



Università degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

**ANALISI DEL FENOMENO DELLA SALDATURA
NEL SOVRASTAMPAGGIO DI POLIPROPILENE:
INTERDIFFUSIONE MOLECOLARE E RESISTENZA
A TRAZIONE**

Candidato:
Federica Laneve

Relatore:
Prof. Giovanni Lucchetta

Correlatore:
Ing. Ruggero Giusti

Anno Accademico 2015 – 2016

SOMMARIO

L'argomento di questa tesi è lo studio del fenomeno della saldatura in materiali a matrice polipropilenica. In particolare si considera la saldatura indotta dal processo di sovrastampaggio ad iniezione. Il lavoro nasce dall'esigenza di approfondire precedenti lavori condotti sullo studio della saldatura in parti ottenute mediante "In Mold Forming". Tale tecnica consiste nell'accoppiamento in linea delle tecnologie di termoformatura di laminati rinforzati con fibra continua e di sovrastampaggio ad iniezione di materiali compositi a matrici termoplastica per la realizzazione di features di irrobustimento ed accessorie. Tale tecnologia consente ai settori automotive e aerospace di rispondere alle sempre più stringenti normative sull'emissioni locali di CO₂ e sul garantimento di un trattamento sostenibile del veicolo a fine vita. E' possibile, inoltre, mantenere un peso ridotto ed una buona rigidezza.

In tesi precedenti si è realizzato il sovrastampaggio di polipropilene fibro-rinforzato su laminato termoformato in polipropilene fibro-rinforzato anch' esso. Il processo, grazie alle temperature in gioco, consente di ottenere una saldatura all'interfaccia tra le due parti. Idealmente la saldatura avviene tra le due matrici grazie all'interdiffusione molecolare che avviene all'interfaccia e che viene comunemente spiegato con il fenomeno della reptazione. Inoltre la saldatura può essere rafforzata da interlocking fisici resi possibili dalla morfologia superficiale del laminato. Generalmente è ritenuto che la massima resistenza teorica sia pari a quella della matrice polimerica, come nel caso di una perfetta weld-line, in quanto le fibre di rinforzo restano confinate nelle loro geometrie. Sperimentalmente è stato osservato che il valore ottenuto è generalmente inferiore in quanto la rottura avviene per delaminazione all'interno del laminato.

Risulta necessario, a parità di temperature di processo, conoscere quale sia il massimo valore teorico raggiungibile e fornirne un approccio alla previsione.

Lo sviluppo dell'elaborato prevede la realizzazione di un modello che permetta di delineare l' interdiffusione molecolare, partendo dalla "teoria della reptazione". Successivamente si realizza un modello previsionale che colleghi la resistenza del materiale, praticamente calcolabile, all' interdiffusione molecolare, non calcolabile praticamente. Si realizzano dei provini T-joint e per far questo, è necessario redigere

un Design of Experiment che permetta di evidenziare i parametri significativi nel processo di saldatura. Questi provini vengono sottoposti a test di trazione per determinare il valore di resistenza ultima a trazione.

Indice

Sommario

Indice

Elenco delle figure

Elenco delle tabelle

Introduzione	pag. 1
1. MATERIALI POLIMERICI E TECNICHE PRODUTTIVE	pag. 4
1.1 Materie plastiche	pag. 5
1.1.1 Caratteristiche fisiche delle materie plastiche	pag. 5
1.1.2 Caratteristiche fisiche del polipropilene	pag. 9
1.1.3 Polipropilene per stampaggio ad iniezione	pag. 12
1.1.4 Polipropilene per estrusione	pag. 13
1.2 Saldatura dei materiali polimerici	pag. 14
1.2.1 Processi e principi	pag. 14
1.2.2 Sovrastampaggio ad iniezione	pag. 18
1.3 Caratterizzazione reologica sperimentale	pag. 21
1.3.1 Reometro rotazionale	pag. 21
1.3.2 Reometro capillare	pag. 23
1.3.3 Modello di Cross – WLF	pag. 24
1.3.4 Calorimetro differenziale a scansione	pag. 28
1.3.5 Peso molecolare e Melt Flow Index	pag. 29
1.3.6 Valori ricavati sperimentalmente	pag. 30

2. METODI E MODELLI	pag. 32
2.1 Teoria della reptazione	pag. 32
2.2 Teoria dell' interdiffusione molecolare	pag. 34
2.2.1 Analisi del modello di interdiffusione molecolare	pag. 34
2.3 Trazione monoassiale	pag. 49
2.4 Modello di correlazione tra interdiffusione molecolare e resistenza a trazione del materiale	pag. 50
2.5 Design fattoriale	pag. 52
3. SETUP SPERIMENTALE	pag. 57
3.1 Progettazione del provino	pag. 58
3.1.1 Simulazione fase di iniezione	pag. 58
3.1.2 Componenti del provino	pag. 59
3.2 Sistema di stampaggio	pag. 61
3.2.1 Riscaldamento degli inserti	pag. 61
3.2.2 Riscaldamento dello stampo	pag. 63
3.2.3 Processo di stampaggio ad iniezione	pag. 64
3.3 Sistema per il test di trazione	pag. 66
3.4 Design of Experiment	pag. 69
4. RISULTATI	pag. 71
4.1 Analisi dei risultati delle prove di trazione	pag. 71
4.1.1 Prova DOE 2 ²	pag. 73
4.1.2 Prove DOE validazione del modello di interdiffusione molecolare	pag. 76
4.1.3 Confronto con prove di trazione su provini fibro-rinforzati	pag. 78
4.1.4 Considerazioni sulle superfici dei provini	pag. 79
4.2 Lavoro statistico in Minitab	pag. 83
4.2.1 Validazione tramite funzione DOE	pag. 83
4.2.2 Validazione tramite funzione ANOVA	pag. 86
4.3 Modello di correlazione tra interdiffusione molecolare e resistenza a trazione	pag. 88
5. CONCLUSIONI	pag. 93
6. SVILUPPI FUTURI	pag. 97
APPENDICE A	
Caratterizzazione sperimentale dei materiali adoperati	pag. 100

APPENDICE B

Determinazione sperimentale del tempo di reptazione del polipropilene	pag. 106
Bibliografia	pag. 111

Elenco delle figure

- I.1 Esempi di componenti realizzati con il processo del sovrastampaggio ad iniezione di laminati rinforzati con fibra di vetro (In Mold Forming).
- 1.1 Curva Volume – temperatura di solidificazione e raffreddamento per i materiali termoplastici amorfi e semicristallini
- 1.2 Curva PVT per polimeri amorfi
- 1.3 Curva PVT per polimeri semicristallini
- 1.4 Unità monomerica del polipropilene
- 1.5 Configurazione isotattica
- 1.6 Configurazione sindiotattica
- 1.7 Configurazione atattica
- 1.8 Schema riassuntivo tratto da “On the Performance of Polypropylene”, Claudia Stern
- 1.9 Pellet utilizzati per il sovrastampaggio
- 1.10 Laminato di polipropilene estruso
- 1.11 Modello schematico delle asperità
- 1.12 Rappresentazione del processo di healing
- 1.13 Rappresentazione schematica del fenomeno di interlocking
- 1.14 Rappresentazione schematica di una macchina per stampaggio ad iniezione
- 1.15 Geometrie dei piatti
- 1.16 Reometro rotazionale ARES
- 1.17 Schema Reometro capillare

- 1.18 Reometro rotazionale RHEOLOGIC 2500
- 1.19 Grafico per la correzione di Bagley per il materiale Buplen 6331 a $T=190^{\circ}\text{C}$
- 1.20 Grafico per la correzione di Rabinowitsch per il materiale Buplen 6331 a $T=190^{\circ}\text{C}$
- 1.21 Grafico per ricavare il valore dell' esponente n per il materiale Buplen 6331 a $T=190^{\circ}\text{C}$
- 1.22 Grafico completo della viscosità per il materiale Buplen 6331
- 1.23 Calorimetro a scansione differenziale
- 1.24 Grafico tipico per un' analisi termica al DSC
- 2.1 Rappresentazione del tubo della teoria della reptazione
- 2.2 Rappresentazione dell' interpenetrazione all' interfaccia
- 2.3 Rappresentazione della distanza quadratica di diffusione in rapporto allo spessore del componente
- 2.4 Andamento tempo-temperatura per i nodi del componente iniettato
- 2.5 Andamento tempo-temperatura per i nodi del laminato
- 2.6 Riproduzione e validazione del grafico in figura 2.3
- 2.7 Applicazione del modello al polipropilene
- 2.8 Applicazione del modello al polipropilene Buplen 6331 con le temperature realizzative dei provini
- 2.9 Applicazione del modello al polipropilene da estrusione con le temperature realizzative dei provini
- 2.10 Andamento tempo-temperatura per i nodi dello stelo
- 2.11 Andamento tempo-temperatura per i nodi del laminato
- 2.12 Applicazione del modello al provino in polipropilene
- 2.13 Dettaglio dei nodi presso l' interfaccia del provino
- 2.14 Andamento della viscosità per le diverse temperature
- 2.15 Rappresentazione grafica del design 2²
- 3.1 Provino stampato presso il laboratorio Te. Si.
- 3.2 Geometria del provino
- 3.3 Modello del provino in Autodesk Moldflow Insigt®
- 3.4 Distanziale mobile (sinistra) e fisso (destra)
- 3.5 Figura
- 3.6 Piastra inferiore
- 3.7 Portalaminato

- 3.8 Carota di iniezione
- 3.9 Stampo assemblato aperto (sinistra) e chiuso (destra)
- 3.10 Sistema di riscaldamento dei laminati
- 3.11 Termometro Hasco Z 251/2
- 3.12 Geometria dei canali per il condizionamento termico dello stampo
- 3.13 Wittman®TEMPRO PlusD Vario
- 3.14 Pressa ad iniezione ENGEL E-motion 440/100
- 3.15 Base in acciaio armonico
- 3.16 MTS 322
- 3.17 Particolare del posizionamento del provino in controllo di carico
- 3.18 Prova di trazione
- 4.1 Grafico per $T_{melt}=220^{\circ}C$, $p_{hold}=10MPa$ e $T_{lam}=130^{\circ}C$
- 4.2 Grafico per $T_{melt}=220^{\circ}C$, $p_{hold}=20MPa$ e $T_{lam}=130^{\circ}C$
- 4.3 Grafico per $T_{melt}=220^{\circ}C$, $p_{hold}=20MPa$ e $T_{lam}=32^{\circ}C$
- 4.4 Grafico riassuntivo per la forza massima per DOE 2²
- 4.5 Grafico riassuntivo per la tensione ingegneristica per DOE 2²
- 4.6 Grafico riassuntivo per la forza massima per la validazione del modello di interdiffusione molecolare
- 4.7 Grafico riassuntivo per la tensione ingegneristica per la validazione del modello di interdiffusione molecolare
- 4.8 Grafico di confronto della forza massima per i due provini
- 4.9 Grafico di confronto della tensione ingegneristica dei due provini
- 4.10 Immagine interfaccia con distacco netto
- 4.11 Immagine interfaccia con ispessimento del laminato
- 4.12 Immagine interfaccia con deformazione nella zona di rottura
- 4.13 Immagine interfaccia con deformazione senza rottura
- 4.14 Progettazione della DOE 2 con Minitab®17
- 4.15 Normal probability plot (in alto) e pareto chart (in basso) per la DOE 2
- 4.16 Normal probability plot (in alto) e pareto chart (in basso) per la DOE utilizzata per la validazione del modello dell' interdiffusione molecolare
- 4.17 Main effect plot per la DOE 2
- 4.18 Interaction plot per la DOE 2
- 4.19 Main effect plot per la DOE utilizzata per la validazione del modello dell' interdiffusione molecolare

- 4.20 Interaction plot per la DOE utilizzata per la validazione del modello dell'interdiffusione molecolare
- 4.21 Grafico di confronto con modello previsionale senza correttivi
- 4.22 Grafico di confronto con modello previsionale con correttivi
- 5.1 Effetti dei parametri di stampaggio sulla resistenza
- 5.2 Effetti della temperatura del laminato sulla resistenza
- 5.3 Grafico riassuntivo dei risultati ottenuti

Elenco delle tabelle

- 1.1 Valori dei coefficienti dell' equazione di Mark-Houwink
- 1.2 Dati reologici Buplen 6331
- 1.3 Dati reologici polipropilene estruso
- 2.1 Valori dei coefficienti in uso dal software Moldflow per il materiale da iniezione PA6
- 2.2 Valori dei termini costituenti il coefficiente di diffusione
- 2.3 Valori ottenuti con il risolutore
- 3.1 Parametri gruppo di plastificazione
- 3.2 Parametri gruppo di chiusura
- 3.3 Parametri della macchina per il processo di iniezione
- 3.4 DOE tradizionale delle variabili di processo di stampaggio
- 3.5 DOE di verifica per il lavoro di interdiffusione
- 4.1 Tabella riassuntiva per $T_{melt}=220^{\circ}C$, $p_{hold}=10MPa$
- 4.2 Tabella riassuntiva per $T_{melt}=220^{\circ}C$, $p_{hold}=20MPa$
- 4.3 Tabella riassuntiva per $T_{melt}=260^{\circ}C$, $p_{hold}=10MPa$
- 4.4 Tabella riassuntiva per $T_{melt}=260^{\circ}C$, $p_{hold}=20MPa$
- 4.5 Tabella riassuntiva per $T_{melt}=220^{\circ}C$, $T_{moldt}=32^{\circ}C$
- 4.6 Tabella riassuntiva per $T_{melt}=260^{\circ}C$, $T_{moldt}=32^{\circ}C$
- 4.7 Tabella degli effetti relativi alla DOE 2²
- 4.8 Tabella degli effetti relativi alla DOE utilizzata per la validazione del modello dell' interdiffusione molecolare

- 4.9 Tabella coefficienti per il calcolo del tempo di reptazione
- 4.10 Tabella coefficienti corretti per il calcolo del tempo di reptazione
- 4.11 Tabella errori percentuali dei valori ottenuti
- 4.12 Tabella di correlazione tra interdizione e resistenza
- 4.13 Tabella di correlazione tra equazione (4.4) e (4.6)
- 5.1 Tabella riassuntiva di confronto

INTRODUZIONE

L'interesse di alcuni settori ingegneristici, quali *aerospace* ed *automotive*, verso la continua riduzione del peso dei componenti, ha concentrato l'attenzione verso i compositi.

Tali materiali sembrano, infatti, rispondere alle esigenze di riduzione dei consumi energetici senza rinunciare a proprietà meccaniche e strutturali. La loro natura, inoltre, permette di combinare processi produttivi diversi, come ad esempio lo stampaggio ad iniezione con la termoformatura, incrementando la produzione grazie ai minori tempi ciclo.

Per incrementare la rigidità di componenti ottenuti mediante termoformatura di materiali a matrice polimerica, si realizzano features di rinforzo attraverso lo stampaggio ad iniezione ottenendo così una struttura reticolare. La zona di saldatura tra i due materiali risulta essere la zona più critica del componente. Questo è il motivo perché in tempi recenti si sta analizzando questo fenomeno, strettamente legato alla forza di adesione tra le matrici ed alla diffusione molecolare dei due materiali.

Il lavoro di tesi si colloca proprio in questo ambito. Viene studiato il fenomeno della saldatura tra il laminato termoformato ed il materiale sovrastampato, entrambi termoplastici. Il fenomeno alla base della saldatura è l'interdiffusione molecolare dei due strati in contatto, appunto la zona più critica del componente. Per questo motivo nasce l'esigenza di realizzare un modello previsionale che legghi la resistenza del materiale all'interdiffusione delle molecole costituenti. Per far questo, è necessario sia un lavoro di modellazione teorico che una verifica sperimentale del fenomeno, con il successivo confronto delle due parti.

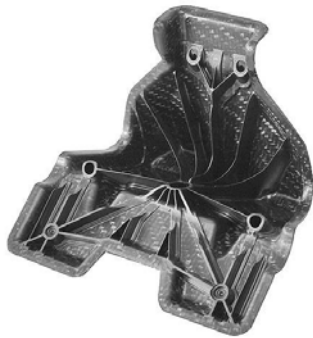
L'analisi del fenomeno della saldatura realizzata nasce dall'approfondimento di lavori precedenti [1,2] dove si è valutato il processo del sovrastampaggio ad iniezione e la resistenza del giunto realizzato. I lavori di tesi antecedenti a questo presentavano l'utilizzo di materiali a matrice polimerica rinforzati con fibre di vetro. Si è prima individuata la giusta geometria del provino per valutare questo fenomeno e,

successivamente, sono stati cercati ed individuati i diversi fattori dominanti. Le diverse analisi svolte hanno portato ad individuare un provino T-joint con base riscaldata solo nella zona del sovrastampaggio ad iniezione, come configurazione ottimale per valutare la resistenza di questo processo produttivo. Sono stati anche individuati i parametri principalmente influenzanti del processo, cioè la temperatura di iniezione e la pressione di mantenimento applicata dalla pressa durante il processo.

Analizzando il giunto creatosi tra i due materiali utilizzati durante il processo di stampaggio, si è evidenziato che la saldatura avvenisse esclusivamente a livello di matrice senza includere le fibre di rinforzo. Questo ha portato alla necessità di analizzare il polimero costituente la matrice, il polipropilene, singolarmente.

Il presente lavoro di tesi si pone, quindi, come obiettivo proprio quello di analizzare il fenomeno della saldatura nel processo produttivo del sovrastampaggio ad iniezione per il polipropilene e di determinare una correlazione tra l'interdiffusione molecolare e la resistenza del materiale. Per far questo è stato inizialmente studiato un modello teorico previsionale dell'interdiffusione molecolare. Sono state realizzate simulazioni del processo di stampaggio mediante il software *Moldflow*® e successivamente sono stati realizzati dei provini a T mediante tecnica di sovrastampaggio ad iniezione. Questi provini sono stati poi sottoposti a test di trazione.

L'elaborato presenterà un'introduzione ai materiali utilizzati nel lavoro di tesi ed una approfondita caratterizzazione reologica, una descrizione dei modelli teorici utilizzati e del setup sperimentale pianificato, in seguito verranno analizzati i risultati ottenuti per verificare l'attendibilità delle previsioni fatte precedentemente con dei modelli utilizzati ed infine il modello è stato ricalibrato sui risultati sperimentali.



(a) Alloggiamento per connessione di un piantone sterzo



(b) Prototipo di una cassa per alloggiamento di un airbag



(c) Leva strutturale

Fig. I.1 : Esempi di componenti realizzati con il processo del sovrastampaggio ad iniezione di laminati rinforzati con fibra di vetro (In Mold Forming).

Capitolo 1

MATERIALI POLIMERICI E TECNICHE PRODUTTIVE

L'utilizzo di matrici termoplastiche per la produzione di componenti strutturali in campo automotive è legata alla riduzione di peso ed alla possibilità di riciclo.

I materiali analizzati ed utilizzati nel presente lavoro di tesi sono materiali polimerici. La saldatura tra questi materiali, sia rinforzati che no, avviene a livello di sola matrice, le cui molecole sono le più possibilite a muoversi.

In questo capitolo verrà descritto il materiale utilizzato per la realizzazione dei provini, il polipropilene, e la sua caratterizzazione reologica sperimentale effettuata nel laboratorio Te. Si. di Rovigo. Verrà anche descritto il fenomeno della saldatura ed i processi produttivi dello stampaggio ad iniezione.

1.1 Materie plastiche

1.1.1 Caratteristiche fisiche delle materie plastiche

Il termine materie plastiche [11] viene comunemente interpretato come sinonimo di polimeri. La parola plastica significa “che possono essere formate e modellate”. Sono materiali polimerici costituiti da molecole di grandissime dimensioni, le macromolecole. Quello che contraddistingue i materiali polimerici sono il basso valore di densità, resistenza, rigidità, conducibilità elettrica e termica, una buona resistenza all’ attacco chimico ed un elevato coefficiente di dilatazione termica.

Le caratteristiche che rendono questi materiali dei buoni candidati nei processi industriali sono la formabilità, cioè la capacità di subire una deformazione plastica senza danneggiarsi, e le poche operazioni di finitura superficiale.

E’ possibile suddividere i materiali polimerici in due categorie, in base alla struttura che si forma in fase di polimerizzazione: materiali termoindurenti e materiali termoplastici.

Materiali termoindurenti. La polimerizzazione di questi materiali comporta l’ ottenimento di una rete molecolare completa e la forma del componente viene stabilita in maniera permanente ed irreversibile. Le catene molecolari reticolano nelle tre dimensioni e la struttura diventa un’unica grande molecola con forti legami covalenti.

I polimeri termoindurenti non presentano una netta temperatura di transizione vetrosa. Il processo di polimerizzazione è costituito da una crescita lineare delle catene polimeriche a partire da singoli monomeri fino alla ramificazione ed alla formazione di un insieme di catene polimeriche intrecciate. Queste reticolazioni avvengono ad elevate temperature conferendo ai polimeri ottime proprietà meccaniche.

A causa della natura dei loro legami, le caratteristiche di resistenza e durezza dei termoindurenti non sono influenzate dalla temperatura e dalla velocità di deformazione. Questi materiali, rispetto ai materiali termoplastici, presentano migliori proprietà meccaniche, termiche e chimiche, maggiore resistenza elettrica e stabilità dimensionale. In caso di aumento di temperatura, tuttavia, questi polimeri

cominciano ad infiammarsi, a degradare ed a carbonizzare.

Le tipologie di resine termoindurenti più diffuse sono le poliestere, epossidiche, vinilestere, fenoliche, poliuretaniche, ammidiche.

Materiali termoplastici. La polimerizzazione di questi materiali consiste in catene principali molto lunghe formate da atomi di carbonio legati covalentemente tra di loro, quindi tramite legami primari molto forti. Le catene principali sono poi legate tra di loro tramite legami secondari, tipicamente forze di Van Der Waals quindi tramite legami più deboli. La caratteristica di questi polimeri è la reversibilità del processo di formazione, riportandosi alla sua struttura originale.

Il comportamento dei polimeri termoplastici presenta una dipendenza dalla temperatura e dalla velocità di deformazione. Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, il polimero è rigido, fragile o duro e si comporta come un solido elastico. Se il carico supera il valore critico, il polimero si rompe.

I vantaggi che presentano questi materiali sono: allungamento a rottura elevato, buona tenacità a frattura e resistenza all' impatto, elevata resistenza all' umidità, rapidità dei cicli di processo. Al contempo presentano: bassi punti di fusione, limitate proprietà meccaniche, scarsa durezza superficiale e scorrimento viscoso ad alte temperature, che comporta instabilità geometriche e strutturale.

I polimeri termoplastici, sulla base della struttura molecolare assunta durante la solidificazione, possono essere suddivisi in: polimeri a struttura amorfa e polimeri a struttura parzialmente cristallina (o semicristallina). La differenza tra polimeri amorfi e polimeri parzialmente cristallini si riscontra durante la solidificazione, ovvero nel ritiro volumetrico. In figura 1.1 si denota un maggiore ritiro volumetrico per i polimeri semicristallini, questo è dovuto ad un più efficiente impaccamento delle catene polimeriche nelle regioni cristalline.

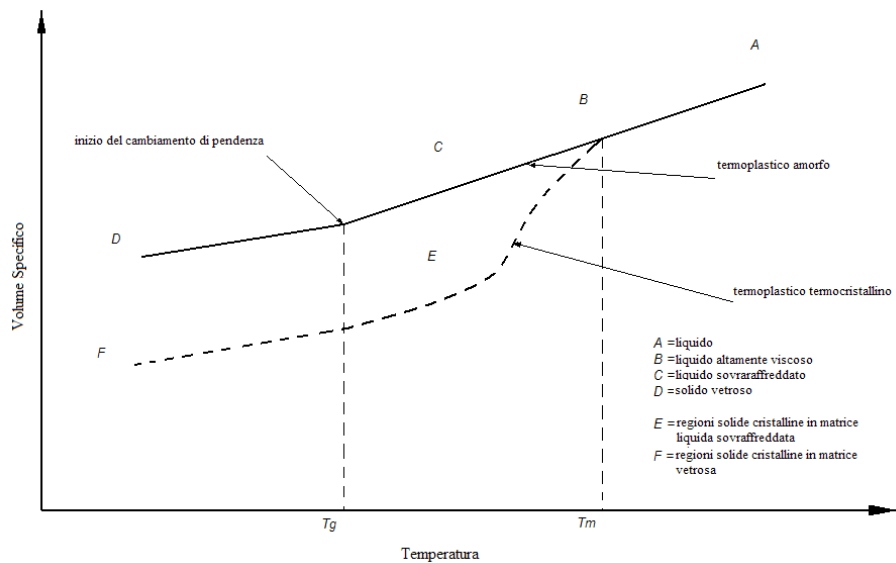


Fig. 1.1 : Curva Volume – temperatura di solidificazione e raffreddamento per i materiali termoplastici amorfi e semicristallini

In un polimero allo stato fuso le macromolecole si trovano in uno stato aggrovigliato e caotico in cui sono possibili movimenti delle une rispetto alle altre. Questi movimenti non coinvolgono l'intera molecola, ma solo le parti che possiedono la stessa energia di attivazione del flusso. La diminuzione di temperatura dovuta al raffreddamento porta ad una variazione continua del volume specifico accompagnata da un progressivo aumento della viscosità del liquido.

- polimeri a struttura amorfa (es: abs, policarbonato, polistirene) : la fusione del materiale non avviene ad una determinata temperatura, ma si ha un graduale passaggio dallo stato solido a quello liquido. In questo ampio intervallo, delimitato inferiormente dalla temperatura di transizione vetrosa (T_g), i materiali amorfi possono ovviamente essere lavorati o trasformati. Quando il polimero passa allo stato solido, non si verifica una diminuzione improvvisa del volume specifico al diminuire della temperatura, bensì una graduale diminuzione del volume specifico al diminuire della temperatura. Nell'intorno della temperatura di transizione vetrosa si osserva una variazione di pendenza della curva: al di sopra della T_g il comportamento è di tipo viscoso mentre al di sotto si ha un comportamento molto fragile poiché la mobilità delle catene molecolari è molto limitata. Il cambiamento di pendenza indica che la viscosità non è più responsabile della diminuzione del volume specifico e che l'ulteriore diminuzione è dovuta alla sola riduzione dell'ampiezza delle vibrazioni degli atomi. Dal punto di vista strutturale si può dire che il moto dei segmenti di catena, in grado di slittare gli uni sugli altri allo stato liquido amorfo, diventa

congelato al di sotto della T_g .

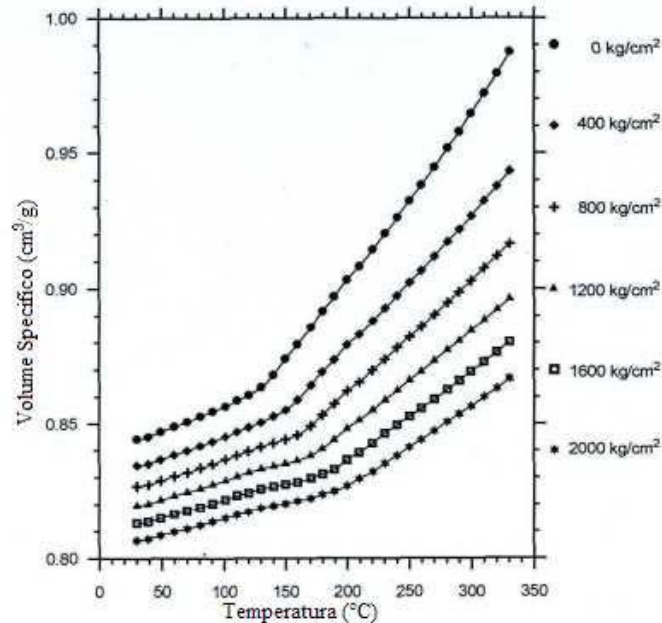


Fig. 1.2 : Curva PVT per polimeri amorfi

- polimeri a struttura parzialmente cristallina (es: polipropilene, poliammide, polietilene) : sono costituiti da parti amorfe e parti cristalline e la fusione avviene a una determinata temperatura di fusione (T_m). L'intervallo utile per la lavorazione è limitato a pochi gradi centigradi, poiché al di sotto del punto di fusione il materiale non è lavorabile e, superando di molto la T_m , si incorre in fenomeni di degrado. Il grado di cristallinità non raggiunge mai il 100% , ma si possono raggiungere percentuali del 95% a causa dell'impossibilità di disporre in maniera regolare e ordinata le aggrovigliate catene polimeriche. Fino al valore T_m , al quale si ha una brusca variazione di pendenza della curva di figura 1.3, si osserva una graduale diminuzione del volume specifico con la temperatura. Giunti a T_m si ha il passaggio dallo stato liquido a quello cristallino. La forte variazione di volume che si riscontra dopo tale punto può arrivare al 10% ed è tanto maggiore quanto più grande è il grado di cristallinità raggiunto. Questo è una conseguenza dell'impaccamento ordinato delle catene polimeriche nelle regioni cristalline, prima disordinatamente distribuite nel fuso. Continuando con il raffreddamento si giunge alla temperatura T_g alla quale si avrà un nuovo cambiamento di pendenza che rimarrà poi costante. Oltrepassata la temperatura di transizione vetrosa la matrice liquida sovraraffreddata si trasforma in uno stato vetroso e si avranno regioni cristalline in una matrice vetroso non

cristallina.

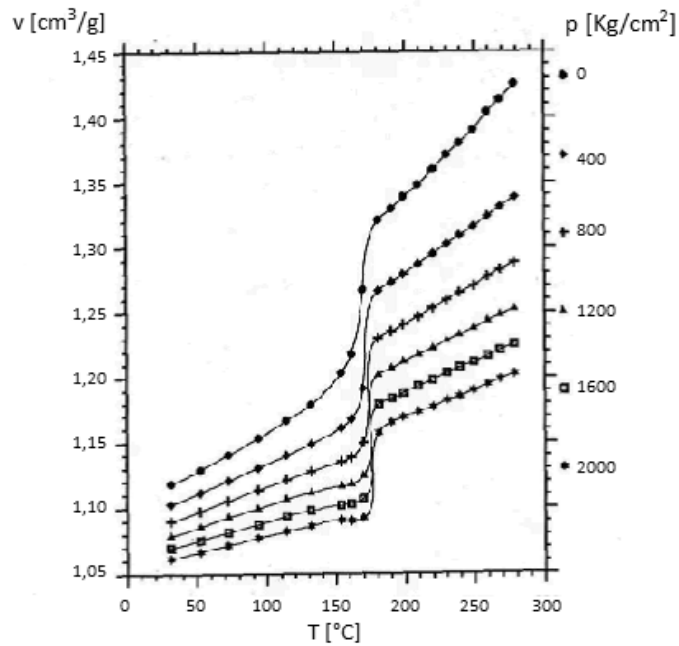


Fig. 1.3 : Curva PVT per polimeri semicristallini

1.1.2 Caratteristiche fisiche del polipropilene

Il polipropilene nasce nel 1954 da un lavoro congiunto di Guido Natta e Karl Ziegler, che hanno ottenuto un monomero di polipropilene da una polimerizzazione catalizzata da metalloceni.

Il polipropilene (PP) è un polimero termoplastico. A livello strutturale è un polimero vinilico e presenta un gruppo metilico laterale CH₃ in sostituzione di un atomo di idrogeno H. Indicando con *n* il numero di unità monomeriche formanti la macromolecola, il polimero che si ottiene è quello nella figura che segue.

