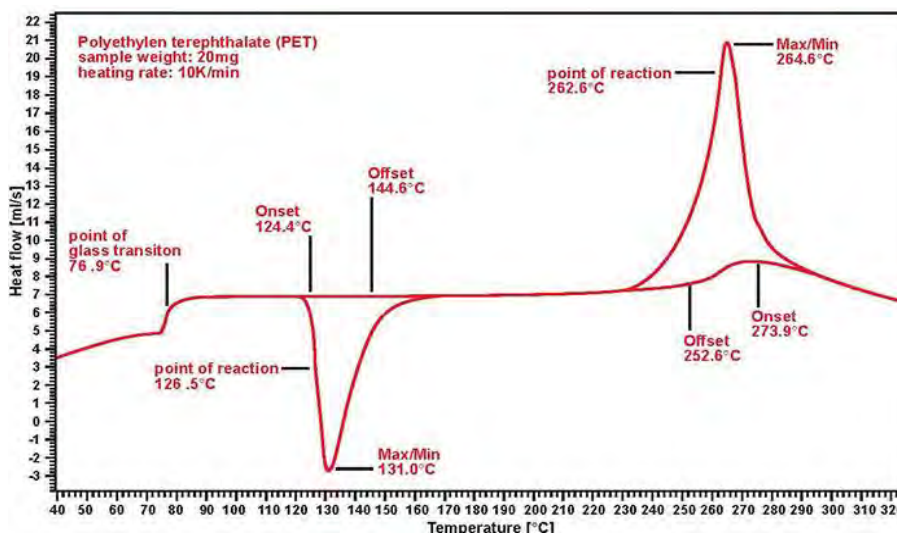


Figura 1.5 - Curva DSC per un campione di PET.

Minore è la cristallinità del PET iniziale, maggiore sarà la cristallizzazione una volta raggiunta la  $T_c$  e più pronunciato sarà il picco del calore rilasciato durante la cristallizzazione con una variazione di entalpia maggiore. Allora, si potrà dire che il salto di entalpia in fase di cristallizzazione è inversamente proporzionale al grado di cristallizzazione iniziale; in termini di calcolo si otterrà che la massa e la frazione di massa cristallina sono date da:

$$m_c = \frac{H_m - H_c}{H_m^*}$$

$$\text{frazione di massa cristallina} = \frac{m_c}{m_{tot}}$$

con  $H_m^*$  calore specifico di fusione,  $H_m$  salto di entalpia durante la fusione,  $H_c$  salto di entalpia durante la cristallizzazione.

Consideriamo ora il PET utilizzato nella produzione di bottiglie: il grado di cristallinità dei pellets all'inizio del processo è di circa il 45%. Nella prima fase di produzione si creano delle preforme che in seguito andranno stirate e soffiate. Poiché si punta ad avere preforme amorfe bisognerà riscaldare i pellets a temperature maggiori di  $T_m$  per fonderli tutti e poi raffreddarli il più velocemente possibile per evitare la cristallizzazione. In seguito le preforme saranno riscaldate a temperature maggiori di  $T_g$  (circa 80°C) ma minori della temperatura di cristallizzazione (140°C) per poterle stirare e soffiare.

### 1.2.6 ORIENTAZIONE

I polimeri, siano essi cristallini o amorfi, mostrano un comportamento anisotropo: le proprietà del materiale dipendono dalla direzione in cui sono misurate. Quando un polimero fluisce, le molecole hanno la tendenza ad allinearsi lungo la direzione del flusso e durante il raffreddamento parte di quest'orientazione è preservata. Perciò una forza applicata in una direzione incontrerà la resistenza delle catene con i loro legami intramolecolari covalenti forti, mentre una forza in una direzione perpendicolare sarà contrastata solo dalle forze intermolecolari deboli, dando così origine al comportamento anisotropo.

Il controllo sulla velocità di raffreddamento del polimero fuso e su operazioni di stiro può incrementare la naturale anisotropia del polimero. Le molecole del materiale possono essere orientate in una morfologia più ordinata in risposta alle sollecitazioni esterne applicate ad una temperatura maggiore della temperatura di transizione vetrosa.

In tal modo le regioni amorfie vengono riorientate e aumentano le forze intermolecolari.

Un primo risultato è una diminuzione della permeabilità. Inoltre, poiché le molecole sono orientate uniassialmente, c'è un sostanziale aumento della resistenza e tenacia nella direzione dello stiro. Si possono trovare polimeri non orientati, orientati assialmente o biorientati in direzione parallela ed ortogonale all'asse (come accade nella produzione di bottiglie).

### 1.3 CARATTERISTICHE MECCANICHE

La risposta meccanica dei polimeri termoplastici è legata alla natura del polimero, al suo grado di cristallinità, alla temperatura e alla velocità di applicazione del carico.

Dalla figura successiva si può notare come il modulo elastico si mantenga pressoché uguale sia in fase cristallina sia in fase amorfa sia in fase semicristallina fino al raggiungimento di  $T_g$ ; oltre, nei polimeri amorfi si ha una netta diminuzione del modulo elastico con il conseguente rammollimento del materiale, per i polimeri cristallini il modulo elastico si mantiene costante fino al raggiungimento della  $T_m$ , mentre per i polimeri semicristallini il modulo avrà un comportamento intermedio.

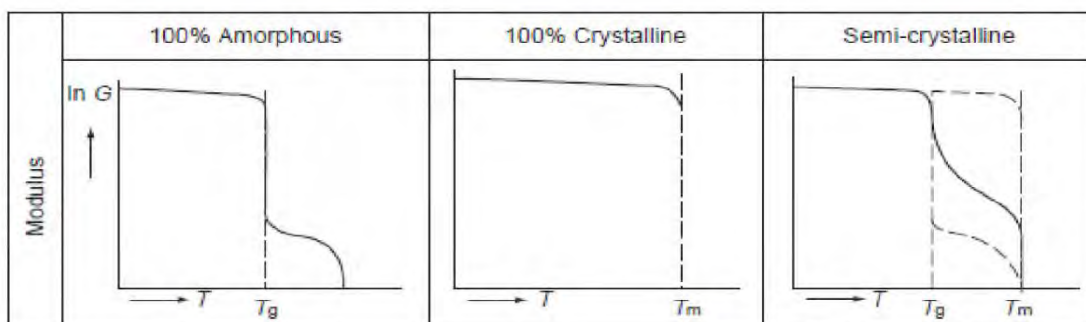


Figura 1.6 - Variazione del modulo elastico di un polimero amorfo, cristallino e semicristallino.

Il valore iniziale del modulo elastico dipende maggiormente dal livello di orientazione molecolare e mostra una costanza rispetto al grado di cristallizzazione.

A differenza del modulo elastico la tensione a snervamento aumenta all'aumentare del grado di cristallizzazione e del livello di orientazione molecolare.

La deformazione a rottura infine non è collegata in modo soddisfacente allo stato morfologico iniziale a causa della forte trasformazione morfologica che avviene durante la deformazione. Tuttavia, il trend generale sembra essere un sostanziale riduzione della capacità di deformazione con la diminuzione dell'orientazione molecolare e con la diminuzione del grado di cristallinità.

Per lavorare i polimeri termoplastici è richiesta una risposta visco-elastica alle sollecitazioni e si opera quindi con materiale amorfo o semicristallino a temperature superiori a  $T_g$  ma inferiori alla  $T_c$ . Per tali temperature il materiale assume prima una configurazione elastica e in seguito, dopo la tensione di snervamento, comincia a deformarsi plasticamente.

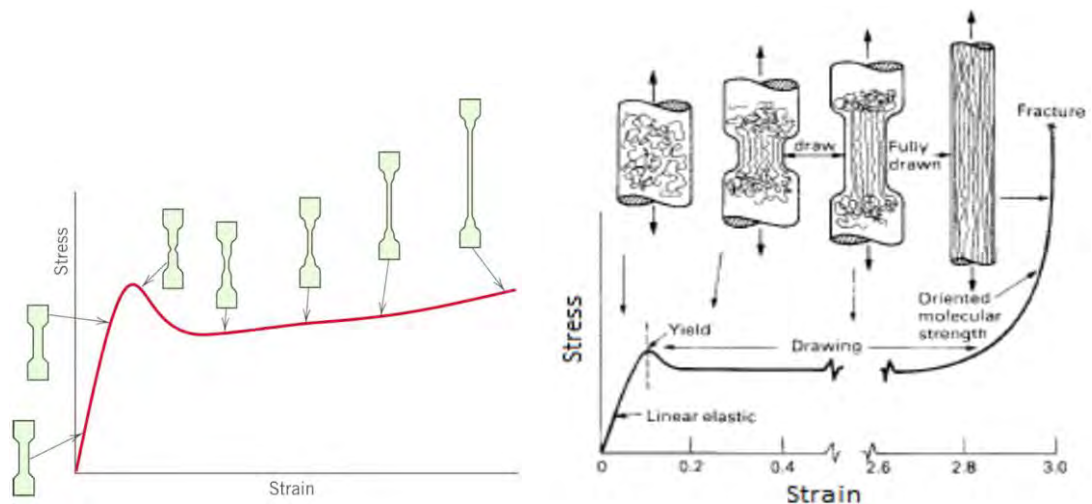


Figura 1.7 - Curva sforzo-deformazione per un materiale semicristallino: dall'ultima immagine si può vedere cosa accade in un materiale semicristallino quando è applicato un carico assiale: le regioni amorfie si disaggregano e si ha un allungamento del materiale.

Nella zona del provino in cui il materiale comincia a deformarsi (collo di strizione) le catene costituenti il materiale assumono uno stato orientato in direzione della sollecitazione.

Mantenendo costante la forza si vede come la deformazione aumenta e inizia a propagarsi nella zona circostante. Tale forza sarà identificata come tensione di stiro. Una volta che la deformazione è estesa a tutto il provino, un successivo aumento della deformazione richiede un aumento di tensione: questo punto individua il rapporto di stiro naturale (NSR), parametro fondamentale nella produzione di bottiglie.

L'NSR è direttamente proporzionale all'aumento di temperatura: infatti con temperature maggiori, a parità di forza, si raggiungono deformazioni maggiori perché la quantità di energia che si fornisce per rompere i legami chimici è maggiore.

Inoltre l'NSR è inversamente proporzionale alla viscosità intrinseca: più le molecole sono grandi più energia è dissipata per attrito e meno deformazione si riesce ad ottenere a parità di forza.

Nel caso di produzione di bottiglie si punta ad avere uno stiro biassiale: ciò rende il materiale trasparente ma al tempo stesso gli conferisce buone caratteristiche meccaniche e buone proprietà di barriera. Come vedremo in seguito, avremo dunque uno stiro lungo l'asse (operato mediante un'asta che allunga la preforma) e uno stiro in direzione circonferenziale (operato da un'iniezione di aria compressa).

Altra variabile che influisce sulle caratteristiche meccaniche è la velocità di applicazione del carico: alte velocità di deformazione irrigidiscono il materiale che reagirà in modo fragile, mentre basse velocità daranno la possibilità al materiale di deformarsi lentamente e quindi di raggiungere percentuali maggiori di allungamento prima di arrivare a rottura.



Figura 1.8 - Curva sforzo-deformazione del PET in cui è evidenziato l'NSR.

# 2 PROCESSO DI STAMPAGGIO AD INIEZIONE

---

Lo stampaggio ad iniezione è un processo di tipo industriale che prevede la fusione del materiale da stampare e il riempimento di uno stampo mediante una forza d'iniezione.

Esso è una delle tecnologie più diffuse nella trasformazione delle materie termoplastiche in quanto, oltre all'economicità di processo, permette la produzione di parti che non necessitano di lavorazioni aggiuntive, aventi geometrie molto complesse (completamente asimmetriche) e dimensioni anche ridotte, nei colori e nei materiali più differenti possibili (come composizione chimica e come rinforzi).

I vantaggi di questa tecnologia possono essere riassunti nei seguenti punti:

- possibilità di produrre forme con geometrie anche complesse con buona accuratezza dimensionale;
- possibilità di produrre forme piccole;
- poco materiale di scarto;
- elevata produttività e tempi ciclo bassi;
- elevata automazione del processo.

Mentre i principali svantaggi sono:

- elevato ingombro delle presse;
- elevato costo degli stampi e delle presse;
- elevato competitività nel mercato e quindi ridotti margini di guadagno.

## 2.1 FASI DEL PROCESSO DI STAMPAGGIO AD INIEZIONE

Dal punto di vista dell'elemento, il processo di stampaggio ad iniezione convenzionale si articola in quattro fasi principali:

- Fase d'iniezione o riempimento (injection o mould filling): il materiale plasticizzato, portato alla temperatura e alla viscosità necessarie, accumulato in testa alla vite, è iniettato nella cavità dello stampo passando attraverso opportuni canali di distribuzione del fuso (canali di alimentazione) grazie alla rotazione e traslazione della vite con velocità prestabilite. La pressione massima necessaria per mantenere le velocità stabilite di riempimento delle impronte viene detta prima pressione o pressione di iniezione e può essere solamente letta o limitata dall'operatore della macchina. Questa fase termina idealmente col riempimento della cavità o meglio col raggiungimento del "punto di switch" vale a dire di cambio del parametro di processo controllato, da velocità a pressione;
- Fase di mantenimento o impaccamento (packing). Nel momento in cui la cavità viene riempita, il polimero viene pressurizzato e mantenuto sotto pressione, allo scopo

rispettivamente di uniformare e compensare con materiale aggiuntivo, proveniente dal cilindro di plastificazione, eventuali ritiri dovuti a:

- abbassamento della temperatura del fuso che è posto a contatto con gli stampi freddi;
- transizione di fase fluido-solido che il polimero subisce.

La pressione di mantenimento, caratteristica di questa fase e controllabile in maniera diretta dall'operatore, viene anche detta "seconda pressione" o "post pressione". Questa fase termina nel momento in cui il punto d'iniezione si solidifica impedendo alla vite di immettere ulteriore materiale nella cavità.

- Fase di raffreddamento: in questa fase il pezzo continua la solidificazione, iniziata nella fase precedente, ma il ritiro volumetrico del materiale non è più compensato dall'ingresso di nuovo materiale;
- Fase di apertura degli stampi ed estrazione del pezzo: gli stampi sono aperti ed il pezzo (eventualmente comprensivo della materozza) viene staccato dalla cavità tramite appositi organi meccanici mobili, detti estrattori.

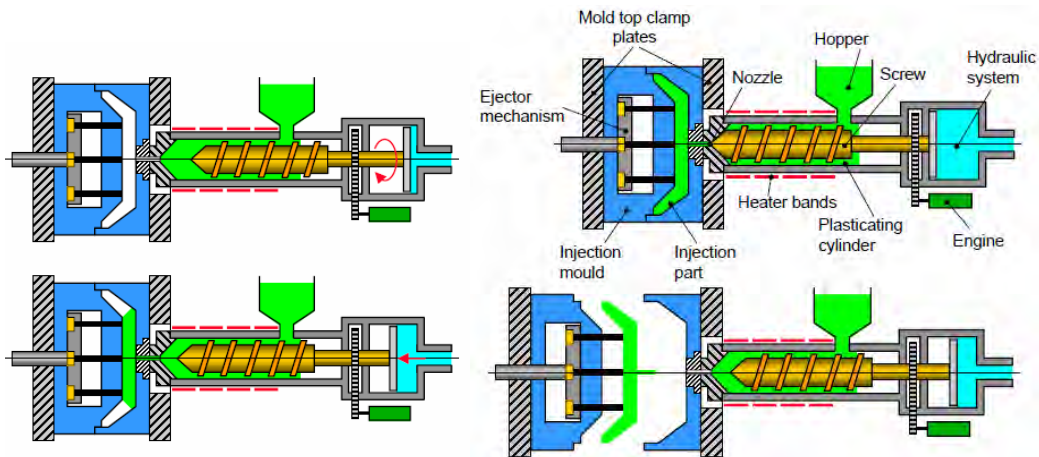


Figura 2.1 – Fasi del processo dello stampaggio ad iniezione.



# 3 PROCESSO DI PRODUZIONE DI BOTTIGLIE IN PET

---

Per formare una bottiglia si andrà in primo luogo a generare una preforma con il processo di stampaggio ad iniezione e in seguito si stirerà e soffierà la preforma.

Tale processo può essere costituito da una o due fasi:

- nel primo caso si ha una stessa macchina che produce la preforma, esegue lo stiro, il soffiaggio e l'estrazione della bottiglia;
- nel secondo caso si ha in un primo tempo la produzione della preforma e l'estrazione e in un secondo tempo la realizzazione della forma finale della bottiglia mediante lo stiro e soffiaggio e la successiva estrazione.

## 3.1 PROCESSO DI INIEZIONE DI PREFORME

Il processo di produzione delle preforme avviene mediante un processo di injection molding tradizionale.

Il PET per la produzione di bottiglie si presenta sottoforma di granuli opachi con un grado di cristallizzazione di circa il 45%.

Data l'elevata igroscopicità del PET, i pellets prima di esser fusi richiedono un'essiccazione col fine di ottenere un livello di umidità residua minore dello 0.005% necessario per evitare successivi fenomeni d'idrolisi.

Tale deumidificazione avviene insufflando aria secca a 150-160°C nel materiale per un tempo di circa quattro ore: l'aria segue un processo ciclico che prevede una fase di riscaldamento e deumidificazione, una fase di flusso attraverso il PET contenuto nella tramoggia ed una successiva fase di rigenerazione che si verifica attraverso il passaggio dell'aria in setacci molecolari (materiali in grado di separare le molecole in base alle loro dimensioni).

Una volta deumidificati i grani sono fatti scendere nella vite dell'estrusore. Questa è composta da tre sezioni distinte:

- una sezione di alimentazione che trasporta il materiale dalla tramoggia alla regione centrale del cilindro;
- una sezione di fusione in cui l'azione combinata della vite (che mescola e fa avanzare il PET sottoponendolo ad una compressione contro le pareti e quindi ad un calore generato per attrito) e del calore prodotto da una serie di resistenze disposte lungo l'asse longitudinale del cilindro dell'estrusore provoca l'inizio del processo di fusione;
- una sezione di trasporto dove ha luogo un'ulteriore azione di fusione e dove il materiale è inviato alla camera calda.



