# Cinetica di cristallizzazione di polietileni per il processo di estrusione





Rosanna Alessandra Catapano



#### UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

#### Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

## Cinetica di cristallizzazione di polietileni per il processo di estrusione

Tesi in **Principi di Ingegneria Chimica** 

Relatore:

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Candidata:

Rosanna Alessandra Catapano

matricola 0610200270

Correlatore:

Ing. Felice De Santis

Anno Accademico 2012/2013

A mamma e papà

"Considerate la vostra semenza: fatti non foste a viver come bruti, ma per seguir virtute e canoscenza." Dante, Divina Commedia, Inferno XXVI, 118-120

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman

La data prevista per la discussione della tesi è il 19 Settembre 2013 Fisciano, 16 Settembre 2013

## Sommario

Somn	nario	I
Indic	e delle figure	III
Indic	e delle tabelle	V
Abstr	act	VII
Intro	duzione	1
	1.1 Caratteristiche e principali processi di lavorazione per materiali polimerici	2
	1.1.1 Processo di estrusione	3
	1.1.2 Specifiche del processo di estrusione presso C.M.P. S.r.l.	5
1.2	Stato dell'arte	7
1.3	Obiettivo della tesi	9
Mate	riali e metodi	11
2.1	Materiali	_ 12
2.2	Diffrazione ad ampio angolo dei raggi X	_16
	2.2.1 Fondamenti teorici	16
	2.2.2 Spettri di diffrazione	17
2.3	Calorimetria differenziale a scansione DSC	_ 20
	2.3.1 Fondamenti teorici	20
	2.3.2 Misure isoterme	21
	2.3.3 Misure a differenti velocità di raffreddamento	22

2.4 Compounding	24
2.4.1 Descrizione apparecchiatura	24
Risultati e discussione	
3.1 Diffrazione ad ampio angolo dei raggi X	26
3.1.1 Analisi dei dati	26
3.2 Calorimetria differenziale a scansione DSC	28
3.2.1 Misure isoterme: analisi dei dati	28
3.2.2 Misure isoterme: risultati	28
3.2.4 Misure a differenti velocità di raffreddamento	34
3.2.5 Misure in condizioni non isoterme: analisi dei dati.	41
Conclusioni	47
4.1 Conclusioni	48
Bibliografia	

# Indice delle figure

Figura 1. Schema di un estrusore monovite	4
Figura 2. Semilavorati in polietilene.	7
Figura 3. Polietilene	12
Figura 4. Eraclene in pellet	13
Figura 5. Polietilene	13
Figura 6. Schema di un diffrattometro	17
Figura 7. Intensità in funzione dell'angolo (ERA).	18
Figura 8. Intensità in funzione dell'angolo (CMP)	19
Figura 9. Intensità in funzione dell'angolo (CC)	19
Figura 10. Fornace del DSC822.	20
Figura 11. Protocollo sperimentale per le prove calorimetriche in condizioni isoterme.	22
Figura 12. Protocollo sperimentale per le prove calorimetriche in condizioni non isoterme.	23
Figura 13. Viti del microcompounder Haake Minilab	24
Figura 14. Fitting per ERA	26
Figura 15. Fitting per CMP.	27
Figura 16. Fitting per CC	27
Figura 17. Picco relativo alle prove isoterme (ERA)	29
Figura 18. Picco relativo alle prove isoterme (CMP).	30
Figura 19. Picco relativo alle prove isoterme (ERA4)	30
Figura 20. Picco relativo alle prove isoterme (CC).	31
Figura 21. Confronto picco relativo a prove isoterme	31
Figura 22. Evoluzione della cristallinità relativa per gli esperimenti isotermi (CC)	32

Figura 23. Evoluzione della cristallinità relativa per gli esperimenti isotermi (ERA)	3
Figura 24. Evoluzione della cristallinità relativa per gli esperimenti isotermi (CMP)	3
Figura 25. Tempi di semicristallizzazione sperimentali	4
Figura 26. Scansioni al DSC (ERA)	5
Figura 27. Scansioni al DSC (CMP)	6
Figura 28. Scansioni al DSC (CC)	6
Figura 29. Scansioni al DSC (ERA2)	7
Figura 30. Scansioni al DSC (ERA4)	7
Figura 31. Confronto relativo all'evoluzione della cristallinità in condizioni non isoterme alla medesima velocità	8
Figura 32. Evoluzione della cristallinità in condizioni non isoterme (CC)	9
Figura 33. Evoluzione della cristallinità in condizioni non isoterme (CMP)	9
Figura 34. Evoluzione della cristallinità in condizioni non isoterme (ERA)	0
Figura 35. Evoluzione della cristallinità in condizioni non isoterme (ERA4)	0
Figura 36. Entalpia di cristallizzazione a differenti velocità di raffreddamento 4	1
Figura 37. Temperatura di cristallizzazione del materiale CC in funzione della velocità di raffreddamento per le prove al DSC non isoterme	2
Figura 38. Temperatura di cristallizzazione del materiale CMP in funzione della velocità di raffreddamento per le prove al DSC non isoterme4	2
Figura 39. Temperatura di cristallizzazione del materiale ERA in funzione della velocità di raffreddamento per le prove al DSC non isoterme	3
Figura 40. Temperatura di cristallizzazione del materiale ERA4 in funzione della velocità di raffreddamento per le prove al DSC non isoterme	3
Figura 41. Confronto della temperatura di cristallizzazione dei materiali in funzione della velocità di raffreddamento per le prove al DSC non isoterme4.	5