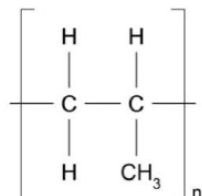


Fig. 1.4 : Unità monomerica del polipropilene

La macromolecola di polipropilene presenta tre configurazioni:

- isotattica: il gruppo metilico si dispone sempre nella medesima posizione

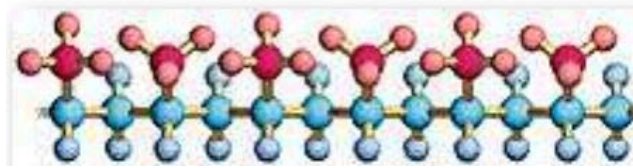


Fig. 1.5 : Configurazione isotattica

- sindiotattica: il gruppo metilico si dispone in configurazione alternata

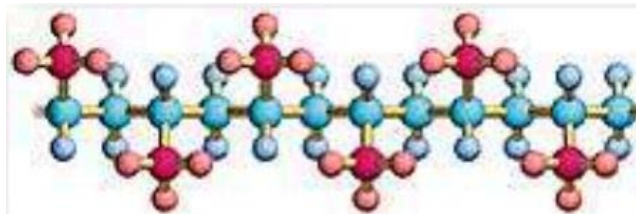


Fig. 1.6 : Configurazione sindiotattica

- atattica: il gruppo metilico si dispone con orientazione casuale

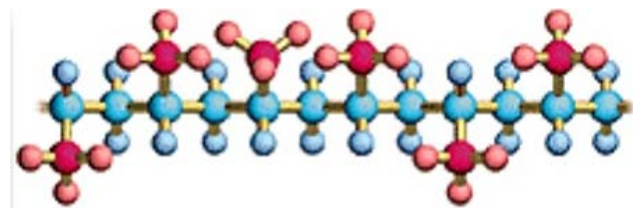


Fig. 1.7 : Configurazione atattica

La tipologia più utilizzata di macromolecola nell'industria dei materiali polimerici è la configurazione isotattica. Questo perché le catene polimeriche riescono ad impaccarsi originando delle regioni cristalline, garantendo una maggiore resistenza e rigidità. Per indurre tale configurazione nella macromolecola, sono utilizzati catalizzatori durante la reazione di polimerizzazione. Il polipropilene atattico e sindiotattico hanno un comportamento gommoso.

Si può fare un'ulteriore distinzione basandosi sulla matrice del materiale. Si hanno, infatti, materiali con matrice polipropilenica omopolimero (costituita da monomeri della stessa specie) o copolimero (costituita da monomeri di specie diverse).

Il polipropilene possiede elevate caratteristiche di resistenza agli agenti chimici, facilità di lavorazione e buona resistenza alla temperatura. Presenta, tuttavia, bassa

resistenza meccanica, come trazione, flessione, compressione, abrasione, ecc.

Il polipropilene presenta un range di valori per il peso molecolare pari a 200-700 kg/mol e per il Melt Flow Indices (MFI) da 0.3 g/0min a 1000 g/0min. Il Melt Flow Indices è l'indice della facilità di fluire di un polimero fuso. Il peso molecolare ed il MFI sono collegati tra loro da una relazione inversa: un elevato MFI indica un basso peso molecolare.

In caso di polipropilene liquido il range di valori per il peso molecolare varia da 101 kg/mol a 1600 kg/mol. Questo si può vedere nella tabella che segue, dove sono riportati in maniera riassuntiva i valori per il peso molecolare utilizzati in diversi lavori [3].

Author	Year	Synthesis	MW [kg·mol ⁻¹]	Process- ing	Influence of	on morphology and properties			Ref.
						morphology, Xc, orientation	melt properties	solid state properties	
Stern	2005	LP, ZN	101-1600	IM	MW	X	X	X	62,63
Schrauwen	2004	-	260-500	CM	MW, cool.	X	-	X	43,63
Zhu	2004	-	fractions	IM	MW, proc.	X	-	-	55
Elmouni	2003	-	171-350	-	MW	X	X	-	65
Yamada	2003	-	51-605	-	MW, cryst.	X	-	-	66
Tiemblo	2002	-	MV=40-180	-	MW, oxi.	X	-	X	67
Fujiyama	2002	ZN, MET	205-434	extrusion	MW, cat	X	X	-	59,60
Fujiyama	2002	ZN	170-630	IM	MW, proc.	X	-	X	57
Loos	2002	Solution, slurry, GP, bulk, MET	up to 1200	-	MW, polym.	X	-	-	68
Seki	2001	-	186-923	-	MW, shear	X	-	-	56
Albano	2001	-	210-800	CM	MW, cool.	X	-	X	33
Marigo	2001	ZN	MV=7-53	-	MW, cat	-	X	-	69
Jay	1999	-	208-377	-	MW, shear	X	-	-	36
Guo	1999	-	4 different MW	IM	MW, proc.	X	-	-	70
Gahleitner	1999	Spheripol, ZN	135-766	-	MW	X	-	X	58
Ibhadon	1998	-	10 ⁵ - 10 ⁶	-	MW, cryst.	X	-	X	71
Kalay	1997	-	197-460	SCORIM	MW, proc.	X	-	X	51,52
Gahleitner	1996	Spheripol, ZN	135-766	-	MW, nucl.	X	-	X	40
Phillips	1994	-	290-690	CM	MW, proc.	X	-	X	37
Osawa	1992	-	160-235	IM	MW	-	-	X	32
Fujiyama	1991	-	186-630	IM	MW, proc.	X	-	-	39
Prox	1991	-	240-653	IM	MW, proc.	X	-	X	45
Sadiku	1990	-	229-690	film	MW	X	-	-	72

ZN = Ziegler-Natta catalyst, MET = metallocene catalyst, LP = liquid pool, GP = gas phase, MW = weight-average molecular weight, MV = viscosity-average molecular weight, MFR = melt flow rate, cat. = catalyst, IM = injection moulding, CM = compression moulding, polym. = polymerisation conditions, proc. = processing conditions, cool. = cooling rate, cryst. = crystallisation conditions, nucl. = nucleation, oxi. = thermooxidation

Fig. 1.8 : Schema riassuntivo tratto da "On the Performance of Polypropylene", Claudia Stern

Nel lavoro [3] si può notare che per valori di peso molecolare pari a 833 kg/mol si ottengono valori ottimali per le proprietà meccaniche, che risultano un giusto compromesso rispetto a parametri come Temperature e tempi di processo [4].

A livello industriale si utilizza un peso molecolare di circa 440 - 480 kg/mol quando si parla di polipropilene non puro, ossia con catalizzatori, particelle, fibre di rinforzo, ed un peso molecolare di circa 480 - 600 kg/mol quando si parla di polipropilene omopolimero privo di additivi.

1.1.3 Polipropilene per stampaggio ad iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è un processo che richiede elevate pressioni e temperature per consentire lo scorrimento del materiale plastificato all'interno del canale. Le principali peculiarità di questa tecnica produttiva sono la flessibilità di progetto, la possibilità di creare forme molto complesse e l'elevata velocità di produzione [17].

Nell'ambito di questo processo produttivo, il polipropilene è utilizzato principalmente con un range del peso molecolare pari a 150 - 700 kg/mol. Dalla letteratura si può notare come valori di peso molecolare pari a 410 kg/mol si possono ottenere buoni valori di Molecular weight distribution (MWD) e Melt Flow Rate (MFR). Per temperature intorno ai 240°C il polipropilene presenta un MFI pari a 10-20 g/10min.

Nel caso di propilene con fibre di vetro per l'identificazione del MFI utilizzato principalmente nel processo di iniezione si è realizzata una ricerca tra i datasheet resi pubblici dalle aziende, articoli in letteratura ed il database dei materiali presenti nel software Autodesk Moldflow. Quest'ultimo è stato di grande aiuto, in quanto difficilmente le aziende rendono pubblico questo valore e negli articoli accademici è raramente espresso. Per il propilene omopolimero con fibre di vetro lunghe si utilizzano per la matrice polipropilenica valori di MFI di 5 g/10min e 10 g/10min, più raramente valori intermedi. Per il propilene omopolimero con fibre corte di vetro si utilizza principalmente un valore di MFI di 4 g/10min. Per il propilene copolimero con fibre di vetro si possono raggiungere anche MFI di 15 g/10min.

La tipologia di polipropilene utilizzata per lo stampaggio ad iniezione nei precedenti lavori di tesi, cioè Celstran PP-GF30-0403 P10, è un materiale omopolimero

rinforzato con fibre di vetro. Una valida approssimazione per il peso molecolare è un valore di circa 450 kg/mol, in linea con i valori riscontrati in altri lavori.

Il polipropilene per il sovrastampaggio utilizzato per questo lavoro di tesi è Buplen 6331 di Lukoil, in linea con le caratteristiche di peso molecolare e MFI trovate in letteratura.



Fig. 1.9 : Pellet utilizzati per il sovrastampaggio

1.1.4 Polipropilene per estrusione

Il processo di estrusione [5] permette di ottenere componenti attraverso l'applicazione di una forza di compressione che spinge il materiale attraverso la determinata forma. Le principali caratteristiche del processo sono quindi, le forze in gioco, le temperature che si sviluppano e gli attriti.

Il propilene in questo settore presenta un range per il peso molecolare inferiore rispetto a quello della tecnologia ad iniezione. Per temperature intorno ai 240°C si utilizzano, infatti, materiali che presentano un peso molecolare pari a 200 - 500 kg/mol. Anche il Melt Flow Indices è inferiore, sui 2 - 7 g/10min, ma principalmente si raggiungono valori intorno ai 3 - 3.5 g/10 min. Nel caso di polipropilene omopolimero puro si raggiungono, infatti, valori di massa molecolare più elevati, cioè nell'intervallo 360 - 500 kg/mol.

Il polipropilene utilizzato per la parte di laminato è un polipropilene estruso di uso commerciale.



Fig. 1.10 : Laminato di polipropilene estruso

1.2 Saldatura dei materiali polimerici

Il fenomeno della saldatura [21] consente il congiungimento di due superfici separate, fondendo nuovo materiale nella regione di interfaccia. Questo fenomeno è adoperato anche nel caso di ricongiungimento o riparazione di superfici fratturate o danneggiate. Durante la saldatura, le due superfici polimeriche passano attraverso una serie di fasi di transizione tra cui la riorganizzazione superficiale. Una volta che è terminato il processo di saldatura e si è verificato l'entanglement delle catene polimeriche, le due superfici sono fuse insieme. Fattori come la temperatura di saldatura, la rugosità superficiale, il conseguente legame chimico tra le superfici o la presenza di solventi influenzano direttamente la velocità e l'entità che può essere raggiunto da tale fenomeno.

Il processo di saldatura è un processo di adesione, originato dall'interazione interatomica e intermolecolare all'interfaccia tra due superfici. Questo comprende diverse aree disciplinari, quali la chimica di superficie, la fisica, la reologia, la chimica dei polimeri, l'analisi delle sollecitazioni, la fisica dei polimeri e l'analisi della frattura.

1.2.1 Processi e principi

Quando le due interfacce di uno stesso polimero o di polimeri diversi si trovano ad uno stato fuso, queste sono soggette ad un intimo contatto ed una successiva diffusione molecolare [23]. Questo susseguirsi di fenomeni porta alla saldatura delle due interfacce e, quindi, dei polimeri in questione. Il livello di saldatura si basa su molti parametri, tra i quali le proprietà del materiale, la temperatura, la pressione all'interfaccia ed il tempo di contatto.

Il fenomeno dell' intimo contatto, cioè il contatto fisico tra le due superfici, può essere ostacolato dalla presenza di asperità superficiali [22].

Durante la saldatura, queste asperità sono ammorbidite e scorrono in modo da riempire gli spazi interstiziali. Per comprendere meglio questo flusso, la superficie può essere modellato come tanti piccoli cilindri identici di materiale posti tra due piastre rigide separati da una certa distanza $2h$ arbitraria. Al fine di semplificare il modello, consideriamo una sola asperità, come nella figura che segue. In questo modello, l'altezza originale ed il raggio sono definiti rispettivamente $2h_0$ e r_0 .

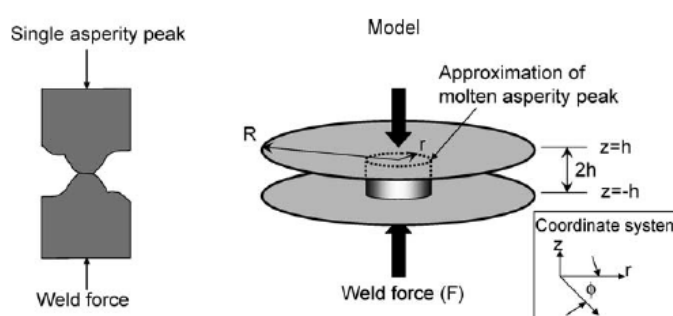


Fig. 1.11: Modello schematico delle asperità

E' possibile definire il rapporto adimensionale $\frac{h_0}{h}$, come metà della distanza dello spazio in un momento arbitrario t :

$$\frac{h_0}{h(t)} = \left(\frac{16\pi F h_0^2}{3\mu r_0^4} t - 1 \right)^{1/4} \quad (1.1)$$

L'equazione sopra può quindi essere usato per predire l'altezza del gap tra le superfici in funzione del tempo o, meglio ancora, la chiusura di due superfici che si accoppiano in funzione del tempo. Il termine F è la forza applicata e μ è la viscosità newtoniana.

Quando è avvenuto il fenomeno di adesione o healing [22], si è verificata una diffusione delle catene polimeriche attraverso l' interfaccia, con l' intreccio delle molecole rendendo indistinguibile i due materiali.

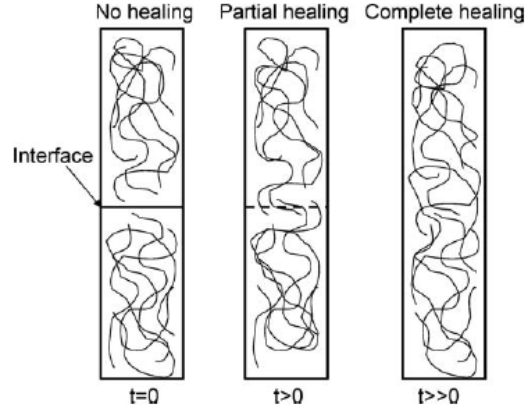


Fig. 1.12: Rappresentazione del processo di healing

È possibile esprimere l'energia di attivazione come dipendente dalla temperatura, mediante l'espressione di Arrhenius.

$$E_a(t) = A_0 e^{-k_a T} \quad (1.2)$$

Questa espressione è particolarmente vera ed utile quando il flusso di compressione e la diffusione intermolecolari sono combinati in un unico modello. Si può così scrivere il coefficiente di diffusione come:

$$D(T) = D_0 e^{\left[\frac{-E_a}{kT}\right]} \quad (1.3)$$

È importante notare che questo approccio non è tra quelli classici, dove invece si trova quello proposto da Bastien che sfrutta la teoria della reptazione e che verrà trattato nel prossimo capitolo.

Supponendo che il fenomeno dell'healing avvenga prima della saldatura, è possibile esprimere il grado di diffusione nell'intervallo temporale t_0 e t' pari a:

$$DW(T, t)_h = \sum_{t=0}^{t=t'} K_0 e^{-\frac{A_0 e^{-k_a T}}{kT}} \Delta t^{1/4} \quad (1.4)$$

Questa equazione può essere usata per una previsione accurata del fenomeno dell'healing all'interfaccia come funzione del tempo e della temperatura.

Al fine di prevedere i campi di temperatura in funzione del tempo in molti processi di saldatura può essere utilizzato il modello che segue, che si basa su un flusso di calore 1- dimensionale.

$$\theta(x, t) = \theta_i + \frac{2q_0}{\lambda} \left[\sqrt{\frac{kt}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4kt}\right) - \frac{x}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \right] \quad (1.5)$$

Se la portata di compressione è elevata, l'allineamento molecolare risulterà parallelo alla direzione del flusso e questo orientamento molecolare può essere congelato durante la solidificazione a seconda della velocità di raffreddamento. Una volta che il processo di healing è completato, la fonte di calore viene rimossa e l'interfaccia solidifica. Quando le parti si sono raffreddate, le tensioni residue risultanti indotte dal processo di espansione e contrazione termica del flusso rimangono nel componente. L'analisi delle tensioni residue è fondamentale perché ad esse possono essere ricondotte:

- La riduzione considerevolmente della forza e della qualità del giunto
- La riduzione della vita a fatica di un giunto
- La riduzione della resistenza alla frattura della saldatura.
- L'aumento degli effetti corrosivi di solventi con conseguente microfessure.
- In funzionamento da concentratori di stress.

Ne risulta che le tensioni residue che si sviluppano in direzione parallela alla saldatura sono molto maggiori della sollecitazione nella direzione perpendicolare.

Il fenomeno della saldatura può essere utilizzato per la riparazione di materiali, in quanto la presenza delle microfessure nella matrice polimerica può influenzare sia la fibre che le proprietà della matrice di un composito. Una volta avvenuto il fenomeno dell'healing il materiale recupera le sue proprietà e capacità, quali tenacità, resistenza alla trazione, aspetto superficiale, proprietà protettive e peso molecolare. I fattori che influenzano l'efficienza del fenomeno di healing sono:

- La compatibilità dei due polimeri come indicato dai parametri di solubilità, il materiale termoplastico forma preferibilmente una soluzione omogenea con la matrice termoindurente sia prima che dopo la polimerizzazione.
- La T_g dei polimeri deve essere simile in modo che il materiale termoplastico si scioglia ad una temperatura superiore rispetto a quella ambiente, ma non così elevata da provocare la decomposizione termica del materiale.
- La distribuzione del peso molecolare del polimero: un polimero a basso peso molecolare diffonde velocemente, mentre un polimero ad alto peso molecolare fornisce migliori proprietà meccaniche.

Il processo della saldatura si basa principalmente su due modelli:

- l'interdiffusione molecolare, la cui teoria costituente è fondata sul moto delle molecole e sulla teoria della reptazione. Questo argomento verrà trattato nel capitolo che segue.
- l'interlocking, sia esso fisico che meccanico. L'accoppiamento meccanico od interlocking si basa sull'adesione delle superfici del substrato. Tale adesione può essere incrementata con un aumento o di forza applicata o di irruvidimento superficiale così da favorire una maggiore interazione dei legami molecolari. Nell'industria automobilistica vi è l'applicazione di un rivestimento di vernice che permette una maggiore adesione del substrato. Un altro fattore rilevante a livello di adesione è la densità del materiale di innesto e la lunghezza delle sue catene costituenti.

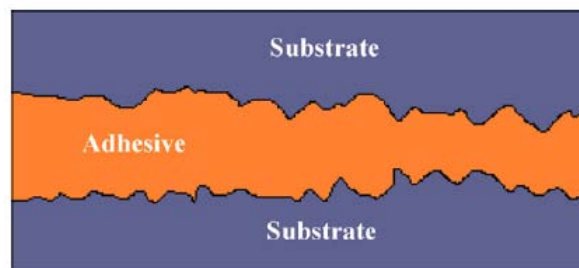


Fig. 1.13: Rappresentazione schematica del fenomeno di interlocking

1.2.2. Sovrastampaggio ad iniezione

Il concetto alla base dello stampaggio plastico è la possibilità di porre un polimero allo stato fuso nella cavità dello stampo in modo da assumere la forma desiderata con l'aiuto di variazioni di temperatura e pressione.

Stampaggio ad iniezione. Lo stampaggio ad iniezione [11] di compositi a matrice termoplastica è impiegato per la produzione di molti componenti, grazie alla flessibilità di progetto, alla possibilità di realizzare forme anche molto complesse, all'elevata velocità di produzione ed al basso costo per pezzo. L'attrezzatura necessaria alla realizzazione di un componente tramite injection molding è composta da una pressa, uno stampo e le apparecchiature ausiliari, quali deumidificatori del materiale, termoregolatori per lo stampo, sistemi di recupero degli scarti.

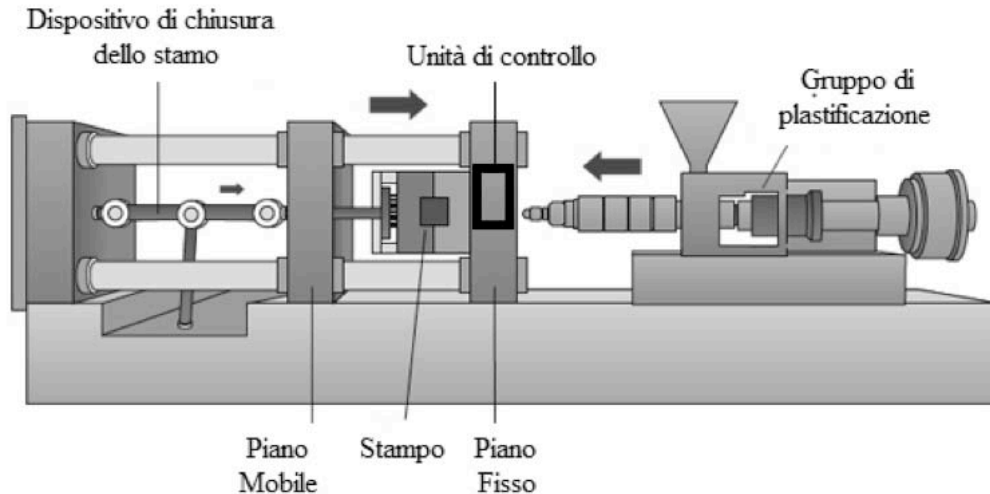


Fig. 1.14: Rappresentazione schematica di una macchina per stampaggio ad iniezione

La pressa è costituita da:

- Gruppo di chiusura: ha la funzione di movimentare la parte mobile dello stampo, generare la forza di chiusura e comandare il sistema di estrazione del pezzo.
- Gruppo di plastificazione: è composto dalla tramoggia di carica, dalla vite ed dal cilindro di plastificazione, dagli elementi riscaldanti e dall'ugello.
- Sistema di iniezione: trasporta il materiale nello stampo, plastifica il polimero proveniente dalla tramoggia e garantisce al fuso la pressione necessaria per riempire lo stampo.

Lo stampo è costituito da varie parti: canali di iniezione divisi in sprue, runner e gate, la cavità, il punzone, i canali di raffreddamento, il sistema di estrazione, le piastre di supporto ed il sistema di guida.

Il ciclo di stampaggio si può suddividere in quattro fasi:

1. Iniezione: durante questa fase lo stampo si chiude, il materiale viene iniettato fino al riempimento della cavità e si ha la formazione di uno strato solido di materiale a contatto con le pareti interne dello stampo.
2. Impaccamento: dopo il riempimento della cavità si continua ad iniettare materiale, con una pressione di mantenimento, al fine di compensare il ritiro volumetrico del materiale. L' impaccamento continua fino al congelamento del gate.
3. Raffreddamento: dopo la fase di impaccamento, il materiale all' interno dello stampo continua a raffreddarsi fino alla solidificazione dello strato più interno.
4. Estrazione: una volta solidificato e raffreddato, il componente può essere

espulso dalla cavità per mezzo di un sistema di estrazione.

Il profilo di pressione a cui è sotto posto il polimero, influisce sull' entità del ritiro finale.

Sovrastampaggio ad iniezione. Attraverso il processo di sovrastampaggio è possibile ampliare il campo di utilizzo dei prodotti termoformati, poiché permette di realizzare delle strutture reticolari di rinforzo in grado di migliorare notevolmente il comportamento meccanico di tali materiali. Il foglio di materiale termoplastico viene portato a temperatura di rammollimento e posizionato sulla metà stampo mobile dove viene termoformato. A stampo chiuso viene iniettato il materiale termoplastico che va a formare la nervatura di rinforzo od altri elementi non strutturali. Il processo di stampaggio del polimero è pari a quello dello stampaggio ad iniezione. Nel caso di forme più complesse, i processi di termoformatura e sovrainiezione vengono separati con il conseguente aumento del tempo ciclo. Tale processo produttivo è in grado di combinare le proprietà del laminato dovute all' ottima orientazione delle fibre, con la robustezza data dalle nervature e la velocità produttiva dello stampaggio ad iniezione. Se i materiali selezionati sono compatibili, iniettando il secondo componente quando il primo si trova ancora ad una temperatura elevata, si possono realizzare delle saldature sufficientemente resistenti.

Back injection molding. Il Back-injection moulding (BIM) [24] è molto diffuso nelle industrie con produzione di grandi lotti di componenti, specialmente nell'industria automobilistica che permette la produzione a basso costo di tappezzeria e parti interne. Il tessuto inserito direttamente nello stampo ad iniezione e, chiudendo lo stampo, viene rimodellato e successivamente ricoperto dal fuso. Il tessuto ed il polimero diventano inseparabilmente al termine di questo processo. Il processo BIM è suddiviso in tre fasi principali: stampaggio durante la chiusura dello stampaggio ad iniezione, stampaggio prodotto dal flusso di plastica fusa, compressione del tessuto più plastica fusa prodotta dalla temperatura e pressione. Durante l'iniezione, il tessuto è esposto ad alte pressioni e temperature introdotte dalla plastica fusa iniettata.

Insert injection molding. Componenti metallici, come viti, spine, strisce, possono essere posizionati all' interno della cavità ed a processo avvenuto diventare parte

integrante del prodotto stampato. Gli inserti possono essere incorporati sia al momento del processo di stampaggio, o dopo con un'operazione post stampaggio. Quando sono incorporati come parte del processo di stampaggio, gli inserti possono sia essere caricati mediante un robot o da un' operatore.

1.3 Caratterizzazione reologica sperimentale

La reologia è la scienza che studia gli equilibri raggiunti nella materia deformata per effetto di sollecitazioni esterne. Permette quindi di prevedere il comportamento di un materiale in determinate condizioni di utilizzo. I comportamenti reologico e meccanico dei materiali sono descrivibili mediante generalizzazioni della teoria della viscoelasticità lineare che si pone come una diffusione della meccanica dei corpi perfettamente elastici e di quella dei fluidi puramente viscosi, casi limite ed ideali di riferimento [7].

I modelli di riferimento di tali teorie sono:

- i solidi elastici: hanno una forma ben definita e l'applicazione di forze esterne li porta ad una nuova configurazione di equilibrio. La deformazione risulta reversibile in quanto l'energia spesa nella deformazione si conserva sotto forma di energia potenziale elastica restituibile alla rimozione del carico.
- i fluidi ideali: subiscono deformazioni totalmente irreversibili e tutta l'energia spesa per imporre la deformazione è dissipata sotto forma di calore e non può essere restituita annullando la deformazione stessa.

I materiali scelti per il lavoro di tesi, come spesso accade per prodotti commerciali se non specificatamente richiesto e con relativi costi da sostenere, non erano accompagnati da dati riguardanti la viscosità, il MFI ed il peso molecolare. Per questa ragione si è reso necessaria un'approfondita caratterizzazione reologica che è stata eseguita presso il Laboratorio Te.Si. di Rovigo.

1.3.1 Reometro rotazionale

Il reometro è costituito da due piatti, uno fisso e l'altro in movimento, tra i quali è interposto il fluido. Un motore permette di imporre una assegnata velocità di

rotazione al piatto, che determina un flusso di scorrimento all' interno del fluido in esame. Un secondo dispositivo, il trasduttore, provvede a misurare la coppia necessaria a mantenere in movimento il piatto. Dalla misura della coppia è possibile risalire allo sforzo applicato al fluido e da quella della velocità di rotazione al gradiente di scorrimento. Queste misure portano alla determinazione della viscosità del materiale in esame. Le geometrie principalmente usate per i piatti sono piatto-piatto (A) e cono-piatto (B).

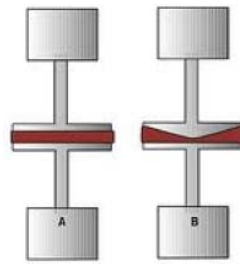


Fig. 1.15 : Geometrie dei piatti

Per le prove di caratterizzazione è stato utilizzato il reometro rotazione ARES (TA Instrument).



Fig. 1.16 : Reometro rotazionale ARES

La geometria utilizzata per queste prove è stata cono-piatto.

1.3.2 Reometro capillare

Il reometro è costituito da una camera cilindrica (4) in cui viene caricato il materiale che successivamente viene estruso attraverso l'ugello (3) mediante il pistone (2) che scorre verso il basso. Il materiale è mantenuto fuso grazie ad un forno (1) che circonda la camera mantenendola alla temperatura T impostata dall'operatore. Durante la misura, il pistone scende secondo le velocità impostate e contemporaneamente, ad intervalli di tempi stabiliti, misura il valore della forza necessaria all'estrusione del materiale.

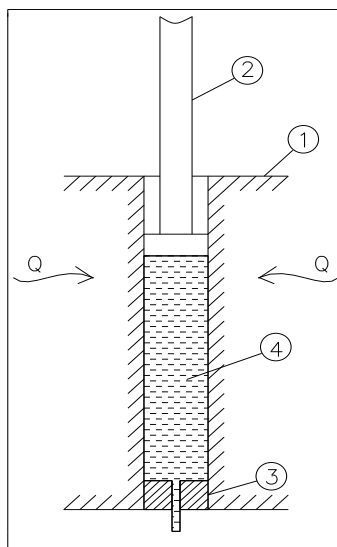


Fig. 1.17 : Schema Reometro capillare

La misura avviene grazie ad una cella di carico che lavora nel range $0 \div 2000$ daN ed è alloggiata sulla testa del pistone. Viene misurata la variazione di pressione all'imbocco e all'uscita del condotto e nota la portata passante nel condotto, determinata dalla velocità di avanzamento del pistone, è possibile misurare la viscosità del fluido. La sezione del capillare è circolare e le superfici di scorrimento sono dei cilindri concentrici che si muovono uno rispetto all'altro.

Il reometro capillare utilizzato è RHEOLOGIC 2500 della CEAST.



Fig. 1.18 : Reometro rotazionale RHEOLOGIC 2500

1.3.3 Modello Cross- WLF

La differenza di pressione misurata nella zona di imbocco e di sbocco del reometro capillare è data dalla somma delle perdite di carico distribuite lungo il capillare e di quelle concentrate nella zona di imbocco. Queste ultime possono essere molto importanti, e superare addirittura le prime, soprattutto nel caso di capillari di piccola lunghezza. La situazione peggiora ulteriormente nel caso dei fluidi polimerici, nei quali la viscosità elongazionale può assumere valori molto elevati. Per quanto detto, al fine di determinare il corretto valore di viscosità è allora necessario valutare le perdite di imbocco. Ciò può essere effettuato mediante una procedura, detta correzione di Bagley.

La perdita di carico ΔP nel reometro a capillare può essere espressa come:

$$\Delta P_{tot} = \Delta P_{imb} + \left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{cap} L \quad (1.6)$$

dove $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{cap}$ rappresenta la perdita di carico per unità di lunghezza nel capillare.

Le perdite di carico aumentano linearmente con la lunghezza del capillare ed al tendere a zero della lunghezza del capillare, cioè nel caso di efflusso attraverso un foro, è sempre necessario spendere una certa quantità di energia, pari appunto alle

perdite di imbocco. Il metodo della correzione di Bagley consiste allora nell'effettuare, ad ogni assegnata portata, diverse misure di perdita di carico con capillari di lunghezza diversa. Diagrammando la perdita di carico in funzione della lunghezza del capillare, i dati dovrebbero essere ben interpolati da una retta, corrispondente alla (1).

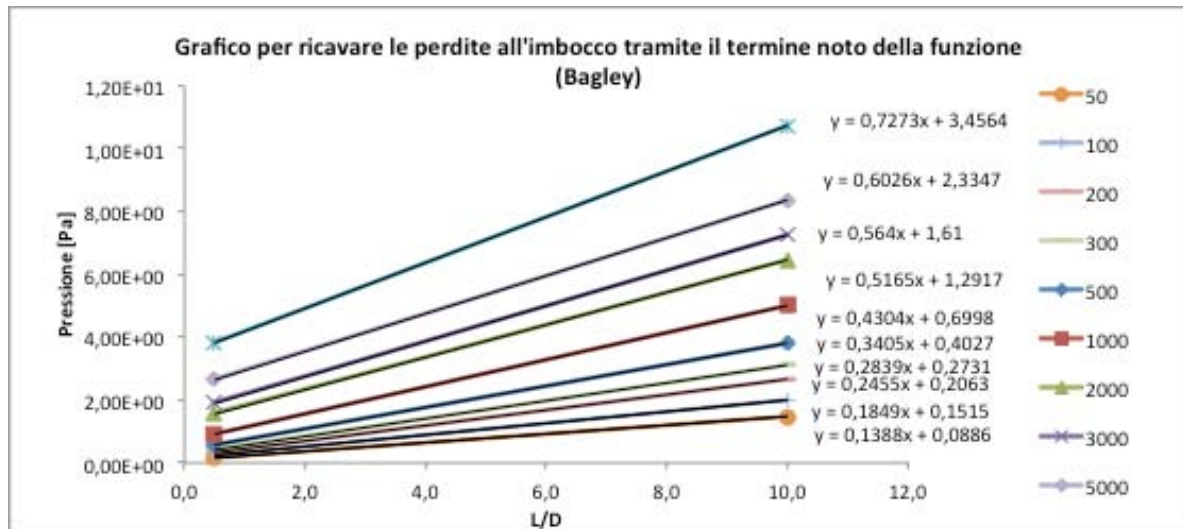


Fig. 1.19 : Grafico per la correzione di Bagley per il materiale Buplen 6331 a T=190°C

Estrapolando a lunghezza zero del capillare, l'ordinata all'origine fornisce il valore di ΔP_{imb} . Da questo è possibile ottenere il valore di $(\frac{\Delta P}{L})_{cap}$ per ogni portata, e determinare così il valore corretto della viscosità.