Figura 3.1 – Essiccatore per materiali.

La temperatura raggiunta dal PET in questa fase dovrà essere di circa 290°C per fare in modo che la fusione avvenga in modo uniforme e completo. Nonostante ciò bisogna prestare attenzione a non raggiungere temperature più elevate perché ciò comporterebbe la degradazione termica del materiale con conseguente produzione di acetaldeide e diminuzione di viscosità intrinseca.

In seguito si ha la fase di iniezione costituita a sua volta da una fase di riempimento, una fase di mantenimento e una fase di raffreddamento.

Nella fase di riempimento il PET fuso passa attraverso una camera calda e è iniettato, mediante un ugello riscaldato, nello stampo freddo.

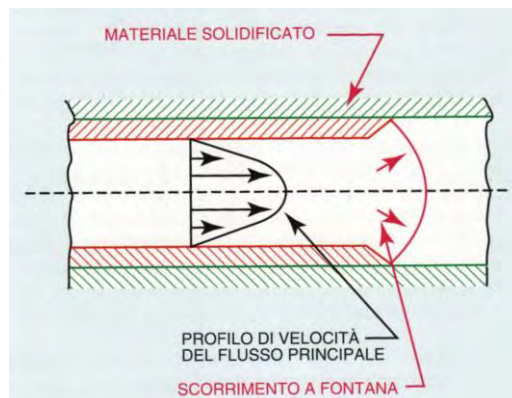


Figura 3.2 - Profilo di velocità del PET fuso che scorre all'interno dello stampo.

Nel contatto con lo stampo freddo una prima parte di materiale si solidifica immediatamente dando luogo alla cosiddetta guaina solidificata.

Questa pellicola rimane immobile mentre il materiale fuso fluisce su di essa: quando fuoriesce, si deposita sulle pareti formando un altro strato di materiale solidificato e così via.

La velocità del fuso è nulla a contatto con il materiale solidificato e massima al centro: si sviluppano quindi dei gradienti di velocità che producono proporzionalmente degli sforzi di taglio; questi generano perdite di pressione e innalzamenti della temperatura che possono contrastare il raffreddamento.

L'attrito tra fluido e stampo tende inoltre a orientare le catene polimeriche nella direzione del flusso. In figura è riportato l'orientamento che le catene del materiale assumerebbero se fossero congelate istantaneamente: ai lati, dove l'attrito è massimo, le catene si sono allineate, mentre nel centro è presente la fase amorfa con le catene aggrovigliate. Se il tempo di raffreddamento fosse più lungo le catene avrebbero il tempo di orientarsi. Poiché per la produzione di bottiglie si vuole ottenere una preforma fortemente amorfa, si tenderà a raffreddare il più velocemente possibile il fuso.

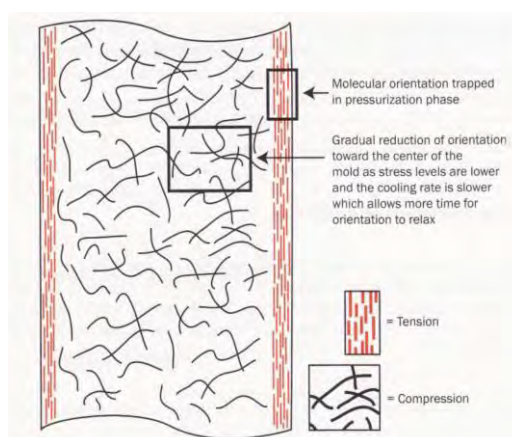


Figura 3.3 - Raffreddamento del PET fuso nello stampo: il materiale a contatto con lo stampo, sotto l'azione degli sforzi di taglio tende ad orientarsi e a formare una pellicola all'interno della quale scorre il restante materiale fuso.

Lo stampo per la produzione di preforme è costituito da una cavità che rimane fissa e da un maschio, movimentato da un pistone (idraulico o meccanico) che dà la forza necessaria a mantenere chiuso lo stampo quando è iniettata la plastica. Per raggiungere delle preforme ottimali è necessario che l'asse del maschio sia allineato con l'asse della cavità.



Figura 3.4 - Cavità, collarini e maschio: pezzi che vanno a formare lo stampo di una preforma.

Nella cavità, il PET a contatto con lo stampo freddo inizia a raffreddare, a diventare più viscoso e a contrarsi di volume; è perciò necessaria una pressione per iniettare il fuso e fargli raggiungere la cavità del filetto (altrimenti si incorre in una formazione incompleta del filetto detta short shots) e, in seguito, una pressione costante definita di mantenimento per non aver problemi di insufficiente riempimento. Le fasi di pressione e post-pressione garantiscono quindi una perfetta distribuzione del PET. Inoltre mantenendo il PET sotto pressione aumenta il trasferimento di calore dalla preforma alle superfici dello stampo e dunque aumenta la velocità di raffreddamento della preforma riducendo la cristallinità del materiale e il tempo ciclo.

Infine ho un ulteriore tempo di raffreddamento delle preforme in quanto se queste lasciano lo stampo a temperature prossime alla temperatura di cristallizzazione potrà verificarsi una ricristallizzazione specie nelle parti più calde e spesse della preforma.

Il raffreddamento, che è sempre presente durante tutta la fase di iniezione, avviene mediante lo scorrimento di fluido refrigerante attorno alle cavità e dentro ai maschi.

Parametro importante nella progettazione di un sistema di raffreddamento è il calore da sottrarre e questo varierà in base al materiale e allo spessore da raffreddare (preforme più sottili richiedono un tempo di raffreddamento minore delle preforme più spesse). Per una prima stima del calore da sottrarre si può usare il grafico sottostante che esprime il calore da sottrarre per portare una massa unitaria da una temperatura  $T_1$  ad una temperatura minore  $T_2$ .

Tale calore però non tiene conto delle eventuali disuniformità di temperatura all'interno dello stampo.

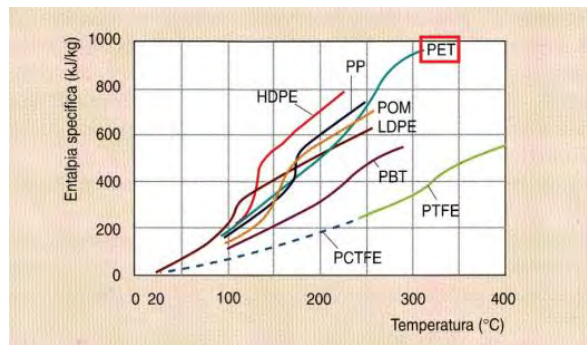


Figura 3.5 - Calore specifico di diversi polimeri per avere una prima stima del calore da sottrarre in fase di raffreddamento.

Per il raffreddamento variabili fondamentali sono la temperatura, la pressione, la portata del fluido di raffreddamento (nel nostro caso acqua) e il tempo di raffreddamento (parametro molto complesso che dipende dalle caratteristiche chimico fisiche del fuso polimerico come la sua conducibilità termica e calore specifico nonché dal fluido utilizzato).

Il flusso di calore arriva all'acqua refrigerante passando:

- da PET a stampo in metallo;
- dallo stampo in metallo al canale di raffreddamento.

Il primo step è controllato dalla coefficiente di scambio termico tra materiale fuso e stampo, il secondo dipende dal contatto tra l'agente di raffreddamento e il canale in cui fluisce e ciò a sua volta dipende dal modo in cui fluisce il refrigerante.

Si distinguono due modalità di flusso nei liquidi: laminare e turbolento.

Un flusso laminare si caratterizza per la velocità massima al centro del canale e nulla in corrispondenza della parete del canale di raffreddamento, dove l'attrito è alto. In tal caso lo scambio termico tra l'agente di raffreddamento e lo stampo metallico è fortemente compromesso dalla bassa velocità nella zona di contatto; inoltre i sistemi a flusso laminare mostrano un notevole aumento della temperatura del liquido di raffreddamento attraverso il sistema.

Il flusso turbolento invece, a causa del costante mescolamento del liquido di raffreddamento, permette un aumento minore di temperatura, mantenendo un' importante differenza di temperatura tra il liquido e lo stampo caldo. La turbolenza del flusso non dipende tanto dal raggiungimento di un' alta pressione di ingresso bensì dalla differenza di pressione all'imbocco e allo sbocco. Essa è caratterizzata dal numero adimensionale di Reynolds:

$$Re = \frac{\bar{w}d\rho}{\mu}$$

dove  $\bar{w}$  è la velocità media del fluido,  $d$  è il diametro del condotto,  $\rho$  la sua densità e  $\mu$  la viscosità dinamica (con  $\mu/\rho = \nu$ , viscosità cinematica).

Nei condotti si ha turbolenza per  $Re > 10000$ .

Considerato ciò, per il raffreddamento di preforme si punterà ad avere un flusso di tipo turbolento al fine di aumentare il calore asportato. Per aumentare la turbolenza del liquido si agirà sulla forma del canale in cui il liquido scorre, prediligendo una struttura a spirale.



Figura 3.6 - Profilo esterno della cavità per la produzione di preforme.

### 3.2 ANDAMENTO DELLA PRESSIONE DURANTE IL PROCESSO

Nel processo di stampaggio ad iniezione grande importanza assumono le pressioni specialmente in fase di iniezione e mantenimento. Queste, come del resto si può immaginare, variano al variare del tempo e della posizione del punto di rilevamento.

In generale, in un tempo ciclo  $t_c$ , possiamo individuare cinque step:

- un aumento di pressione dalla pressione atmosferica alla pressione di iniezione (riempimento). Pressioni oltre 100 bar non sono raccomandate per il PET in quanto tendono a degradare troppo il materiale e questo può portare a bruciature;
- un mantenimento breve alla pressione di iniezione;
- una rapida discesa dovuta al passaggio alla fase di mantenimento;
- una pressione di mantenimento: dopo il riempimento volumetrico dello stampo il polimero fuso è spinto ulteriormente nella cavità al fine di compensare la naturale riduzione volumetrica che si determina durante il consolidamento del fuso; questa pressione è circa l'80% della pressione in fase di iniezione.
- una discesa alla pressione ambiente (nel momento in cui viene aperto lo stampo).

I valori di pressione raggiunti nella parte di compressione derivano dalla resistenza del materiale a fluire nello stampo in funzione di un vincolo di portata (riempimento sotto controllo volumetrico), anche se è opportuno notare che le presse permettono anche di limitare la pressione e, al raggiungimento di questo limite, il riempimento continua a pressione costante ma a valori di portata minori (riempimento sotto controllo di pressione). Nella fase di mantenimento invece è il valore di pressione a essere impostato per assicurare la compensazione del ritiro del materiale in fase di raffreddamento (controllo della pressione).

Il tempo ciclo sarà quindi costituito da tre fasi:

- tempo di iniezione;
- tempo di mantenimento;
- tempo di raffreddamento.



Figura 3.7 - Andamento della pressione all' interno della cavità in cui si possono ben distinguere le tre fasi: riempimento, mantenimento e raffreddamento.

### 3.3 PARAMETRI DI PROCESSO

I parametri controllabili nel processo di iniezione delle preforme sono:

- pressione di iniezione: tale pressione dipende dalla velocità di iniezione del materiale (maggiore sarà la velocità maggiore sarà la pressione di iniezione) e dalla viscosità del fuso che a sua volta dipende dalla viscosità intrinseca del materiale e dalla temperatura a cui si trova il fuso;
- velocità di iniezione: la velocità di iniezione raccomandata è di 10-12 g/s, questo perché il Pet è un fluido non newtoniano e come tale la sua viscosità cambia con la velocità di deformazione. Ad elevate velocità di iniezione gli sforzi di taglio agenti sul materiale aumentano e il materiale assume un colore giallastro.
- punto di transizione: il punto in cui si passa dalla fase di iniezione alla fase di mantenimento ;
- tempo di mantenimento;
- pressione di mantenimento;
- tempo di raffreddamento: il tempo di raffreddamento è applicato affinché la preforma, una volta estratta, non subisca ritiri e la preforma abbia una cristallinità ridotta; quest'ultima infatti aumenta con il diminuire della velocità di raffreddamento;
- temperatura del liquido di raffreddamento.

### 3.4 STIRO E SOFFIAGGIO DI UNA PREFORMA

Nel processo di stiro soffiaggio la preforma è prima riscaldata mediante lampade che emettono nell'infrarosso a temperature superiori a  $T_g$  ( $90^\circ \div 120^\circ$ ) in modo da poterla poi stirare e soffiare.

Poiché il collo della bottiglia non dovrà deformarsi durante il processo, questa parte della bottiglia non subirà l'irradiazione e sarà raffreddata dall'esterno mediante delle guide raffreddate.

In seguito la preforma è introdotta in uno stampo dove, mediante la discesa di un'asta meccanica al suo interno, si ottiene una distribuzione omogenea del materiale in direzione dell'asse.

Si ha poi l'insufflo di aria primaria ad una pressione di 6÷15 bar che darà luogo ad un'orientazione del materiale lungo i due assi. In fase di progettazione si potrà decidere quando iniettare l'aria: in tal modo si riuscirà a gestire quanto materiale deve essere stirato con l'asta prima che questo inizi ad essere stirato radialmente con l'aria.

Infine, viene iniettata un'aria secondaria ad una pressione di 6÷40 bar: questa fa aderire completamente la preforma allo stampo e delinea i particolari della bottiglia (design).

Mentre con l'aria primaria mi attengo a valori di deformazione precedenti l'NSR con l'aria secondaria devo andare oltre l'NSR ma non troppo: al di sotto dell'NSR le catene mantengono la capacità di scorrere e quindi mi danno uno stiro instabile mentre troppo al di sopra dell'NSR le catene si spezzano provocando la comparsa di zone bianche lungo la bottiglia.

La preforma di partenza subisce quindi una combinazione di deformazioni lungo due direzioni ortogonali, generate dall'asta di stiro (direzione assiale) e dall'aria pressurizzata (direzione radiale), che garantisce al prodotto finale una morfologia orientata biassialmente. I riflessi sulle proprietà fisico-meccaniche (es. l'effetto barriera) sono notevoli.

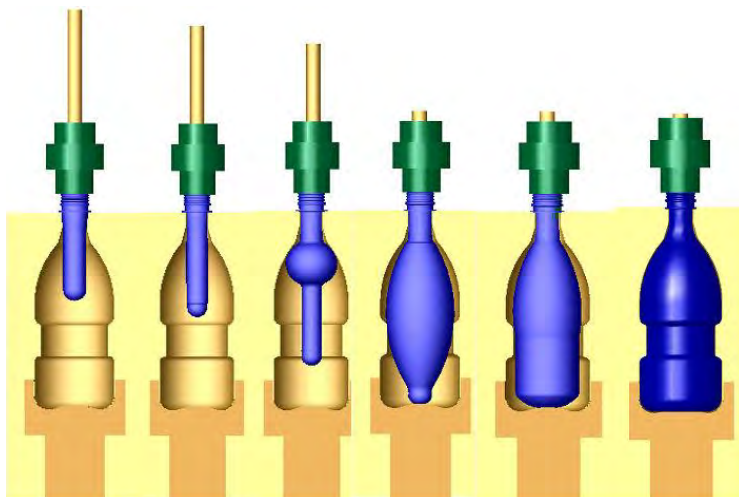


Figura 3.8 – Processo di stiro e soffiaggio della preforma per la realizzazione di una bottiglia.



Per la progettazione di bottiglie bisogna tener presente dei rapporti di stiro radiale, assiale e totale tra bottiglia e preforma:

$$\text{Rapporto di stiro radiale: } R_{rad} = \frac{\phi_{bottiglia}}{\phi_{medio-preforma}}$$

$$\text{Rapporto di stiro assiale: } R_{ax} = \frac{L_{bottiglia}}{L_{preforma}}$$

$$\text{Rapporto di stiro totale: } R_{tot} = R_{rad} \cdot R_{ax}$$

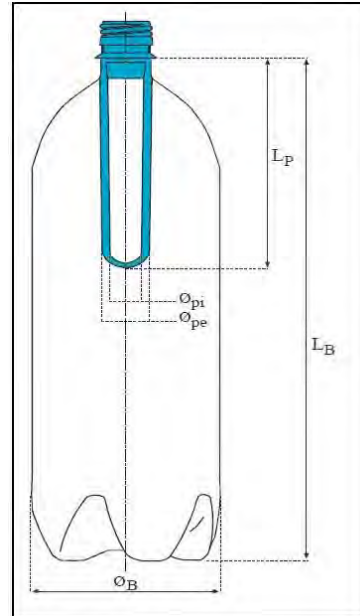
$$\text{con: } \phi_{medio-pref} = \frac{\phi_{interno-pref} + \phi_{esterno-pref}}{2}$$

Valori tipici sono:

$$3 < R_{rad} < 5$$

$$2.4 < R_{ax} < 3.4$$

$$7 < R_{tot} < 17.$$



### 3.5 PREFORME SOTTILI

Le preforme differiscono le une dalle altre per peso, geometria e spessore. Il tempo ciclo richiesto per una preforma in una data macchina dipende più dallo spessore di parete che dal peso: ad una velocità di iniezione di 11 g/s la differenza nel tempo di iniezione tra preforme di 15 g e 30 g è solo di 1.4 s, mentre se consideriamo preforme con uno spessore di 2.3 mm e 3.3mm la differenza nel tempo di iniezione può ammontare a 5-6s. Questo può essere motivato perché preforme più spesse impiegheranno più tempo a solidificare nel centro rispetto a preforme sottili.

Per ridurre il tempo ciclo, ma anche il consumo di PET vergine e il peso delle bottiglie che poi andrà ad influire sul trasporto, è necessario quindi ridurre lo spessore delle preforme. Preforme a pareti sottili vengono per lo più utilizzate per la produzione di bottiglie d'acqua e sono caratterizzate da pareti del corpo di spessore 2.2-2.4mm, necessari per avere adeguati rapporti di stiro.