### Indice delle tabelle

Tabella 1. Temperature lungo la sezione dell'estrusore.	6
Tabella 2. Scheda tecnica Eraclene SB 60 della Versalis	14
Tabella 3. Scheda tecnica talco TALC HTP1 della IMI Fabi S.p.A	15
Tabella 4. Velocità di raffreddamento utilizzata per prove al DSC	
Tabella 5. Temperatura di cristallizzazione dei materiali in funzione della velocità di raffreddamento per le prove al DSC non isoterme	

#### Abstract

This work, carried out for the fulfillment of the bachelor degree, is devoted to the study of the crystallization kinetics of polyethylene, used for the extrusion process. In particular, various industrial resins have been studied, and in some cases modified with appropriate additives. The materials are indicated in the work as:

ERA, CMP, CC, ERA2 and ERA4.

The first of them, "ERA", is an industrial polyethylene supplied in pellets by Versalis. The second and the third, "CMP" and "CC" respectively, are two types of polyethylene processed in different companies, by extrusion process. The last two, "ERA2" and "ERA4" are two polyethylenes with additives obtained by compounding, mixing the pellets of polyethylene "ERA" with talc, respectively 2% and 4%.

The kinetics crystallization, for these materials has been studied to define the causes of a problem related to the processing, shown by the CMP material after cooling and extrusion, problem which was not present in an analogous sample of polyethylene, CC, obtained by the same process by a competitor, who was considered the goal to be achieved in terms of the characteristics of the semi-finished product.

Such resins have been characterized using two different techniques: the differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The analysis performed on the experimental isotherms has allowed to establish the different kinetic behavior of materials: ERA and CMP show crystallization times longer than CC, i.e. these materials have a slower crystallization kinetics. From the analysis of the evolution of crystallinity in non-isothermal conditions, it is evident that the material crystallizes at higher temperatures is the CC, while the processing conditions strongly affect the material CMP. A possible solution to the part deformation after processing, has been found in mixing talc powder to the raw resin. In this way, the additivated material shows crystallization kinetics similar to the one of the competitor.

Further analysis on other aspects, i.e. rheological properties, of the resins behavior could be important for the application of additivated material to the processing.

#### Bibliografia

- 1. M.J. Hargis et al. Effect of sample size on isothermal crystallization measurements performed in a differential scanning calorimeter: A method to determine avrami parameters without sample thickness effects, Thermochimica Acta **443** 147-158 (2006)
- 2. Musa R. Kamal et al. Isothermal and Nonisothermal Crystallization of Polyethylene, Polymer Engineering and science 27-31 (1983)
- 3. Polyethylene and Nanoscale Calcium Carbonate Composites. [Society of Plastics Engineers, (2008) a web-book available online in Wiley InterScience on] http:// (www.interscience.wiley.com)
- 4. B.W. Hutzler et al. Crystallization of irradiated polyethylene, Radiation Physics and Chemistry **57** 431-434 (2000)
- S.K. RANA, Effect of Cocrystallization on Kinetic Parameters of High-Density Polyethylene/Linear Low-Density Polyethylene Blend, Department of Textile Technology, Indian institute of Technology, New Delhi 110 016
- 6. Materie Plastiche ed Elastomeri, Rivista tecnica
- P. Supaphol et J.E. Spruiell. Nonisothermal bulk crystallization studies of high density polyethylene using light depolarizing microscopy, Journal of polymer science. Part B, Polymer physics 36 681 – 692 (1998)
- Ding Z.M. et Spruiell J.E. An experimental method for studying nonisothermal crystallization of polymers at very high cooling rates. Journal of polymer science. Part B, Polymer physics 34 2783 – 2804 (1996)
- 9. Magill J.H., New technique for following rapid rates of crystallization. Isottatic polypropylene, Polymer 3-35 (1962)
- Brucato, V., S. Piccarolo, and G. Titomanlio. Crystallization kinetics in relation to polymer processing. in Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. 1993
- Lamberti, G., et al., Modeling the interactions between light and crystallizing polymer during fast cooling. Applied Physics A, 2004. 78(6): p. 895-901.

A Mamma e Papà il mio primo ringraziamento; loro, hanno reso possibile il raggiungimento di questo traguardo sostenendomi dal punto di vista economico e morale nel corso di questi anni, che hanno creduto in me e che continuano a farlo. GRAZIE di tutto!

Ringrazio il Professore Gaetano Lamberti, per la professionalità, per essere sempre disponibile e attento nei confronti degli studenti e ancora l'Ingegnere Felice De Santis per avermi assistito con dedizione in questo lavoro di tesi.

*Ringrazio mia sorella, Stella, per il supporto morale.* 

Mi preme dedicare queste due righe ai miei cari nonni:

seduti dinanzi allo "schermo gigante del paradiso" mi stanno guardando e sono fieri di me!

L'ultimo ringraziamento va a lui, il mio asso di cuori. Grazie Dany per esserci sempre stato, per avermi saputo ascoltare, consigliare e sostenere a più non posso.