Il termine di correzione tra il gradiente di velocità apparente e quello reale viene chiamato correzione di Rabinowitsch.

$$\dot{\gamma}_{corr} = \dot{\gamma}_{app} \frac{3n+1}{4n} \quad (1.7)$$

La figura che segue rappresenta il diagramma di Rabinowitsch.

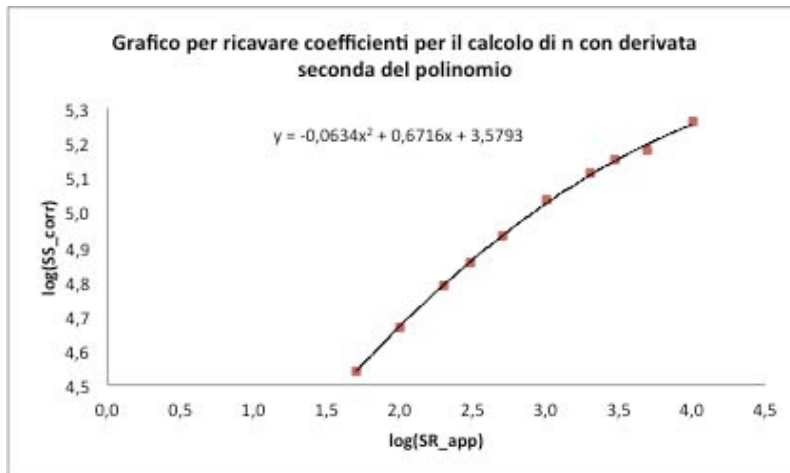


Fig. 1.20 : Grafico per la correzione di Rabinowitsch per il materiale Buplen 6331 a T=190°C

I dati sperimentali sono stati interpolati in questo caso con un polinomio di terzo grado, la cui derivata prima fornisce direttamente il valore dell'indice di flusso, n.

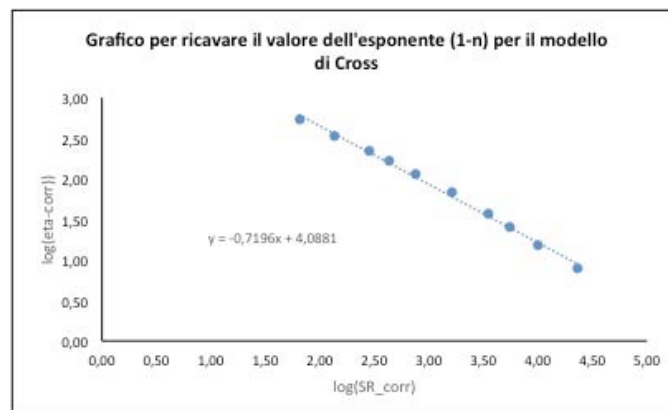


Fig. 1.21 : Grafico per ricavare il valore dell' esponente n per il materiale Buplen 6331 a T=190°C

I valori di pressione ottenuti tramite reometro rotazionale sono stati, invece, ottimizzati eliminando i valori casuali e riducendo il numero di valori così da uniformare l' intervallo di calcolo con quello del reometro capillare, che presenta un numero inferiore di output. Per il materiale estruso si sono ottenuti molti valori casuali a causa dell' elevata viscosità che richiedeva l' applicazione di una forza molto vicina alla soglia di forza massima applicabile dal pistone del reometro rotazionale.

Il modello di Cross-WLF permette di tracciare il grafico completo della viscosità di un materiale. Permette, infatti, di unire i valori ottenuti mediante reometro rotazionale

che costituiscono la parte orizzontale del grafico, cioè quella del Plateau Newtoniano, ai valori ottenuti mediante reometro capillare che costituisce il tratto di curva obliquo.

Il modello di Cross permette di calcolare la viscosità tramite la formula:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (1.8)$$

dove il termine η_0 rappresenta lo zero shear viscosity, $\dot{\gamma}$ lo shear rate, τ^* lo stress critico ed n il coefficiente che rappresenta il power law del polimero.

Il modello di Williams–Landel–Ferry (WLF) permette di calcolare lo zero shear viscosity tramite la formula:

$$\eta_0 = D_1 \exp \left[-\frac{A_1 (T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)} \right] \quad (1.9)$$

dove T rappresenta la temperatura a cui viene calcolata η_0 , T^* rappresenta la temperatura di transizione vetrosa, A_1, A_2, D_1 e D_3 sono dei coefficienti fissi, $A_2 = A_3 + D_3 p$ dove p rappresenta la pressione del materiale. Per il polipropilene la temperatura di transizione vetrosa viene sostituita dalla temperatura di cristallizzazione. Questo perché la temperatura di transizione per questo polimero è al di sotto dello 0°C , precisamente -18.58°C , ed andrebbe in conflitto con il modello di Cross-WLF perché ha validità tra T_g e T_g+100 . Nel caso dei materiali semicristallini di solito, al di sotto della T_{cristal} la mobilità delle catene è pressoché nulla.

Tramite un foglio di calcolo Excel è possibile ottimizzare i parametri di A_1, D_1, n e τ^* . Questo è possibile minimizzando la somma quadratica degli errori ottenuta dalla differenza tra il valore ricavato dal modello di Cross ed il valore della viscosità calcolato sperimentalmente (reometro). I valori di tali parametri sono stati determinati fittando l' iterazione di minimizzazione sui valori di una sola temperatura, $T=220^\circ\text{C}$, che mostrava il set di valori più lineare tra quelli a disposizione.

Il grafico finale della viscosità per il materiale è rappresentato nell' immagine che segue, dove si prende ancora in esame il materiale Buplen 6331.

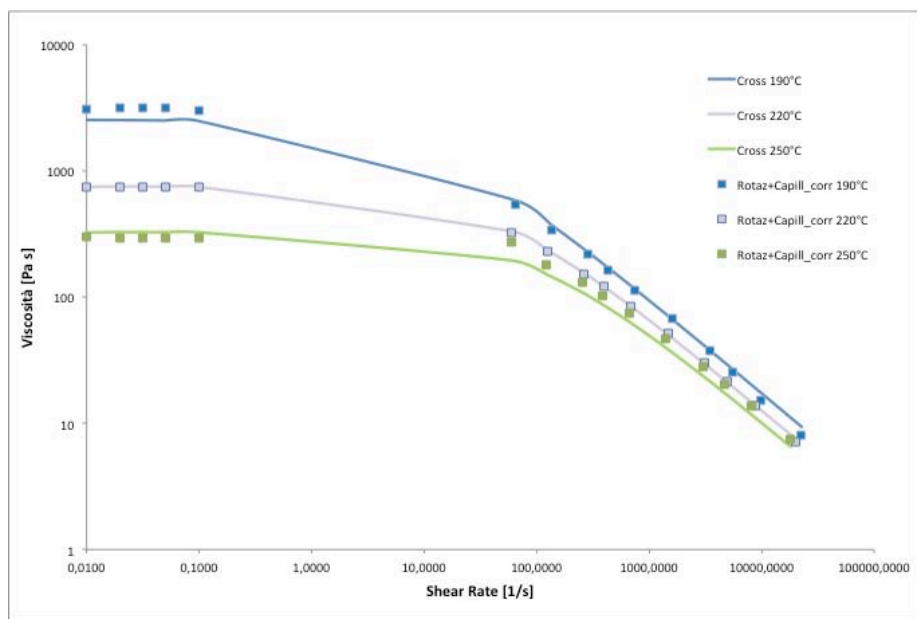


Fig. 1.22 : Grafico completo della viscosità per il materiale Buplen 6331

1.3.4 Calorimetro differenziale a scansione

La calorimetria differenziale a scansione, nota anche come DSC, è una tecnica di analisi termica utilizzabile per misurare la temperatura ed il flusso di calore associato alle transizioni che avvengono in un campione, le entalpie di fusione, le transizioni vetrose e le cinetiche di cristallizzazione di materiali polimerici.



Fig. 1.23 : Calorimetro a scansione differenziale

Il principio di funzionamento di questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldando o raffreddando in maniera controllata. Il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame ed uno di riferimento, entrambi vincolati ad una variazione di temperatura prestabilita.

Il grafico tipico di un'analisi completa al calorimetro è simile a quello che segue.

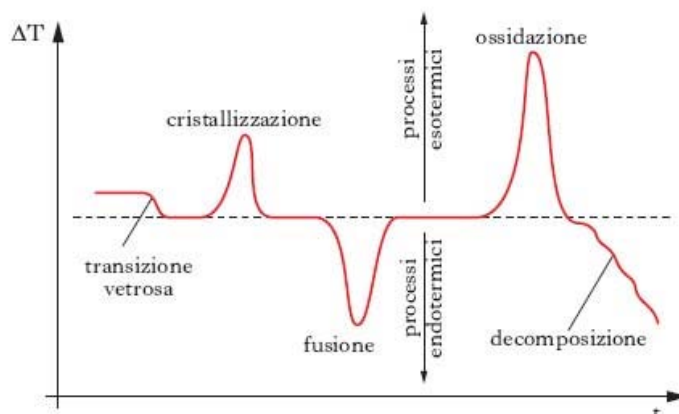


Fig. 1.24 : Grafico tipico per un' analisi termica al DSC

1.3.5 Peso molecolare e Melt Flow Index

Per il calcolo del peso molecolare [20] si è utilizzata la formula di Mark-Houwink.

$$\eta_0 = K M_w^a \quad (1.10)$$

L' espressione utilizzata è quella che utilizza lo zero-shear viscosity. Il termine K dipende dal tipo di solvente utilizzato per la prova ed il termine a dipende dal tipo di polimero in esame. La prova viene condotta al viscosimetro capillare [9].

L'assenza dell' apparecchiatura necessaria per svolgere tale prova, ha portato a dover effettuare alcune approssimazioni per questo valore. E' stata eseguita una ricerca bibliografica [8] che potesse fornire i valori tipici per questi coefficienti relativi al polipropilene, così da ottenere dei valori quanto più possibili vicini alla realtà.

Grazie alla caratterizzazione del materiale al calorimetro differenziale a scansione, è stato possibile identificare la tipologia di molecola del polipropilene in possesso. Entrambi i materiali presentano una configurazione atattica, che ha una temperatura di transizione vetrosa $T_g = 20^\circ\text{C}$. Per un polipropilene atattico [8], i valori dei coefficienti trovati sono:

Tipologia polimero	Solvente	Temperatura di prova	a	K (dl/gm)
Polipropilene atattico	Decalin	135°C	0,77	0,00158
Polipropilene atattico	TBC	130°C	0,73	0,00196

Tab. 1.1 : Valori dei coefficienti dell' equazione di Mark-Houwink

Il Melt Flow Index è stato calcolato tramite la formula [10]:

$$\text{MFI} = \eta_0^{-1} \quad (1.11)$$

Il valore di zero-shear viscosity per questa formula è stato calcolato per temperature pari a $T=230^\circ\text{C}$ e $T=240^\circ\text{C}$, quelle maggiormente utilizzate nei calcoli trovati nella ricerca bibliografica effettuata.

1.3.6 Valori ricavati sperimentalmente

Sulla base delle prove precedentemente elencate e descritte, è stato possibile effettuare una caratterizzazione reologica completa dei materiali usati per la realizzazione dei provini.

I valori sono stati riassunti nelle tabelle che seguono.

Proprietà Buplen 6331		
Temperatura di cristallizzazione T_c	[°C]	111,26
Temperatura di transizione vetrosa T_g	[°C]	-18,59
Temperatura di fusione T_m	[°C]	167,50
Peso molecolare M_w	[g/mol]	3,49E+05
MFI	g/10min	10,99 (T=230°C)
MFI	g/10min	14,49 (T=240°C)
PARAMETRI MODELLO DI CROSS-WLF		
n	[]	0,251
τ^*	[Pa]	3273,59
D_1	[Pa*s]	5,15E+07
D_2	[K]	384,41
A_1	[]	16,41
A_2	[K]	51,6

Tab. 1.2 : Dati reologici Buplen 6331

Proprietà laminato da estrusione		
Temperatura di cristallizzazione T_c	[°C]	115,6
Temperatura di transizione vetrosa T_g	[°C]	-18,58
Temperatura di fusione T_m	[°C]	161,57
Peso molecolare M_w	[g/mol]	2,52E+06
MFI	g/10min	0,289 (T=230°C)
MFI	g/10min	0,409 (T=240°C)
PARAMETRI MODELLO DI CROSS-WLF		
n	[]	0,2342
τ^*	[Pa]	18382,68
D_1	[Pa*s]	7,21E+09
D_2	[K]	388,76
A_1	[]	18,51
A_2	[K]	51,6

Tab. 1.3 : Dati reologici polipropilene estruso

Capitolo 2

MODELLI

Il fulcro centrale del presente lavoro di tesi è quello dell'analisi e previsione del fenomeno di saldatura tra due materiali polimerici. Lo studio di tale fenomeno coinvolge l'introduzione di modelli matematici per l'analisi e la previsione.

In questo capitolo verranno descritte le teorie ed i rispettivi modelli utilizzati per lo studio del fenomeno della saldatura, quali:

- modello per il movimento molecolare
- modello per la resistenza del materiale
- modello di correlazione
- modello per l'analisi dei risultati sperimentali ottenuti

2.1 Teoria della reptazione

Il processo di saldatura tra due superfici da unire è caratterizzato da due principali fenomeni. Il primo è l'intimo contatto, inteso come il contatto fisico, tra le due superfici. Per materiali di natura termoplastica che entrano in contatto a temperature prossime a quella di fusione e a pressioni elevate tipiche dello stampaggio ad iniezione, si può ritenere che l'intimo contatto sia raggiunto completamente al

riempimento della cavità stampo. Il secondo è il fenomeno di autodiffusione delle macromolecole, che avviene per materiali a matrice polimerica termoplastica messi in contatto al di sopra della loro temperatura di transizione vetrosa.

Il movimento di una catena [15] molecolare si basa sul modello della teoria della reptazione, sviluppata da De Gennes basandosi sulle intuizioni di Edwards. Tale teoria permette di descrivere il moto di una macromolecola attraverso il moto browniano dei segmenti di catena. Il moto di ognuna di esse è vincolato all'interno di un tubo della sua stessa conformazione determinato. Le principali assunzioni della teoria sono le seguenti:

- le catene si muovono in un network fisso e non è permesso l'attraversamento degli ostacoli;
- le catene si muovono tra gli ostacoli in modo simile a quello di un serpente.

Il moto può avvenire esclusivamente lungo la traccia del tubo e le prime parti interessate sono gli estremi liberi della catena, questo perché in prossimità dell'interfaccia esse hanno una conformazione di non-equilibrio che ne consente la diffusione.

Il tempo necessario per assumere una nuova conformazione ed iniziare la formazione di nuovi entanglements è detto tempo di reptazione t_{rep} , al termine del quale avviene la completa adesione e quindi la massima resistenza della saldatura.

La teoria della reptazione permette di predire sia la lunghezza l percorsa della catena al tempo t_{rep} :

$$\frac{l}{L} = \left(\frac{t}{t_{rep}} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

dove L è la lunghezza della traccia del tubo.

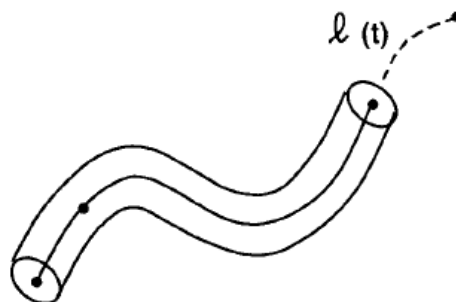


Fig. 2.1: Rappresentazione del tubo della teoria della reptazione

E' possibile anche calcolare la distanza χ di interpenetrazione media della catena dall' interfaccia raggiunta al tempo t

$$\frac{\chi}{\chi_{\infty}} = \left(\frac{t}{t_{\text{rep}}} \right)^{1/4} \quad (2.2)$$

dove χ_{∞} è il grado di girazione della catena.

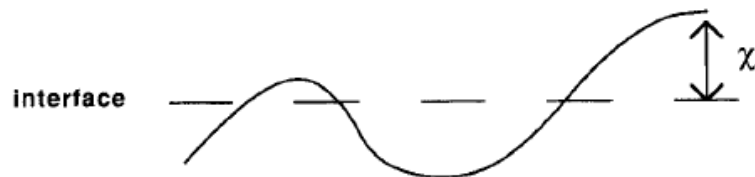


Fig. 2.2: Rappresentazione dell' interpenetrazione all' interfaccia

2.2 Teoria dell' interdiffusione molecolare

L' interdiffusione in fusi omopolimeri ad alto peso molecolare ha acquistato una notevole attenzione sperimentale e teorica. Il legame tra i monomeri e gli intrecci delle lunghe catene molecolari comporta differenti restrizioni sulla dinamica della catena. La maggior parte degli studi si sono concentrati sul caso di lunghezze di diffusione molto più grandi rispetto alle dimensioni della molecola diffondente. Il modello della reptazione proposto da de Gennes è un esempio semplice e visivo della dinamica molecolare in presenza di ostacoli fissi, dove il moto trasversale è fortemente limitato dal contorno del tubo. Un componente importante nella teoria della reptazione è rappresentato dall' interdiffusione all' interfaccia dei due fusi posti in contatto. Questo perché solo le molecole all' estremità della catena poste all' interfaccia dei due polimeri possono attraversarla. L'evoluzione temporale della concentrazione molecolare attraverso l' interfaccia è stata studiata inizialmente da de Gennes, Tirrel, Wool ed altri.

2.2.1 Analisi del modello di interdiffusione molecolare

Lo scopo del lavoro presentato da E. Lafranche, T. Renault e P. Krawczak alla conferenza XXX del 2014 "*Effect of the interdiffusion at the polymer-polymer interface on the flexural properties of overmolded short glass fiber-glass fabric reinforced PA6*

composites" [12] è quello di ottimizzare la risposta a flessione e taglio di un componente costituito da un laminato sovrastampato. Per il laminato hanno utilizzato un tessuto sbilanciato di fibre di vetro rinforzate con PA6 e per lo stampaggio ad iniezione una pasta composta da PA6 e 30% di fibre di vetro, entrambi della ditta Solvay Engineering Plastics. La qualità dell' adesione è stata studiata in termini di interdizione all' interfaccia.

L' interdizione tra laminato e materiale sovrastampato è stata studiata basandosi sui lavori di de Gennes, Edward e Graessley. E' stato determinato un coefficiente di diffusione D:

$$D = \frac{G_N^0}{135} \left(\frac{\rho RT}{G_N^0} \right)^2 \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{M_w} \right) \frac{M_c(T)}{M_w^2 \eta_{0,M_c(T)}} \quad (2.3)$$

dove G_N^0 è il plateau modulus, ρ la densità, R la costante dei gas, T la temperatura di riferimento, $\langle r^2 \rangle$ la radice quadratica della distanza tra i due estremi delle catene, M_w il peso molecolare, $M_c(T)$ il peso molecolare critico alla temperatura T e $\eta_{0,M_c(T)}$ la viscosità zero al peso molecolare critico.

Nel lavoro in esame il termine $\langle r^2 \rangle$ viene indicato come R_g^2 che invece è il Radius of gyration che equivale al termine χ_∞ dell' equazione (2.2).

Per determinare i parametri di diffusione all' interfaccia è stata anche svolta una simulazione 1D in COMSOL. Considerando che al di sotto della Temperatura di cristallizzazione non avviene diffusione, il tempo di diffusione è stato calcolato mediante la formula:

$$T_Z(t_{diff}^Z) = T_c \quad (2.4)$$

Nel lavoro in esame è stata anche calcolata la distanza quadratica di diffusione mediante integrale:

$$\langle l^2 \rangle_Z = 2 \int_0^{t_{diff}^Z} D(t) dt \quad (2.5)$$

Il lavoro di calcolo dell' interdizione molecolare è stato sviluppato per quattro casi differenti, dove la temperatura del fuso era pari a $T=240^\circ C$ e quella del laminato variava con $T= 200^\circ C$, $T= 150^\circ C$, $T=100^\circ C$, $T=23^\circ C$. L' interdizione per le quattro differenti temperature in esame è riassunta nel grafico che segue:

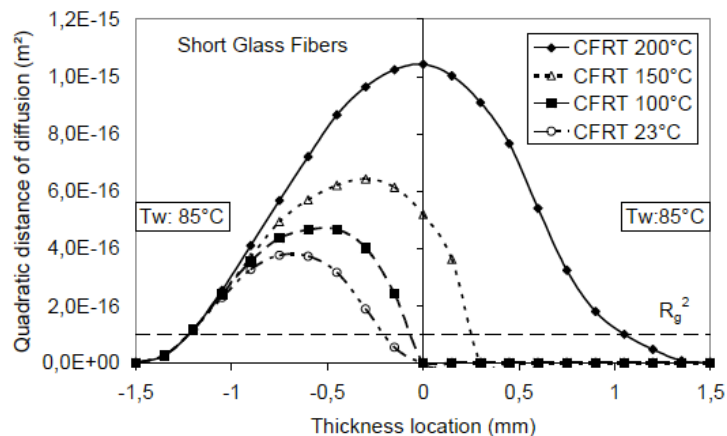


Fig. 2.3: Rappresentazione della distanza quadratica di diffusione in rapporto allo spessore del componente

Si nota come al di sotto di $T=150^{\circ}\text{C}$ non vi è diffusione all' interfaccia.

Per una maggiore completezza e chiarezza sono stati analizzati anche i precedenti lavori condotti da W. Graessley [13], basato sugli studi di Doi ed Edward [26], nel caso di materiale polietilenico. Questo ha permesso di validare l' esattezza della formula del coefficiente di diffusione descritta prima e la corrispondenza tra alcuni valori numerici che venivano presi da questo articolo. Nel suo lavoro, infatti, Graessley calcola la diffusione superficiale del polietilene confrontandola con diversi altri esperimenti.

Validazione coefficiente di diffusione. E' stata eseguita una prima validazione del valore del coefficiente di diffusione D mediante foglio di calcolo Excel. Utilizzando i dati forniti nel testo in esame (tabella 2.2) sono stati calcolati tutti i parametri necessari a determinare il valore del coefficiente di diffusione, risultato pari a $D=4,59407\text{E}-16$. Si ottiene un discostamento pari a $3,67\text{E}-16$ rispetto al valore dichiarato nell' articolo che risulta pari a $D=9,24\text{E}-17$. Per questo motivo è stato calcolato il coefficiente D inserendo tutti e soli i valori dichiarati nella tabella riassuntiva presente nell' articolo, ma anche in questo caso il valore ottenuto è differente e pari a $D=2,98918\text{E}-16$ con un discostamento pari a $2,07\text{E}-16$.

Avendo riscontrato tali incongruenze si è deciso di ripercorrere i conti presentati da Graessley che risultano essere congruenti con i risultati. In questo modo è stata appurata la correttezza della formula per la valutazione del coefficiente di diffusione D . La seconda variabile tra i dati forniti, cioè quella rappresentata dai valori dichiarati

nell' articolo, risulta essere la causa di tale scostamento nei risultati. Si è concluso, infatti, che i valori riportati nella tabella riassuntiva non sono stati riportati correttamente.

Validazione della distanza quadratica di diffusione. La validazione della distanza quadratica di diffusione è stata effettuata facendo inizialmente un' analisi dei parametri nell' espressione del coefficiente di diffusione che variano con la temperatura. Questi parametri sono il peso molecolare critico, la viscosità zero al peso molecolare critico e la temperatura stessa.

Il primo parametro è possibile calcolarlo come:

$$M_c(T) = 2 M_e(T) \quad (2.6)$$

$$M_e(T) = \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad (2.7)$$

La viscosità zero al peso molecolare corrisponde al valore di viscosity plateaus ed è ricavabile dal grafico della viscosità che fornisce il software Autodesk Moldflow nelle proprietà reologiche del materiale per le diverse temperature. Per il calcolo della viscosità il programma utilizza il modello Cross-WLF. Il programma, tuttavia, fornisce i valori di viscosità fino alla temperatura di transizione vetrosa, che per questo materiale è pari a $T=190^\circ\text{C}$.

Per determinare la temperatura in funzione del tempo di diffusione è stata eseguita una simulazione del processo di iniezione con il software Autodesk Moldflow. E' stato realizzato un file CAD con due piastrine sovrapposte di dimensione 20x50x1.5 mm. La dimensione delle piastrine è stata scelta inferiore per ridurre i tempi di simulazione dettati dall' elevato numero di elementi della mesh del programma. I materiali utilizzati per la simulazione non corrispondono con quelli utilizzati nel lavoro svolto da Lafranche, Renault e Krawczak in quanto non presenti nella libreria del programma. Si è optato, perciò, per sostituire i due materiali con dei materiali quanto più simili possibile già presenti nella libreria. Per il laminato si è utilizzato il materiale Staramide PF10013HS rinforzato al 65% con fibre di vetro di SABIC Innovative Plastics e per l' iniettato il materiale Technyl Star S60 G1 V30 Natural rinforzato al 30% con fibre di vetro di Rhodia Engineering Plastics.

$T_{\text{glass}} = D_2$ [K]	323,15
n []	0,3478
τ^* [Pa]	258436
D_1 [Pa*s]	1,002E+12
A_1	28,103
A_2 [K]	51,6

Tab. 2.1: Valori dei coefficienti in uso dal software Moldflow per il materiale da iniezione PA6

Questa simulazione ci ha permesso di determinare i valori tempo-Temperatura di raffreddamento del materiale, che sono poi stati inseriti in un foglio di calcolo Excel permettendo così di calcolare la diffusione del materiale. Sono stati analizzati tutti i nodi lungo lo spessore delle due piastre sovrapposte.

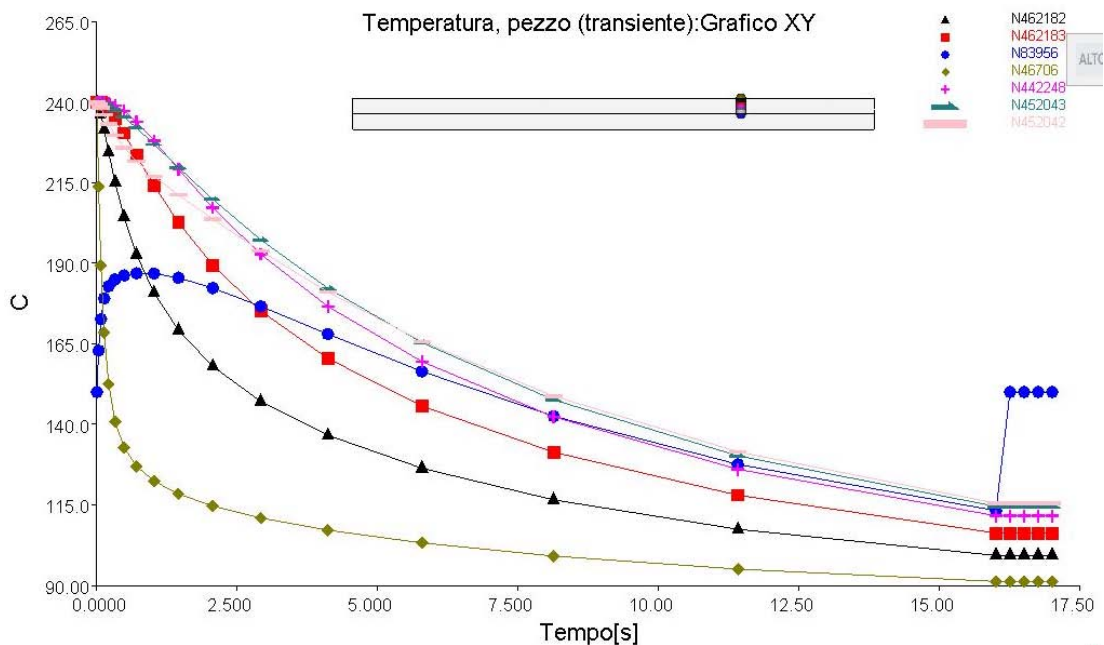


Fig. 2.4: Andamento tempo-temperatura per i nodi del componente iniettato

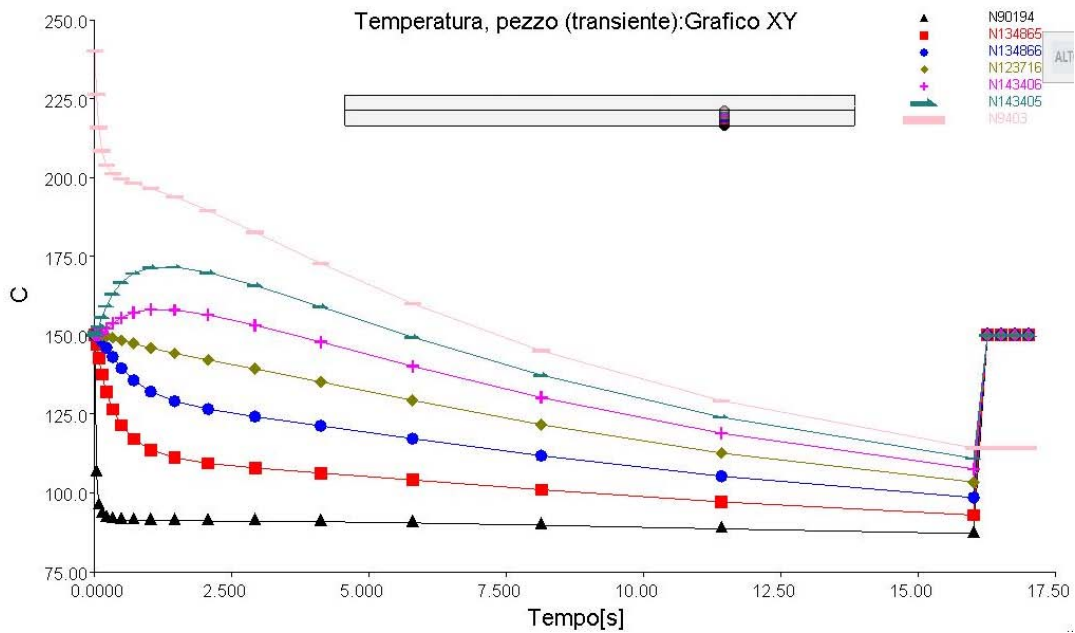


Fig. 2.5: Andamento tempo-temperatura per i nodi del laminato

Una volta determinato il valore del coefficiente di diffusione, è stato possibile riprodurre il grafico che mette in relazione la distanza quadratica media con lo spessore del componente.