La riduzione dello spessore però comporta notevoli aumenti di pressione: bisogna tener presente che lo strato limite raffreddato si attesta a circa 0.25mm e ciò implica che per preforme di 2.3mm il canale in cui far scorrere il materiale è di soli 1.8mm.

Se la velocità di raffreddamento è troppo elevata il materiale solidifica prima di arrivare a riempire l'intera cavità del filetto: si avranno quindi problemi di riempimento non completo.

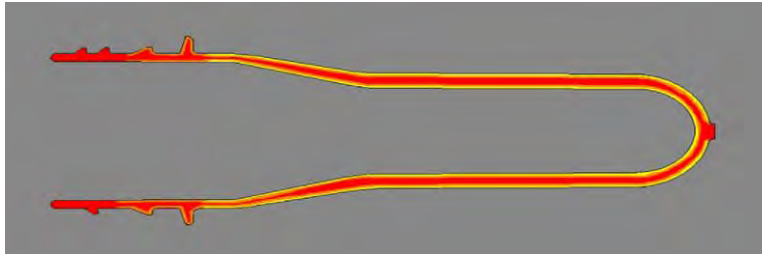


Figura 3.9 - Stampaggio di una preforma: in giallo la porzione di materiale già solidificata, in rosso il PET fuso che scorre sul materiale solidificato.

Altri problemi si possono riscontrare quando il fuso raggiunge l'area più sottile del collo: la pressione dietro al fronte d'onda aumenta mentre la pressione dinanzi diminuisce come nel caso di un qualsiasi altro liquido di fronte ad un orifizio. La pressione di iniezione raggiungerà in questo punto il picco richiedendo anche valori di 125 bar per superare questo punto: questa è quindi una situazione critica ma inevitabile. Si avrà dunque un conseguente aumento degli sforzi di taglio sul materiale che lo possono portare ad un sovraccarico e quindi ad un materiale troppo fluido (degradato). Ciò porta a dei difetti nella preforma tra cui:

- presenza di bava nel filetto:



- Affossamenti superficiali:



Un'elevata pressione inoltre richiede un'elevata forza di chiusura dello stampo con il conseguente rischio di usura prematura dello stampo e quindi un aumento della richiesta di manutenzione e dei costi.

Al fine di ovviare ai problemi di riempimento si possono prendere alcuni accorgimenti, tra cui:

- per avere una buona iniettabilità il rapporto tra la lunghezza della preforma e il suo spessore deve essere inferiore di 50. Ciò però porta a dei notevoli limiti in quanto al diminuire dello spessore dovrà diminuire la lunghezza della preforma con i conseguenti problemi di soffiaggio dovuti ad elevati rapporti di stiro;
- fare in modo che la velocità d'iniezione sia controllata per spostare in avanti il materiale con una velocità costante;

- si cerca di usare resine a bassa viscosità intrinseca: più bassa è la viscosità intrinseca, minore è la viscosità del fuso e minore sarà dunque la forza richiesta per l'iniezione;
- si potrebbe pensare di aumentare la temperatura per diminuire la viscosità intrinseca, ma un aumento di temperatura spesso implica un aumento degli sforzi di taglio (aumenta  $T$ , aumenta la velocità di scorrimento e quindi il gradiente di velocità la viscosità diminuisce ma ciò può implicare un aumento degli sforzi di taglio  $\tau$  e un conseguente deterioramento del materiale);
- si potrebbe aumentare il tonnellaggio della forza di chiusura per mantenere una pressione di mantenimento maggiore, ma ciò porta ad una maggiore usura della macchina.

Ad oggi, in commercio, esistono macchine che realizzano preforme con spessori molto sottili, inferiori a 1,5 mm. Il processo in tal caso non avviene più per iniezione ma per inietto-compressione.

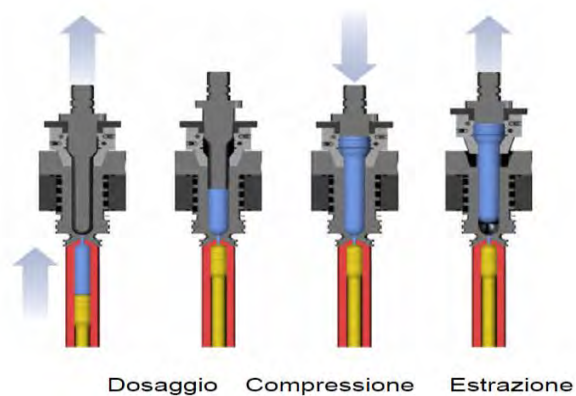


Figura 3.10 – Processo di stampaggio di una preforma mediante inietto-compressione.

Quattro sono le fasi che caratterizzano il processo di stampaggio ad inietto-compressione: nella prima lo stampo ha una iniziale apertura prima della fase di iniezione; in seguito la cavità è riempita parzialmente di materiale fuso. Si passa poi alla chiusura dello stampo con cui il materiale presente nella cavità viene compresso e si completa la fase di riempimento. Infine si ha la fase di raffreddamento ed estrazione. Chiudendo lo stampo si ha la distribuzione, la compattazione e la compensazione del ritiro del materiale con le conseguenti minori pressioni e forze di chiusura della pressa. Con tale tecnologia si riescono quindi a produrre preforme di spessore minore ma con una lunghezza adeguata alla successiva fase di stiro-soffiaggio, con una pressione di iniezione minore, un basso tonnellaggio del sistema di chiusura e uno stress ridotto.

# 4 RAPID HEAT CYCLE MOLDING PROCESS

---

Negli ultimi anni, la crescente richiesta, specialmente da parte dell'industria elettronica e automobilistica, di prodotti sempre più sottili, leggeri, con ottime caratteristiche meccaniche ed estetiche ha messo in luce i notevoli limiti che il processo di iniezione tradizionale (CIM) ha in questi settori. Questo prevede di mantenere la temperatura stampo costante durante l'intero ciclo, con il fluido di raffreddamento che scorre in tutte le fasi del processo. Nel momento in cui il fuso viene a contatto con lo stampo freddo si forma un primo strato raffreddato che ha effetti significativi sulla resistenza del flusso. La viscosità aumenta esponenzialmente con il diminuire della temperatura; con l'aumentare dello spessore dello strato freddo la cavità in cui scorre il flusso diminuisce. L'effetto della diminuzione dello spazio in cui scorre il fluido può essere stimato con la definizione di fluidità:

$$S = \int_0^h \frac{z^2}{\eta} dz$$

dove  $S$  indica la fluidità,  $z$  indica lo spessore del pezzo ed  $\eta$  la sua viscosità.

La fluidità è proporzionale al cubo dello spessore della parte e inversamente proporzionale alla sua viscosità; dunque una riduzione del 50% dello spessore della parte riduce la fluidità di un fattore 8 (o aumenta la resistenza di flusso di un fattore 8). La difficoltà nello stampaggio di parti a spessore sottile sta nel fatto che durante la fase di riempimento il rapporto tra lo strato raffreddato e lo spessore della parte aumenta notevolmente con la diminuzione di quest'ultimo.

Ciò è causa di molti problemi quali sforzi di taglio del materiale, difetti superficiali, difficoltà nell'iniettare pezzi di piccole dimensioni e spessori sottili. Senza un'elevata temperatura stampo sarebbe impossibile stampare, ad esempio, pezzi lunghi con spessore sottili senza avere short shots, un pezzo di precisione senza avere tensioni residue, un pezzo senza linee di giunzione.

L'eliminazione dello strato freddo durante la fase di riempimento renderebbe possibile l'aumento della lunghezza di flusso e dunque lo stampaggio di parti lunghe a spessore sottile.

Per tali scopi viene in aiuto la tecnologia chiamata rapid heat cycle molding (RHCM).

In questa tecnologia, a differenza del CIM, lo stampo è prima riscaldato ad una temperatura compresa tra la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di cristallizzazione, in seguito, durante la fase di iniezione, mantenimento e raffreddamento (oppure solamente durante la fase di raffreddamento come si vede in figura) lo stampo è raffreddato con acqua avente una temperatura inferiore a quella dell'acqua usata durante il CIM al fine di mantenere il tempo di stampaggio a livelli accettabili per la produzione industriale. Da ciò si può dire che la più grande differenza tra CIM e RHCM è il metodo di controllo della temperatura stampo. In CIM il controllo della temperatura stampo è funzione della portata e della temperatura del fluido refrigerante.

Una volta che i parametri del fluido refrigerante sono impostati, dopo alcuni cicli si vede che viene raggiunta una fase periodica stazionaria. La temperatura media dello stampo all'interfaccia col polimero rimane costante e le oscillazioni non dipendono più dal numero di cicli effettuati. Le produzioni industriali avvengono in questo stadio. Perciò si ha un controllo su una temperatura dello stampo che rimane stabile.

Con RHCM, si passa ad una temperatura dello stampo che varia nel tempo e non si mantiene mai costante.

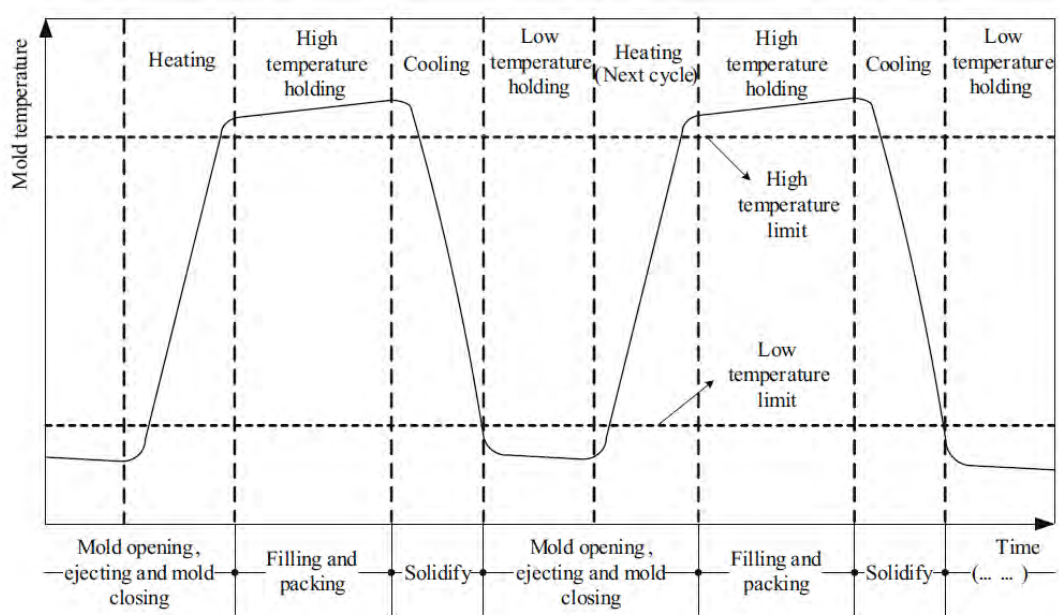


Figura 4.1 – Fasi del processo di Rapid Heat Cycle Molding.

Molti vantaggi si possono attribuire allo stampaggio con RHCM: riscaldando la cavità la lunghezza di flusso diviene scalabile con lo spessore, specialmente a bassa velocità di riempimento. Una bassa velocità riduce inoltre la pressione richiesta per riempire la cavità. Ciò va in controtendenza rispetto al metodo di iniezione tradizionale che prevede di riempire cavità sottili ad alte velocità e con elevate pressioni di riempimento. Si è notato che, con l'uso del variotherm, si possono riempire cavità sottili utilizzando basse velocità di riempimento associate, a differenza del CIM, a basse pressioni di riempimento. Inoltre con lo stampaggio con RHCM può migliorare di molto la lucentezza della parte e diminuirne la rugosità. È stato poi dimostrato che l'elevata temperatura della superficie della cavità, specie se prossima a quella della temperatura di transizione vetrosa, prima della fase di riempimento migliora anche la precisione di replica nel micro-stampaggio. Infine è stato visto che lo stampaggio con variotherm determina una diminuzione delle linee di giunzione.

A fronte di questi vantaggi, vi sono anche alcuni svantaggi associati all'uso di tale tecnologia. Uno stampo ad iniezione presenta tipicamente una grande massa termica ed è difficile riscaldare e raffreddare rapidamente in un tempo simile al normale ciclo di stampaggio. Ad oggi si cerca di riscaldare solamente la superficie dello stampo in modo tale che la frazione di massa coinvolta nelle

fasi di riscaldamento e raffreddamento sia la minore possibile e che dunque il tempo ciclo rimanga accettabile. Mentre per raffreddare lo stampo si usa quasi sempre l'acqua, diversi sono i metodi usati per riscaldare la superficie. In primo luogo bisogna dire che non è facile costruire un sistema di riscaldamento che sia affidabile e stabile allo stesso tempo;

Nel complesso, i metodi di riscaldamento possono essere suddivisi in tre categorie principali: riscaldamento interno dello stampo. Per la prima categoria, la cavità può essere riscaldata con acqua od olio ad elevata temperatura; questo metodo però dev'essere migliorato dal punto di vista dell'efficienza di riscaldamento e di questioni di sicurezza. Per la seconda categoria, la superficie della cavità è riscaldata con un dispositivo di riscaldamento esterno, come ad esempio lampade a raggi infrarossi e bobine di induzione. L'affidabilità e la stabilità del sistema di riscaldamento deve qui essere ottimizzata. Inoltre, c'è anche una grande difficoltà ad ottenere un riscaldamento uniforme della superficie.

PARTE II  
MATERIALE E METODI





# 5 APPARATO SPERIMENTALE

In questo sarà trattato tutto l'apparato sperimentale utilizzato in laboratorio nel momento in cui sono state condotte le prove.

## 5.1 LO STAMPO

Lo stampo è montato su una pressa (Battenfeld).

Esso è costituito da due parti principali:

- la parte fissa in cui è presente lo sprue e un sensore di pressione per misurare e acquisire la pressione in cavità;
- la parte mobile dove vi sono tre estrattori, la piastra con la cavità in cui verrà iniettato il fuso e una termocoppia per verificare l'effettiva temperatura dello stampo.

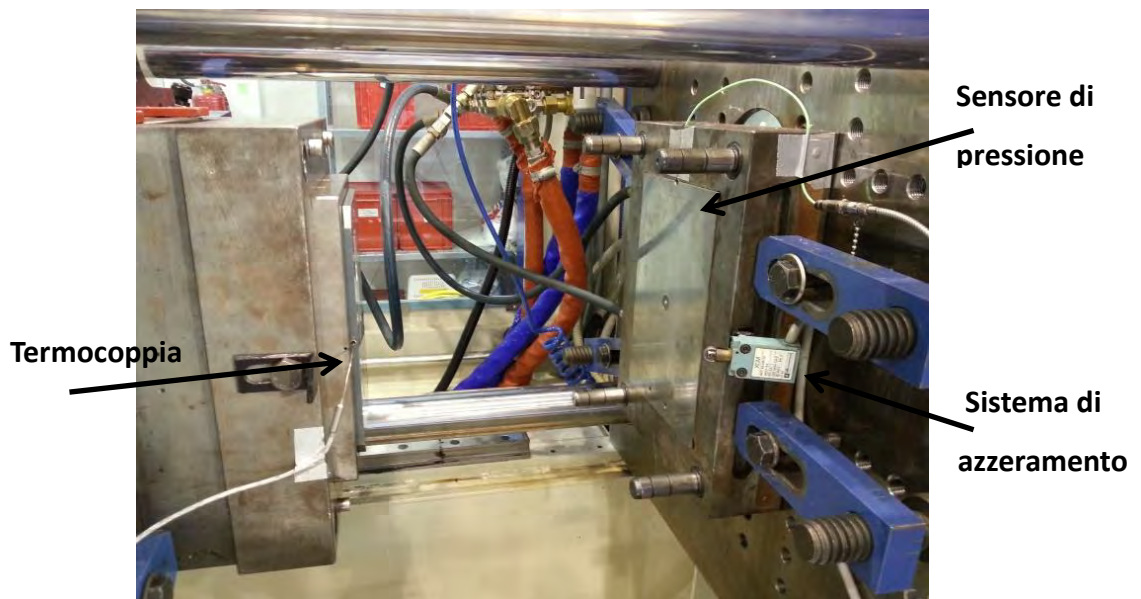


Figura 5.1 – Stampo sul quale è stato montato il provino.

Il sistema di acquisizione di pressione è costituito da un sensore piezoelettrico Kistler di diametro pari a 2.5 mm e in grado di misurare un range di pressione 0-2000 bar e con una sensibilità di 9.4 pC/bar, inserito nella parte fissa dello stampo. Qui è montato anche un sistema di azzeramento (pressure reset switch) per far capire al sistema di acquisizione quando lo stampo si apre e si chiude.

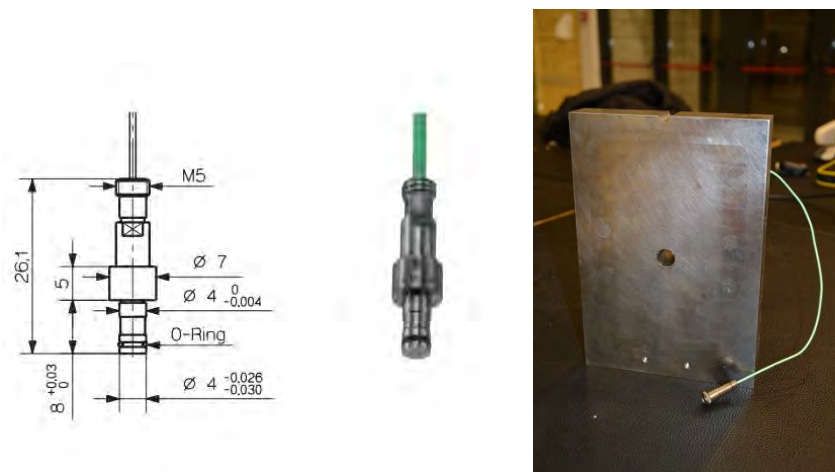


Figura 5.2 - Sensore di pressione e piastra su cui è stato montato il sensore di pressione.