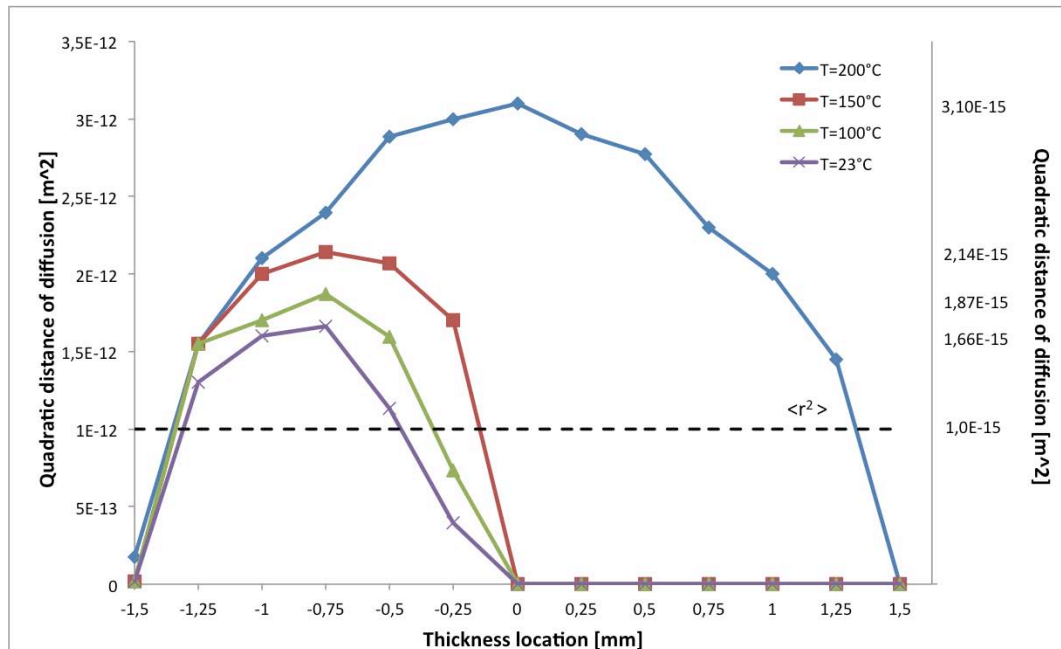


Fig. 2.6: Riproduzione e validazione del grafico in figura 2.3

Ogni punto nel grafico rappresenta ciascuno dei nodi lungo lo spessore del componente. Per ottenere il valore di ogni singolo nodo riportato nel grafico si è

inizialmente analizzata la storia tempo-Temperatura dall'istante $t=0$ s fino all'istante t_i (figura 2.4 e 2.5) in cui si raggiunge la temperatura di $T=190^{\circ}\text{C}$. Questi valori sono stati poi inseriti nella formula del coefficiente di diffusione D , con i valori di peso molecolare critico e viscosità zero al peso molecolare critico corrispondenti per la temperatura in esame. Successivamente si è poi realizzata la sommatoria di tutti questi valori così da ottenere il valore rappresentato nel grafico.

Comparando i due grafici riassuntivi per le quattro temperature, si possono notare delle differenze:

- il valore della distanza quadratica di diffusione risulta più grande. Questa discordanza era già presente nella validazione del coefficiente di diffusione stesso;
- il nodo all'interfaccia per la temperatura del laminato pari a $T=150^{\circ}\text{C}$ presenta un valore della distanza quadratica di diffusione pari a zero. Nell'articolo preso in esame, invece, questo valore è diverso da zero perché il loro materiale presenta una diversa temperatura di cristallizzazione;
- il nodo più esterno sulla parete del materiale iniettato, per una temperatura del laminato pari a $T=200^{\circ}\text{C}$, presenta un valore per la distanza quadratica di diffusione diverso da zero, cosa che accade invece nel grafico del lavoro di Lafranche, Renault e Krawczak.

L'andamento della distanza quadratica di diffusione ottenuto, tuttavia, risulta molto simile a quello riportato nel lavoro preso in esame. I valori differiscono a causa delle molteplici variabili messe in gioco, quali: il valore del coefficiente di diffusione che differisce, i differenti materiali utilizzati, le diverse temperature di cristallizzazione e densità tra i due materiali. Sulla base di tutte queste variabile si può, quindi, ritenere abbastanza soddisfacente il risultato ottenuto per il lavoro di validazione.

Applicazione del modello della distanza quadratica di diffusione per il polipropilene. Costatata la validità del modello descritto nell'articolo [12] si è deciso di applicarlo ai due tipi di polipropilene utilizzati nel lavoro di tesi. Si è effettuata una simulazione con il software Autodesk Moldflow per determinare la temperatura in funzione del tempo di diffusione. La geometria utilizzata è la stessa della validazione precedentemente descritta. Il materiale utilizzato per l'iniezione è stato inserito manualmente nella libreria grazie alla caratterizzazione reologica eseguita, perché

non era presente nel database dei materiali. Per la simulazione è stato, quindi, utilizzato il materiale Buplen 6331 della Lukoil. Per il materiale rappresentante il laminato è stato utilizzato un materiale con le stesse caratteristiche reologiche di quello in nostro possesso, cioè il materiale SABIC PP 4935 della SABIC Innovative Plastic. Una volta determinato il valore del coefficiente di diffusione ed estratti dalla simulazione gli intervalli tempo-Temperatura di raffreddamento del materiale, è stato possibile mediante un foglio di calcolo Excel determinare la distanza quadratica di diffusione.

Sono stati effettuati due lavori distinti di applicazione del modello. Nel primo sono stati utilizzati gli stessi valori di temperatura sia per il fuso che per il laminato analizzati nell' articolo di Lafranche, Renault e Krawczak. Si sono, quindi, realizzate quattro simulazione con temperatura del fuso sempre pari a $T=240^{\circ}\text{C}$ e temperature del laminato rispettivamente pari a $T=200^{\circ}\text{C}$, $T=150^{\circ}\text{C}$, $T=100^{\circ}\text{C}$, $T=23^{\circ}\text{C}$.

Il grafico che si ottiene per questo primo lavoro è quello che segue.

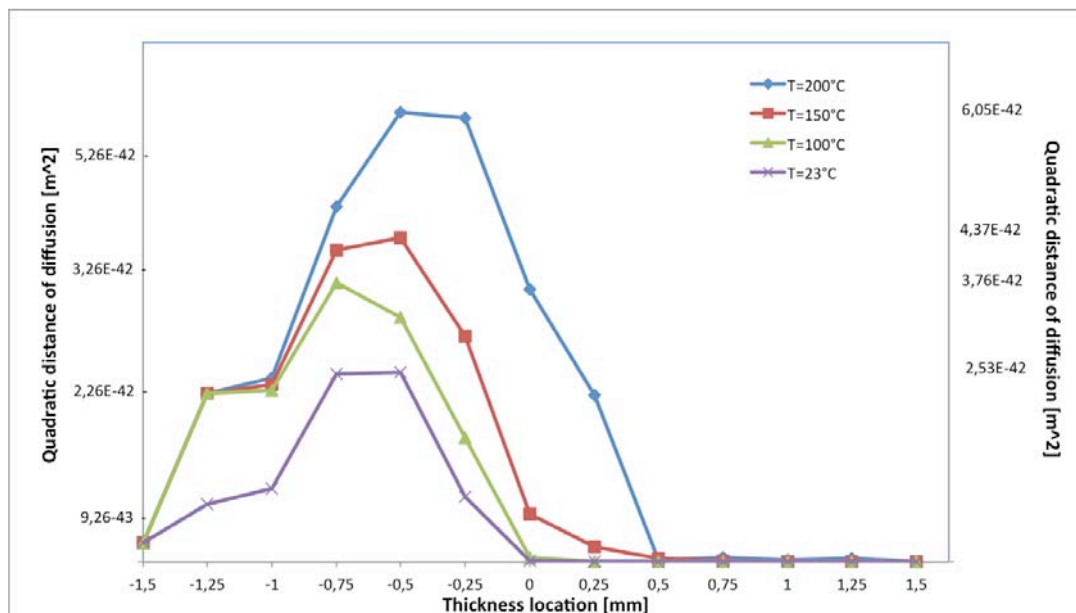


Fig. 2.7: Applicazione del modello al polipropilene

Lo scalino al nodo a -1 mm di spessore potrebbe essere imputabile al sottile strato di pelle che si crea nel materiale iniettato quando entra in contatto con l' aria.

Nel secondo lavoro sono state, invece, utilizzate le temperature scelte per il Design of Experiment . Le simulazioni realizzate prevedevano una prima temperatura del fuso pari a $T=260^{\circ}\text{C}$ con temperatura del laminato rispettivamente pari a $T= 32^{\circ}\text{C}$ e

T=130°C ed una seconda temperatura del fuso pari a T=220°C e temperatura del laminato sempre pari a T=32°C e T=130°C. La decisione di utilizzare solo due temperature differenti per il laminato, è maturata a seguito delle prove di trazione preliminari eseguite sui provini. Si è notato che la differenza del valore di carico tra il caso con laminato a T=32°C e T=130°C era solamente di circa 200N. Per questo motivo non si sono realizzate temperature intermedie del laminato, come invece accade nel lavoro [12].

Il grafico che si ottiene per questo secondo lavoro è quello che segue.

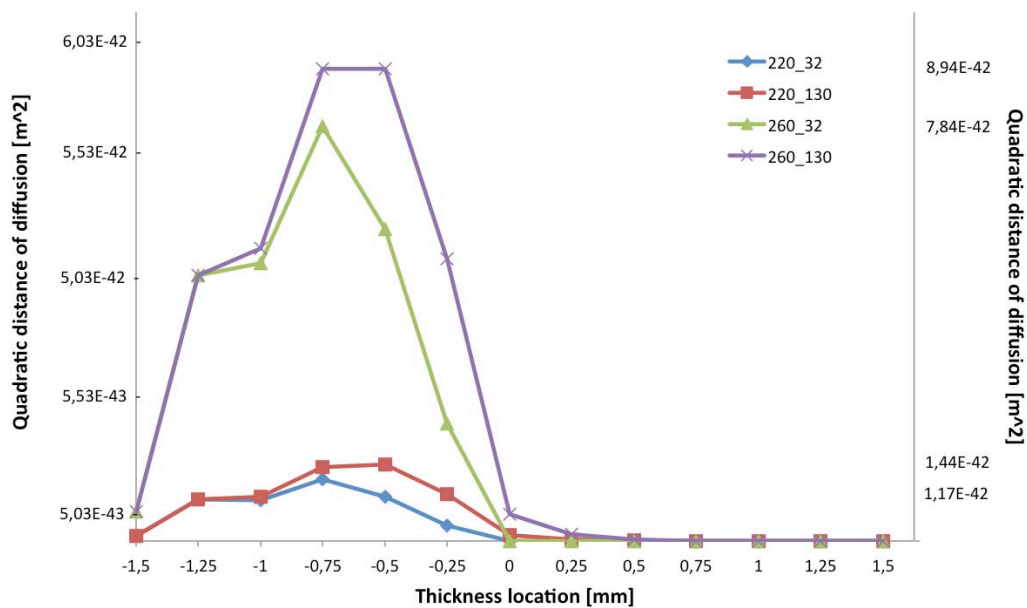


Fig. 2.8: Applicazione del modello al polipropilene Buplen 6331 con le temperature realizzative dei provini

Si è valutata poi l'interdiffusione molecolare per il polipropilene da estrusione nel caso di una temperatura del fuso pari a T=260°C con temperatura del laminato rispettivamente pari a T=32°C e T=130°C ed una temperatura del fuso pari a T=220°C e temperatura del laminato sempre pari a T=32°C e T=130°C. Il modello della distanza quadratica di diffusione che si ottiene è riportato in figura.

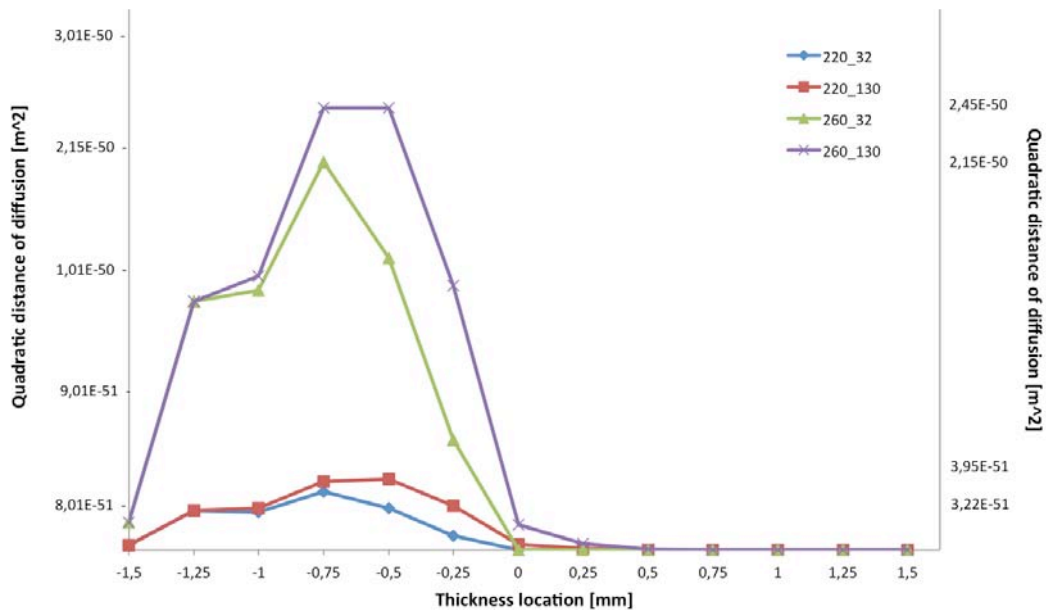


Fig. 2.9: Applicazione del modello al polipropilene da estrusione con le temperature realizzative dei provini

Si può notare come per tutti i casi i valori del modello della distanza quadratica di diffusione ottenuti in questo caso siano molto inferiori rispetto quelli ottenuti per il Buplen 6331. Questo rileva come il materiale che interdifonde sia il polipropilene da iniezione.

Successivamente si è applicato il modello della distanza quadratica di diffusione al provino realizzato per il lavoro di tesi. Si sono effettuate anche in questo caso quattro simulazioni differenti, come era avvenuto precedentemente per il secondo lavoro di applicazione del modello. Si ha, quindi, una prima temperatura del fuso pari a $T=260^{\circ}\text{C}$ con temperatura del laminato rispettivamente pari a $T=32^{\circ}\text{C}$ e $T=130^{\circ}\text{C}$ ed una seconda temperatura del fuso pari a $T=220^{\circ}\text{C}$ e temperatura del laminato sempre pari a $T=32^{\circ}\text{C}$ e $T=130^{\circ}\text{C}$. La geometria in questo caso non è più costituita da due superfici sovrapposte ma bensì da una base rettangolare su cui è sovrastampato uno stelo, formando così un provino a T.

La maglia della mesh costituente il laminato è costituita da 6 nodi, di cui uno all'interfaccia tra laminato e stelo. Per un'analisi simmetrica, sono stati analizzati 5 nodi della mesh dello stelo. Il nodo all'interfaccia era identico per entrambe le mesh, quindi, è stato analizzato una sola volta.

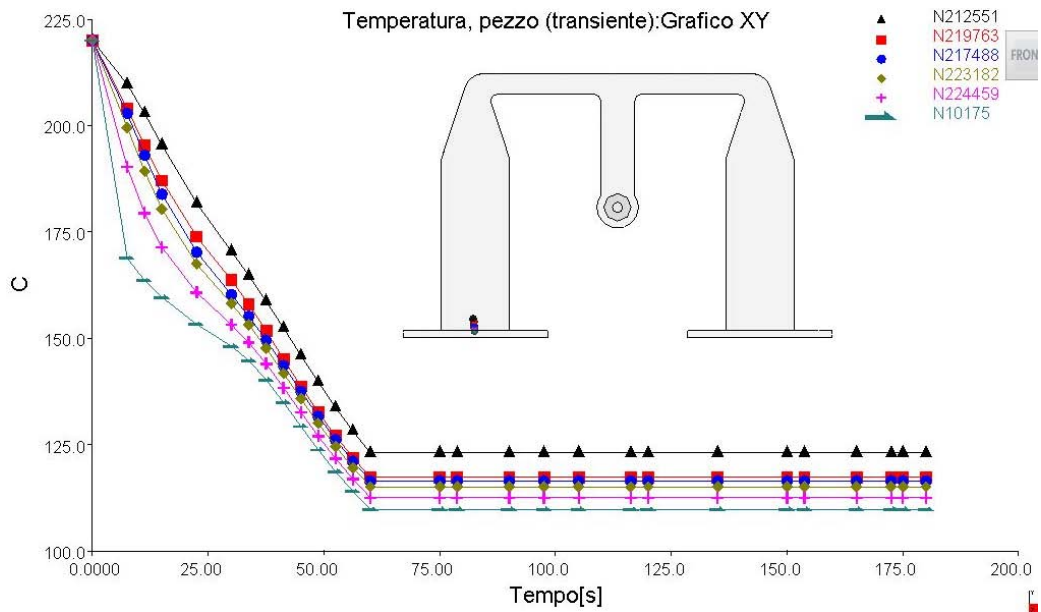


Fig. 2.10: Andamento tempo-temperatura per i nodi dello stelo

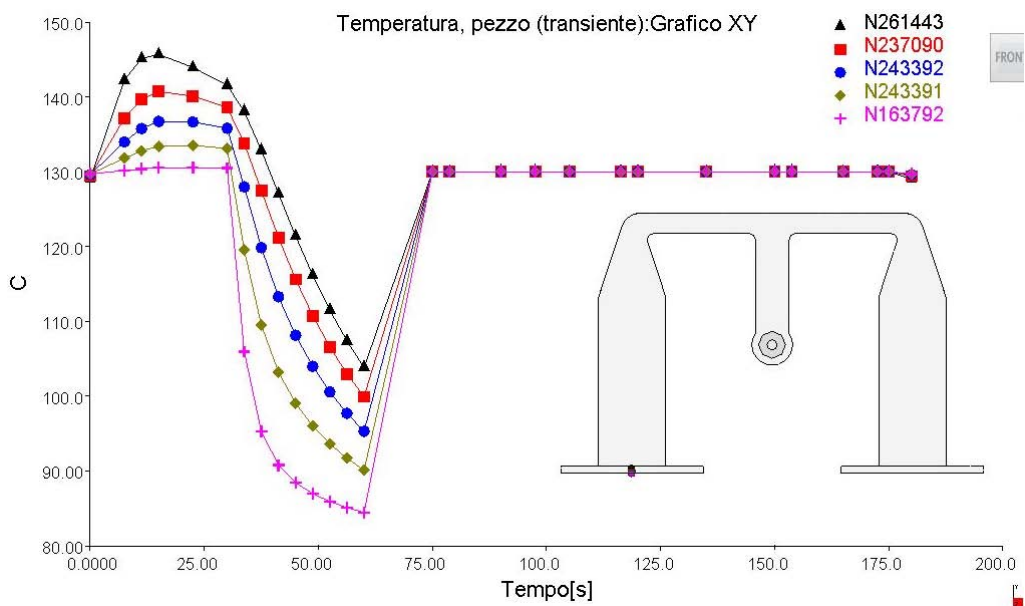


Fig. 2.11: Andamento tempo-temperatura per i nodi del laminato

Il grafico che si ottiene per l' applicazione del modello per questo caso è quello che segue.

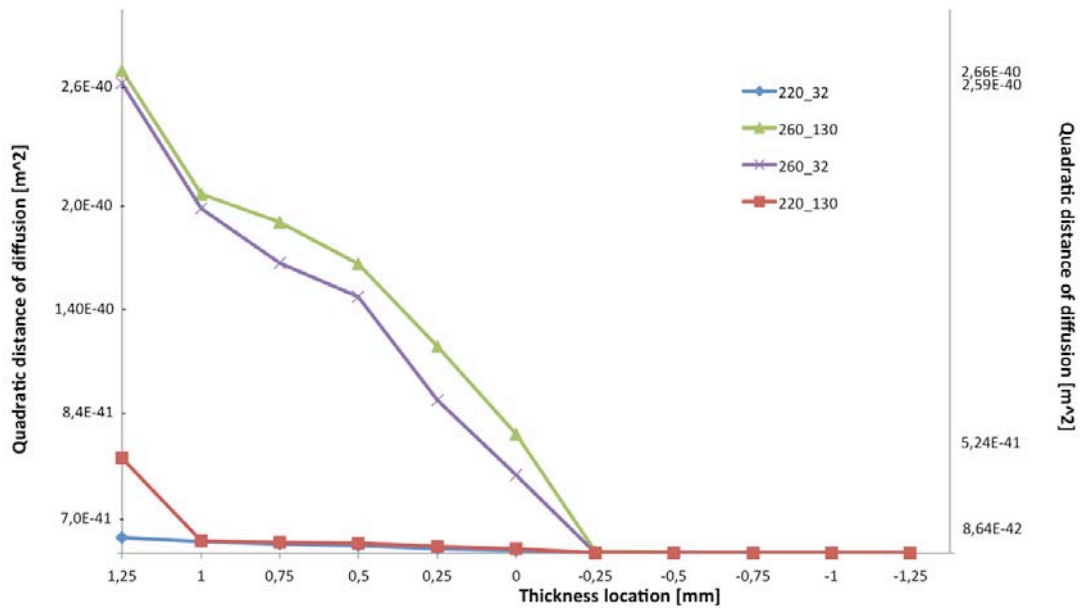


Fig. 2.12: Applicazione del modello al provino in polipropilene

In questo caso si è valutato il modello della distanza quadratica di diffusione solo per il polipropilene Buplen 6331, vista la sua maggiore diffusività rispetto al polipropilene da estrusione.

Si è notato dall'analisi dei provini stampati come il fenomeno della saldatura abbia coinvolto solo la zona di interfaccia tra i due materiali. Per questo motivo si è concentrata l'attenzione per la valutazione della distanza quadratica di diffusione solo sul nodo all'interfaccia e sul nodo subito prima all'interno dello stelo ed all'interno del laminato.

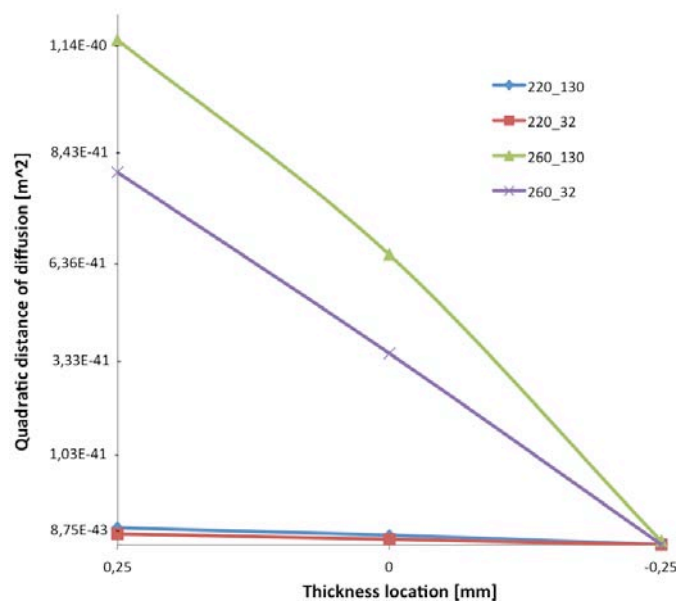


Fig. 2.13: Dettaglio dei nodi presso l'interfaccia del provino

Dal grafico si può notare come la distanza quadratica di diffusione per una temperatura del fuso a $T=260^{\circ}\text{C}$ sia maggiore di quella per il fuso ad una temperatura a $T= 220^{\circ}\text{C}$. Nel caso del fuso a $T=220^{\circ}\text{C}$ la distanza quadratica di diffusione presenta dei valori molto vicini tra il laminato a temperatura $T=130^{\circ}\text{C}$ e temperatura $T=32^{\circ}\text{C}$. I risultati che si sono ottenuti, e quindi il grafico finale, sono in linea con i risultati ottenuti nei modelli costituiti da due piastrine rettangolari sovrapposte.

Valori dei singoli termini costituenti il coefficiente di diffusione. I valori per il provino in PA6 rinforzato al 30% con fibre di vetro sono stati ricavati dalla bibliografia indicata nell' articolo esaminato [12]. Per il polipropilene adoperato nel lavoro di tesi alcuni valori sono stati ricavati dalla caratterizzazione reologica eseguita in laboratorio ed alcuni da una ricerca bibliografica [6,16,18,19] incrociata mirata proprio alla determinazione dei termini mancanti. I valori dei singoli termini per entrambi i materiali sono riportati nella tabella che segue.

Coefficiente			Pa6	PP
Plauteau modulus	G_N^0	[Pa]	1,33E+06	6,63E+04
Modulus per $G'=G''=G_c$	G_c	[Pa]	1,06E+05	2,20E+04
Indice di polidisperdità	p	[]	2,38	7
Densità	ρ	[g/mol ³]	1,14E+06	8,98E+05
Costante dei gas	R	[J/molK]	8,314	8,314
Mean square end-to-end distance	$\langle r^2 \rangle$	[m ²]	1,08E-16	6,78E-21
Peso molecolare medio numerico	M_n	[g/mol]	4411,76	4,98E+04
Peso molecolare	M_w	[g/mol]	10500	3,49E+05
Peso molecolare critico	M_c	[g/mol]	7,44E+03	115454,36
Peso molecolare degli entanglements	M_e	[g/mol]	3,72E+03	5,77E+04

Tab. 2.2: Valori dei termini costituenti il coefficiente di diffusione

E' possibile notare come il valore del Mean square end-to-end distance per il polipropilene risulta essere notevolmente più grande del valore della Quadratic distance of diffusion $\langle l^2 \rangle$. Nel caso del Nylon PA6, invece, tale valore è molto simile a quello della Quadratic distance of diffusion. Questa differenza si è anche ripresentata nei grafici riportati sopra, dove nel caso dei grafici del polipropilene è stato omesso il

valore di $\langle r^2 \rangle$ per una migliore lettura dell' andamento della Quadratic distance of diffusion $\langle l^2 \rangle$.

Fitting dei coefficienti di Cross-WLF per il Nylon PA6. Il lavoro, descritto di seguito, porta alla determinazione dei valori dei coefficienti A_1 - e D_1 per il materiale Technyl Star S60 G1 V30 Natural rinforzato al 30% con fibre di vetro di Rhodia Engineering Plastics. Il materiale in questione è stato utilizzato per la validazione del modello implementato nel lavoro [12]. Questo modello permette di stimare il coefficiente di diffusione dei polimeri fusi al momento della saldatura con un altro materiale. Questo lavoro di fitting dei parametri per il modello di Cross-WLF per il nylon PA6, è nato dalla necessità di voler vedere come tali parametri variavano per una temperatura differente da quella di transizione vetrosa, nello specifico per la temperatura di cristallizzazione, temperatura alla quale, per i materiali semicristallini, si assume nulla la possibilità di interdizione.

Il software di simulazione Autodesk Moldflow utilizza per la determinazione della viscosità il modello di Cross- WLF. Per questo materiale il termine D_2 è pari a 50°C, cioè proprio la temperatura di transizione vetrosa. Per ottimizzare i parametri A_1 , D_1 , n e τ^* si è realizzato un foglio di calcolo Excel dove sono stati inseriti i valori di viscosità ricavati direttamente dal software Moldflow. L' ottimizzazione dei parametri in esame prevede una minimizzazione della somma quadratica degli errori data dalla differenza tra il valore della viscosità calcolato con il modello di Cross-WLF e quello ricavato direttamente da Moldflow. Questa minimizzazione viene fatta attraverso la funzione "Risolutore" presente in Excel che procede modificando di step in step i parametri A_1 , D_1 , n e τ^* per ottenere un valore sempre minore della somma quadratica degli errori. Negli ultimi step si è modificato solamente il valore di A_1 e D_1 per ottenere un andamento più possibile preciso. Questo lavoro è stato svolto sia per la temperatura di cristallizzazione ($T_c=190^\circ\text{C}$) che per la temperatura di transizione vetrosa ($T_g=50^\circ\text{C}$) del nylon PA6 in esame.

Per poter calibrare il modello per una temperatura di riferimento pari a T_{crystal} e non più T_g è stato necessario valutare i parametri per valori di temperatura di processo e, conseguentemente, di viscosità molto alti, intorno a 3000°C. Tali temperature risultano fittizie senza un senso pratico in quanto impossibili da raggiungere fisicamente in un processo produttivo, ma necessarie per ricalibrare il modello.

Nonostante le elevate temperature di processo prese in esame per il modello, è stato possibile delineare dei valori attendibili dei parametri per entrambe le temperature. I valori dei coefficienti ottenuti sono riportati nell' immagine che segue.

$T_{\text{glass}} [^{\circ}\text{C}]$	50
$T_{\text{glass}} [\text{K}]$	323,15
$D_1 [\text{Pa}\cdot\text{s}]$	9,92E+11
A_1	28,09
$A_2 [\text{K}]$	51,6
$T_{\text{cristall}} [^{\circ}\text{C}]$	190
$T_{\text{cristall}} [\text{K}]$	463,15
$D_1 [\text{Pa}\cdot\text{s}]$	9,35E+11
A_1	28,05
$A_2 [\text{K}]$	51,6

Tab 2.3: Valori ottenuti con il risolutore

E' possibile notare confrontando tra loro i parametri riportati in tabella 2.3 come i valori dei coefficienti siano tra loro molto vicini, nonostante le due temperature differenti per cui sono stati ricavati. I parametri n e τ^* sono rimasti, invece, costanti e pari a quelli presenti nel software Moldflow durante il processo di ottimizzazione. Confrontando, inoltre, i valori per T_{glass} riportati in tabella 2.3 con quelli in tabella 2.1, si evince come la differenza tra i parametri sia irrisoria.

L' andamento della viscosità in funzione della temperatura con i parametri ricavati con l' uso della funzione "Risolutore" è raffigurata nel grafico che segue.

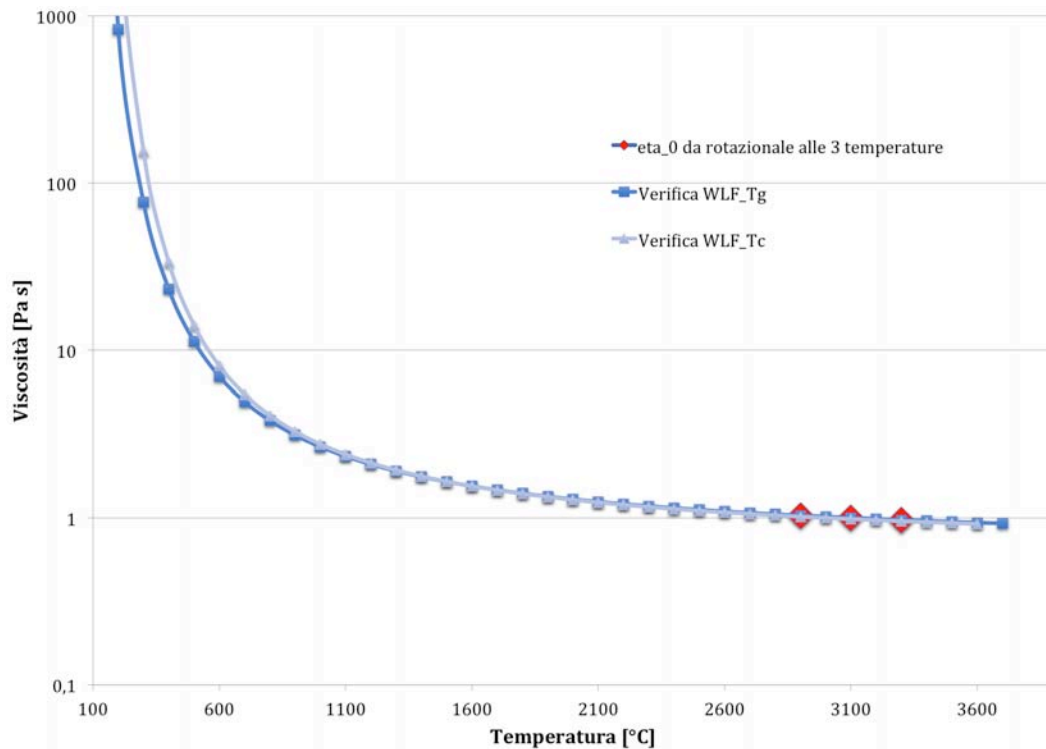


Fig. 2.14: Andamento della viscosità per le diverse temperature

E' possibile vedere dalla figura 2.9 come il fitting della curva risulta lineare e preciso, sia per la temperatura di transizione vetrosa che per la temperatura di cristallizzazione, interpolando perfettamente i tre valori di η_0 presi come guida.

Si possono, quindi, ritenere attendibili per entrambe le temperature caratteristiche dei materiali, cristallizzazione e transizione vetrosa, i parametri in uso nel software senza incorrere in errori di calcolo gravosi.

2.3 Trazione monoassiale

La prova di trazione rappresenta il metodo più comune per determinare le caratteristiche di resistenza-deformazione dei materiali [11].

Per la prova di trazione è necessario realizzare un provino di lunghezza iniziale l_0 e sezione iniziale A_0 . La tensione ingegneristica è definita tramite il rapporto:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (2.8)$$

Nella fase iniziale di applicazione della forza, il provino si deforma proporzionalmente all' aumentare del carico fino al valore del carico limite di

proporzionalità. Superato questo punto il materiale continuerà a deformarsi elasticamente in maniera lineare fino alla tensione di snervamento Y . Se il carico viene rimosso prima di aver raggiunto la tensione limite di snervamento del materiale, il provino ritornerà alla sua lunghezza originale. Il modulo di elasticità o modula di Young è:

$$E = \frac{\sigma}{e} \quad (2.9)$$

Questa equazione è nota come Legge di Hooke.

Se si incrementa ancora il carico applicato, il provino subisce un allungamento e la diminuzione della sezione fino ad arrivare al valore di resistenza ultima a trazione. Al superamento di questo valore, la tensione ingegneristica diminuisce e si giunge progressivamente alla rottura finale del provino. Il livello finale della tensione rilevato alla rottura del provino è chiamato tensione di rottura.

L'area sottesa della curva tensione–deformazione fino alla tensione di snervamento del materiale è nota come modulo di resilienza, MdR:

$$\text{MdR} = \frac{Y e_0}{2} = \frac{Y^2}{2 E} \quad (2.10)$$

Il valore assoluto tra la deformazione laterale e la deformazione longitudinale prende il nome di coefficiente di Poisson ν .

La tensione reale è fornita dal rapporto:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (2.11)$$

dove il termine A è l' area corrente che sopporta il carico.

2.4 Modello di correlazione tra interdizione molecolare e resistenza a trazione del materiale

La resistenza della saldatura è valutata mediante l' esecuzione di prove di trazione e di taglio, durante le quali si presentano i fenomeni di rottura e sfilamento delle catene molecolari. In entrambi i casi lo sforzo e l' energia di rottura sono dipendenti dal tempo e dalla temperatura caratteristici dell' interdizione.

E' possibile esprimere il grado di diffusione delle catene per sistemi isotermici

mediante le seguenti equazioni [15].

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\chi}{\chi_{\infty}} = \left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/2} = \left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/4} \quad (2.12)$$

$$\frac{G}{G_{\infty}} = \frac{1}{L} = \left(\frac{t}{t_{rep}}\right)^{1/2} \quad (2.13)$$

dove σ_{∞} e G_{∞} sono rispettivamente lo sforzo e l'energia a rottura ottenuti dai test sui provini. Per determinare lo sforzo di rottura utilizzando le due relazioni è necessario conoscere i termini σ_{∞} , G_{∞} e t_{rep} .

Le seguenti equazioni sono valide per tempi inferiori al tempo di reptazione t_{rep} .

Lo sforzo di rottura, quindi, risulta proporzionale alla radice quarta del tempo, mentre l'energia di rottura è proporzionale alla radice quadrata.

Prendendo in esame la tecnica produttiva dello stampaggio ad iniezione, è possibile notare come non sia un processo isotermico. E' possibile, tuttavia, applicare ancora le equazioni (2.1) e (2.2), ricorrendo ad una suddivisione temporale della storia termica in n intervalli.

$$\Delta t = (t_{i+1} - t_i) = \frac{t_{processo}}{n} \quad (2.14)$$

dove $t_{processo}$ indica l'intervallo di tempo del processo in cui i valori della temperatura sono ancora tali da permettere il fenomeno della diffusione molecolare delle catene. Nel processo del sovrastampaggio ad iniezione tale intervallo temporale ha inizio quando il materiale iniettato entra in contatto con il laminato e termina quando si scende al di sotto della temperatura di transizione vetrosa caratteristica.

Il modello preso in esame in questo lavoro di tesi è quello studiato e sviluppato da Bastien e Gillespie [14], che hanno esteso il modello isotermico sopra descritto a laminati termoplastici amorfici soggetti a processi nonisotermici. Nel loro modello, il dominio temporale di un processo di healing non isotermico è stato suddiviso in intervalli temporali $(t_{i+1} - t_i) = \Delta t = t/q$. In ciascun i -esimo intervallo il processo è stato considerato isotermico in riferimento al valore medio della temperatura tra i punti t_i e t_{i+1} . I valori incrementali della forza dei legami delle catene per ogni intervallo Δt sono stati ricavati dalla teoria della reptazione per fenomeni isotermici.

L'intento del loro modello è stato proprio quello di determinare la forza dei legami delle catene in ogni istante t come la somma dei valori incrementali.

E' possibile così riscrivere l' espressione dello sforzo secondo il modello di Bastien e Gillespie [14].

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \sum_{t=0}^{t/\Delta t} \left[\frac{t_{i+1}^{1/4} - t_i^{1/4}}{t_{rep}^{*1/4}} \right] \quad (2.15)$$

dove $t_{rep}^{*1/4}$ è appunto il tempo di reptazione in riferimento alla temperatura media dell' intervallo considerato.

In questo lavoro di tesi l' equazione appena proposta viene impiegata per la stima del valore di resistenza a rottura del provino da confrontare con quello ottenuto dal test sperimentale di trazione.

2.5 Design fattoriale

Il design fattoriale [2] è utilizzato negli esperimenti che coinvolgono doversi fattori, permettendo l' indagine di ogni possibile combinazione di livelli per i fattori costituenti. Questa attività è particolarmente utile nelle prime fasi di un lavoro sperimentale, quando si devono indagare molti fattori di interesse. Se vi sono a livelli per il fattore A e b livelli per il fattore B, per ogni replicazione di possono contare un numero di combinazione pari ad ab . L' effetto principale di un fattore è la variazione della grandezza Y che si vuole misurare prodotta dalla sola variazione di livello del fattore in analisi.

Design fattoriale 2^k . Il caso più semplice di design della serie 2^k è quello che coinvolge solo due fattori, A e B con due livelli ciascuno, cioè il design 2^2 .

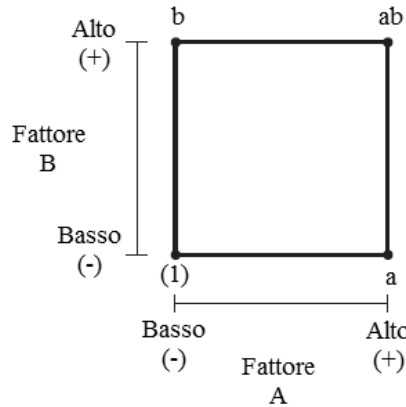


Fig. 2.15: Rappresentazione grafica del design 2^2

L'immagine sopra rappresenta le combinazioni di questo design fattoriale. Il livello elevato di ogni fattore nella combinazione viene indicato con la lettera minuscola ed il livello basso con l' assenza della lettera minuscola corrispondente. Il termine (1) rappresenta la combinazione dei livelli bassi per entrambi i fattori. In un design fattoriale a due livelli si definisce l' effetto medio di un fattore come il cambiamento nella risposta prodotta da una variazione del livello di tale fattore mediata sui livelli dell' altro fattore.

L' effetto di A per il livello basso di B è $\frac{[a-(1)]}{n}$ e l'effetto di A per il livello alto di B è $\frac{[ab-b]}{n}$. L' effetto principale di A è costituito da una media di questi due fattori:

$$ME(A) = \frac{\{[ab-b]+[a-(1)]\}}{2n} = \frac{[ab+a-b-(1)]}{2n} \quad (2.16)$$

L'effetto di B per il livello basso di A è $\frac{[b-(1)]}{n}$ e l'effetto di B per il livello alto di A è $\frac{[ab-a]}{n}$. L' effetto principale di B è:

$$ME(B) = \frac{\{[ab-a]+[b-(1)]\}}{2n} = \frac{[ab+b-a-(1)]}{2n} \quad (2.17)$$

L'effetto dell' interazione AB è l'effetto di A al livello alto di B e l'effetto di A al livello basso di B, cioè:

$$AB = \frac{\{[ab-b]-[a-(1)]\}}{2n} = \frac{[ab-b-a+(1)]}{2n} \quad (2.18)$$

E' importante esaminare la grandezza e la direzione degli effetti dei fattori per

individuare le variabili significative. Si definisce il *Contrasto_A*, definito anche come effetto totale di A, l'espressione:

$$\text{Contrasto}_A = ab + a - b - (1) \quad (2.19)$$

Analogamente si può fare per l'effetto di B e di AB. La somma dei quadrati per qualsiasi contrasto è uguale al quadrato del contrasto diviso per il numero di osservazioni totali.

$$SS_A = \frac{[ab+a-b-(1)]^2}{4n} \quad (2.20)$$

$$SS_B = \frac{[ab+b-a-(1)]^2}{4n} \quad (2.21)$$

$$SS_{AB} = \frac{[ab-a-b+(1)]^2}{4n} \quad (2.22)$$

La somma dei quadrati degli errori con $4(n-1)$ gradi di libertà è espressa tramite l'equazione:

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_{AB} \quad (2.23)$$

Il modello di regressione per un design fattoriale a due fattori è:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \epsilon \quad (2.24)$$

dove x_i sono le variabili codificate, β_i i coefficienti di regressione ed ϵ il termine per l'errore.

Analisi statistica del modello ad effetti fissati. Siano Y_i il totale di tutte le osservazioni fatte al livello i -esimo del fattore A, Y_j il totale di tutte le osservazioni fatte al livello j -esimo per il fattore B, Y_{ij} il totale di tutte le osservazioni nella ij -esima cella ed $Y_{..}$ la somma di tutte le osservazioni. Si definiscono $\bar{Y}_i, \bar{Y}_j, \bar{Y}_{ij}$ e $\bar{Y}_{..}$ i valori medi delle corrispondenti righe, colonne, celle e totale. E' possibile scrivere le seguenti equazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_i = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk} \quad \bar{Y}_i = \frac{Y_i}{bn} \quad i = 1, 2, \dots, a \\ Y_j = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n Y_{ijk} \quad \bar{Y}_j = \frac{Y_j}{an} \quad j = 1, 2, \dots, b \\ Y_{ij} = \sum_{k=1}^n Y_{ijk} \quad \bar{Y}_{ij} = \frac{Y_{ij}}{n} \quad i = 1, 2, \dots, a \quad j = 1, 2, \dots, b \\ Y_{..} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk} \quad \bar{Y}_{..} = \frac{Y_{..}}{abn} \end{array} \right. \quad (2.25)$$

L'equazione fondamentale ANOVA, Analysis of variance, di un design fattoriale a due fattori può essere scritta come:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (Y_{ijk} - \bar{Y}_{..})^2 &= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n [(\bar{Y}_i - \bar{Y}_{..}) + (\bar{Y}_j + \bar{Y}_{..}) + \\ &+ (\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i - \bar{Y}_j + \bar{Y}_{..}) + (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})]^2 \\ &= bn \sum_{i=1}^a (\bar{Y}_i - \bar{Y}_{..})^2 + an \sum_{j=1}^b (\bar{Y}_j - \bar{Y}_{..})^2 + \\ &+ n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i - \bar{Y}_j + \bar{Y}_{..})^2 + \\ &\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

La formula sopra, nota come sum of square totale corretta, è suddivisa in:

- una somma dei quadrati relativa alle righe o fattore A
- una somma dei quadrati relativa alle colonne o fattore B
- una somma dei quadrati relativa all' interazione tra i due fattori
- una somma dei quadrati relativa agli errori.

E' possibile così riscrivere l' equazione come:

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AB} + SS_E \quad (2.27)$$

Se si divide ciascuna somma dei quadrati per il numero rispettivo dei gradi di libertà, si ottiene il quadrato medio, mean square.

$$E(MS_A) = E\left(\frac{SS_A}{a-1}\right) = \sigma^2 + \frac{bn \sum_{i=1}^a \tau_i^2}{a-1} \quad (2.28)$$

$$E(MS_B) = E\left(\frac{SS_B}{b-1}\right) = \sigma^2 + \frac{an \sum_{j=1}^b \beta_j^2}{b-1} \quad (2.29)$$

$$E(MS_{AB}) = E\left(\frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}\right) = \sigma^2 + \frac{n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\tau\beta)_{ij}^2}{(a-1)(b-1)} \quad (2.30)$$

$$E(MS_E) = E\left(\frac{SS_E}{ab(n-1)}\right) = \sigma^2 \quad (2.31)$$

Nell' ipotesi nulla di effetti trascurabili dei trattamenti nelle righe, nelle colonne e nell' interazione dei fattori, allora MS_A , MS_B , MS_{AB} , MS_E valgono tutti σ^2 . Se vi sono differenze nell' effetto sulle righe, allora il valore di MS_A sarà maggiore rispetto a quello di MS_E . Allo stesso modo, se il trattamento relativo alle colonne o l' interazione sono significativi, allora il corrispondente mean square sarà maggiore rispetto al MS_E . Per testare la significatività di entrambi i mean effects e della loro interazione, tuttavia, è possibile semplicemente dividere i corrispondenti mean square per il valore di MS_E . Elevati valori di questo rapporto implicano che i dati non supportano l' ipotesi di effetto nullo o non significativo.

Capitolo 3

SETUP SPERIMENTALE

Il processo di stampaggio ad iniezione presenta diverse caratteristiche e queste si ripercuotono negli aspetti della saldatura tra materiali polimerici. E' necessario, quindi, improntare un approccio sperimentale nell' analisi degli aspetti che maggiormente influenzano le proprietà meccaniche dei materiali.

Il lavoro di realizzazione dei provini, così come anche il test di trazione, sono stati interamente realizzati nei laboratori dell' Università. Questo ha permesso di concentrarsi maggiormente sui parametri che influenzano in maniera decisiva la saldatura dei materiali a matrice polimerica.

In questo capitolo viene analizzato il lavoro sperimentale svolto, descrivendo:

- la geometria del provino
- gli apparati ausiliari utilizzati
- i parametri da analizzare

3.1 Progettazione del provino

Il provino progettato ha una geometria T-joint ed è composto da due parti distinte:

- Una base costituente il laminato termoformato costituito dal polipropilene estruso
- Uno stelo sovrainiettato, rappresentante la nervatura, costituito dal polipropilene Buplen 6331.

L'area di saldatura è rappresentata, quindi, dall'area dello stelo.

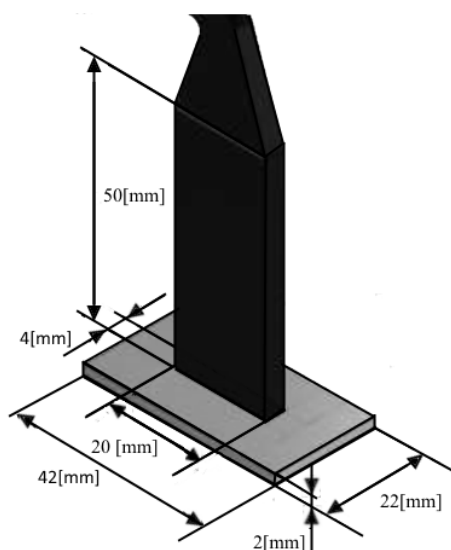


Fig. 3.1: Geometria del provino

3.1.1 Simulazione fase di iniezione

La geometria del provino è stata modellata in ambiente CAD 3D Solid Edge® ed importata successivamente in Moldflow Insight® per essere discretizzata in elementi. In questo studio si è optato per una mesh di tipo 3D, che consentisse di ottenere una mesh fitta e dettagliata di elementi tetraedrici.

I canali di adduzione del fuso sono stati progettati basandosi sulla geometria dello stampo e delle tavole presenti nel laboratorio Te. Si. Nel software Autodesk Moldflow la fase di riscaldamento coincide con l'inizio del tempo di apertura stampo. Sono stati disegnati i canali di raffreddamento come rapid heating/cooling inlets ed assegnate le proprietà di temperatura e portata al fluido regolatore ai nodi di ingresso.

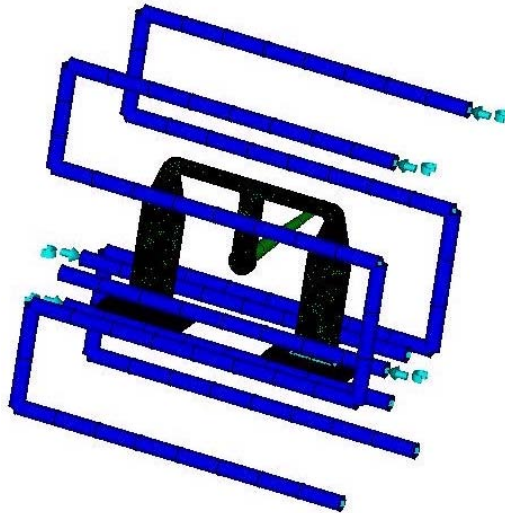


Fig. 3.2: Modello del provino in Autodesk Moldflow Insigt®

3.1.2 Componenti del provino

Per realizzare i provini è stato progettato e realizzato uno stampo in acciaio che permette la produzione di due provini per ogni stampata. Lo stampo è formato da sei elementi distinti: distanziale fisso, distanziale mobile, figura, piastra inferiore, portalaminato, carota di iniezione.

Distanziali. Sono costituiti da due piastre collegate tramite viti M6 l'una alla parte fissa e l'altra alla parte mobile della macchina. Sono di dimensione 242 x 165 x 20 mm. Quattro spine di centraggio, collocate sulla piastra fissa, assicurano il corretto allineamento della piastra mobile alla carota centrale di iniezione.

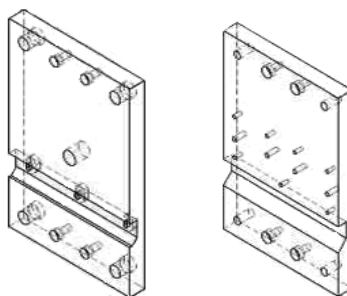


Fig. 3.3: Distanziale mobile (sinistra) e fisso (destra)

Figura. Riproduce la geometria degli steli sovrainiettati sui laminati. E' costituita da una piastra, con una parte centrale ed una esterna separate, di dimensione 157 x 165 x 4 mm. E' posizionata sul distanziale mobile tramite quattro spinette di centraggio.

Entrambe le piastre sono state realizzate mediante taglio laser.

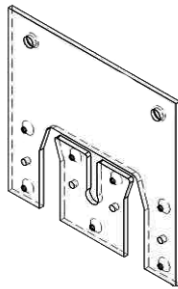


Fig. 3.4: Figura

Piastra inferiore. Permette di realizzare una battuta uniforme sull'intera superficie dello stampo al momento della chiusura. Questo fa sì che si realizzi una forza di chiusura uniforme. È costituita da una piastra di dimensioni 53 x 165 x 4 mm, posizionata nella parte inferiore del distanziale fisso con spine di centraggio.

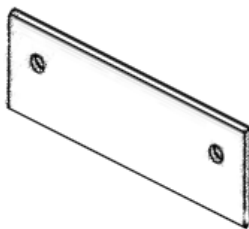


Fig. 3.5: Piastra inferiore

Portalaminato. Consente, a chiusura completata, il corretto posizionamento e sostegno dei laminati per la fase di iniezione. È costituito da un blocchetto di 25,5 x 200 x 24 mm con due smussi a 45° nella parte inferiore, posizionato sull'alloggiamento del distanziale fisso. È libero di traslare in direzione perpendicolare alle facce dei distanziali per permettere l'inserimento degli inserti. Alla chiusura del sistema, l'altro lato si accoppia con il corrispondente alloggiamento mobile del distanziale. È presente anche un canale di condizionamento della temperatura di diametro 8 mm.

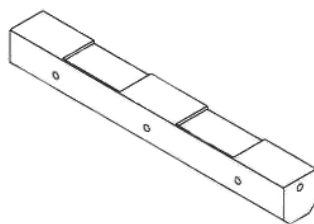


Fig. 3.6: Portalaminato

Carota di iniezione. Ha lunghezza $l = 79$ mm e diametro massimo $D = 28$ mm e minimo $d = 16$ mm. Il canale di iniezione parte da un diametro di 3 mm e si allarga progressivamente con un angolo di sforno pari a 1° .

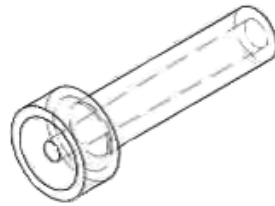


Fig. 3.7: Carota di iniezione

Lo stampo assemblato, sia chiuso che aperto, risulta essere quello in figura 3.8.

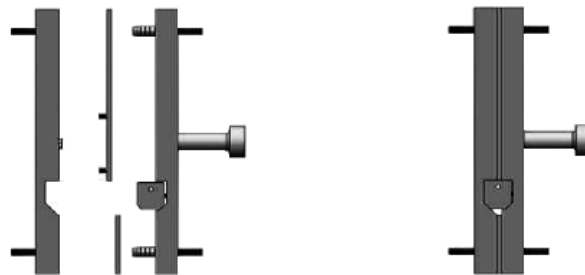


Fig. 3.2: Stampo assemblato aperto (sinistra) e chiuso (destra)

3.2 Sistema di stampaggio

Il paragrafo in esame descrive le diverse fasi che costituiscono il ciclo di sovrastampaggio dei laminati a matrice polipropilenica e l'attrezzatura necessaria alla realizzazione dei provini.

3.2.1 Riscaldamento degli inserti

I laminati in polipropilene estruso, prima di essere inseriti negli inserti dello stampo, hanno subito un trattamento termico per essere portati alla temperatura di processo definita nel Design of Experiment. Tale temperatura è stata stabilita basandosi sui lavori precedenti di tesi che affrontavano questo argomento, i dati ricavati dalla caratterizzazione reologica ed i valori utilizzati nei processi produttivi.

Per il trattamento termico è stato utilizzato un sistema composto da una lampada ad infrarossi prodotta dalla Krelus® AG collegata ad un potenziometro regolabile a 18

livelli ed un supporto in alluminio ed acciaio che sorregge la lampada. Alla struttura in acciaio è vincolato un vassoio che scorre parallelamente alla lampada permettendo l'alloggiamento ed il posizionamento dei laminati sotto la lampada stessa.

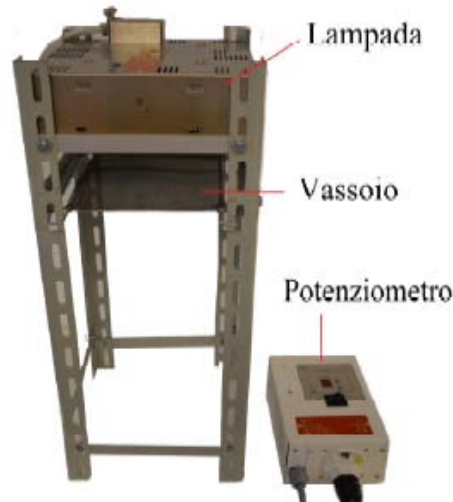


Fig. 3.9: Sistema di riscaldamento dei laminati

La determinazione del livello di potenza della lampada, del tempo di esposizione e dell'altezza del vassoio è stata effettuata mediante dei test sperimentali su laminati di prova. Per questa fase si è usufruito di un termometro Hasco Z 251/2 con cui si è determinata la temperatura raggiunta dal laminato a diversi intervalli di tempo.



Fig. 3.10: Termometro Hasco Z 251/2

Per il riscaldamento localizzato della sola zona di interfaccia tra laminato e stelo del provino, si è realizzata una maschera in alluminio che presentasse solamente due fessure nella zona centrale dei laminati. Per riscaldare i due laminati in maniera equa e muoverli in maniera agevole e simultanea, è stato sagomato un lamierino in alluminio dello spessore di 5 mm. Questo sistema di movimentazione ha permesso

che i tempi di posizionamento negli inserti dello stampo fossero minori e, quindi, anche il raffreddamento del componente fosse minore.

Con i dovuti accorgimenti, è stato possibile quindi determinare la combinazione di parametri necessari al riscaldamento dell' inserto, misurandone la temperatura in fasi di riscaldamento, trasferimento dalla lampada allo stampo e posizionamento.

3.2.2 Riscaldamento dello stampo

Durante il ciclo di sovrastampaggio la temperatura dello stampo è stata regolata da un sistema termico composto da cinque canali. I canali del diametro di 8 millimetri sono posizionati: tre in prossimità dell' alloggiamento dei laminati ad una distanza di 10 millimetri da esso e due nelle piastre tra le pareti della pressa ed i distanziali. Questa disposizione assicura un condizionamento completo dell' intero stampo. La figura che segue rappresenta la geometria dei canali.



Fig. 3.11: Geometria dei canali per il condizionamento termico dello stampo

Nei canali di condizionamento dello stampo circola acqua a pressione pari a 4,3 bar e può raggiungere temperature superiori ai 100°C. I canali sono collegati ad un sistema variotermico di riscaldamento/raffreddamento rapido che ne regola il funzionamento. Il sistema variotermico utilizzato nel laboratorio è Wittman®TEMPRO PlusD Vario.



Fig. 3.12: Wittman®TEMPRO PlusD Vario

Lo stampo è stato mantenuto ad una temperatura costante durante tutto il ciclo di posizionamento dei laminati negli inserti dello stampo e sovrastampaggio pari a $T=80^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Processo di stampaggio ad iniezione

La fase di stampaggio, oltre che le variabili delineate nel Design of experiment, prevede la determinazione dei parametri di funzionamento macchina. Ognuno di questi parametri è stato determinato attraverso le tabelle del produttore oppure test sperimentali, come ad esempio la corsa di dosaggio.

I provini sono stati realizzati con una pressa ad iniezione ENGEL E-motion 440/100, in figura, presso il laboratorio Te. Si. di Rovigo. E' una pressa elettrica con un meccanismo di chiusura a ginocchiera che realizza una forza di serraggio fino a 100 KN.



Fig. 3.13: Pressa ad iniezione ENGEL E-motion 440/100

Il gruppo di iniezione della pressa è costituito da un sistema di scorrimento compatto a doppie guide controllato elettronicamente. La struttura è montata su un carro scorrevole con quattro piedi posizionati su due guide rettilinee. Un servo motore aziona il pistone di iniezione ed è connesso a due viti rotanti che permettono di avere movimenti rapidi. La pressione del fuso è controllata costantemente da un trasduttore di pressione integrato nella vita.

Le caratteristiche del gruppo di plastificazione sono riportate in tabella.

Diametro della vite [mm]	40
Lunghezza della vite [mm]	800
Corsa massima di dosaggio [mm]	175
Velocità di rotazione della vite [mm^{-1}]	290
Massima coppia della vite [Nm]	600
Massima portata di iniezione [cm^3/s]	157,1
Massimo volume iniettabile [cm^3]	219,9
Massima pressione di iniezione [bar]	1950
Numero zone di riscaldamento []	5

Tab. 3.1: Parametri gruppo di plastificazione

La chiusura degli stampi è effettuata tramite l' accoppiamento di un sistema a ginocchiera con un servomotore ad alte prestazioni.

Tutti i componenti che effettuano spostamenti lineari, si muovono su guide rettilinee fornendo continuità nelle operazioni, indipendentemente dalle forze applicate e dal peso degli stampi. La ginocchiera fornisce rigidità strutturale ed una distribuzione della velocità inversamente proporzionale alla distanza fra i due, realizzando così una movimentazione in condizioni di maggior sicurezza. Il sistema di controllo e di misurazione del meccanismo di chiusura permette la riproducibilità dei movimenti della macchina con tolleranze minime.

Le caratteristiche tecniche del gruppo di chiusura sono riportate in tabella.

Forza massima di chiusura [kN]	1000
Corsa massima di apertura [mm]	420
Massima altezza dello stampo [mm]	420
Minima altezza dello stampo [mm]	150

Tab. 3.2: Parametri gruppo di chiusura

I parametri della macchina impostati per il processo di iniezione per le diverse fasi del processo sono riassunte nella tabella che segue.

Stampo	
Forza di chiusura [kN]	800
Corsa di apertura stampo [mm]	200
Plastificazione	
Corsa di dosaggio [mm]	32
Velocità di dosaggio [%]	15
Pressione dinamica specifica [bar]	30
Iniezione	
Velocità di iniezione è%]	90
Corsa per commutazione del controllo [mm]	14
Tempo di postpressione [s]	35
Cuscino massimo [mm]	6
Cuscino minimo [mm]	4
Raffreddamento ed estrazione	
Tempo di raffreddamento [s]	30
Corsa estrattori [mm]	35

Tab. 3.3: Parametri della macchina per il processo di iniezione

3.3 Sistema per il test di trazione

I provini prodotti nel processo di sovrastampaggio sono stati sottoposti ad una prova di trazione. In questo test è stata misurata la forza esercitata sul provino nell'istante immediatamente prima alla rottura. La tensione ultima a trazione (UTS) è stata calcolata dal valore della forza esercitata e da quello dell'area di saldatura tra inserto e sovrainiettato.

E' stata realizzata una base con piastra in acciaio armonico, costituita da due piastre distanziate, per permettere un migliore afferraggio dei provini a causa della forma T-joint.



Fig. 3.14: Base in acciaio armonico

Sulla piastra superiore è realizzata una fessura di lunghezza 22 mm e larghezza 5 mm. Questa fessura, leggermente più grande dello stelo, permette un leggero giuoco tra la base di tenuta ed il provino, evitando sia l' aggrappaggio in fase di trazione che la lesione del provino stesso. Questo ha permesso di ottenere misure non falsate. Una volta inserito il provino nella base, le due piastre sono state fissate ad una distanza pari a quella dello spessore del provino per evitare l'insorgere di carichi di punta.

Le prove di trazione sono state effettuate su una macchina idraulica, MTS 322. Tale macchina è dotata di una cella di carico da 100 kN.

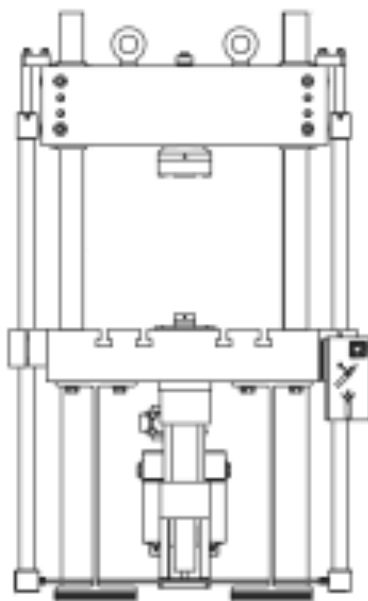


Fig. 3.15: MTS 322

La procedura di realizzazione della prova di trazione è stata:

- iniziale controllo di carico con una forza impostata di 100 N per raggiungere la posizione di battuta tra laminato e piastra superiore della base
- successivo passaggio in controllo di spostamento con una velocità di scorrimento del pistone inferiore di 2 mm/min come da normativa ISO 527.



Fig. 3.16: Particolare del posizionamento del provino in controllo di carico

I dati, acquisiti con una frequenza di 5Hz, sono stati:

- Tempo [s]
- Spostamento del pistone [mm]
- Forza registrata dalla cella di carico [kN]



Fig. 3.17: Prova di trazione

3.4 Design of Experiment

La pianificazione di un factorial design ha permesso di valutare l' influenza delle variabili in gioco nel sovrastampaggio ad iniezione. Le variabili da analizzare scelte sono:

- temperatura di iniezione, T_{melt}
- pressione di mantenimento, p_{hold}

La temperatura dello stampo, T_{mold} , è stata mantenuta costante ad una temperatura pari a $T=80^{\circ}C$ grazie ad un sistema variotermico.

Tale scelta è stata fatta basandosi sull' analisi dei precedenti lavori di tesi, dove è emerso come i fattori che presentano maggiore significatività sono Temperatura del fuso e pressione di mantenimento.

Per entrambe le variabili è stato scelto un livello alto ed uno basso per il design fattoriale 2^2 . Le temperature sono state scelte sulla base delle informazioni rilasciate dalla casa produttrice e dalla letteratura, le pressioni di compattazione sono state scelte a seguito di prove sperimentali di riempimento preliminari.