Il sensore è collegato al computer dove si è utilizzato l'ambiente di programmazione LabVIEW per visualizzare e memorizzare la curva di pressione a determinati intervalli di tempo e con una frequenza di acquisizione tale da soddisfare il teorema di Shannon (la frequenza di acquisizione dev'essere maggiore di almeno due volte la frequenza massima del sistema) e pari a 1000 Hz. L'acquisizione della pressione può avvenire con due diversi livelli a seconda che le pressioni da immagazzinare siano molto elevate o molto basse.



Figura 5.3 – Sistema di acquisizione della pressione mediante Labview.

## 5.2 MATERIALE E SUA CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA

Nella fase sperimentale è stato utilizzato il CLEAR TUF P82, PET per uso alimentare; la sua elevata trasparenza e lucentezza lo rendono adatto alla produzione di bottiglie e altri contenitori.

### 5.2.1 I MATERIALI VISCO-ELASTICI

Consideriamo un fluido. Esso è detto newtoniano se la relazione che lega lo sforzo di taglio al gradiente di scorrimento dipende da una costante detta viscosità che dipende solo dalla temperatura.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

Nel caso in cui la viscosità non dipenda esclusivamente dalla temperatura il fluido è detto non-Newtoniano. In tal caso il legame tra lo sforzo di taglio e il gradiente di scorrimento non è più lineare per cui il legame costitutivo per un fluido newtoniano viene scritto come:

$$\eta(\gamma, \dot{T}, p) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

La relazione continua ad essere simile a quella di un fluido Newtoniano ma la viscosità appare ora funzione del gradiente di velocità, della temperatura e della pressione.

Il comportamento non-newtoniano è spesso rappresentato in reologia con la curva shear-rate-viscosità. Poiché la viscosità può variare di molti ordini di grandezza in corrispondenza di variazioni altrettanto ampie dello shear-rate, si preferisce rappresentare la curva in un grafico doppio logaritmico. Ciò permette di visualizzare al meglio i dettagli di un materiale pseudo-plastico: per grossi gradienti di velocità la viscosità presenta un andamento pressoché costante e per questo motivo indicato con plateau Newtoniano, al crescere del gradiente di velocità la viscosità comincia a decrescere, spesso raggiungendo un andamento lineare .

Al fine di tracciare in modo corretto la curva di viscosità si utilizzano due tipi di reometri diversi: il reometro capillare per gradienti di velocità piuttosto elevati e il reometro rotazionale per bassi valori di gradiente di velocità.

In entrambi i casi le prove sono state condotte a 270 °C, 280 °C, 290 °C.



Figura 5.4 – Reometro capillare e reometro rotazionale.

### 5.2.2 REOMETRO CAPILLARE

Nel reometro capillare il polimero inserito in una cavità ad elevata temperatura è costretto da un pistone a passare attraverso un orifizio; un sensore di pressione misura la pressione che si ha nel materiale in ingresso. In tal senso il reometro capillare si può suddividere in ulteriori due tipi di reometri: reometri a pressione imposta e a portata imposta. Nei primi l'utente fissa una pressione e viene misurata la portata che si ha in uscita dell'orifizio; nei secondi la portata è imposta mediante una velocità di discesa costante del pistone e viene misurata la pressione. In questo caso 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 sarà costituito non solo dal salto di pressione che si ha per capillarità ma anche alle perdite che si hanno all'imbocco dell'orifizio. Queste ultime possono anche superare le perdite per capillarità per capillari di piccola lunghezza. Quindi, per valutare correttamente il salto di pressione si dovranno togliere le perdite all'imbocco; questo viene fatto con la correzione di Bagley che verrà illustrata in seguito.

Il reometro utilizzato consiste in:

- un pistone, che scendendo con una velocità impostata spinge il materiale attraverso un orifizio originando un determinato valore di shear rate;
- un capillare attraverso cui il materiale viene estruso;
- un serbatoio, riscaldato ad una determinata temperatura, in cui viene posto il materiale da estrarre;
- un trasduttore di pressione.

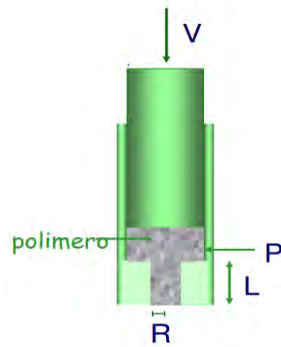


Figura 5.5 – Reometro capillare: pistone avente una velocità di discesa  $v$  che fa passare il materiale attraverso l'orifizio generando una pressione  $P$  sul sensore di pressione.

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

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

Successivamente ad una fase di transitorio, si raggiunge un valore di regime della pressione che viene registrato dal software; può capitare che la pressione oscilli sempre intorno ad un valor medio, in tal caso si può intervenire manualmente andando a scegliere proprio quel valore medio.

Durante il processo la velocità di discesa potrà essere variata, variando in tal modo anche il valore dello shear rate; con la variazione dello shear rate varia la pressione e anche il valore di viscosità del materiale e in tal modo si riesce a costruire una curva shear-rate - viscosità propria dei fluidi non newtoniani.

Il reometro utilizzato per questo lavoro è un reometro Ceast a cui viene innestato un trasduttore di pressione. Il reometro è poi collegato ad un elaboratore dotato di un software chiamato VisualRheo che permette la misura delle grandezze in entrata ed uscita. Sono state effettuate prove con capillari di diametro 1mm e con una lunghezza di 5mm e 30 mm al fine di poter applicare, i seguito, la correzione di Bagley.

Viene ora trattato il modello matematico per il reometro capillare.

Consideriamo un reometro capillare circolare e su di esso isoliamo un volume di controllo di raggio  $r$  e  $r+dr$  e lunghezza  $L$ . Facendo un bilancio di forze in direzione dell'asse si ottiene:

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

in cui  $p_0$  e  $p_L$  sono le pressioni all'imbocco e allo sbocco rispettivamente e  $\tau$  è lo sforzo tangenziale a parete.

Integrando la precedente equazione si ottiene il profilo dello sforzo di taglio lungo la parete:

$$\tau = \frac{\Delta p r}{L} \frac{r}{2}$$

Considerando l'equazione caratteristica di un fluido newtoniano:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} = - \frac{dv}{dr}$$

Sostituendo quest'equazione nella prima e integrando per  $v = 0$  e  $r = R$  si ottiene:

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

considerando infine la portata che passa nella sezione di ingresso:

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

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

Il PET però è un fluido non newtoniano, pertanto l'equazione appena vista dovrà essere corretta, in quanto nei fluidi non newtoniani la viscosità dipende dallo sforzo di taglio applicato al materiale.

In tal caso si può ottenere l'equazione della viscosità mediante il metodo di Mooney-Rabinowitsch che prevede il calcolo della viscosità come il 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 iniziale imponendo  $r = R$ :

$$\tau_w = \frac{\Delta p R}{L} \frac{R}{2}$$

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

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

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

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

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

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

A tal punto derivando entrambi i membri rispetto a  $\tau_w$  :

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3}{4} \dot{\gamma}_{app} + \frac{1}{4} \tau_w \frac{d\dot{\gamma}_{app}}{d\tau_w}$$

imponendo:

$$n = \frac{d \ln \tau_w}{d \ln \dot{\gamma}_{app}}$$

Si ottiene l'equazione cercata:

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

infine dividendo lo sforzo di taglio prima calcolato con il gradiente appena trovato si ottiene la curva di viscosità del materiale.

Si procede dunque alla determinazione della viscosità nel modo seguente:

- si effettuano le misure di perdite di carico per diversi capillari in modo da ricavare lo sforzo di taglio a parete per diversi valori di  $\dot{\gamma}_{app}$ ;
- si riportano i valori di  $\tau_w$  in funzione di  $\dot{\gamma}_{app}$  in un grafico logaritmico; calcolando la pendenza della retta che interpola tali valori si ricava il valore di  $n$ ; noto il valore di  $n$  mi posso calcolare il valore di  $\dot{\gamma}_w$  a parete.

Come detto precedentemente, quando si effettua la misura del salto di pressione non si effettua solo la misura delle perdite di carico dovute alla capillarità ma anche quella delle perdite all'imbocco. Si potrà dunque scrivere che:

$$\Delta P_{tot} = \Delta P_{imb} + \Delta P_{cap}$$

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

Sarà quindi sufficiente effettuare differenti misure di perdite di carico con diverse lunghezze del capillare per valutare le perdite; in tal modo si potrà ottenere il diagramma di Bagley.

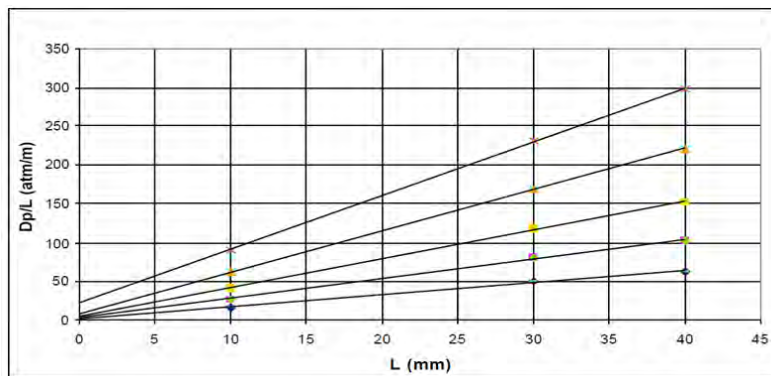


Figura 5.6 – Diagramma di Bagley per PP-Allumina non tabulare 30%.

In questo digramma l'intersezione tra una determinata retta (che rappresenta un valore di  $\gamma$  punto costante) con l'asse delle  $y$  darà il valore delle perdite di carico all'imbocco; mentre il coefficiente angolare della retta indicherà i valore delle perdite nel capillare.

Dunque possiamo riepilogare l'uso corretto del reometro capillare per la determinazione della viscosità dei fluidi non newtoniani con i seguenti punti:

- impostazione dello shear rate e successiva misura del salto di pressione per due capillari di diversa lunghezza;
- si riportano i valori del salto di pressione in funzione della lunghezza del capillare e si valutano le perdite di capillarità e di imbocco e si ricava il salto di pressione effettivo escludendo le perdite di imbocco;
- noto il salto di pressione effettivo si determina lo sforzo di taglio a parete e in un grafico logaritmico si riportano i valori dello sforzo di taglio in funzione dello shear-rate; in tal modo si traccia la retta interpolante e se ne valuta la sua pendenza che permette di determinare  $n$ ;
- infine, noto  $n$ , si diagramma il valore della viscosità in funzione dello shear-rate con l'equazione di Mooney-Rabinowitsch.

### 5.2.3 REOMETRO ROTAZIONALE

Il reometro rotazionale utilizzato è costituito da una geometria piatto cono da un motore che determina la rotazione di un'asta connessa con il cono che, ruotando, stressa il materiale.

I reometri sono definiti:

- a controllo di stress se si impone la coppia  $M$  riconducibile allo sforzo di taglio e si misura la velocità angolare;
- a deformazione controllata se si impone la velocità di rotazione, riconducibile al gradiente di scorrimento e si misura la coppia.

Come fatto per il reometro capillare, daremo ora una breve descrizione del modello matematico del reometro capillare.

Considero l'angolo  $\alpha$  compreso tra il lato del cono e il piatto piano minore di  $4^\circ$ , quindi molto piccolo.



Definisco  $\Omega$  la velocità di rotazione del reometro,  $R$  il raggio del reometro e  $h$  la distanza tra i piatti. Si ha che,

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{h} = \frac{\Omega R}{R \tan \alpha} \cong \frac{\Omega}{\alpha} = \text{costante}$$

Da cui:

$$\sigma = \text{costante}$$

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

Si ottiene quindi che:

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3}$$

$$\eta = \frac{3M\alpha}{2\pi R^3 \Omega}$$

La viscosità in tal caso è determinata direttamente dal software che in uscita fornisce l' andamento della viscosità in funzione dello shear rate.

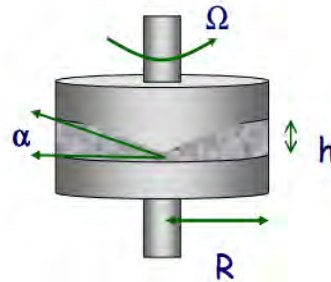


Figura 5.7 – Reometro rotazionale: parametri che intervengono nel calcolo della viscosità.

#### 5.2.4 IL MODELLO DI CROSS-WLF

Il modello di Cross-WLF permette di correlare la viscosità del materiale non-Newtoniano al variare dello shear rate. Il modello di viscosità è dato dalla seguente equazione:

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

dove  $\eta(\dot{\gamma})$  è la viscosità al variare di  $\dot{\gamma}$  e  $\eta_0$ ,  $\tau^*$ ,  $n$  sono dei coefficienti calcolati come descritto in figura.

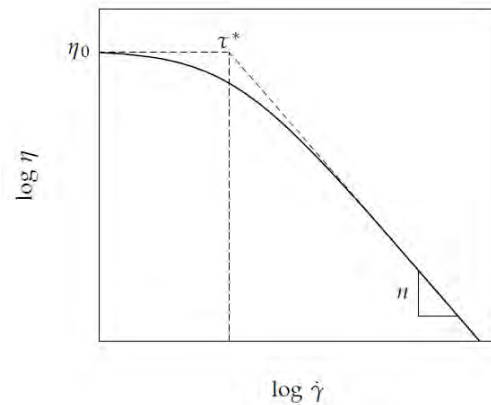


Figura 5.8 – Metodo per il calcolo dei parametri necessari al modello di Cross-WLF.

Per i dati acquisiti i coefficienti ricavati sono:

$$n = 0.4$$

$$\tau^* = 3857.176$$

La viscosità  $\eta_0$  è data invece dal modello di William Landel Ferry.

### 5.2.5 MODELLO DI WILLIAM LANDEL FERRY

Tale modello permette di associare la viscosità alla variazione di temperatura. In tal caso l'equazione associata al modello è:

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

$$T^* = D_2 + D_3 p$$

$$A_2 = \widetilde{A}_2 + D_3 p$$

dove  $D_1, D_2, D_3, A_1, \widetilde{A}_2$  sono dei coefficienti che fittano la curva, mentre  $T^*$  è la temperatura di transizione vetrosa del materiale.

Per il materiale scelto i coefficienti ricavati sono pari a:

$$T^* = 80^\circ C$$

$$D_1 = 4.2 * 10^{12}$$

$$A_1 = 37.857$$

$$A_2 = 94.429$$

$$D_3 = 0$$

Ottenendo di conseguenza un grafico di viscosità pari a:

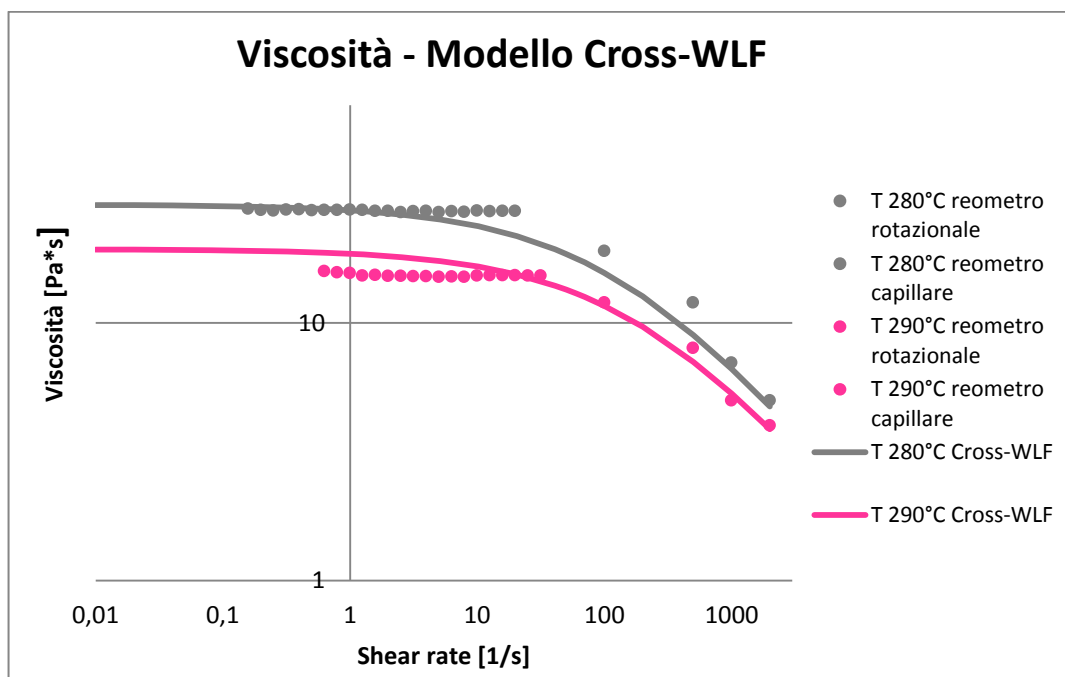


Grafico 5.1 – Andamento della viscosità per il PET P82: i valori discontinui rappresentano i campioni raccolti con il reometro rotazionale e capillare mentre i valori continui rappresentano il modello di Cross-WLF.

### 5.3 CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE

La calorimetria differenziale a scansione, nota anche con la sigla DSC, è la principale tecnica di analisi termica utilizzabile per caratterizzare molti tipi di materiali tra cui polimeri, metalli e materiali ceramici. Il principio di base di queste tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati a una temperatura variabile definita da un programma prestabilito.

La macchina viene predisposta mettendo sugli alloggiamenti due crogioli identici scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale.

Una volta inserito il programma termico (solitamente una rampa lineare di temperatura), all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare viene creata un'atmosfera inerte.

Si inizia dunque la prova. il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione che il provino di riferimento in egual modo. Ogni variazione di temperatura tra i due è dovuta a fenomeni che insorgono nel materiale da analizzare: una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una endotermica farà l'opposto.

Durante tutto l'arco dell'esperimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un elaboratore che mediante un apposito software li elabora per generare l'uscita per l'utente.