Sono state pianificate due DOE distinte per l' analisi dei fenomeni in oggetto nel lavoro di tesi. E' stata realizzata una DOE che chiameremo "tradizionale", dove sono state effettuate le combinazioni riportate in Tab. 3.4 .

Combinazioni	T_{melt} [$^{\circ}C$]	p_{hold} [Mpa]
(1)	220	10
b	220	20
a	260	10
ab	260	20

Tab. 3.4: DOE tradizionale delle variabili di processo di stampaggio

Per questi provini il laminato soggetto a sovrastampaggio è stato riscaldato per ottenere una temperatura pari a $T_{lam} = 130^{\circ}C$ dopo un tempo di 30s dal posizionamento in stampo.

La seconda DOE è stata realizzata per la verifica del lavoro di interdiffusione descritto nel paragrafo 2.2. Le combinazioni ottenute per questo caso sono riportate in Tab. 3.5.

Combinazioni	T _{melt} [°C]	T _{lam} [°C]
(1)	220	32
b	220	130
a	260	32
ab	260	130

Tab. 3.5: DOE di verifica per il lavoro di interdizione

Per queste combinazioni la pressione di compattazione è stata mantenuta costante e pari a $p_{\text{hold}} = 20 \text{ MPa}$.

Per entrambe le due DOE studiate sono state effettuate 7 stampe, per un totale di 14 provini.

Un esempio di stampa effettuata è rappresentata nell'immagine che segue.



Fig. 3.18: Provino stampato presso il laboratorio Te. Si.

Capitolo 4

RISULTATI

La parte sperimentale del lavoro di tesi comprendeva la realizzazione dei provini T-joint mediante la tecnica del sovrastampaggio ad iniezione, le prove a trazione sui provini realizzati, l'analisi statistica dei risultati ottenuti per i fattori caratteristici della DOE.

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti dalle prove a trazione sui provini, l'analisi statistica ed i risultati ottenuti dal modello di correlazione tra l'interdiffusione molecolare e la resistenza a trazione del materiale.

4.1 Risultati delle prove di trazione

Per ognuna delle combinazioni di parametri fissati nella DOE sono state eseguite delle prove di trazione. Si è poi deciso di considerare nove valori utili tra quelli ottenuti. Un numero abbastanza corposo di prove ha garantito una buona affidabilità e ripetibilità nei risultati ottenuti.

I dati ricavati dalle prove di trazione sono stati analizzati in Excel, dove è stato possibile diagrammare la curva Forza-spostamento dei singoli test.

Di seguito sono riportati ad esempio i grafici per il fuso ad una temperatura pari a $T=220^{\circ}\text{C}$.

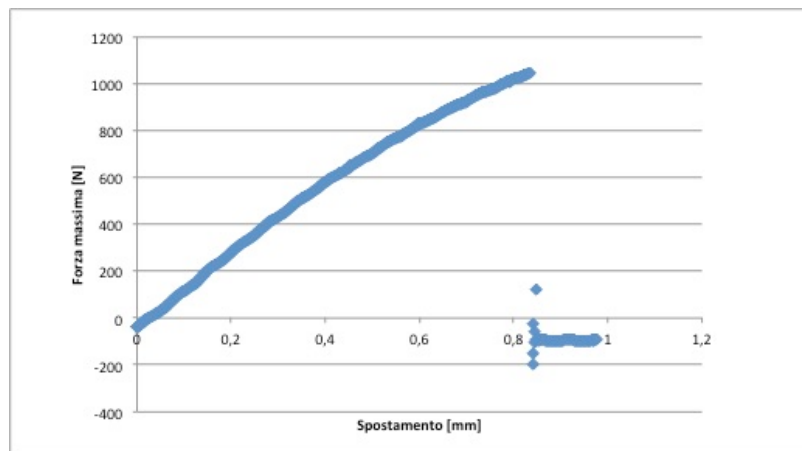


Fig. 4.1: Grafico per $T_{\text{melt}}=220^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{hold}}=10\text{MPa}$ e $T_{\text{lam}}=130^{\circ}\text{C}$

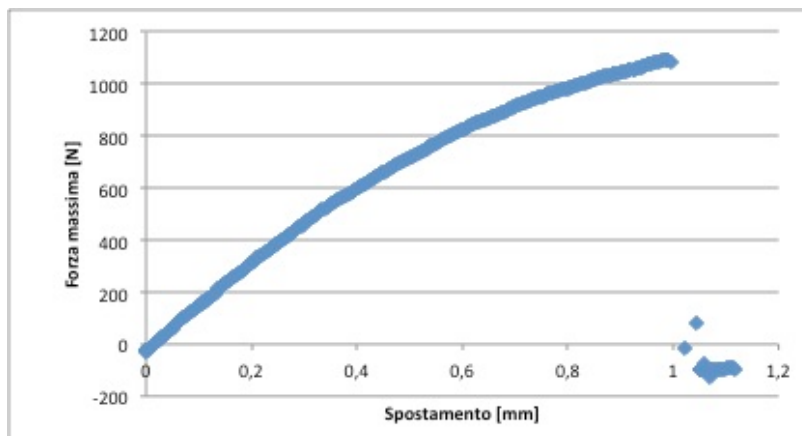


Fig. 4.2: Grafico per $T_{\text{melt}}=220^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{hold}}=20\text{MPa}$ e $T_{\text{lam}}=130^{\circ}\text{C}$

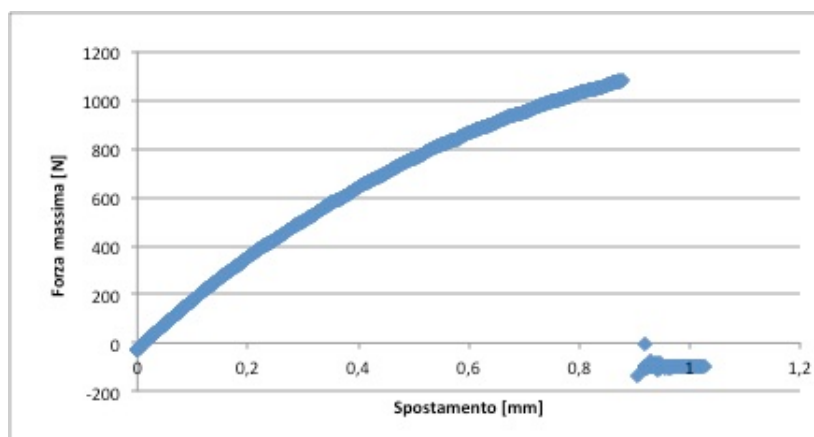


Fig. 4.3: Grafico per $T_{\text{melt}}=220^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{hold}}=20\text{MPa}$ e $T_{\text{lam}}=32^{\circ}\text{C}$

Dai valori poi si è estrapolato il valore massimo della forza rilevata dalla cella di carico della macchina. Tale valore è stato diviso per l'area nominale dell' interfaccia,

pari a 80 mm², ottenendo la tensione ingegneristica sulla superficie di saldatura dei due materiali.

4.1.1 Prove DOE 2²

I parametri analizzati in questa DOE erano temperatura del fuso e pressione di mantenimento, con temperatura dello stampo costante e base del provino riscaldata. Per ogni combinazione di parametri sono stati stampati 14 provini e presi in esame 9 risultati. Si è poi eseguita una media dei valori della forza applicata. Il grafico che segue riassume tali valori per le quattro combinazioni di parametri costituenti la DOE in esame.

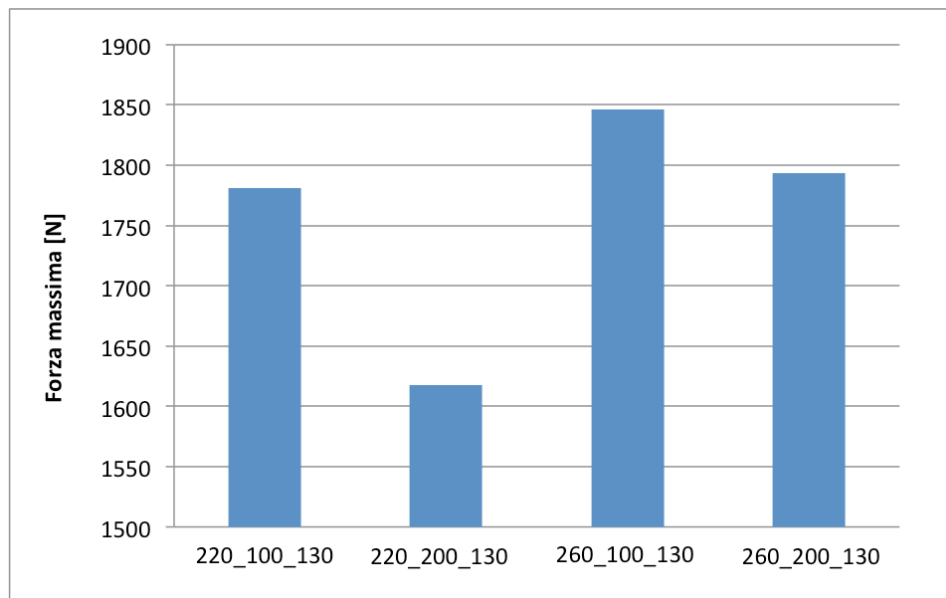


Fig. 4.4: Grafico riassuntivo per la forza massima per DOE 2²

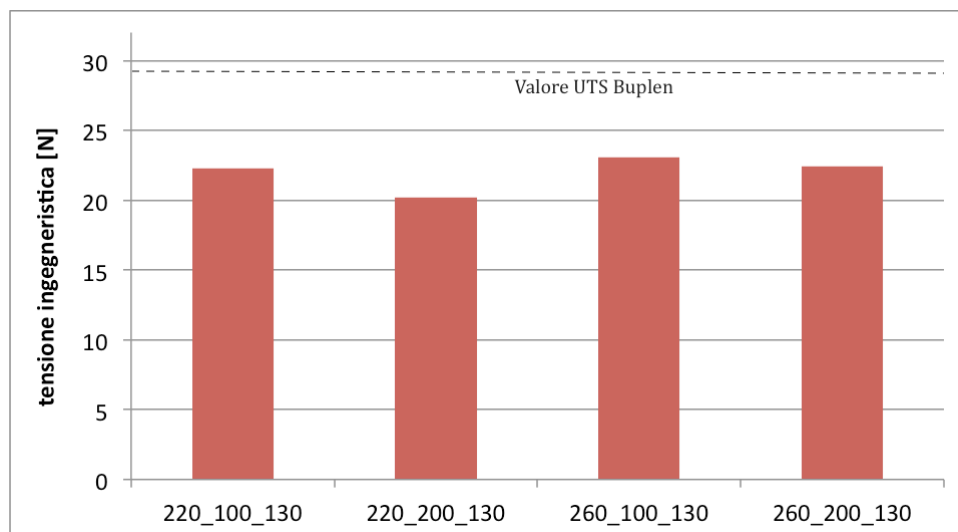


Fig. 4.5: Grafico riassuntivo per la tensione ingegneristica per DOE 2²

Successivamente si è poi calcolato il valore di tensione ingegneristica per ognuna delle prove analizzate. Le tabelle che seguono riportano tali valori.

Temperatura del laminato [°C]	Forza massima [N]	Tensione ingegneristica [MPa]
130	1604,34	20,05
130	1675,46	20,94
130	1725,67	21,57
130	1766,27	22,07
130	1770,91	22,13
130	1783,91	22,29
130	1852,15	23,15
130	1914,05	23,93
130	1938,02	24,22
Media	1781,21	22,27

Tab. 4.1: Tabella riassuntiva per $T_{melt}=220^{\circ}\text{C}$, $p_{hold}=10\text{MPa}$

Temperatura del laminato [°C]	Forza massima [N]	Tensione ingegneristica [MPa]
130	1307,23	16,32
130	1472,61	18,41
130	1498,53	18,73
130	1499,15	18,73
130	1547,85	19,35
130	1742,43	21,78
130	1793,85	22,42
130	1820,16	22,75
130	1879,56	23,49
Media	1617,93	20,22

Tab. 4.2: Tabella riassuntiva per $T_{melt}=220^{\circ}\text{C}$, $p_{hold}=20\text{MPa}$

Temperatura del laminato [°C]	Forza massima [N]	Tensione ingegneristica [MPa]
130	1767,47	22,09
130	1770,43	22,13
130	1820,32	22,75
130	1825,99	22,83
130	1829,73	22,87
130	1844,76	23,05
130	1876,32	23,45
130	1916,89	23,94
130	1966,88	24,59
Media	1846,42	23,08

Tab. 4.3: Tabella riassuntiva per $T_{\text{melt}}=260^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{hold}}=10\text{MPa}$

Temperatura del laminato [°C]	Forza massima [N]	Tensione ingegneristica [MPa]
130	1626,71	20,33
130	1634,33	20,43
130	1656,33	20,71
130	1719,28	21,38
130	1733,76	21,67
130	1810,39	22,73
130	1890,39	23,63
130	2020,21	25,15
130	2049,82	25,63
Media	1793,44	22,41

Tab. 4.4: Tabella riassuntiva per $T_{\text{melt}}=260^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{hold}}=20\text{MPa}$

4.1.2 Prove DOE validazione del modello di interdizione molecolare

I parametri analizzati in questa DOE erano temperatura del fuso e temperatura della base del provino, con temperatura dello stampo e pressione di mantenimento costante.

Per ogni combinazione di parametri, anche in questo caso, sono stati stampati 14 provini e presi in esame 9 risultati. Si è poi eseguita una media dei valori della forza applicata. Il grafico che segue riassume tali valori per le quattro combinazioni di parametri costituenti la DOE in esame.

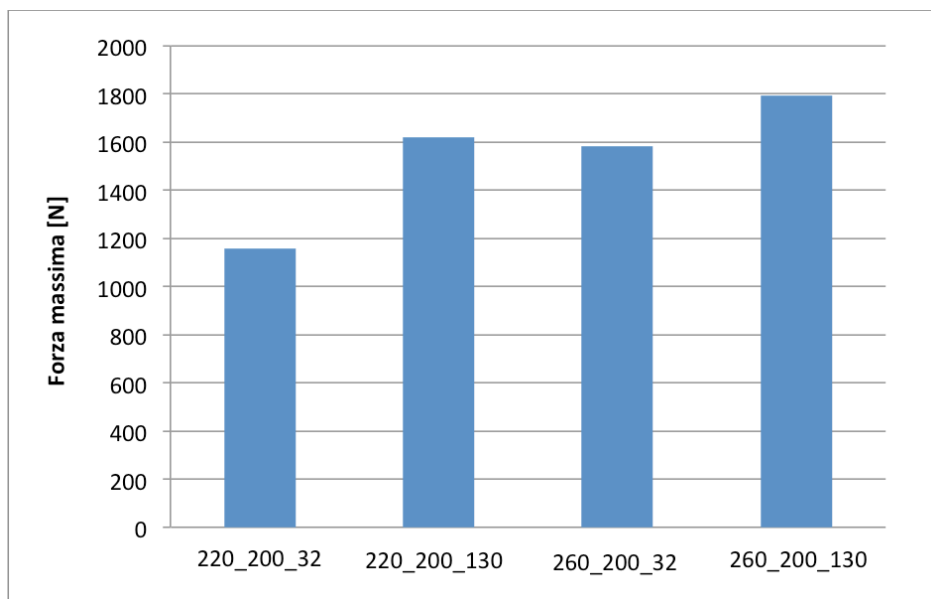


Fig. 4.6: Grafico riassuntivo per la forza massima per la validazione del modello di interdizione molecolare

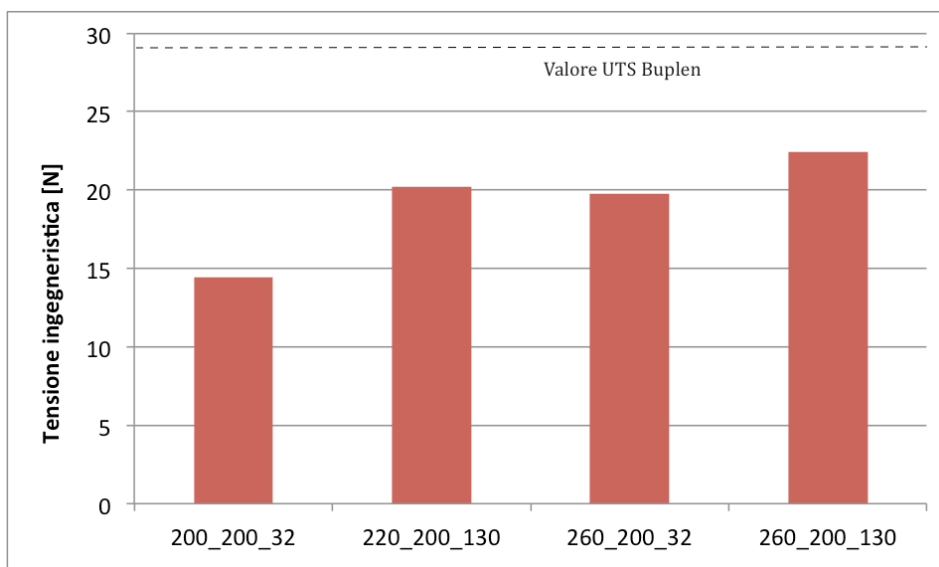


Fig. 4.7: Grafico riassuntivo per la tensione ingegneristica per la validazione del modello di interdizione molecolare

Successivamente si è poi calcolato il valore di tensione ingegneristica per ognuna delle prove analizzate. Di seguito sono riportate le tabelle che riportano i valori delle prove con temperatura della base pari a $T=32^{\circ}\text{C}$, per i valori delle prove con temperatura della base pari a $T=220^{\circ}\text{C}$ ci si può rifare alle tabelle del paragrafo precedente.

Temperatura del laminato [$^{\circ}\text{C}$]	Forza massima [N]	Tensione ingegneristica [MPa]
32	930,895	11,64
32	949,41	11,87
32	1061,21	13,26
32	1171,39	14,64
32	1178,73	14,73
32	1213,65	15,17
32	1234,16	15,42
32	1252,53	15,66
32	1416,37	17,66
Media	1156,49	14,46

Tab. 4.5: Tabella riassuntiva per $T_{\text{melt}}=220^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{moltdt}} = 32^{\circ}\text{C}$

Temperatura del laminato [°C]	Forza massima [N]	Tensione ingegneristica [MPa]
32	1557,44	19,47
32	1568,65	19,60
32	1576,26	19,70
32	1577,10	19,71
32	1580,01	19,75
32	1583,01	19,78
32	1592,11	19,90
32	1593,52	19,91
32	1603,18	20,04
Media	1581,25	19,76

Tab. 4.6: Tabella riassuntiva per $T_{melt}=260^{\circ}\text{C}$, $T_{moldt}=32^{\circ}\text{C}$

4.1.3 Confronto con prove di trazione su provini fibro-rinforzati

I valori ottenuti dai test di trazione dei provini in polipropilene sono stati confrontati con i valori ottenuti dai test di trazione su provini realizzati in matrice polipropilenica con rinforzo di fibre di vetro. Il motivo di tale scelta è dato dal fatto che questo lavoro di tesi nasce come approfondimento di alcuni aspetti evidenziati sui provini T-joint fibro-rinforzati [2].

I provini presi in esame sono stati prodotti con gli stessi parametri della DOE 2² di questo lavoro, cioè Temperatura del fuso pari a $T=220^{\circ}\text{C}$ e $T=260^{\circ}\text{C}$ e Pressione di mantenimento pari a $p=10\text{ MPa}$ e $p=20\text{ MPa}$. Lo stampo è stato mantenuto ad una temperatura di $T=80^{\circ}\text{C}$ e il laminato costituente la base è stato riscaldato raggiungendo una temperatura di $T=130^{\circ}\text{C}$ dopo un tempo di $t=30\text{ s}$ dal posizionamento sullo stampo.

Il grafico che segue mostra il confronto il valore di tensione ingegneristica ottenuto dai due provini.

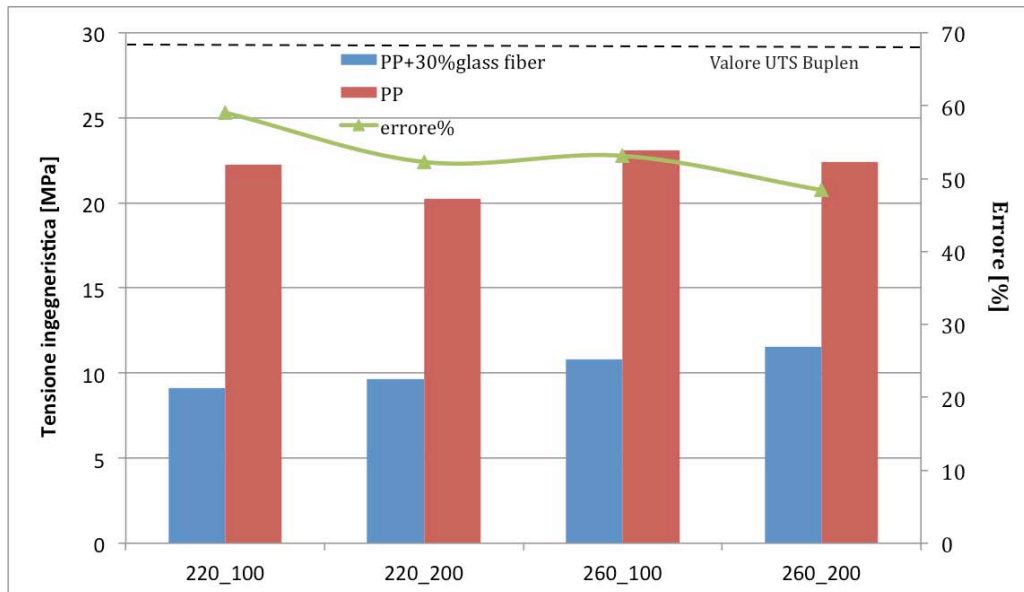


Fig. 4.8: Grafico di confronto della tensione ingegneristica dei due provini

Si può notare come i valori ottenuti per i provini in polipropilene siano maggiori, quasi il doppio, rispetto a quelli dei provini con matrice rinforzata con fibre di vetro. Il motivo di tale discostamento è attribuibile alla delaminazione che subentra nella frattura dei provini in compositi ibridi, all'interfaccia tessuto di vetro-matrice all'interno del laminato. Possono entrare in gioco anche altri fattori, quali:

- Il legame di adesione che risulta più elevato nel caso dei provini in solo propilene, legato all'interdiffusione molecolare che si crea all'interfaccia;
- La diversa natura del polipropilene costituente la matrice. I materiali, infatti, non appartengono alla stessa ditta e questo può aver inciso sui processi realizzativi;
- Le diverse proprietà termiche dei materiali, quali temperatura di cristallizzazione e di transizione vetrosa, e le proprietà fisiche, quali la densità.

4.1.4 Considerazioni sulle superfici dei provini

La zona di contatto dei due provini soggetta al fenomeno della saldatura ha presentato diversi aspetti come risultato delle prove di trazione. Sulle superfici non è stata eseguita un'analisi superficiale, in quanto l'aspetto post trazione delle stesse era evidente senza l'ausilio di apparecchiature più sofisticate e precise.

Di seguito sono riportate alcune immagini relative ai diversi casi della zona di

saldatura.

Il caso più semplice è quello in cui è avvenuta una rottura netta e molto uniforme dell'interfaccia.

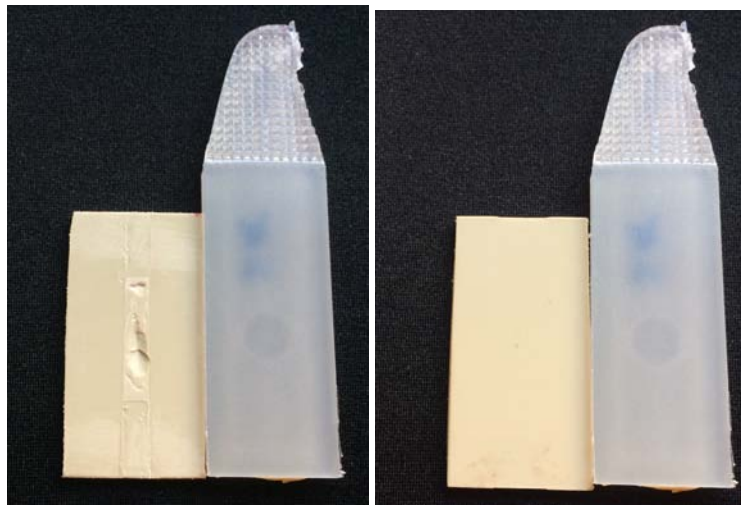


Fig. 4.9: Immagine interfaccia con distacco netto

La figura 4.10 ritrae il fronte e retro del laminato per evidenziare proprio l' assenza di risucchi e/o protrarsi del laminato dentro alla cavità dello stelo, ottenendo così una rottura ottimale. Questo risultato si è ottenuto principalmente con una temperatura di iniezione del fuso pari a $T=220^{\circ}\text{C}$ oppure per una temperatura del laminato pari a $T=32^{\circ}\text{C}$.

Una leggera variante di questo caso presenta la superficie del laminato leggermente ispessita nella zona di interfaccia dei due materiali poiché allo stato rammollito si è protratto nella cavità dello stelo. Di seguito è riportata un' immagine raffigurante questa situazione.

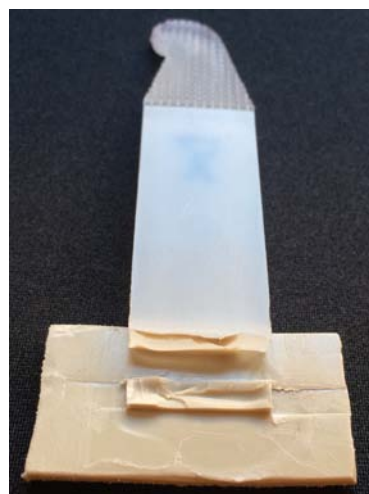


Fig. 4.10: Immagine interfaccia con ispessimento del laminato

Questa situazione è generalmente presente in tutte le combinazioni dei provini stampati.

Un'altra tipologia di rottura all'interfaccia è quella illustrata di seguito, dove la parte di stelo presenta una consistente percentuale di materiale appartenente alla base del provino e la zona di contatto sulla base è stata soggetta a deformazione.

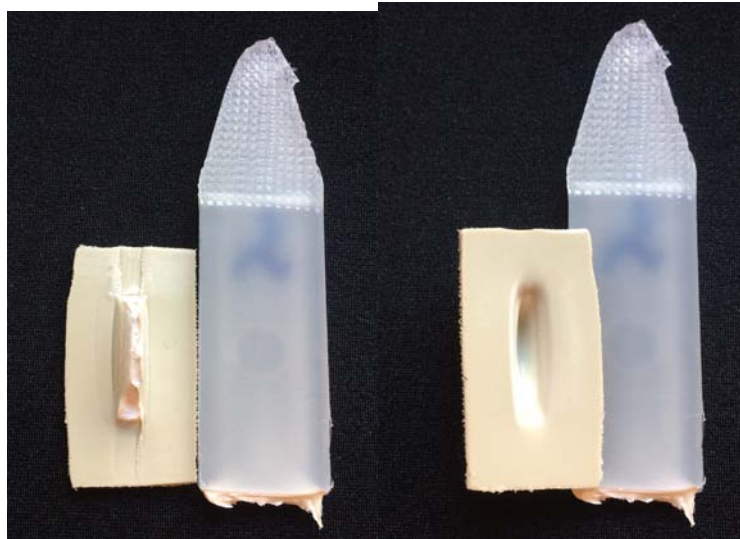


Fig. 4.12: Immagine interfaccia con deformazione nella zona di rottura

Questa tipologia di rottura è avvenuta principalmente nei provini dove il laminato costituente la base del provino era stato trattato termicamente per raggiungere la temperatura di $T=130^{\circ}\text{C}$.

L'ultima tipologia di rottura all'interfaccia si è ottenuta nei provini che hanno presentato solo un fenomeno di deformazione ed allungamento principalmente del polipropilene che costituiva la base del provino. Questo fenomeno si è realizzato come conseguenza della completa saldatura tra i due materiali. Tale deformazione ha indebolito il provino ponendo fine alla prova di trazione. Di seguito sono riportate le immagini che rappresentano casi differenti di questo fenomeno.



Fig. 4.13: Immagine interfaccia con deformazione senza rottura

Questo fenomeno è avvenuto principalmente nei provini con temperatura di iniezione del fuso pari a $T=260^{\circ}\text{C}$ oppure con valori di pressione di mantenimento pari a $p=20\text{ MPa}$.

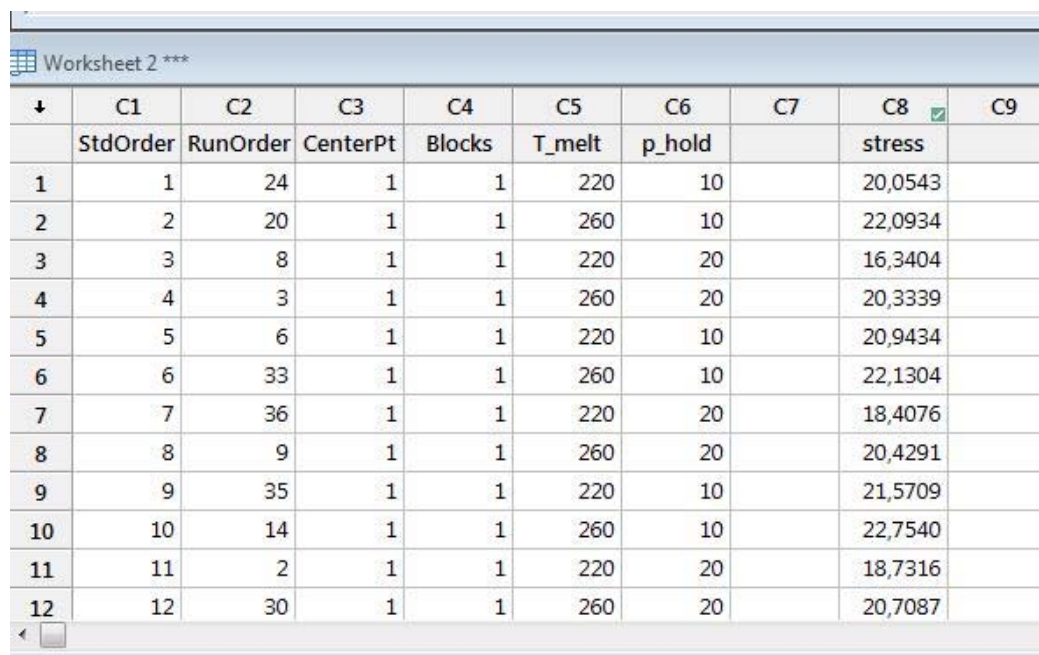
Tale deformazione mostra come la geometria del provino adottata per avere compatibilità con i provini fibro-rinforzati, non sia ottimale per matrici prive di fibre di rinforzo.

4.2 Lavoro statistico in Minitab

Il software Minitab®17 è stato adoperato per eseguire un'analisi di varianza, descritta nel paragrafo 2.5, dei risultati ottenuti.

4.2.1 Validazione tramite funzione DOE

I valori analizzati precedentemente, sono stati importati in Minitab®17, dove si è creato un foglio di calcolo a celle per ogni design fissato. Dopo aver impostato il tipo di analisi e di design, si impostano numero e tipi di fattori. Nell'analisi effettuata si è utilizzata una tipologia di fattori quantitativa, perché è possibile associare ad ogni livello un valore numerico ed una rispettiva unità di misura. Il worksheet che si ottiene è quello rappresentato in figura.



	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
	StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	T_melt	p_hold		stress	
1	1	24	1	1	220	10		20,0543	
2	2	20	1	1	260	10		22,0934	
3	3	8	1	1	220	20		16,3404	
4	4	3	1	1	260	20		20,3339	
5	5	6	1	1	220	10		20,9434	
6	6	33	1	1	260	10		22,1304	
7	7	36	1	1	220	20		18,4076	
8	8	9	1	1	260	20		20,4291	
9	9	35	1	1	220	10		21,5709	
10	10	14	1	1	260	10		22,7540	
11	11	2	1	1	220	20		18,7316	
12	12	30	1	1	260	20		20,7087	

Fig. 4.14: Progettazione della DOE² con Minitab®17

L'ordine standard (StdOrder) e l'ordine con cui sono state pianificate le replicazioni e l'ordine di lancio (RunOrder) e l'ordine secondo il quale viene eseguita la prova. Nelle prime due colonne libere sono riportati i parametri caratteristici della DOE in esame e nella terza colonna il valore della tensione ingegneristica. La significatività dei fattori, cioè l'influenza sulla grandezza misurata, può essere dedotta dall'osservazione dei p-value o per via grafica.

Il p-value indica la probabilità di ottenere un risultato uguale o diverso da quello

osservato supponendo vera l'ipotesi di non significatività. Quando si effettua un test, si fissa un'ipotesi nulla ed un valore di soglia α che indica il livello di significatività del test. Calcolato il p-value ai dati valutati si possono presentare due casi:

- se $p\text{-value} > \alpha$, l'evidenza empirica non è sufficientemente contraria all'ipotesi nulla che quindi non può essere rifiutata.
- Se $p\text{-value} \leq \alpha$, l'evidenza empirica è fortemente contraria all'ipotesi nulla che quindi va rifiutata.

I grafici che si ottengono come risposta di un'analisi DOE sono brevemente descritti di seguito.

Pareto chart. Questo grafico è il più immediato per comprendere l'effetto di un fattore o delle interazioni. E' presente una linea tratteggiata che delimita il confine tra la significatività o la non significatività dei valori assoluti degli effetti elencati.

Normal probability plot. Questo grafico esprime la magnitudine e la significatività statistica degli effetti principali e di quelli dovuti alle interazioni di un design fattoriale. La retta indica il luogo dei punti attesi se l'effetto fosse nullo e, quindi, un suo scostamento elevato a destra o sinistra determina la significatività di un effetto.

Questi due grafici per l'analisi fatta sui valori ottenuti per la DOE 2² sono quelli riportati di seguito.

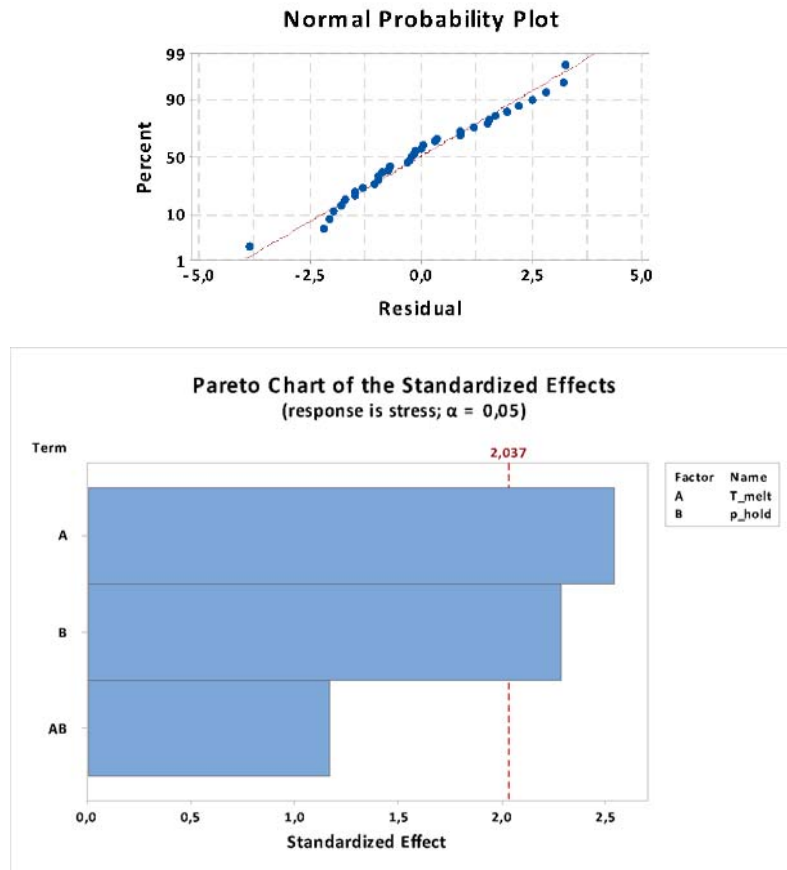


Fig. 4.15: Normal probability plot (in alto) e pareto chart (in basso) per la DOE ²

I valori dei p-value degli effetti ed i relativi coefficienti per il modello riferiti alla DOE in esame, sono riportati nella tabella che segue.

Fattori	p-value	Coefficiente β	significatività
T _{melt} (A)	0.016	-0.0141	no
P _{hold} (B)	0.029	-0.962	no
Interazione AB	0.252	0.00345	si

Tab. 4.7 : Tabella degli effetti relativi alla DOE ²

La costante β_0 è pari a 27.4 MPa.

L'analisi eseguita sui valori ottenuti per la DOE impiegata per la validazione del modello di interdizione molecolare ha prodotto i grafici che seguono.

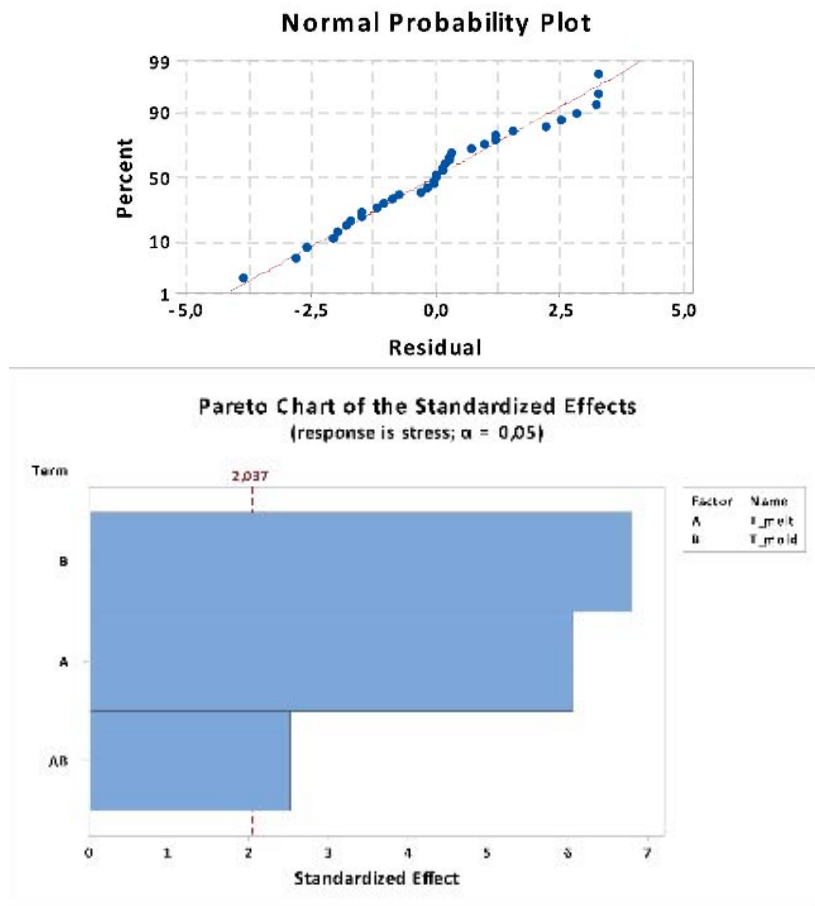


Fig. 4.16: Normal probability plot (in alto) e pareto chart (in basso) per la DOE utilizzata per la validazione del modello dell'interdiffusione molecolare

I valori dei p-value degli effetti ed i relativi coefficienti per il modello riferiti alla DOE in esame, sono riportati nella tabella che segue.

Fattori	p-value	Coefficiente β	significatività
T_{melt} (A)	0	0.1582	si
T_{mold} (B)	0	0.2337	si
Interazione AB	0.017	-0.000795	no

Tab. 4.8 : Tabella degli effetti relativi alla DOE utilizzata per la validazione del modello dell'interdiffusione molecolare

La costante β_0 è pari a -22.22 MPa.

4.2.2 Validazione tramite funzione ANOVA

E' stata eseguita per entrambe le DOE realizzate nel lavoro di tesi un'analisi ANOVA, cioè Analysis of variance (paragrafo 2.5).

I grafici che si ottengono sono descritti di seguito.

Main effect plot. Questo grafico mostra il risultato medio per ogni valore di ciascuna variabile, combinando gli effetti delle altre variabili e considerandole tutte indipendenti tra loro. Una forte inclinazione dei segmenti tracciati corrisponde ad una elevata significatività del main effect del fattore.

Interaction plot. In questo grafico è possibile osservare come variano gli effetti di un fattore sul risultato al variare degli altri fattori. I parametri sono considerati dipendenti tra loro. Un' elevata differenza di inclinazione dei due fattori implica una grande significatività dell' interazione tra i due fattori.

Questi due grafici per l' analisi fatta sui valori ottenuti per la DOE 2² sono quelli riportati di seguito.

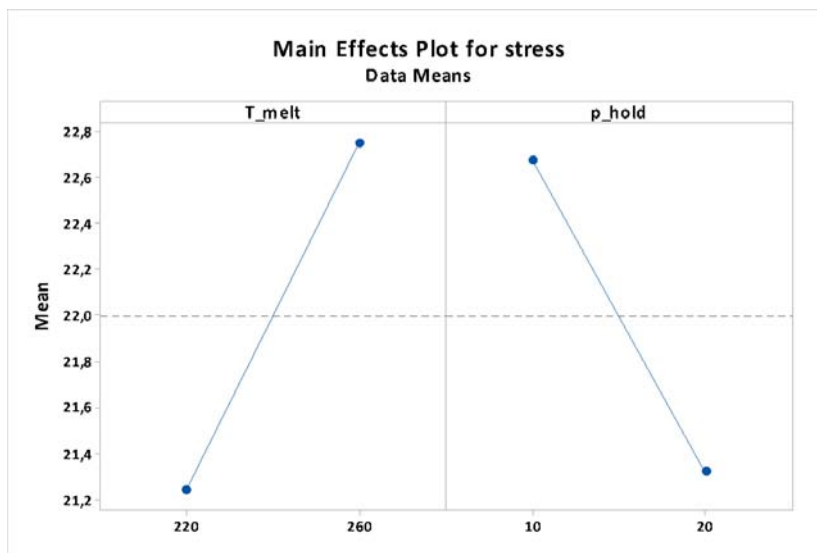


Fig. 4.17: Main effect plot per la DOE 2

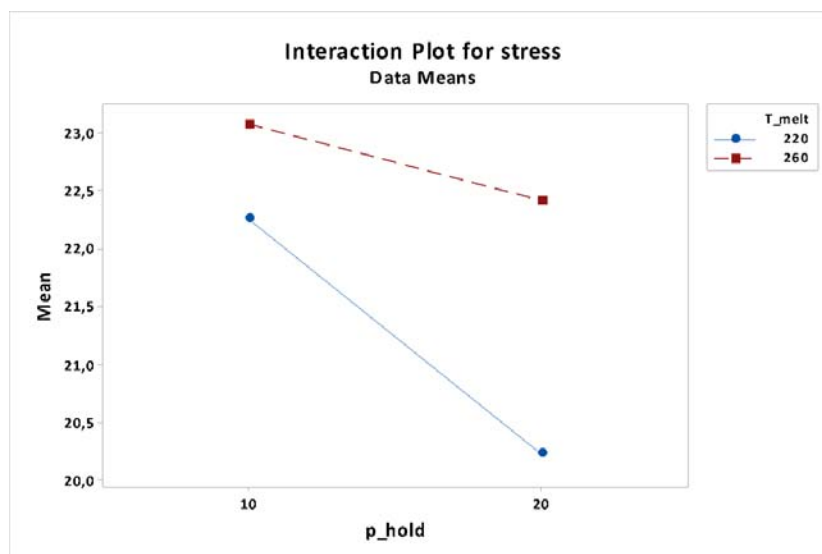


Fig. 4.18: Interaction plot per la DOE 2

L'analisi eseguita sui valori ottenuti per la DOE impiegata per la validazione del modello di interdizione molecolare ha prodotto i grafici che seguono.

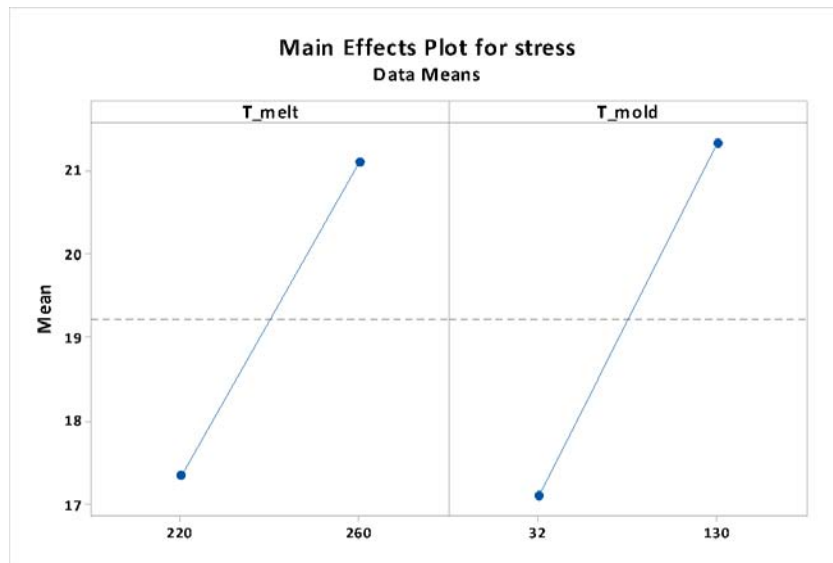


Fig. 4.19: Main effect plot per la DOE utilizzata per la validazione del modello dell'interdizione molecolare

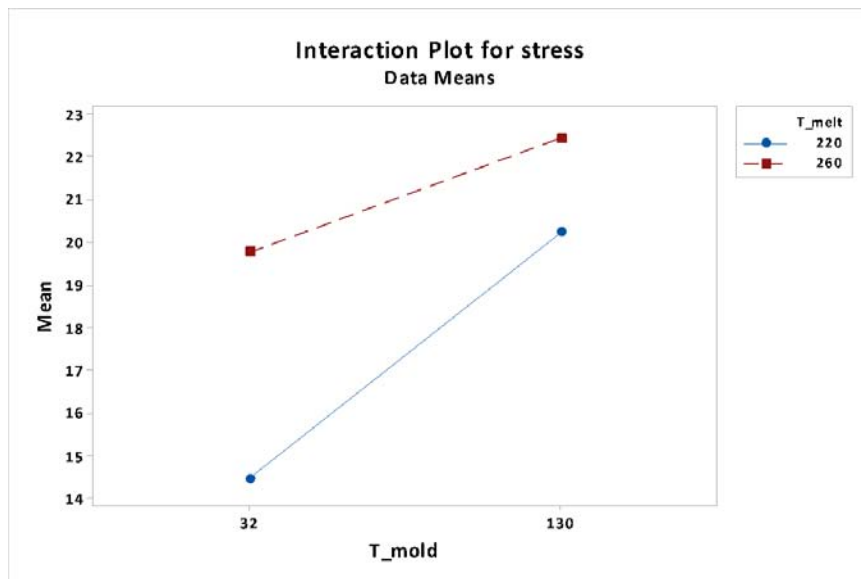


Fig. 4.20: Interaction plot per la DOE utilizzata per la validazione del modello dell'interdizione molecolare

4.3 Modello di correlazione tra interdizione molecolare e resistenza a trazione

Attraverso il modello previsionale descritto nel paragrafo 2.4 è stato possibile individuare un valore numerico alla correlazione tra il fenomeno dell'interdizione molecolare e la resistenza a trazione del materiale.

Gli intervalli tempo-Temperatura necessari ad implementare il modello sono stati estrapolati dal software Autodesk Moldflow, sono poi stati ricavati 16 intervalli in cui suddividere il tempo di processo. La formula di Bastien e Gillespie è stata applicata al nodo all' interfaccia ed al primo nodo del laminato costituente la base del provino e si è poi fatta una media dei due valori ottenuti.

Il lavoro svolto è stato suddiviso in due step.

Il primo step ha visto l' applicazione del modello di correlazione senza l' utilizzo di correttivi che portassero all' ottimizzazione dello stesso. Di seguito sono riportati i valori utilizzati per i coefficienti.

Coefficienti	Valore
D ₁	6811,25 [Pas]
D ₂	384,26 [K]
A ₁	16,416 []
A ₂	51,6 [K]

Tab. 4.9 : Tabella coefficienti per il calcolo del tempo di reptazione

I valori ottenuti in questo modo sono risultati molto alti rispetto ai valori ottenuti per via sperimentale dai test di trazione sui provini. Il grafico che segue, infatti, mostra la differenza nei risultati.

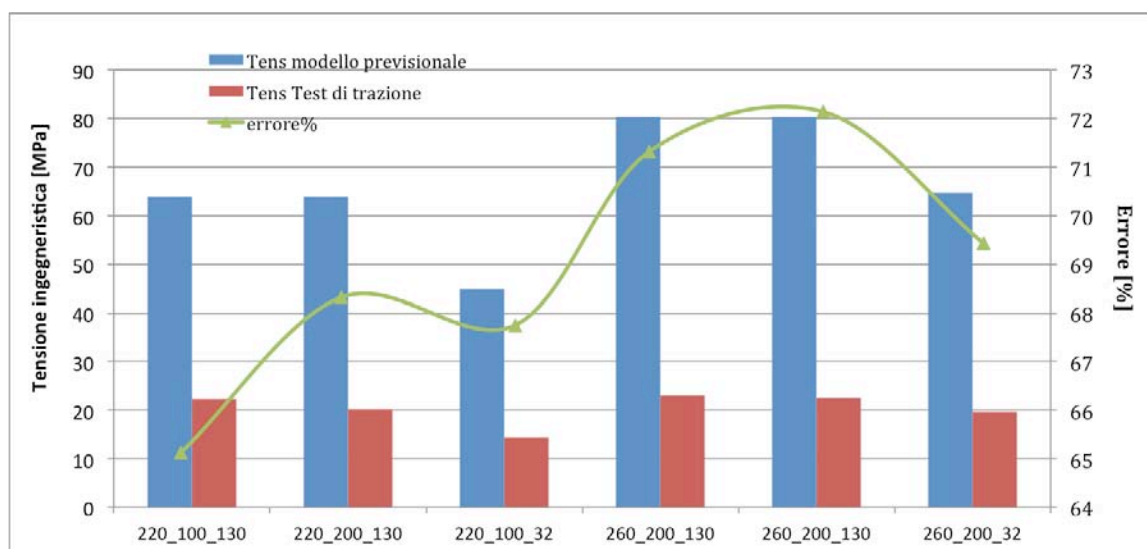


Fig. 4.21: Grafico di confronto con modello previsionale senza correttivi

Si può notare come la differenza tra i due valori risulta, però, costante in tutti i casi. Si potrebbe quasi ipotizzare una correlazione tra i due fattori pari a:

$$\sigma_{\text{modello}} = 3\sigma_{\text{test}} \quad (4.1)$$

Il secondo step ha visto l' utilizzo della funzione "Risolutore" di Excel, che ha permesso di calibrare i coefficienti e ridurre il divario tra i due risultati. Tale funzione ha in realtà agito solo sul coefficiente D_1 . Di seguito sono riportati i nuovi valori utilizzati per i coefficienti.

Coefficienti	Valore
D_1	6,50E+05 [Pas]
D_2	384,26 [K]
A_1	16,416 []
A_2	51,6 [K]

Tab. 4.10 : Tabella coefficienti corretti per il calcolo del tempo di reptazione

I valori ottenuti dal modello con l' utilizzo di questi nuovi coefficienti sono molto vicini a quelli ottenuti dai test di trazione. Il grafico che segue mostra la differenza ottenuta.

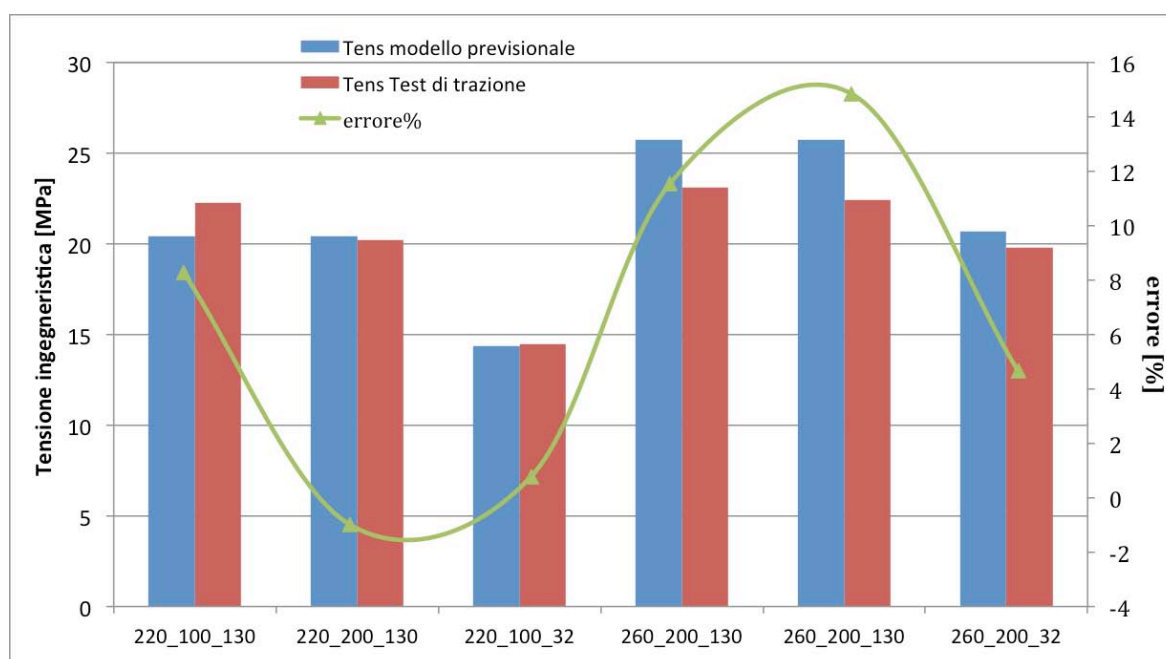


Fig. 4.22: Grafico di confronto con modello previsionale con correttivi

Si può notare come in questo caso l' errore percentuale tra i due valori è molto basso rispetto ai valori rappresentati in figura 4.21 e risulta inferiore al 15% Nella tabella che segue sono riportati gli errori ottenuti per ogni prova.

Prove	Errore %
220_100_130	8,260%
220_200_130	-0,999%
220_200_32	0,780%
260_100_130	-11,56%
260_200_230	-14,853%
260_200_32	-4,6525%

Tab. 4.11 : Tabella errori percentuali dei valori ottenuti

Con i valori così ottenuti è possibile adoperare l' espressione 2.12 che collega la resistenza σ all' interdizione χ . La tabella che segue riassume i valori ottenuti.

Test	Riassunto dei risultati					
	Bastien e Gillespie				Edwards e Graessley	
	σ_{∞} [MPa]	σ [MPa]	$X_{\infty}=R_g$ [m]	X [m]	$\langle r^2 \rangle$ [m ²]	$\langle l^2 \rangle$ [m ²]
220_100_130	29	20,42	4,07E-20	2,864E-20	6,78E-21	2,18E-42
220_200_130	29	20,42	4,07E-20	2,864E-20	6,78E-21	2,18E-42
260_100_130	29	25,75	4,07E-20	3,61E-20	6,78E-21	6,56E-41
260_200_130	29	25,75	4,07E-20	3,61E-20	6,78E-21	6,56E-41
220_200_32	29	14,34	4,07E-20	2,01E-20	6,78E-21	1,26E-42
260_200_32	29	20,69	4,07E-20	2,90E-20	6,78E-21	4,33E-41

Tab. 4.12 : Tabella di correlazione tra interdizione e resistenza

Grazie all' espressione:

$$R_g^2 = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle \quad (4.2)$$

è possibile collegare tra loro l' espressione (2.5) della distanza quadratica di diffusione

$$\langle l^2 \rangle = 2Dt \quad (4.3)$$

con D il coefficiente di diffusione calcolato attraverso la formula (2.3), l'espressione (2.2) dell'interpenetrazione media della catena

$$\frac{\chi}{\chi_{\infty}} = \left(\frac{t}{t_{\text{rep}}} \right)^{1/4} \quad (4.4)$$

con $\chi_{\infty} = R_g^2$ e l'espressione (2.12) della resistenza del materiale

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \left(\frac{t}{t_{\text{rep}}} \right)^{1/4} \quad (4.5).$$

L'espressione (4.2) ci permette di arrivare ad un'espressione che raggruppa le equazioni (4.3), (4.4) e (4.5) pari a:

$$\chi = \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} \frac{1}{6} \langle l^2 \rangle > \frac{135 G_N^0 M_W^3 \eta_0 M_c(T)}{(\rho RT)^2 M_c(T)} \quad (4.6).$$

La tabella 4.13 che segue mette a confronto i valori di χ ottenuti tramite l'equazione (4.6) con quelli ottenuti tramite il modello di Bastien e Gillespie (Tab.4.12).

	Bastien e Gillespie	Equazione 4.6	Errore %
Test	X [m]	X [m]	%
220_100_130	2,864E-20	8,00E-50	100
220_200_130	2,864E-20	8,00E-50	100
260_100_130	3,61E-20	3,24E-50	100
260_200_130	3,61E-20	7,67E-49	100
220_200_32	2,01E-20	7,67E-49	100
260_200_32	2,90E-20	4,07E-49	100

Tab. 4.13 : Tabella di correlazione tra equazione (4.4) e (4.6)

Si può, quindi, affermare che l'espressione trovata (4.6) non ha validità pratica ma solo teorica permettendo di collegare tra loro parametri differenti.

Capitolo 5

CONCLUSIONI

L'obiettivo del lavoro di tesi era quello di analizzare il fenomeno della saldatura tra due materiali polipropilenici ed individuare un modello teorico che correlasse il fenomeno dell'interdiffusione molecolare con la resistenza del materiale. Attraverso una DOE sono stati valutati i parametri che influenzano la resistenza del materiale, quali temperatura del fuso e post-pressione, e la seconda DOE ha permesso di convalidare il modello dell'interdiffusione molecolare al variare delle temperatura del fuso e del laminato su cui sovra iniettare.

La DOE 2² ha evidenziato che un semplice incremento della temperatura del fuso dalla temperatura di T=220°C a T=260°C ha comportato un aumento del 3,56% nel valore della resistenza a trazione, passando da un valore di 22,26 MPa ad un valore di 23,08 MPa. Aumentando anche la pressione di mantenimento si ottiene un incremento del 12,34% sul valore della resistenza a trazione.

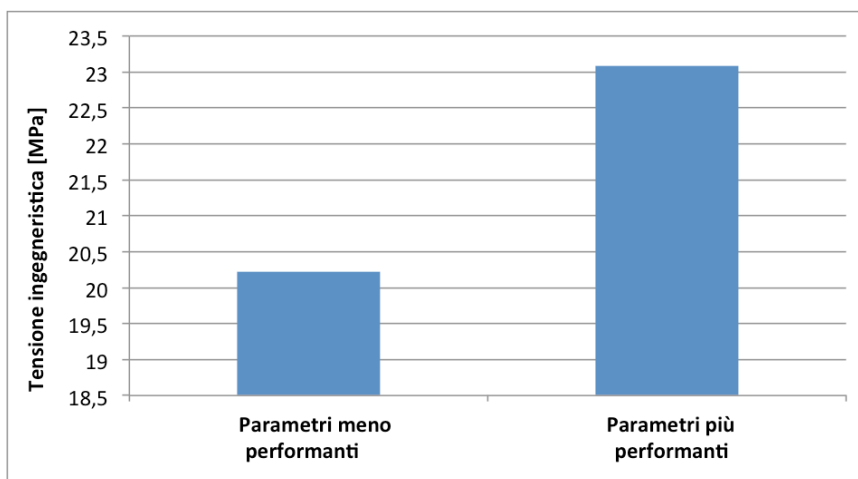


Fig. 5.1: Effetti dei parametri di stampaggio sulla tensione

La DOE sulla validazione del modello di interdizione molecolare ha messo in luce come la temperatura del laminato possa essere influente sulla resistenza del materiale. Tra le prove con laminato a $T=32^{\circ}\text{C}$ e laminato a $T=130^{\circ}\text{C}$ c'è stato un incremento del valore della resistenza del materiale pari al 28,52% per una temperatura del fuso di $T=220^{\circ}\text{C}$ e del 11,84% per una temperatura del fuso di $T=260^{\circ}\text{C}$.

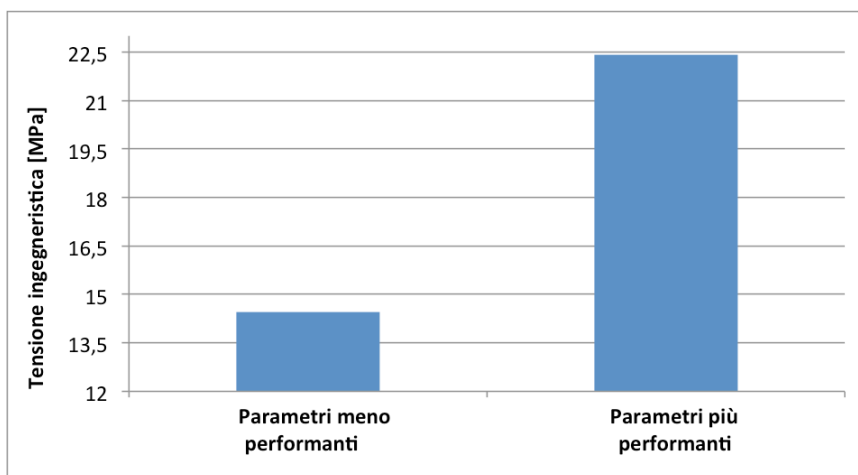


Fig. 5.2: Effetti della temperatura del laminato sulla tensione

Il motivo di questa differenza tra i due casi è dovuta alla maggiore interdizione molecolare con una temperatura elevata. Le alte temperature, infatti, promuovono il moto di reptazione, tuttavia aumentano anche le tensioni residue all' interfaccia. Questo spiega, infatti, perché la differenza nel valore della resistenza ottenuto sia minore se si considera la stessa temperatura del laminato ma differente temperatura del fuso rispetto al caso opposto.

Dall' analisi dei dati si evince come tra la temperatura del fuso e la pressione di mantenimento, il parametro più performante sia la temperatura di iniezione del fuso. Questa differenza con i provini fibro-rinforzati, si spiega proprio con la presenza o meno delle fibre che può influire sulla pressione di mantenimento.

Il secondo obiettivo del lavoro di tesi era quello di individuare un modello di previsione della resistenza del materiale legandolo al parametro dell' interdiffusione molecolare. Questa correlazione è stata trovata ottimizzando un modello per processi non isotermici. I risultati ottenuti sono abbastanza soddisfacenti. Di seguito è riportata una tabella che riassume i valori ottenuti dal modello previsionale per la resistenza, dai test di trazione per la resistenza reale dei provini, dal modello di interdiffusione per il valore della distanza quadratica di diffusione.

Test	σ_{test} [MPa]	σ_{modello} [MPa]	$\langle l^2 \rangle$ [m ²]
220_100_130	22,26	20,42	2,18E-42
220_200_130	20,22	20,42	2,18E-42
260_100_130	23,08	25,75	6,56E-41
260_200_130	22,41	25,75	6,56E-41
220_200_32	14,45	14,34	1,26E-42
260_200_32	19,77	20,69	4,33E-41

Tab. 5.1: Tabella riassuntiva di confronto

Di seguito è anche riportato un istogramma che riassume graficamente i risultati riportati in tabella.