Una volta terminata la prova il sistema di raffreddamento permette all'operatore di aprire la macchina e rimuovere i crogioli.



Figura 5.9 – Calorimetria a scansione differenziale.

È possibile analizzare quantitativamente il meccanismo di funzionamento del calorimetro dimostrando che il flusso termico differenziale (dato dalla differenza tra il flusso di calore che dovrebbe essere erogato dallo strumento al campione e al provino di riferimento in modo da mantenerli in equilibrio termico secondo lo schema di temperature impostato per la prova) è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra campione di riferimento e campione in analisi.

Si è dunque prelevato un pezzo di materiale. Lo si è poi pesato, 4.31mg, e lo si è posto dentro un crogiolo e quindi nella macchina DSC. Sono state poi impostate una rampa lineare di temperatura di 5 °C/min, partendo da 30°C e arrivando a 300°C. il computer ha fornito in uscita il seguente grafico:

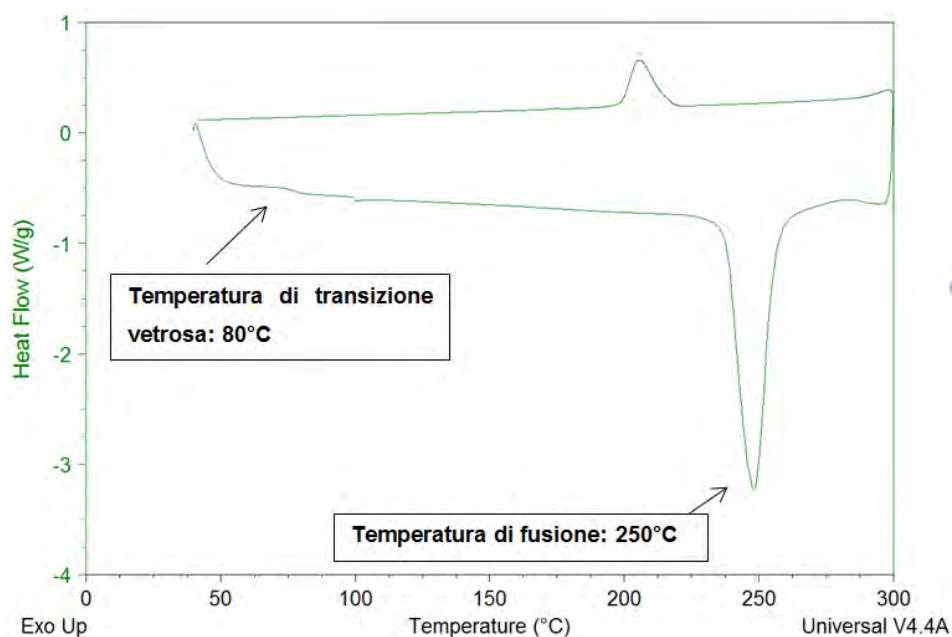


Figura 5.10: Andamento del calore fornito dal computer per il campione di PET analizzato.

# 6

## ANALISI NUMERICA

---

L'aumento dell'utilizzo di parti in plastica in quasi tutti i settori, associato ad una crescente pressione per ridurre i costi e i tempi di processo della simulazione dello stampaggio ad iniezione costituisce un'importante opportunità nella progettazione di componenti in plastica.

La simulazione, mediante un codice ad elementi finiti, rappresenta oggi una fase importante del ciclo di sviluppo di un prodotto in quanto consente di valutare a priori la fattibilità di un pezzo, di ottimizzarne la geometria e di stabilire le condizioni migliori di stampaggio. Al fine di simulare al meglio il processo e di avvicinarsi maggiormente alla realtà è indispensabile conoscere le caratteristiche del materiale; sarà necessario inoltre creare o avere a disposizione un modello CAD 3D del componente da analizzare. Si partirà infatti da questo modello per ottenerne uno FEM compatibile con il software di simulazione mediante opportune procedure di elaborazione e di meshatura.

La simulazione del processo di stampaggio ad iniezione è costituita, come nella realtà da una fase di iniezione, impaccamento e raffreddamento; ciascuna fase, nel software, è l'input in termini di dati numerici della 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. Questo ha permesso un notevole abbassamento dei costi nella progettazione di materie plastiche in quanto prima essa era basata prevalentemente su prove empiriche. I principali vantaggi introdotti con la simulazione dello stampaggio ad iniezione sono:

- Riduzione del costo in quanto si ha meno spreco di materiale, meno prove sperimentali e minor uso degli stampi;
- Riduzione del time to market;
- Maggiore qualità e produttività: predizione dell'insorgenza di difetti di produzione (ad es.: mancati riempimenti) e del materiale (ad es.: linee di giunzione e saldatura), ottimizzazione della geometria del componente da formare e quindi degli stampi necessari;
- Predizione dell'influenza dei parametri di processo: determinazione delle temperature degli stampi, impostazione ed ottimizzazione dei tempi delle diverse fasi del processo.

Il software Moldflow è uno dei software più versatili disponibili in commercio. Esso permette di simulare ben sette processi di stampaggio differenti, le tre fasi del processo di stampaggio ad iniezione, separatamente o assieme, e qualsiasi geometria, senza limitazioni, l'importante è che la mesh sia accurata e si sia valutato con attenzione il tipo di mesh più opportuno da utilizzare.

## 6.1 MODELLAZIONE MATEMATICA DELLO STAMPAGGIO AD INIEZIONE

Il modello matematico per l'analisi di flusso in fase di iniezione è essenzialmente costituito da un sistema di equazioni differenziali e da una serie di condizioni al contorno che ne permettono l'integrazione.

Le equazioni alla base della modellazione sono quelle che descrivono la fluidodinamica di un qualsiasi tipo di flusso e sono l'equazione di conservazione della massa, del momento e dell'energia:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}) &= 0 \\ \frac{D(\rho \bar{v})}{Dt} &= -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} \\ \rho c_p \frac{DT}{Dt} &= \beta T \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot (k \nabla T) + \eta \dot{\gamma}^2\end{aligned}$$

dove  $t$ ,  $\bar{v}$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $\bar{\tau}$ ,  $\dot{\gamma}$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $c_p$ ,  $\beta$  e  $k$  denotano il tempo, il vettore velocità, la temperatura, la pressione, il tensore dello stress, lo shear rate, la densità, la viscosità, il calore specifico, l'espansività e la conducibilità termica.

## 6.2 PARAMETRI DI MODELLAZIONE

All'interno dei parametri di modellazione grande importanza assume la mesh.

Diversi sono i tipi di mesh che Moldflow permette di utilizzare per discretizzare il modello tridimensionale:

- beam mesh: gli elementi trave sono semplici elementi monodimensionali che collegano due nodi, con una sezione trasversale di forma ed area assegnate. Sono utilizzate solitamente per rappresentare canali di raffreddamento o riscaldamento;
- midplane mesh: questa mesh è costituita da elementi triangolari a 3 nodi che formano una rappresentazione monodimensionale della parte sul suo piano medio. Lo spessore della parte è rappresentato da uno spessore attribuito agli elementi della mesh. Essa è adatta a pezzi con spessore esiguo;
- dual domain mesh: la mesh consiste in elementi triangolari a tre nodi che formano una rappresentazione monodimensionale di ogni superficie della parte. Gli elementi di una superficie sono abbinati alla superficie opposta e lo spessore del pezzo è determinato dalla distanza tra facce opposte. Il modello può essere visto come corpo cavo ricoperto da una superficie. Questo tipo di mesh è appropriato se la parte è prevalentemente a spessore sottile.
- 3D mesh: questa mesh si compone di elementi tetraedrici solidi a quattro nodi. Ogni tetraedro ha quattro facce triangolari e sei spigoli. La mesh è appropriata per pezzi spessi perché dà una rappresentazione fedele del pezzo.

La scelta di un adeguato tipo di mesh è un passo fondamentale nella fase di progettazione: essa infatti deve costituire un adeguato compromesso tra il tempo di calcolo, che deve essere il minore possibile e l'accuratezza dei risultati che dovranno rispecchiare la realtà.

Il tempo di calcolo include il tempo per la preparazione del modello e il tempo di analisi. Queste componenti sono fortemente dipendenti dalla complessità del modello e dalle opzioni incluse nell'analisi; perciò è difficile stabilire quale tipo di mesh adottare ma, in generale, l'uso di un'analisi dual domain offre un buon compromesso tra il tempo di preparazione del modello e il tempo di analisi per molte applicazioni.

Altro parametro fondamentale per quanto riguarda l'accuratezza del modello è il valore del coefficiente di trasferimento del calore.

Questo può essere espresso come:

$$h = \frac{q}{T_{melt} - T_{mold}}$$

dove  $q$  è il calore per convezione trasferito tra pezzo e stampo durante ogni istante del processo.

Esso esprime il rapporto tra il calore trasferito e la differenza di temperatura tra stampo e pezzo e dipende da molti parametri tra cui:

- Forma della superficie di scambio (piana, cilindrica);
- Dimensione della superficie;
- Tipo di convezione (forzata, naturale);
- Regime di flusso (laminare, turbolento, misto);
- Tipo di fluido

Dipendendo dalla differenza tra la temperatura dello stampo e del pezzo e da questa molteplicità di fattori esso varia istante per istante e in ogni fase del processo, riempimento, mantenimento, raffreddamento.

Non è dunque possibile utilizzare lo stesso coefficiente di calore per l'intero processo: specialmente durante la fase di mantenimento e di raffreddamento, uno strato d'aria si interpone tra il pezzo e la superficie dello stampo facendo insorgere degli svergolamenti.

Valori tipici in fase di riempimento vanno dai 5000 ai 2000 W/m<sup>2</sup>K ma valori inferiori sono riportati anche da altri autori.

Si è deciso in quest'elaborato di calcolare il coefficiente di trasferimento in fase di iniezione utilizzando un metodo di analisi inversa basato sul grado di riempimento e sul picco di pressione in fase di iniezione che si ha in un punto del provino.

### 6.3 CALIBRAZIONE DEL SOFTWARE

Si può definire la calibrazione come l'insieme delle attività atte a rendere il comportamento del modello FEM il più vicino possibile alla realtà, allo scopo di poter utilizzare le grandezze di output del software con una ragionevole attendibilità.

Al fine di avere dei risultati numerici che costituiscano una riproduzione sufficientemente accurata dei dati reali è necessario che il modello riproduca in modo corretto i dati sperimentali. Infatti la corretta modellazione delle geometrie, delle proprietà dei materiali e della macchina utilizzata costituisce una condizione necessaria ma non sufficiente affinché il modello del sistema abbia un comportamento uguale a quello ideale.

È dunque necessario che il modello venga tarato o calibrato.

Nel momento di utilizzo di un software è necessario disporre di un certo numero di dati sperimentali da confrontare con le previsioni numeriche fornite dal FEM; in tal modo si può verificare l'attendibilità del modello e apportare eventuali modifiche allo stesso. In seguito si potrà far uso di quel software calibrato per modelli simili (stesso materiale, stessa macchina) ma con geometrie diverse.

Diversi sono gli elementi che possono essere sottoposti ad un'attività di calibrazione:

- Le geometrie dei diversi componenti del sistema;
- Il modello del materiale;
- Le condizioni al contorno: il coefficiente di scambio di calore tra il polimero e lo stampo, la temperatura di transizione vetrosa;
- I parametri della mesh e il solutore (criteri di convergenza, incremento massimo del volume tra due analisi, massimo time step tra due analisi).

### 6.3.1 L'ANALISI INVERSA

Nell'analisi inversa un dato modello è calibrato variando i dati in input affinché i dati di output fittino al meglio i dati sperimentali.

In primo luogo sono fissati i parametri di processo che coincidono con i dati sperimentali e che rimangono costanti sia nella simulazione sia nel modello numerico.

Si stabiliscono poi i parametri di input ovvero i parametri che varieranno di volta in volta. Si introducono questi parametri nel modello numerico e si ottengono i risultati. I risultati ottenuti si confronteranno con i risultati reali e mediante un'analisi di regressione si valuta se i risultati si avvicinano o meno alla realtà. Infine si sceglieranno i parametri che ottimizzeranno il processo, ovvero che minimizzeranno lo scarto.

Ci sono diverse tipologie per la scelta di un parametro, qui si è scelto di usare quella per cui si fa variare di volta in volta un parametro rispetto alla sua condizione nominale.

Pertanto:

- si stabilisce la condizione nominale di input e lo si varia rispetto ad essa mantenendo fissi gli altri input;
- si riporta l'input alla condizione nominale di partenza e si fa variare un altro input come descritto nel punto precedente.

In uscita dunque si ricaveranno i parametri di input che più avvicinano la simulazione alla realtà.

In tal modo si potrà valutare la sensibilità del modello rispetto ad ogni input riuscendo quindi a valutare quali input hanno più influenza sul modello matematico.



Si noti che tale metodo non potranno esser valutati tutti i valori di input, ma il lavoro risulterà più semplice e al tempo stesso non perderà di accuratezza.

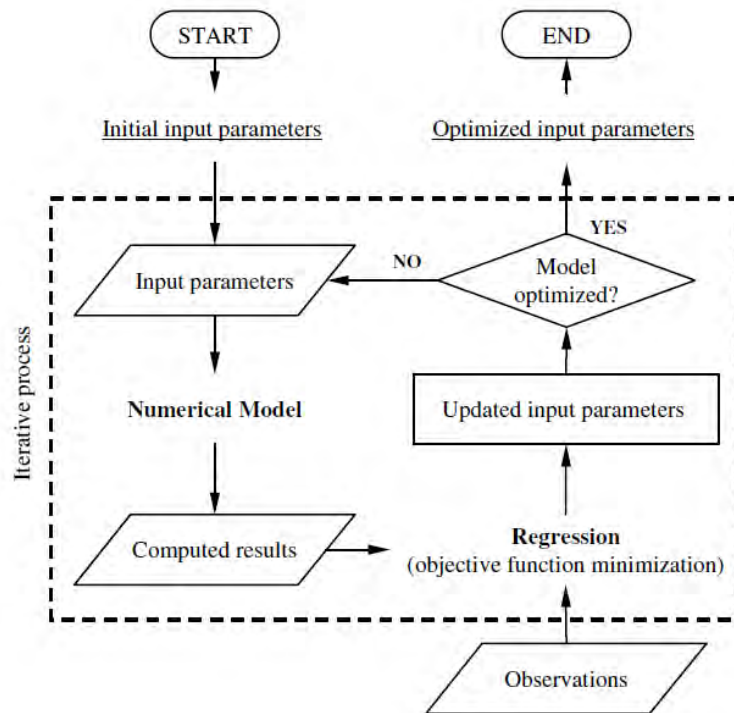


Figura 6.1 – Schematizzazione riassuntiva del metodo di analisi inversa.

Per calibrare il modello si è scelto un metodo basato sul confronto tra la pressione che si ha in cavità, ottenuta mediante un sensore di pressione posta in un punto specifico, e la pressione che il software fornisce sul medesimo punto con le medesime condizioni al contorno.

I parametri che influenzano la pressione all'interno della cavità sono:

- Le proprietà reologiche del materiale;
- Il coefficiente di trasferimento di calore tra lo stampo e il polimero fuso;
- La temperatura di transizione del materiale.

PARTE III  
RISULTATI E CONSIDERAZIONI



# 7 CALIBRAZIONE DEL MODELLO

## 7.1 CONDIZIONI DI PROCESSO

La calibrazione del modello è stata effettuata mediante dei provini la cui geometria è riportata in appendice.

Al fine di rendere i risultati ottenuti dalla calibrazione il più generali possibile è stata compiuta l'analisi inversa, precedentemente descritta, per ben otto condizioni diverse di processo.

Nelle otto condizioni di processo i parametri che variano (uno per volta) sono:

spessore del provino	1 mm	2.5 mm
temperatura dello stampo	30 °C	50 °C
velocità di iniezione	50 mm/s	70 mm/s

Tabella 7.1 – Parametri che sono stati variati, uno per volta, durante il processo.

Per ognuna delle otto condizioni, mediante il sensore di pressione e il sistema di acquisizione Labview, sono state acquisite le curve di pressione relative ad uno specifico punto del provino e noto il picco di pressione di ogni curva si è proceduto con la parte di simulazione.

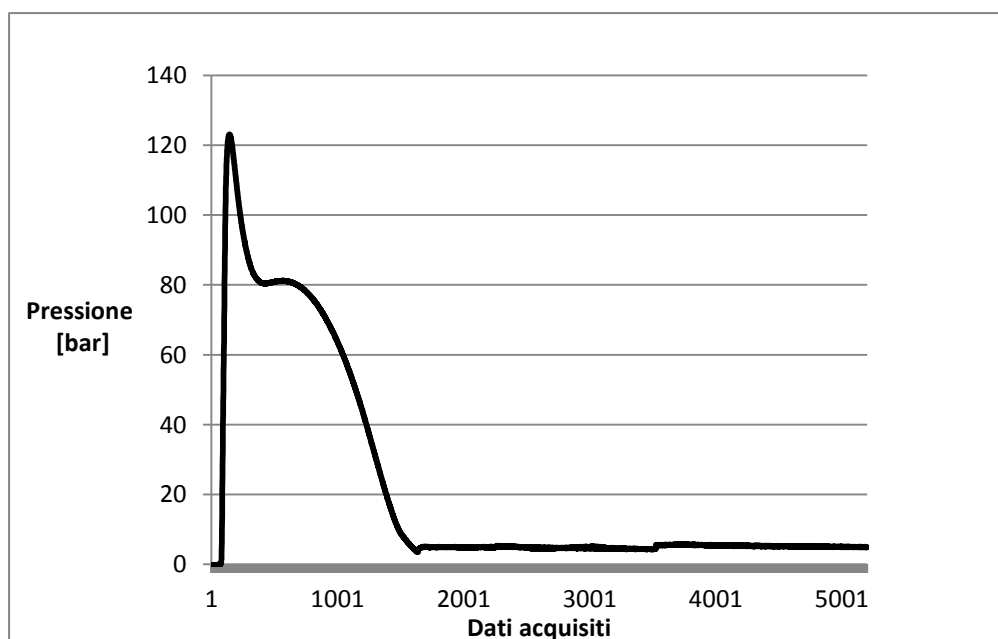


Grafico 7.1 – Curva di pressione acquisita con provino di spessore 1 mm, temperatura stampo 35°C e velocità di iniezione di 70mm/s.