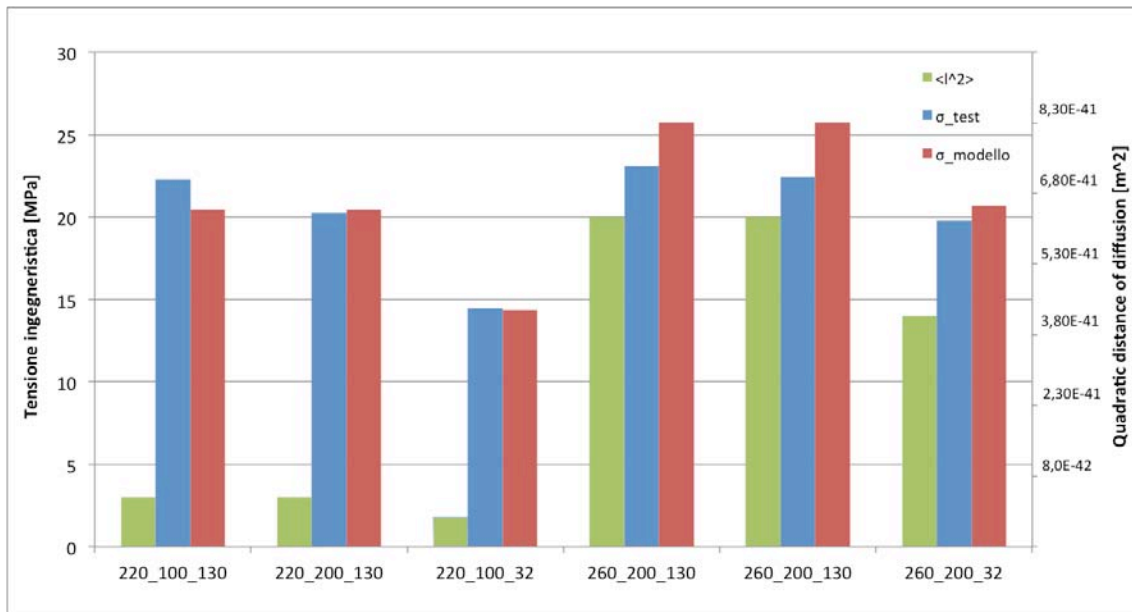


Fig. 5.3: Grafico riassuntivo dei risultati ottenuti

E' possibile notare come la differenza tra i due valori per ogni caso sia esigua, in alcuni quasi inesistente.

Capitolo 6

SVILUPPI FUTURI

E' ben noto che i metodi di lavorazione dei polimeri, quali lo stampaggio ad iniezione e l' estrusione, possano influenzare la formazione di una struttura cristallina interfacciale [25]. Durante lo stampaggio ad iniezione, a causa delle elevate temperature, si crea una situazione morfologica più complessa rispetto quella ideale di riposo del materiale.

E' facile immaginare come anche nel processo del sovrastampaggio ad iniezione le strutture cristalline giochino un ruolo importante nelle proprietà meccaniche del polimero del componente. La forza di adesione interfacciale aumenta gradualmente con l'aumento delle temperature, tuttavia questo incide sulla cristallinità del materiale. Risulta, quindi, importante studiare la struttura cristallina che si crea all' interfaccia ed il suo effetto sulle proprietà finali. Un ottimo risultato sarebbe quello di poter prevedere la forza di legame dallo sviluppo della morfologia all'interfaccia, controllandola con la variazione delle condizioni di processo.

Si è visto come il fenomeno dell' interdiffusione molecolare sia agevolato dalle alte temperature. Uno studio di tale fenomeno con una temperatura dello stampo più elevata oppure variabile potrebbe favorire l' ottenimento di maggiore interdiffusione, allargando anche la finestra temporale in cui viene analizzato il fenomeno. Lo studio

della resistenza del materiale in questo caso potrebbe portare a valori più elevati. Un' analisi del modello previsionale eseguito su diversi tipi di polipropileni potrebbe portare ad ottenere un' espressione più generale di quella utilizzata in questo studio.

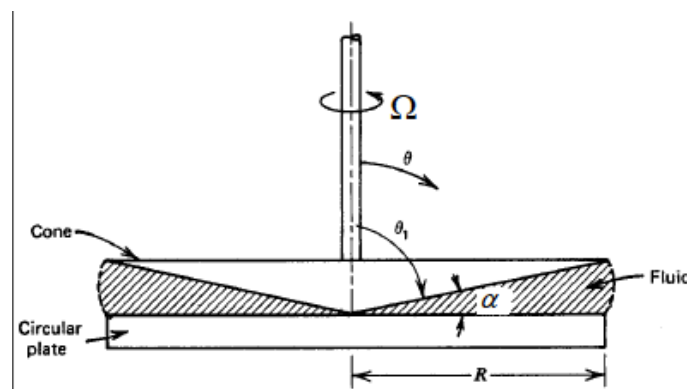
APPENDICE A

Caratterizzazione sperimentale dei materiali adoperati

Il polipropilene da estrusione di uso commerciale ed il polipropilene da iniezione Buplen 6331 di Lukoil, utilizzati rispettivamente per il laminato ed il materiale sovrainiettato del provino a T, non erano corredati da un' adeguata scheda tecnica. I valori riguardanti peso molecolare, viscosità, MFI e temperature caratteristiche, risultavano indispensabili per poter sviluppare il modello dell' interdiffusione molecolare. Per questo motivo e per una completa conoscenza dei materiali adoperati, si è resa necessaria una caratterizzazione reologica dei materiali. Questa è stata realizzata interamente presso il laboratorio Te. Si. di Rovigo.

Sono state realizzate delle prove al reometro rotazionale, al reometro capillare ed al calorimetro differenziale a scansione.

Reometro rotazionale. La viscosità di fluidi non-Newtoniani molto viscosi a bassi gradienti di velocità viene tipicamente misurata in reometri rotazionali equipaggiati con una geometria cono-piatto, come quella in figura. Il materiale è compreso tra un piatto piano ed un cono, uno dei quali viene posto in rotazione.



Durante il test viene applicata una coppia M , riconducibile allo sforzo di taglio, e viene misurata una velocità Ω , riconducibile allo shear rate. Inserendo tali valori nelle equazioni caratteristiche del reometro capillare, si ottiene la viscosità del materiale.

Il gradiente di scorrimento per angoli α piccoli è pari a:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{h} = \frac{\Omega r}{r \alpha} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (\text{A.1})$$

con h spessore dell'intercapedine ed R raggio dei cilindri.

La formula precedente ci dice che in questa geometria il gradiente di scorrimento è uniforme in tutto il campione, rendendo possibile la determinazione della viscosità non-Newtoniana. Se lo shear rate, infatti, è uniforme tale sarà anche lo sforzo tangenziale. Ciò permette di scrivere la coppia complessiva agente sul piatto come:

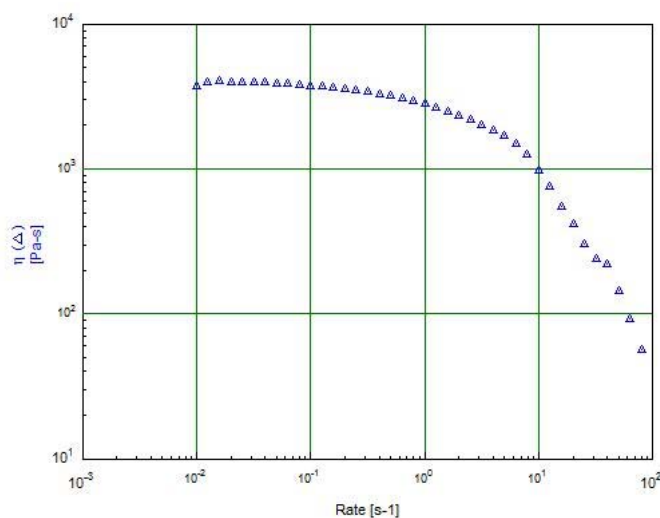
$$M = \int_0^R \tau r 2\pi r dr = \frac{2\pi R^2 \eta \dot{\gamma}}{3} \quad (\text{A.2}).$$

L' equazione del reometro cono - piatto risulta:

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

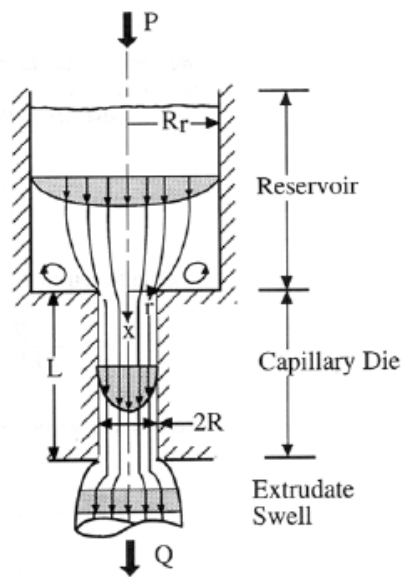
Le prove al reometro sono state eseguite per entrambi i tipi di polipropilene utilizzati nel lavoro di tesi. Per ognuno di essi le prove sono state eseguite a tre temperature diverse: $T_1=190^\circ\text{C}$, $T_2=220^\circ\text{C}$ e $T_3=250^\circ\text{C}$. Per ogni temperatura sono state effettuate tre misurazioni ed è stata poi calcolata una media dei tre valori, considerando il valore medio come dato per ogni temperatura di riferimento.

Il grafico che segue fornisce un esempio dei dati ricavati dal reometro rotazionale, nello specifico sono quelli per il polipropilene Buplen 6331 a temperatura pari a $T=190^\circ\text{C}$.



Reometro capillare. Le traiettorie rettilinee e l'assenza di effetti di bordo, presenti in

tutte le geometrie rotazionali, permettono il raggiungimento di gradienti di scorrimento estremamente elevati. La possibilità di imporre forze estremamente alte permette la misura di fluidi con viscosità molto elevate. Il liquido viene spinto, generalmente mediante un pistone, attraverso un canale di dimensioni trasversali relativamente piccole, appunto un capillare. Viene misurata la variazione di pressione all'imbocco e all'uscita del condotto. Nota la portata passante nel condotto, determinata dalla velocità di avanzamento del pistone, è possibile misurare la viscosità del fluido.



Il gradiente di scorrimento è pari a:

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dr} \quad (\text{A.4}).$$

Il profilo di sforzo in direzione tangenziale è pari a:

$$\sigma = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (\text{A.5}).$$

L'equazione del reometro capillare risulta:

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8L\eta} \quad (\text{A.6}).$$

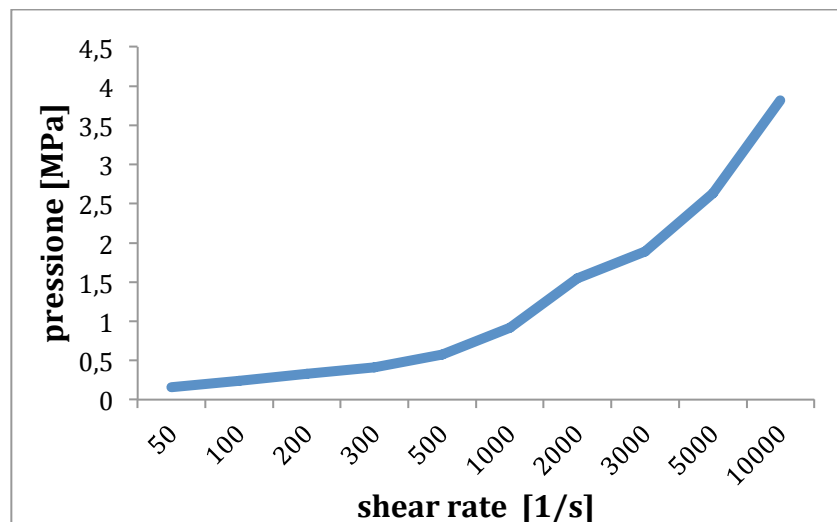
Per i due differenti tipi di polipropilene la procedura di misura è stata effettuata per tre temperature con due differenti capillari. Le temperature prese in esame sono sempre $T_1 = 90^\circ\text{C}$, $T_2 = 220^\circ\text{C}$, $T_3 = 250^\circ\text{C}$. I due capillari utilizzati prevedono una matrice piccola di diametro $D=0.5\text{ mm}$ e lunghezza $L=0.25\text{ mm}$ ed una matrice grande di diametro $D=0.5\text{ mm}$ e lunghezza $L=5\text{ mm}$. Per il polipropilene da estrusione si è

effettuata una verifica dei valori con una seconda misurazione per le tre temperature ed i due capillari. Questa seconda prova è stata effettuata con un capillare di diametro $D=1$ mm e lunghezza $L=5$ mm che ha sostituito la matrice grande.

Per l'acquisizione dei valori di pressione sono stati utilizzati due sensori di pressione di diverso amperaggio, uno da 10 MPA ed uno da 50 MPA.

I valori di shear rate utilizzati sono stati tenuti fissi ed uguali per tutte le prove effettuate. L'andamento di questi valori è rappresentato da una rampa pari a: 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 5000, 10000 [1/s]. Tali valori sono stati ripetuti in ordine crescente e poi decrescente fino al termine del materiale nel cilindro.

Il grafico che segue mostra i valori ottenuti per una misurazione del polipropilene Buplen 6331 con una matrice di diametro $D=0.5$ mm e lunghezza $L=0.25$ mm,



Inserendo i valori ottenuti nei fogli Excel per il calcolo della correzione di Bagley e Rabinowitsch, ci si è resi conto che sarebbe stata sufficiente una sola misurazione per questo reometro. Per settare i diversi coefficienti del modello di Cross - WLF in maniera uniforme, infatti, è sufficiente prendere in considerazione i valori ottenuti da una sola temperatura. In questo caso si è scelto e considerati quelli ricavati per una temperatura pari a $T=220^{\circ}\text{C}$, poiché presentavano andamento più lineare degli altri casi.

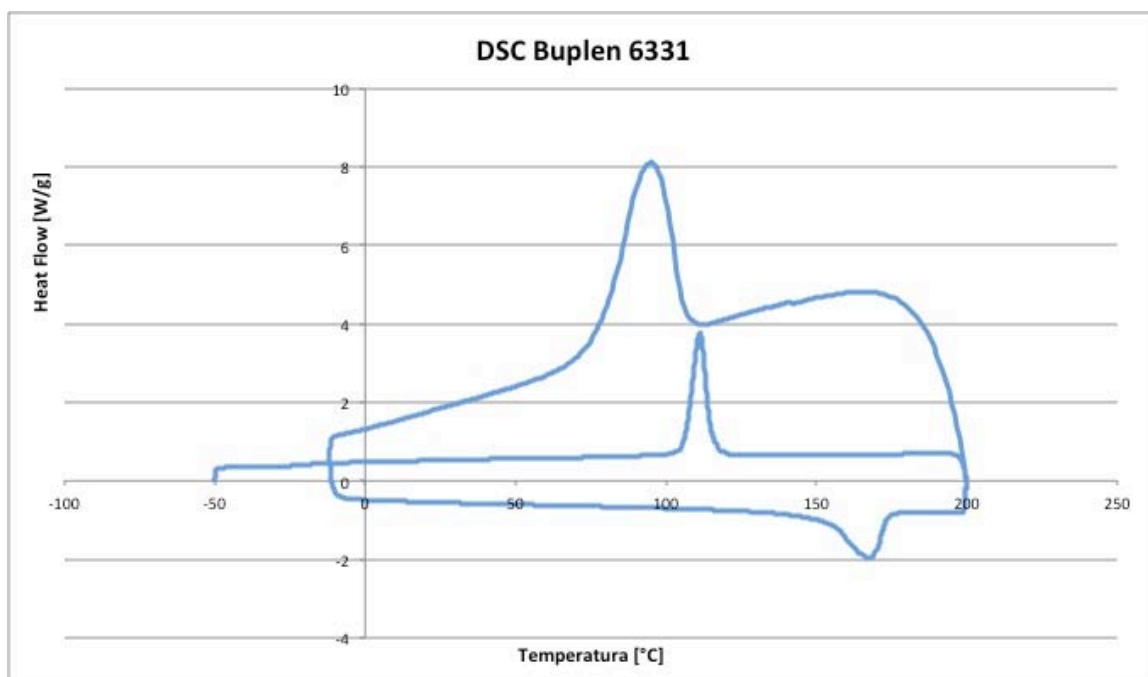
Il polipropilene da estrusione ha presentato durante le prove ad entrambi i reometri un' elevata viscosità, rendendo difficoltose le misurazioni. Questa particolarità, nel

caso del reometro rotazionale, ha inciso sulle forze applicate raggiungendo più volte il limite massimo applicabile dalla macchina. Questo ha fatto sì che i tempi di realizzazione della prova fossero molto lunghi. Nel caso del reometro capillare, l'elevata viscosità ha inciso sulla capacità di riempimento e compattazione del materiale nella camera cilindrica. Per questo motivo il materiale non era sufficiente a completare un ciclo completo crescente-decrescente della rampa dello shear rate e di conseguenza i valori da considerare erano sempre più scarsi rispetto a quelli ottenuti per il Buplen 6331.

Calorimetro differenziale a scansione. IL DSC consente di studiare il comportamento di una sostanza all'aumentare od al diminuire della temperatura. Avvengono sia trasformazioni fisiche che chimiche. Permette di calcolare la variazione di temperatura prodotta in un campione sottoposto ad un flusso di calore e l'energia necessaria per compensare il calore sviluppato o richiesto nel corso della transizione. Nella camera di misura ci sono due crogioli, uno vuoto di riferimento ed uno contenente il campione in esame. Ogni crogiolo è posto su una resistenza indipendente, le quali controllano che la differenza di temperatura tra i due crogioli sia costante durante tutto l'arco temporale dell'esperimento.

Per entrambi i tipi di propilene è stato utilizzato un campione di circa 6 grammi.

Il grafico ottenuto dalla prova del Buplen 6331 è quello che segue.



Con l' utilizzo delle funzioni del programma di analisi dei grafici è stato poi possibile determinare mediante integrazione la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione e la temperatura di cristallizzazione.

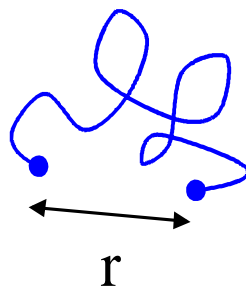
APPENDICE B

Determinazione sperimentale del tempo di reptazione del polipropilene

Uno dei fattori caratteristici della teoria della reptazione sviluppata da de Gennes è il tempo di reptazione, definito come il tempo necessario affinché la catena assuma una nuova conformazione e possa iniziare la formazione di nuovi entanglements. Trascorso questo tempo viene raggiunta la completa adesione e quindi la massima resistenza della saldatura realizzata tra i due polimeri.

Il tempo di reptazione può essere calcolato attraverso delle prove dinamico meccaniche al reometro rotazionale. Nei test dinamici si impone al provino una deformazione oscillatoria sinusoidale di frequenza angolare ω , fatta variare in un ampio intervallo di valori, e si misura la risposta, ossia lo sforzo necessario a mantenerla. In alternativa si impone una sollecitazione oscillatoria sinusoidale e in risposta si misura la deformazione. Se il comportamento del materiale è perfettamente elastico, la risposta è istantanea, allora deformazione e sforzo sono in fase tra loro.

Per la determinazione del tempo di reptazione è stata anche eseguita una ricerca bibliografica, che ha portato all'individuazione di una formula analitica. Questa formula è tratta dalla teoria della reptazione di de Gennes e collega il tempo di reptazione al coefficiente di diffusione D ed al Mean square end-to-end distance $\langle r^2 \rangle$.



La formula è pari a:

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{t_{rep}} \quad (\text{B.1}).$$

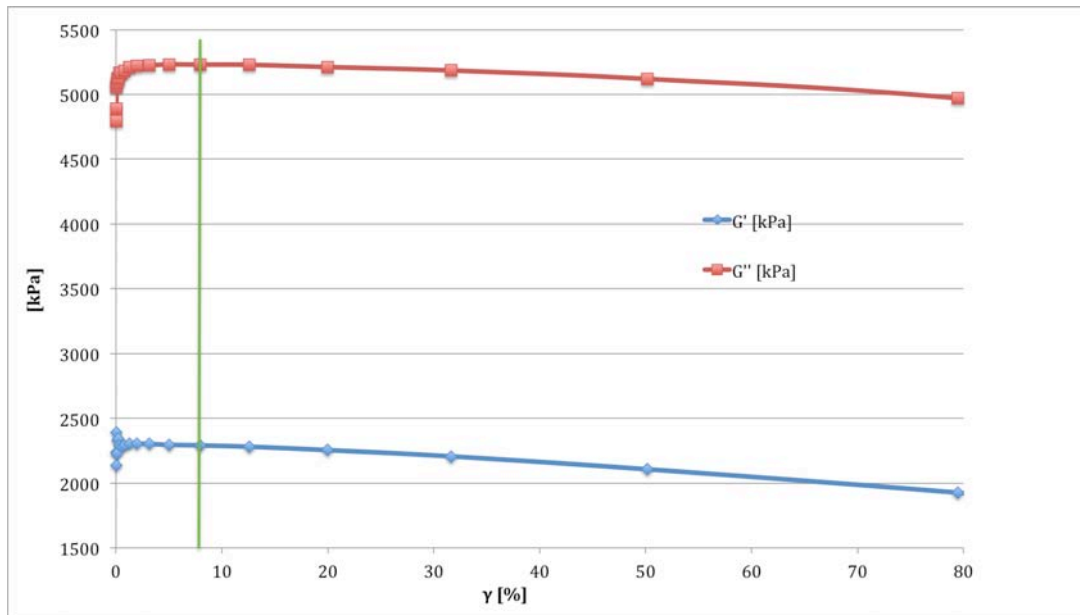
In questo lavoro il tempo di reptazione è stato calcolato per via sperimentale con misure dinamiche. Il reometro utilizzato anche per questo test è il ARES della TA Instrument presente ai laboratori Te.Si. di Rovigo.

Tutti i materiali viscoelastici si comportano come un materiale simile ad un solido (elastico) o come un materiale liquido (viscoso) in seguito all' applicazione di una velocità di deformazione. Questo comportamento è legato al fatto che le macromolecole tendono a ritornare alla loro forma originale. Il dynamic storage modulus (G') traduce il comportamento elastico del materiale e può essere considerato come la quantità di energia immagazzinata e corrisponde alla componente elastica della risposta del materiale. Il dynamic loss modulus (G'') rappresenta la quantità di energia dissipata e corrisponde alla componente viscosa. Il cambiamento di G' e G'' con la frequenza indica una misura del moto relativo di tutte le molecole nel bulk. Una tipica risposta del polimero fuso presenta un comportamento prevalentemente elastico alle elevate frequenze e un comportamento prevalentemente viscoso alle basse. Ne consegue che in corrispondenza di un valore critico della frequenza le due risposte sono equivalenti, tale valore è detto cross-over frequency.

Le prove sono state eseguite ad una temperatura pari a $T=220^\circ\text{C}$, perché è la temperatura intermedia della caratterizzazione reologica eseguita sul materiale e su cui si è basato il processo di correzione del modello di Cross-WLF.

Il primo step della prova prevede un test dinamico che permette di fissare la percentuale del valore di strain da applicare durante il "Dynamic strain sweep test". I parametri da inserire per effettuare questo test sono: la temperatura a cui mantenere il materiale e l' intervallo percentuale in cui valutare il materiale. La temperatura è pari a $T=220^\circ\text{C}$ e l' intervallo percentuale è quello indicato di default dalla macchina, cioè 1-1000%.

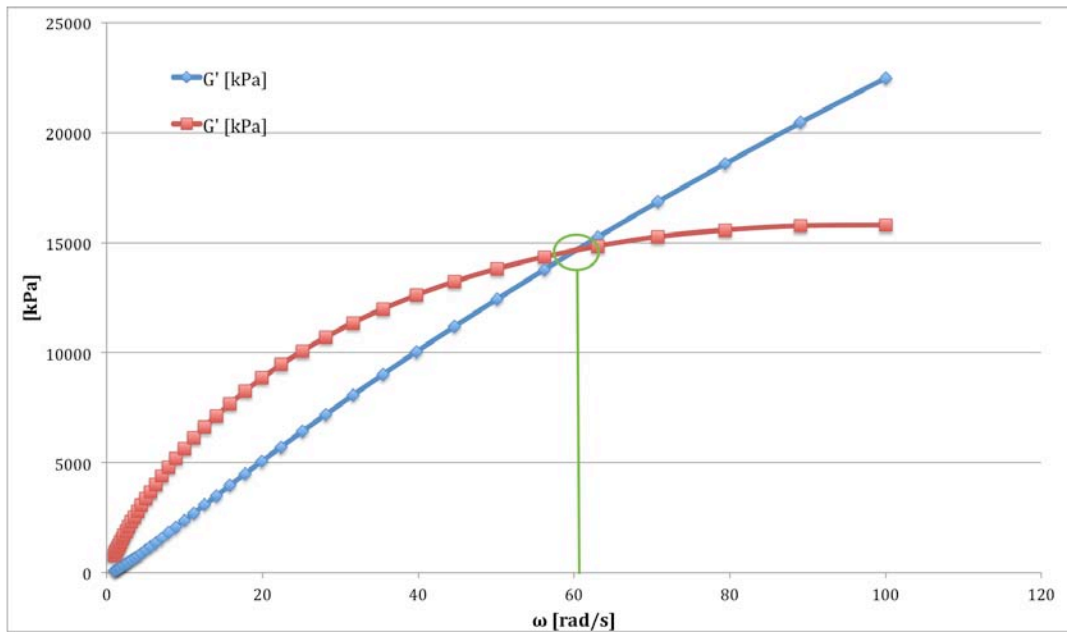
La prova restituisce un grafico come quello che segue.



Il valore scelto è il punto massimo della fase lineare del materiale, prima che si passi ad un comportamento viscoplastico ed è pari all' 8% del valore di strain per il polipropilene da iniezione utilizzato.

Il secondo step prevede il "Dynamic frequency sweep test" eseguito in controllo di strain. I parametri da inserire per effettuare questo test sono: la temperatura a cui mantenere il materiale, la percentuale di strain da applicare costante per tutta la prova, l' intervallo di sheare rate con cui eseguire la prova. La temperatura è pari a $T=220^{\circ}\text{C}$, la percentuale di strain è dell' 8% e l' intervallo di sheare rate è 1-100 [1/s]. Questo parametro è stato scelto in base ad una ricerca bibliografica che ha evidenziato come le curve dei moduli G' e G'' si incrociano una prima volta per frequenze al di sopra di 10 [rad/s]. Si è ritenuto, perciò, inutile effettuare la prova per sheare rate inferiori al valore 1 [1/s].

La prova fornisce il valore di frequenza con cui variano i dynamic storage modulus e dynamic loss modulus. Il grafico che segue è quello risultante dalla prova.



Sono state eseguite tre prove differenti per questo test, così da avere una certezza molto alta del valore ottenuto. Due prove su tre hanno fornito lo stesso valore di frequenza, poi scelto come valore finale del test. Il valore della frequenza ottenuto è pari a 63,087 [rad/s] ed è il valore dove i coefficiente G' e G'' si incontrano.

Ottenendo il valore di una frequenza è possibile ricondursi al tempo di reptazione semplicemente ricorrendo alla formula inversa della frequenza.

La frequenza è data dalla formula:

$$\omega = \frac{2\pi}{t} \quad (\text{B.2}).$$

Si può, quindi, ricavare un valore del tempo di reptazione pari a $t_{\text{rep}} = 0,09955$ s.

La determinazione del tempo di reptazione per la temperatura del fuso a $T=260^\circ\text{C}$ è stata ricavata tramite i coefficienti del modello di Cross-WLF per la viscosità. La formula utilizzata risulta:

$$t(T_i) = t(T_g) e^{\left[\frac{-A_1(T_i - T_g)}{A_2 + T_i - T_g} \right]} \quad (\text{B.3})$$

dove il termine $t(T_g)$ è la costante D_1 e rappresenta il tempo di rilassamento del materiale valutato alla temperatura di transizione vetrosa, il termine T_g è la costante D_2 , i termini A_1 ed A_2 sono le costanti empiriche del modello di WLF. Tutte le temperature sono espresse in Kelvin.

Il tempo di reptazione così ottenuto è pari a $t_{\text{rep}} = 0,03467$ s.

Bibliografia

- [1] R. Giusti, *Analisi della saldatura nel sovrastampaggio ad iniezione di laminati a matrice termoplastica*, Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica, 2013
- [2] A. Scantamburlo, *Sovrastampaggio ad iniezione di compositi a matrice termoplastica: analisi del processo di saldatura e dello stato di tensione residua*, Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale, 2016
- [3] *On the Performance of Polypropylene*, Claudia Stern
- [4] *Investigation of spatial configuration of Polypropylene and the influence of Molecular Weight Distribution, Catalyst type and Tacticity on mechanical, Thermal and optical properties of polymers*, Shahriar Arjmand, e-ISSN: 2348-019X, p-ISSN: 2348-0181, Volume 1, Issue 3 (May-Jun. 2014), PP 37-45
- [5] *Extrusion of Polypropylene. Part I: Melt Rheology*, J. Brandao, E. Spieth, C. Lekakou, 1996
- [6] *Polymer Data Handbook*, James E. Mark, Oxford University Press, 1999
- [7] *The Role of Rheology in Polymer Extrusion*, J. Vlachopoulos, 2004
- [8] <http://www.ampolymer.com/Mark-HouwinkParameters.html>
- [9] *On viscosity - melt flow index relationship* , Dutta, 1984
- [10] *Thermoplastic Melt Rheology and Processing* , Shenoy, 1996
- [11] *Tecnologia Meccanica Quinta edizione*, S. Kalpakjian, S. R. Schmid

- [12] Effect of the interdiffusion at the polymer-polymer interface on the flexural properties of overmolded short glass fiber-glass fabric reinforced PA6 composites”di Lafranche, Renault e Krawczak, 2014
- [13] Some phenomenological consequences of the Doi–Edwards theory of viscoelasticity, Graessley, 1980
- [14] A Non-Isothermal Healing Model for Strength and Toughness of Fusion Bonded Joints of Amorphous Thermoplastics, L. J. Bastien , J. W. Gillespie JR, 1991
- [15] Nonisothermal Healing and Interlaminar Bond Strength Evolution During Thermoplastic Matrix Composites Processing, F. Yang and R. Pitchumani, 2003
- [16] Viscoelastic properties and determination of plateau modulus for Ziegler-Natta catalyzed ethylene-propylene random copolymer" , J. Ding, X. Ding, Xu, Yu, 2004
- [17] Structure and Properties of Injection-Molded Polypropylenes with Different Molecular Weight Distribution and Tacticity Characteristics" Fujiyama, Kitajima, Inata, 2001
- [18] Chain Dimensions and Entanglement Spacings, Chapter 25, L. J. Fetters, D. J. Lohse, R. H. Colby, 2006
- [19] Determination of Plateau Moduli and Entanglement Molecular Weights of Isotactic, Syndiotactic, and Atactic Polypropylenes Synthesized with Metallocene Catalysts, A. Eckstein, J. Suhm, C. Friedrich, R.-D. Maier, J. Sassmannshausen, M. Bochmann, and R. Mulhaupt, 1997
- [20] POLYMER MOLECULAR WEIGHT MEASUREMENT, Maria Guadalupe Neira-Velazquez, Maria Teresa Rodriguez-Hernandez, Ernesto Hernandez-Hernandez, Antelmo R. Y. Ruiz-Martinez, 2013
- [21] Welding of Plastics_Fundamentals and new Development, Review, D. Grewell, A. Benatar, 2013
- [22] Self-healing polymeric materials_A review of recent developments, Review, Wu, Meure, Solomon, 2008
- [23] Adhesion of polymers, Review, F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. J. Pigram, 2009

- [24] Simulation of deformation and compression of fabric during the Back injection moulding process, A. Ausperger, 2011
- [25] Interfacial Crystalline Structures in Injection Over-Molded Polypropylene and Bond Strength, B. Yan, H. Wu, G. Jiang, S. Guo, J. Huang, 2010
- [26] The theory of polymer dynamics, Oxford University Press, M. Doi, S. F. Edward, 1986