Per calibrare il modello è stata usata solo la fase di fill, estromettendo la fase di impaccamento e raffreddamento.

Le simulazioni sono state condotte impostando un controllo sulla portata in fase di riempimento. La portata in fase di riempimento sarà pari a:

$$Q = V_{inj} \cdot A = V_{inj} \cdot \left( \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} \right)$$

dove  $V_{inj}$  è la velocità di iniezione e  $d_p$  è il diametro del pistone. Nel nostro caso, il diametro del pistone avrà un valore pari a 35mm pertanto le due portate alle due differenti velocità di iniezione saranno:

$$Q_1 = 67.348 \text{ mm/s}$$

$$Q_2 = 86.59 \text{ mm/s}$$

È inoltre stato impostato il volume da riempire al fine di avere una corrispondenza tra la lunghezza dei provini misurati e quelli reali.

Come detto in precedenza diversi sono i parametri da ottimizzare nella calibrazione del modello. Per quanto riguarda il materiale il lavoro è già stato fatto in precedenza e di seguito se ne riporterà solo un breve accenno; un'analisi più approfondita verrà invece dedicata alla mesh, alla scelta dei parametri del solutore e alle condizioni al contorno.

## 7.2 PARAMETRI UTILIZZATI PER LA SIMULAZIONE

Il materiale è stato direttamente implementato in Moldflow inserendo la temperatura di transizione vetrosa calcolata mediante DSC e pari a 80°C e inserendo i parametri di viscosità calcolati con la caratterizzazione del modello. Moldflow calcola poi la viscosità a varie temperature utilizzando il modello di Cross-WLF descritto in precedenza.

Cross-WLF viscosity model		
n	0.4	(0:1]
Tau*	3857.18	Pa (0:1e+009)
D1	4.2e+012	Pa-s (0:]
D2	353.15	K (0:1000)
D3	0	K/Pa (0:1e-005)
A1	37.858	(0:40000)
A2~	94.43	K (0:20000)

Figura 7.1 – Parametri di viscosità implementati in Moldflow e precedentemente calcolati mediante i modelli di Cross-WLF.

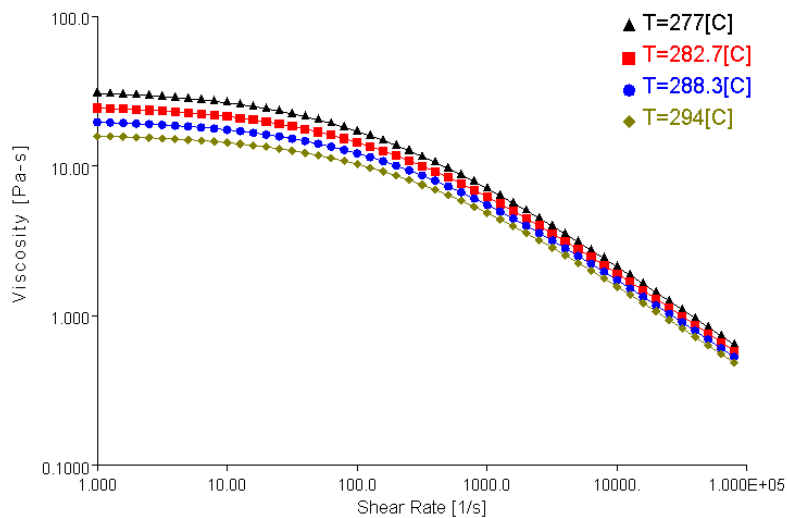


Figura 7.2 – Curve di viscosità ricavate con Moldflow.

Successivamente si è provveduto a meshare il provino.

Due sono i tipi di mesh che sono stati contemplati nella modellazione dei provini e della preforma: una mesh dual domain e una 3D. Mentre la prima viene solitamente consigliata per parti più sottili e con poche variazioni di direzione del flusso, la seconda è utilizzata per pezzi più complessi con cambiamenti improvvisi di direzione. A causa della modellazione della parte interna della geometria, quest'ultima richiede un maggior numero di calcoli e quindi un tempo computazionale ingente. Da aggiungere che un tipo di mesh dual domain supporta il pacchetto previsto per il calcolo della cristallizzazione del pezzo, cosa che la mesh 3D non fa. Pertanto, dal momento che i pezzi non prevedono notevoli variazioni direzionali e dal momento che, in un secondo tempo, si intende valutare la cristallinità, si è scelto un tipo di mesh dual domain.

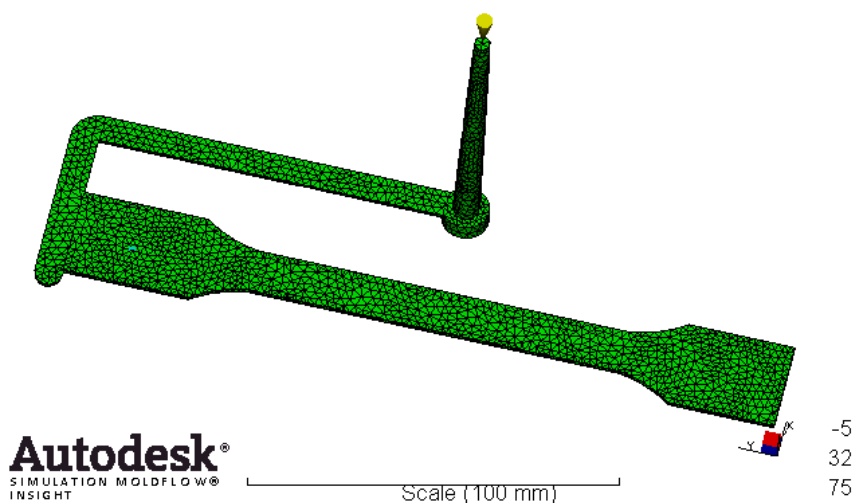


Figura 7.3: Provino utilizzato e meshatura.

Al fine di rendere quanto più reale il modello sono stati creati dei canali di raffreddamento con le stesse specifiche di quelli reali e sono stati modellati con elementi monodimensionali di tipo beam. Un nodo specifico è stato creato in corrispondenza del sensore di pressione, al fine di poter misurare la curva di pressione ed il relativo picco in modo adeguato.

I valori utilizzati per la mesh sono:

- Global edge length: 1.67;
- Merge tolerance: 0.5.

I quali danno un' accuratezza sufficientemente elevata che può essere confermata dai valori dati dal Mesh Statistic Report:

Entity counts:	Triangles	6658
	Connected Node	3331
Aspect ratio:	Max	12.1
	Averaged	1.77
	Min	1.16
Match percentage:		91.7%

Tabella 7.2 – Mesh statistic report ricavato da Moldflow che dimostra come la mesh sia buona.

Valori molto elevati del rapporto d'aspetto medio indicano una mesh distorta in quanto esso viene calcolato come il rapporto tra la lunghezza del lato più lungo e l'altezza relativa a quel lato. In tal caso il valore è molto basso il che indica una mesh pressoché omogenea e conseguentemente un'analisi accurata. Inoltre anche il valore del Match percentage è molto buono, infatti valori superiori all' 85% indicano una corretta densità della mesh.

Al fine di rendere l'analisi quanto più accurata possibile sono stati modificati i valori del massimo incremento del volume tra due step successivi:

- Maximum volume increment between analysis: 0.5%.

Per lo stampo si è mantenuto il materiale di default, P20 Tool Steel, avente le seguenti caratteristiche che rappresentano al meglio lo stampo reale.

Mold density:	7.8 g/cm <sup>3</sup>
Mold specific heat:	460 J/kg°C
Mold thermal conductivity:	29 W/m°C

Tabella 7.3 – Caratteristiche dello stampo utilizzato per la simulazione.

Ciò che influisce però maggiormente sul picco di pressione, in qualità di condizione al contorno, è il valore del coefficiente di scambio termico.

### 7.3 CALIBRAZIONE DEL COEFFICIENTE DI SCAMBIO TERMICO E DELLA TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA

Per differenti condizioni di processo, sono state effettuate delle simulazioni con diversi valori di HTC, imponendo il riempimento del provino e minimizzando l'errore rispetto al picco di pressione in cavità. Per ognuna delle otto configurazioni iniziali si sono calcolati i picchi di pressione facendo variare l'HTC tra  $1000 \text{ W/m}^2\text{K}$  e  $50000 \text{ W/m}^2\text{K}$ ; è stato poi ricavato l'errore assoluto tra ciascun picco di pressione della simulazione e quello corrispondente ottenuto dagli esperimenti. Sommando i diversi errori in valore assoluto per le otto differenti configurazioni e andando a rappresentare in un grafico gli errori in corrispondenza ai valori di HTC si è trovato l'HTC che minimizza l'errore. Come indicato dalla letteratura l'HTC ottimale ricavato è di  $4000 \text{ W/m}^2\text{K}$ .

Oltre al far variare l' HTC, un altro parametro su cui si è lavorato è la temperatura di transizione vetrosa.

Questa è stata fatta variare da un valore minimo di  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ad un valore di  $110^\circ\text{C}$ . Si è trovato che il picco di pressione non dipende da quest'ultima, in quanto l'errore rimane pressoché costante, come si può vedere dalla figura.

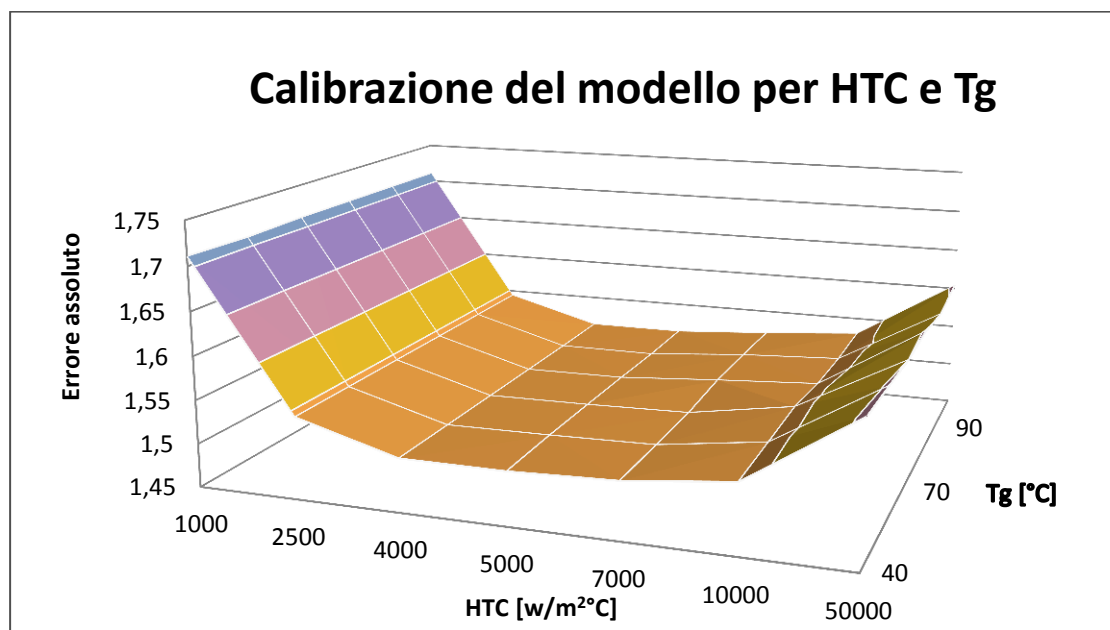


Grafico 7.2 – Superficie di risposta per HTC e Tg.



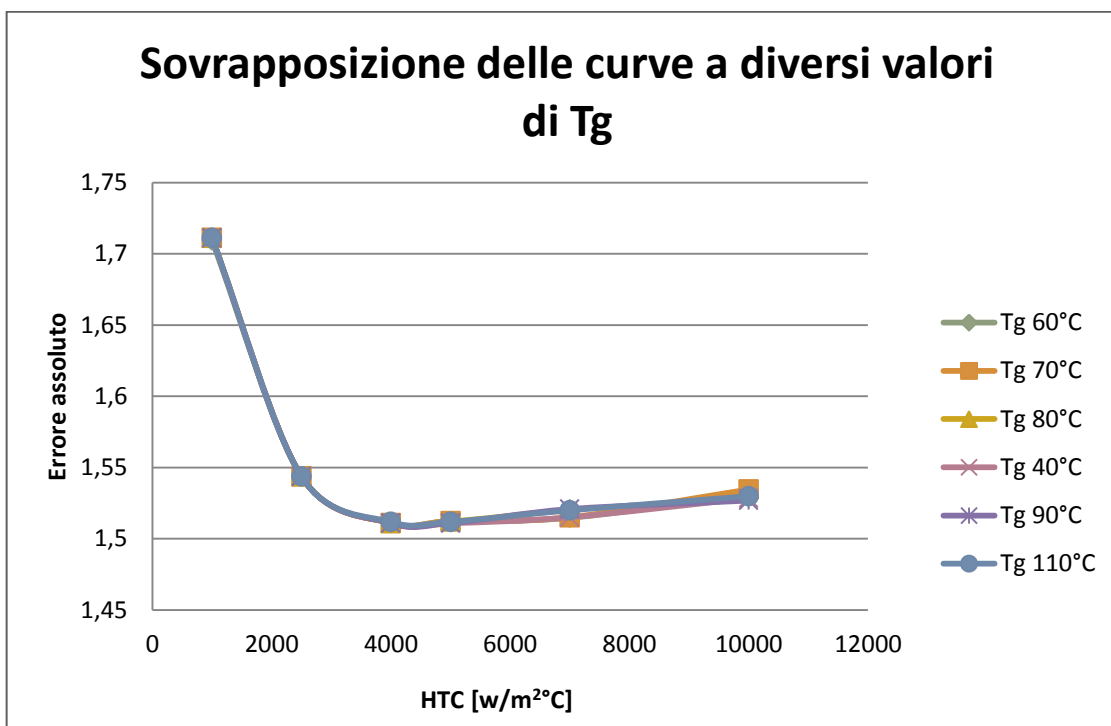


Grafico 7.3 – Sovrapposizione delle curve a diversi valori di Tg che dimostrano come Tg non sia minimamente influente nella simulazione.

# 8

## SIMULAZIONE NUMERICA DELLO STAMPAGGIO DI UNA PREFORMA CON RHCM

---

In questo capitolo si indagherà sui benefici apportati dall'uso della tecnologia RHCM al riempimento di una preforma. A tale scopo si confronteranno le pressioni di iniezione ottenute con un processo di stampaggio tradizionale con le pressioni ottenute con una processo di stampaggio con Rapid Heat Cycle Molding.

L'analisi è stata effettuata importando in Moldflow la geometria di una preforma.

Pur non essendo di spessore sottile, si sono potute apprezzare le variazioni di pressione che si hanno in fase di iniezione e l'influenza che RHCM ha sul tempo ciclo. Si è deciso di utilizzare una preforma a spessore non sottile in quanto si erano già condotti in azienda dei test sulla preforma in questione, andando ad impostare tutti i parametri di processo e i tempi ciclo che quindi possiamo considerare reali.

Una volta importata la geometria si è associato alla preforma il materiale PET P82 già studiato precedentemente. E si è proceduto con la mesh.

### 8.1 MESHATURA DELLA PREFORMA

Si è deciso di utilizzare una mesh dual-domain in quanto questa supporta il pacchetto per l'analisi della cristallizzazione; questa scelta è stata inoltre avvalorata dal fatto che il tempo computazionale per eseguire l'intero ciclo è abbastanza elevato (circa 7 ore).

La preforma è stata dunque meshata con triangoli e si sono ottenuti i seguenti parametri che indicano come la meshatura sia accettabile.

Entity counts:	Triangles	8880
	Connected Node	4442
Aspect ratio:	Max	80.9
	Averaged	3.15
	Min	1.16
Match percentage:		85.7%

Tabella 8.1 – Mesh statistic report ricavato da Moldflow che dimostra come la mesh sia sufficientemente accurata

Il punto di iniezione è stato posto alla base della preforma per simulare al meglio quanto accade nella realtà.

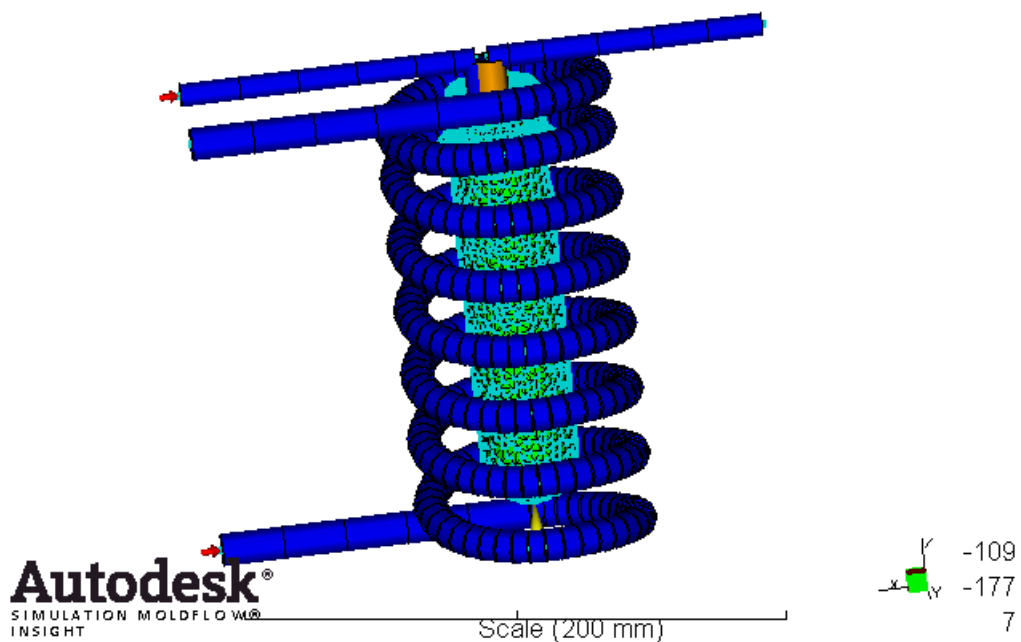


Figura 8.1 – Preforma meshata, punto di iniezione e canali di raffreddamento.

## 8.2 CANALI DI RAFFREDDAMENTO E STAMPO

Ai canali di raffreddamento è associata la proprietà RHCM. Le fasi di riscaldamento e raffreddamento sono impostate mediante, rispettivamente, un tempo di riscaldamento e raffreddamento. È stata inoltre impostata la portata pari a 20 lit/min e la temperatura di ingresso dell'acqua calda, pari a 180°C e la temperatura dell'acqua durante il raffreddamento pari a 20°C.

I canali di raffreddamento utilizzati non sono i canali effettivi ma sono una semplificazione di questi ultimi. In un primo momento si è provato ad importare in Autodesk® Simulation CFD® i canali conformali ma l'analisi di questi uniti al processo variotherm richiedono tempi di calcolo eccessivamente lunghi. Pertanto si è passati a modellare dei canali di raffreddamento che riproducessero al meglio i canali presenti nello stampo reale. In prossimità del filetto la distanza tra i canali è ridotta, come accade nella realtà. I canali sono stati poi meshati con elementi di tipo 'beam'.

Poiché la parte interna della preforma non può essere raffreddata efficacemente con canali di raffreddamento normali si è fatto uso dei bubblers. Nei bubblers il fluido refrigerante fluisce all'interno di un tubo per fuoriuscire nella parte superiore come una fontana. Il fluido scorre all'esterno del tubo andando a raffreddare la parte. Lo stampo è stato modellato con elementi 3D di tipo tetraedrici.

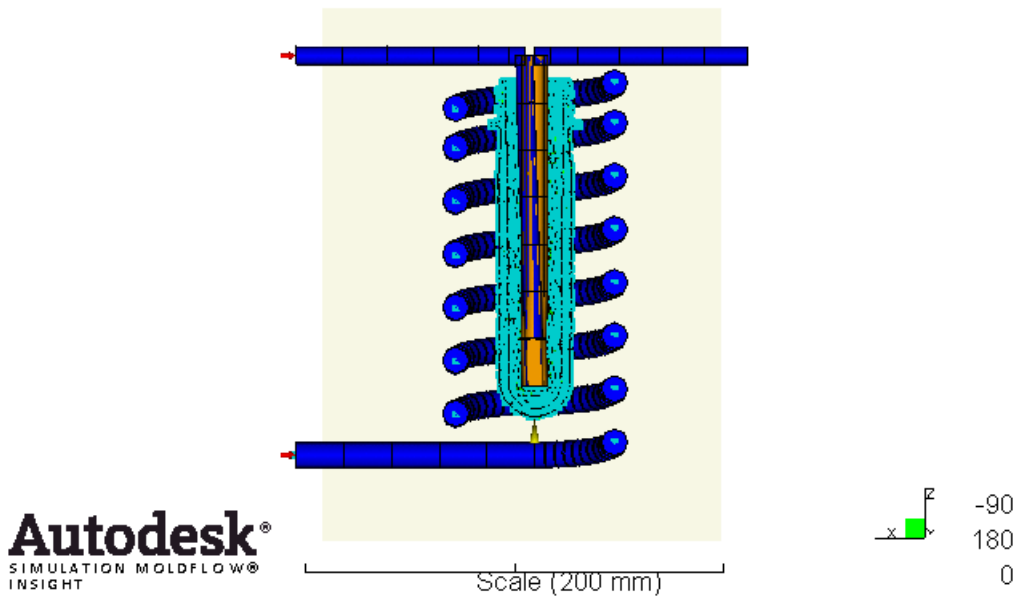


Figura 8.2 – Sezione dello stampo e dei canali di raffreddamento atta ad evidenziare il bubbler centrale.

### 8.3 CONDIZIONI DI PROCESSO

L'analisi effettuata, essendo il processo di Rapid Heat Cycle Mold un processo non stazionario è un'analisi di tipo transient.

Nell'impostare i parametri di analisi è stato tenuto conto della precedente calibrazione e del ciclo di stampaggio che era stato effettuato in azienda. I seguenti parametri sono stati impostati come parametri di processo, in essi non compare il tempo ciclo perché, come vedremo successivamente, esso varia in base alla temperatura stampo a cui si vuole arrivare.

Melt temperature	285
Filling control: injection time [s]	2
% pack pressure	80
Pack control:	
Time [s]	7
HTC [W/m <sup>2</sup> K]	4000
Tg [°C]	80

Tabella 8.2 – Condizioni di processo per una preforma stampata con tecnologia RHCM.

Le simulazioni sono state eseguite imponendo che lo stampo si riscaldi ad una temperatura prefissata durante la fase di apertura dello stampo, chiusura dello stampo e iniezione del materiale e, in seguito, che si raffreddi durante la fase di packing e raffreddamento.

Temperature, mold (transient)

Time = 44.00[s]

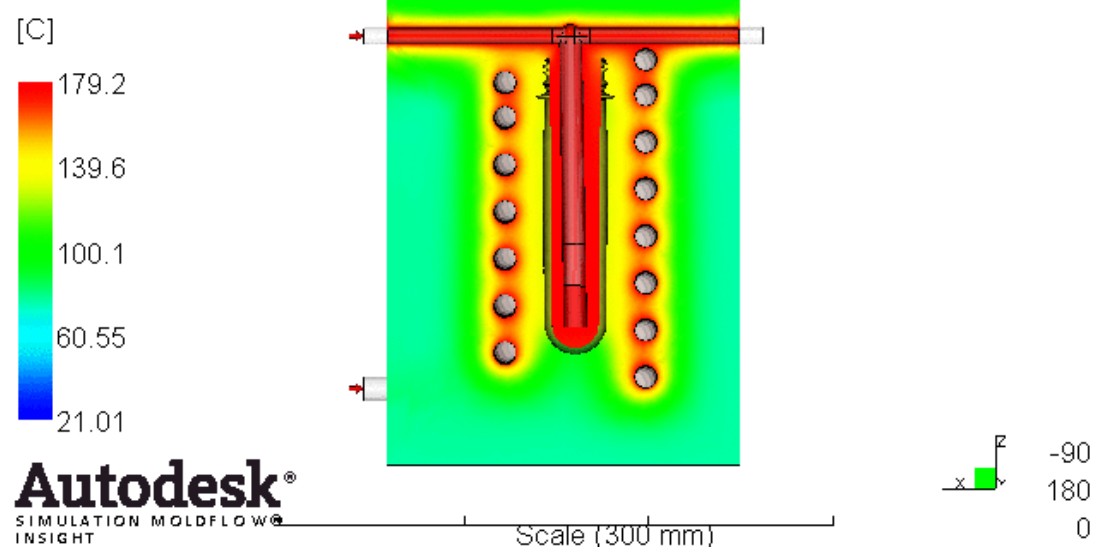


Figura 8.3 – Riscaldamento dello stampo a inizio ciclo al fine di raggiungere una  $T_m$  pari a 130°C.

Le temperature di acqua calda e fredda sono state impostate inizialmente e sono pari alla temperatura massima e minima che la centralina è in grado di fornire ovvero 180°C e 20°C. La temperatura dello stampo è stata aumentata e diminuita aumentando e diminuendo il tempo di riscaldamento in fase di apertura e chiusura dello stampo. Si è prestato attenzione al fatto che la temperatura dello stampo sia omogenea e, soprattutto, che lo stampo si porti alla temperatura voluta proprio in prossimità della cavità. Come si può notare dalla figura, la temperatura dello stampo prescelta è 130°C. si mantiene un tempo di riscaldamento sufficientemente elevato al fine di far raggiungere i 130°C in prossimità della preforma.

#### 8.4 RISULTATI NUMERICI

Le temperature a cui lo stampo è stato fatto variare sono pari a 150°C, 130°C, 120°C, 100°C a cui corrispondono rispettivamente tempi ciclo sempre più brevi e al tempo stesso picchi di pressione che non si discostano di molto l'uno dall'altro.

Mold temperature [°C]	100°C	130°C	140°C	150°C
Cycle time [min]	0.43	0.73	0.77	0.82
Injection pressure [bar]	5.14	5.08	5.18	5.02
Crystallization degree [%]	1.4	2.65	3	3.9
Part temperature [°C]	65.03	69.61	71.51	72.75

Tabella 8.3 – Risultati ottenuti dall'applicazione della tecnologia RHCM alla preforma.

La presente tabella è stata ottenuta impostando in Moldflow, di volta in volta, diversi tempi di riscaldamento dello stampo al fine di ottenere una diversa temperatura superficiale.

Sono state valutate:

- la pressione raggiunta in fase di iniezione;
- la cristallinità relativa al tempo finale ovvero il rapporto tra il volume cristallizzato e il volume cristallizzabile al tempo di estrazione. In questo parametro lo 0 corrisponde ad un materiale completamente amorfo mentre uno corrisponde ad un materiale completamente cristallizzato;
- la temperatura di un nodo alla fine del ciclo.

Si constata che all'aumentare della temperatura stampo il tempo ciclo aumenta, mentre la pressione di iniezione si mantiene pressoché costante. Di contro, aumenta la temperatura della parte durante l'espulsione cosa che può portare a maggiori ritiri.

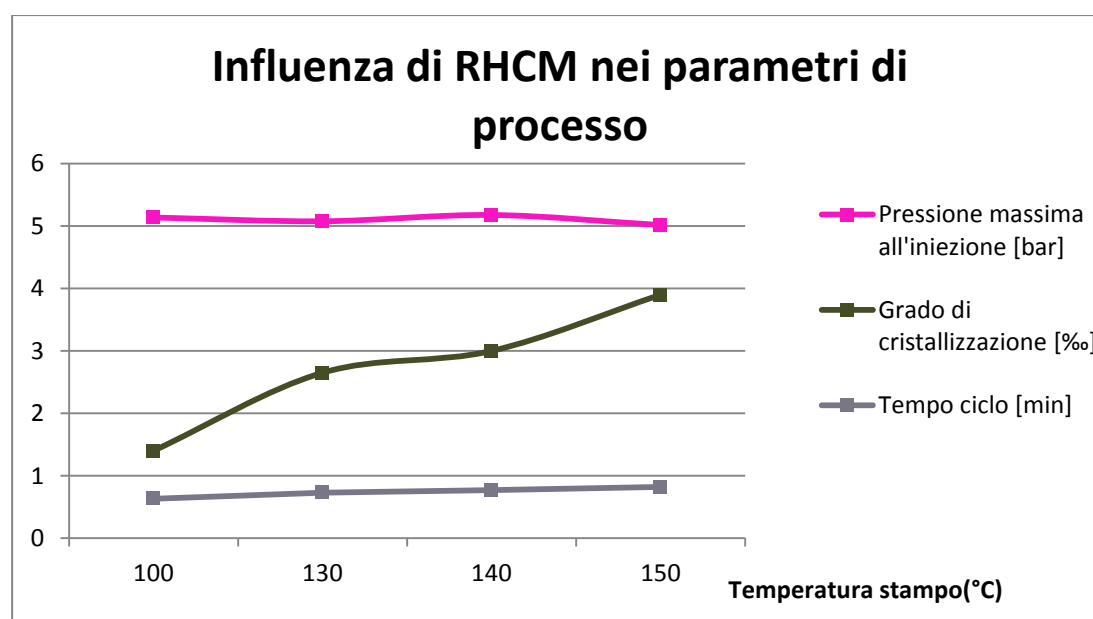


Grafico 8.1 –Influenza di RHCM nei parametri di processo.

Inserendo i dati in un grafico, si può notare come aumentando la temperatura stampo la diminuzione di pressione in fase di iniezione ci sia ma sia molto bassa, appena 0.1bar.

La differenza in termini di tempo per portare la temperatura stampo a 100°C o 130°C è di circa 6s, il che può sembrare poco da un punto di vista sperimentale, ma è ingente nel momento in cui si pensa di applicare la tecnologia RHCM alla produzione industriale, dove anche solo 1 secondo, può fare la differenza a livello concorrenziale.

Nella ricerca bibliografica si era constatato che un incremento della temperatura avrebbe determinato un incremento del grado di cristallinità e questo destava forti preoccupazioni in quanto è necessario che il grado di cristallinità delle preforme sia inferiore del 10% rispetto al volume totale. Nelle simulazioni effettuate all'aumentare della temperatura stampo la cristallinità aumenta, come del resto si era previsto. Ad ogni modo il grado di cristallinità rimane in ogni simulazione molto al di sotto del livello di guardia.

Ad un primo esame dunque la temperatura ottimale a cui si dovrebbe portare lo stampo per avere un adeguato livello di pressione in fase di iniezione e un tempo ciclo ridotto è di circa 100°C. A tale temperatura si ha comunque un completo riempimento della preforma, una pressione in iniezione che si attesta attorno a 0.5MPa e un tempo ciclo di 38s.

## 8.5 CONFRONTO TRA LO STAMPAGGIO CON RHCM E LO STAMPAGGIO CON CIM

Al fine di poter confrontare la tecnologia variotherm con un processo ad iniezione convenzionale si è implementata la stessa preforma in Moldflow, impostando come parametri di processo quelli utilizzati per produrre questo tipo di preforma in azienda.

### 8.5.1 PARAMETRI DI PROCESSO PER LO STAMPAGGIO DELLA PREFORMA CON CIM

L'analisi compiuta non è più un'analisi transient ma è un'analisi di tipo stazionario.

La mesh della preforma è identica alla mesh implementata per l'analisi con RHCM.

La proprietà associata ai canali è una proprietà di semplice raffreddamento.

Per questo tipo di preforma, i parametri di processo impostati sulla pressa e poi ripresi in Moldflow sono mostrati in tabella. A questi si aggiungono i valori di HTC e Tg ottenuti dalla calibrazione.

Melt temperature [°C]	285
Filling control: injection time [s]	2
Pack control: % pack pressure	80
Time [s]	7
Cooling time [s]	24
Open mold time [s]	4.8
Water temperature [°C]	23
HTC [W/m <sup>2</sup> K]	4000
Tg [°C]	80

Tabella 8.4 – Parametri di processo implementati in Moldflow per la simulazione dello stampaggio ad iniezione convenzionale di una preforma.

#### 8.5.2 ANALISI DEI RISULTATI E CONFRONTO DELLE DUE TECNOLOGIE

La tabella sottostante e il successivo grafico sono volte a confrontare le due diverse analisi numeriche atte a simulare un processo CIM e un processo RHCM.

In entrambi i casi la preforma è riempita; andando nel dettaglio si può vedere come con la tecnologia RHCM si abbia una riduzione della pressione di circa il 37.5% e come questa si mantenga pressoché costante sia per temperature elevate che per temperature basse dello stampo. Questo vantaggio si ha a fronte di un tempo ciclo simile al tempo ciclo utilizzato in CIM, il che rende spendibile anche a livello industriale la presente soluzione. Infine il grado di cristallizzazione, nonostante aumenti rispetto al grado che si ottiene con tecnologia CIM, esso rimane sempre molto al di sotto del grado critico e segue quasi linearmente l'aumento della temperatura.

Mold temperature [°C]	23	100	130	140	150
Cycle time [min]	0.63	0.43	0.73	0.77	0.82
Injection pressure [bar]	8.618	5.14	5.08	5.18	5.02
Crystallization degree [%]	0.07	1.4	2.65	3	3.9
Part temperature [°C]	45.68	65.03	69.61	71.51	72.75

Tabella 8.5 – Confronto dei risultati tra CIM e l'iniezione con RHCM per una preforma.



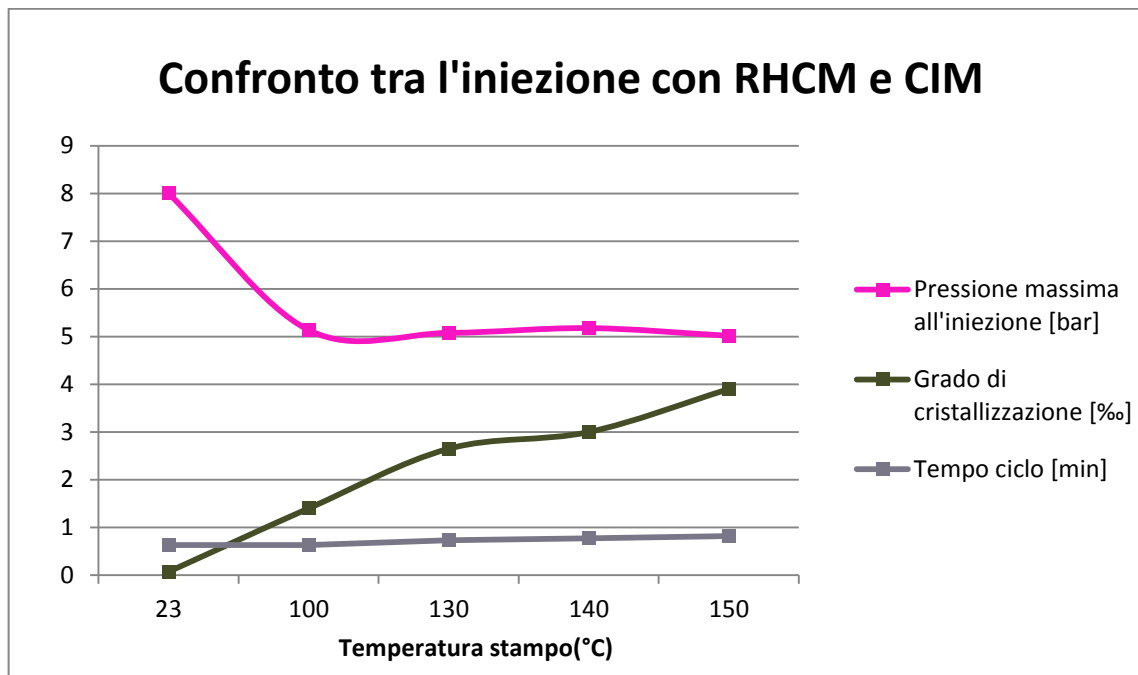


Grafico 8.2 – Confronto di pressione all'iniezione, tempo ciclo e grado di cristallizzazione per una preforma stampata con tecnologia CIM e RHCM.

# 9 CONCLUSIONI E POSSIBILI SVILUPPI FUTURI

---

Nel presente elaborato è stata valutata l'iniezione del PET mediante la tecnologia RHCM.

Si è partiti da un'analisi reologica e termica del materiale al fine di trovare la corretta curva di viscosità e la temperatura di transizione vetrosa del materiale.

In seguito si è implementato il materiale nel software Moldflow e si è proceduto alla sua calibrazione al fine di ottenere un'accurata simulazione per le preforme di bottiglie in PET. Tale calibrazione è stata eseguita mediante minimizzazione degli errori derivanti dal confronto tra il picco di pressione in iniezione simulata e reale a parità di condizioni al contorno. In modo particolare la curva di pressione reale è stata acquisita con un sensore di pressione piezoelettrico posto direttamente all'interno della cavità dello stampo.

Dalla calibrazione si è ottenuto un valore del coefficiente di scambio termico pari a  $4000 \text{ W/m}^2\text{K}$ , mentre, per quanto riguarda la temperatura di transizione vetrosa, si è capito che essa non ha una notevole influenza nel processo, almeno da punto di vista numerico.

Con la simulazione tarata è stata eseguita l'analisi del riempimento di una preforma con RHCM. Da tale analisi e dal confronto con una preforma riempita con CIM si è ricavato che la pressione in fase di iniezione con RHCM rimane pressoché costante all'aumentare della temperatura dello stampo. Inoltre la pressione in fase di iniezione diminuisce di un 37.5% rispetto alla pressione in fase di iniezione con un processo di stampaggio ad iniezione convenzionale. Dal punto di vista industriale si è ricavato che il riscaldamento e il raffreddamento della temperatura stampo non comporta un aumento notevole del tempo ciclo e ciò rende applicabile il processo alla produzione di massa. Infine si è notato come la cristallinità media della preforma rimanga sempre ad un livello accettabile, nonostante questa aumenti all'aumentare della temperatura dello stampo.

In futuro si potrà provvedere ad una calibrazione del modello anche dal punto di vista cristallino al fine di rendere migliori i risultati riguardanti la cristallizzazione. Inoltre sarà interessante una validazione del modello mediante un confronto sperimentale, ovvero applicando la tecnologia del Rapid Heating Cycle Molding ad uno stampo per preforme.

PARTE IV  
APPENDICE



# APPENDICE

## A. CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE

Le seguenti tabelle forniscono in modo completo i dati di viscosità a determinati shear rate ricavati mediante le prove al reometro rotazionale e capillare a tre diverse temperature per il PET P82.

270 °C		280 °C		290 °C	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\eta$ [Pa·s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\eta$ [Pa·s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\eta$ [Pa·s]
0,01	43,9171859	0,01	28,6856283	0,01	19,26459
0,02	43,8201002	0,02	28,636471	0,02	19,23858
0,04	43,6737614	0,04	28,5622829	0,04	19,19928
0,08	43,4538074	0,08	28,4505647	0,08	19,14002
0,16	43,1246115	0,16	28,2828879	0,16	19,0509
0,32	42,6350454	0,32	28,0324723	0,32	18,91738
0,64	41,9138357	0,64	27,6612557	0,64	18,71854
1,28	40,8660429	1,28	27,1169721	1,28	18,42499
2,56	39,3741185	2,56	26,3316471	2,56	17,9972
5,12	37,3095817	5,12	25,2243939	5,12	17,38539
10,24	34,5627147	10,24	23,7130139	10,24	16,53346
20,48	31,0929705	20,48	21,7387488	20,48	15,39037
40,96	26,9866192	40,96	19,3028555	40,96	13,93053
50	25,7177661	50	18,5272876	50	13,45379
60	24,5352625	60	17,7944112	60	12,99782
70	23,5237754	70	17,1596485	70	12,59853

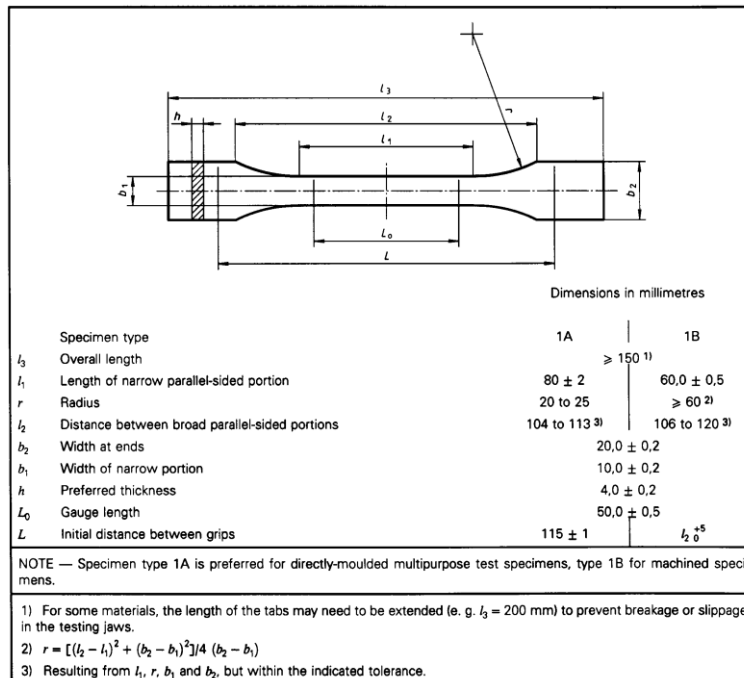
Tabella A1 – Viscosità del materiale calcolati con il modello di Cross-WLF a bassi shear rate.

270 °C		280 °C		290 °C	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\eta$ [Pa·s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\eta$ [Pa·s]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\eta$ [Pa·s]
100	21,1666768	100	15,6515156	100	11,63319
200	16,6899943	200	12,670555	200	9,653215
500	11,466479	500	8,98473402	500	7,063682
1000	8,29915026	1000	6,63214752	1000	5,32258
2000	5,84991458	2000	4,74783171	2000	3,874902

Tabella A2 – Viscosità del materiale calcolata con il modello di Cross-WLF ad elevati shear rate.

## B. GEOMETRIA DEL PROVINO UTILIZZATO

I provini sono stati progettati seguendo la norma EN ISO 527-2/1A; essi hanno una lunghezza  $l_3$  pari a 160mm,  $l_2$  pari a 104 mm,  $l_1$  pari a 80 mm ed uno spessore di 1 e 2.5 mm rispettivamente.



Per entrambi i provini la cavità è alimentata da uno sprue conico. Lo sprue e la cavità sono connessi mediante un runner.

C. CURVE DI PRESSIONE RELATIVE AD OGNI SET DI VARIABILI UTILIZZATE PER LA CALIBRAZIONE

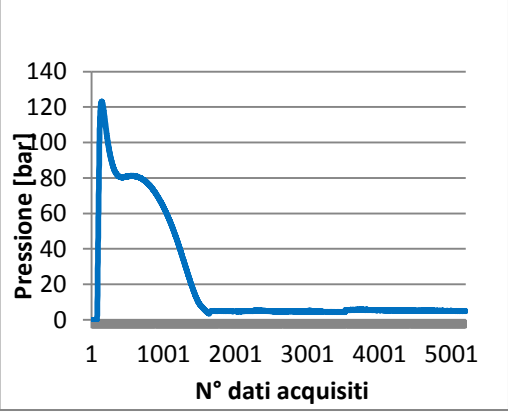
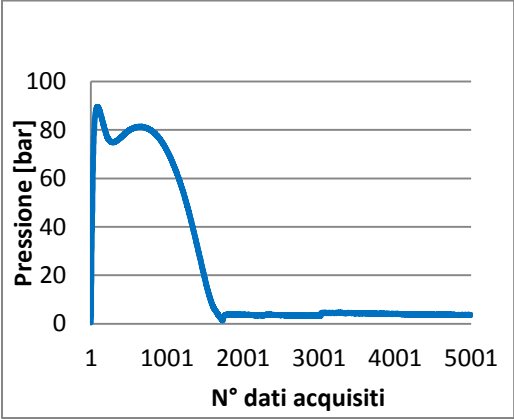
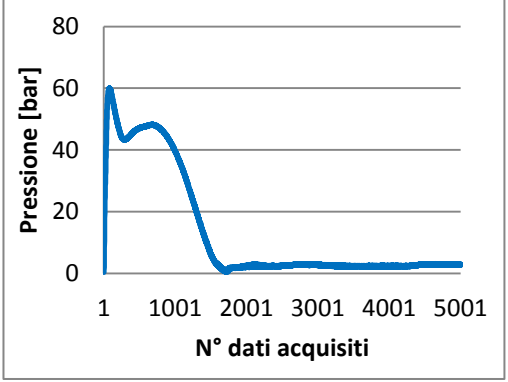
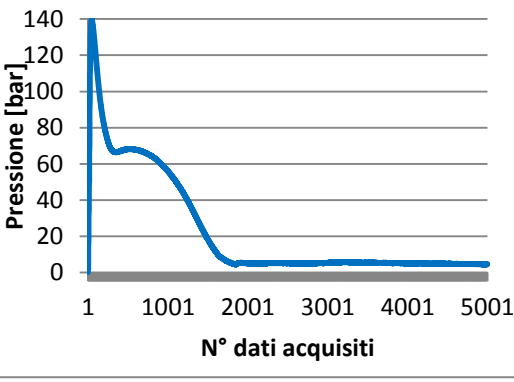
<p>Spessore 1mm <math>T_{\text{stampo}} 35^{\circ}\text{C}</math> <math>V_{\text{iniezione}} 70\text{mm/s}</math></p>	<p>Spessore 1mm <math>T_{\text{stampo}} 35^{\circ}\text{C}</math> <math>V_{\text{iniezione}} 90\text{mm/s}</math></p>
	
<p>Spessore 1mm <math>T_{\text{stampo}} 50^{\circ}\text{C}</math> <math>V_{\text{iniezione}} 70\text{mm/s}</math></p>	<p>Spessore 1mm <math>T_{\text{stampo}} 50^{\circ}\text{C}</math> <math>V_{\text{iniezione}} 90\text{mm/s}</math></p>
	

Tabella C1 – Curve di pressione acquisite per diversi parametri di processo per provini di 1mm.

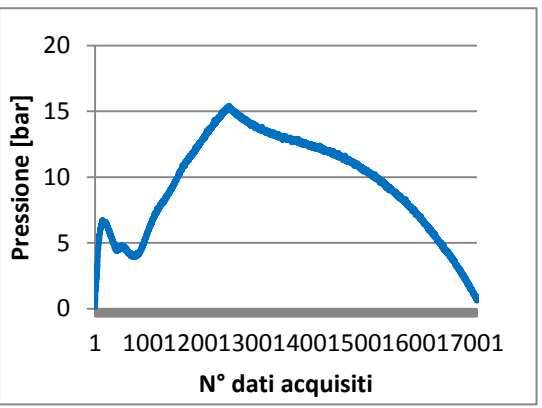
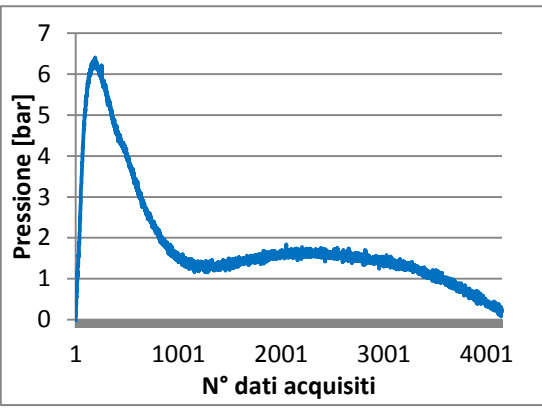
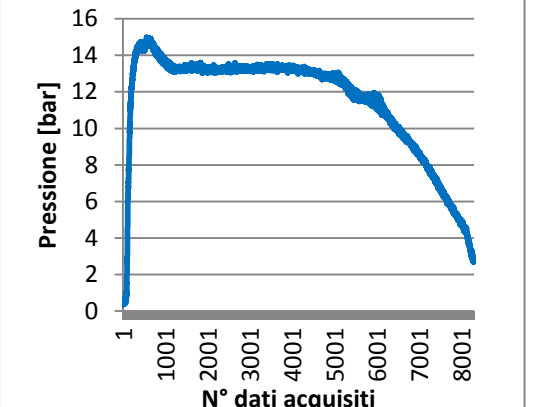
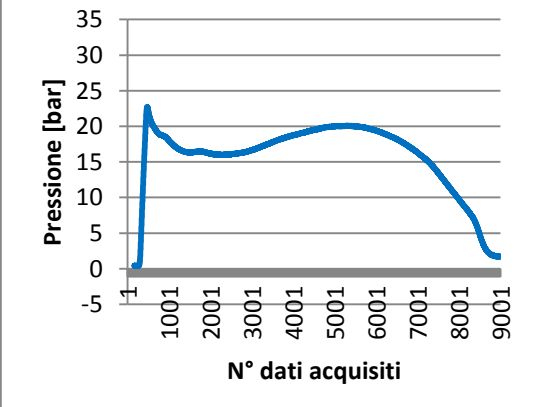
<p>Spessore 2.5mm <math>T_{\text{stampo}} 35^{\circ}\text{C}</math> <math>V_{\text{iniezione}} 70\text{mm/s}</math></p>	<p>Spessore 2.5mm <math>T_{\text{stampo}} 35^{\circ}\text{C}</math> <math>V_{\text{iniezione}} 90\text{mm/s}</math></p>
	
<p>Spessore 2.5mm <math>T_{\text{stampo}} 50^{\circ}\text{C}</math> <math>V_{\text{iniezione}} 70\text{mm/s}</math></p>	<p>Spessore 2.5mm <math>T_{\text{stampo}} 50^{\circ}\text{C}</math> <math>V_{\text{iniezione}} 90\text{mm/s}</math></p>
	

Tabella C2 – Curve di pressione acquisite per diversi parametri di processo per provini di 2.5 mm.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] Piscioti F, Boldizar A, Rigdahl M, Arino I. “Effects of injection-molding conditions on the gloss and color of pigmented polypropylene”, *Polymer Engineering Science*, 45(12):1557–67. (2005)
- [2] E. A. Lofgren, . A. Sabarin, “Properties and Kinetics of Thermally Crystallized Oriented Poly(Ethylene Terephthalate) (PET). I: Kinetics of Crystallization”, *Polymer Engineering and science*, Vol. 38, No. 2. (1998).
- [3] A. Dawson, M. Rides, C.R.G. Allen, J.M. Urquhart, “Polymer–mould interface heat transfer coefficient measurements for polymer processing”, *Polymer Testing* 27 555–565 (2008).
- [4] Wagner, E.P. “An Introduction to Polymer Processing, Morphology and Property Relationships through Thermal Analysis of Plastic Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles” (2013).
- [5] J. C. Viana, N. M. Alves, J. F. Mano, “Morphology and Mechanical Properties of Injection Molded Poly(Ethylene Terephthalate)”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44, No. 12. (2004).
- [6] I.M.Ward, J Sweeney, *The mechanical properties of solid polymers*, John Wiley & Sons, England (2004).
- [7] Tracey Hanley, David Sutton, Inna Karatchevtseva, David Cookson, Robert Burford, Robert Knott, “Effects of Selected Process Parameters on the Morphology of Poly(ethylene terephthalate) Preforms and Bottles”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 238–247 (2007).
- [8] F. Daver, B. Demirel, J. Sutanto, C. W. Pang, “An Integrative Simulation Approach to Weight Reduction in Poly(ethylene terephthalate) Bottles”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, E433–E439 (2012)
- [9] T.Chung, I G. Juttner, C. Loser, T. Pham, M. Gehde, “Determination of the Heat Transfer Coefficient From Short-Shots Studies and Precise Simulation of Microinjection Molding”, *Polymer Engineering and Science*. (2010).
- [10] T. Lucyshyn, G. Knapp, M. Kipperer, C. Holzer “Determination of the Transition Temperature at Different Cooling Rates and Its Influence on Prediction of Shrinkage and Warpage in Injection Molding Simulation”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, 1162–1168 (2012).
- [11] Yao, Chen, Kim, “Rapid Thermal Cycling of Injection Molds: An Overview on Technical Approaches and Applications”, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 27, No. 4, 233–255 (2008).

- [12] G. Wang, G. Zhao, X. Wang, “Effects of cavity surface temperature on mechanical properties of specimens with and without a weld line in rapid heat cycle molding”, *Materials and Design* 46 457–472. (2013)
- [13] Chang, P. C., Hwang, S. J., “Simulation of infrared rapid surface heating for injection molding”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(21-22), 3843–3854. (2006)
- [14] Yao DG, Kim B. “Development of rapid heating and cooling systems for injection molding applications” ,*Polymer Engineering and Science*, 42(12):2471–81. (2002)
- [15] Zhao, G.-Q., Wang, G.-L., Li, H.-P., Guan, Y.-J., “Research and application of rapid heating cycle molding technology”, *Journal of Plasticity Engineering*, vol. 16, no. 1, p. 190-195. (2006)
- [16] Yao, D., Kim, B.Y. , “Development of rapid heating and cooling systems for injection molding applications”, *Polymer Engineering and Science*, vol. 42, no. 12, p. 2471-2481. (2002)
- [17] Chen, S.C., Jong, W.R, Chang, J.A., Chang, Y.J. “Dynamic mold surface temperature control using induction and heater heating combined with coolant cooling”, *International Polymer Processing*, vol. 21, no. 5, p. 457-463. (2006).