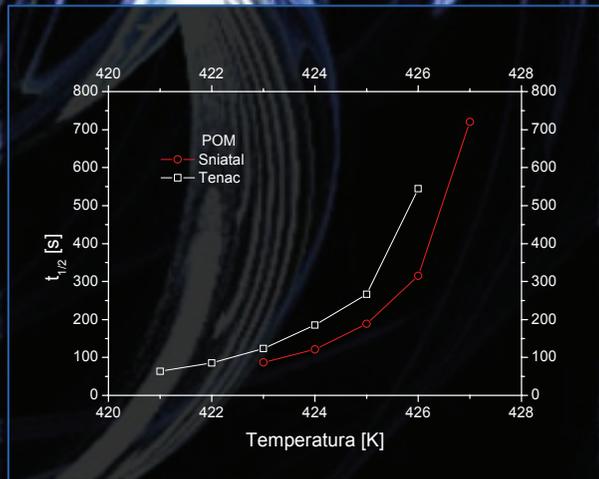


# Caratterizzazione del PoliOssiMetilene per il processo di estrusione

Caratterizzazione del Poliossimetilene per il processo di estrusione



Elena Orlando

Elena Orlando





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

**Facoltà di Ingegneria**

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

# **Caratterizzazione del PoliOssiMetilene per il processo di estrusione**

Tesi in

**Principi di Ingegneria Chimica**

Relatori:

Prof. Ing. Giuseppe Titomanlio

Prof. Ing. Gaetano Lamberti

Correlatore:

Ing. Felice De Santis

Candidato:

Elena Orlando

matricola 0610200012

**Anno Accademico 2008/2009**



*A Nonna Elena...*

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman  
La data prevista per la discussione della tesi è il 21 Dicembre 2009  
Fisciano, 10 Dicembre 2009

# Sommario

<b>Sommario .....</b>	<b>I</b>
<b>Indice delle figure .....</b>	<b>III</b>
<b>Indice delle tabelle .....</b>	<b>VII</b>
<b>Introduzione .....</b>	<b>1</b>
1.1 I polimeri termoplastici semicristallini _____	2
1.2 La cristallizzazione dei polimeri _____	3
1.2.1 Le espressioni della cristallinità	3
1.3 Il processo di estrusione _____	5
1.3.1 Zone operative dell'estrusore	6
1.3.2 Il processo di estrusione per la produzione di tondi in resina acetalica.	8
1.4 Stato dell'arte _____	10
1.5 Obiettivo della tesi _____	12
<b>Materiali e metodi .....</b>	<b>13</b>
2.1 Materiali _____	14
2.2 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) _____	16
2.2.1 Fondamenti teorici	16
2.2.2 Misure isoterme (DSC)	18
2.2.3 Misure isoterme: elaborazione dati	19
2.2.4 Misure a bassa velocità di raffreddamento (DSC)	21

---

2.2.5 Misure a bassa velocità di raffreddamento (DSC): elaborazione dati	22
2.3 Raffreddamenti veloci: <i>quench</i> _____	24
2.3.1 Fondamenti teorici	24
2.3.2 Descrizione apparecchiatura	24
2.3.3 Unità di rilevazione ottica	27
2.3.4 Quench: elaborazione dati	28
2.4 Diffrazione a raggi X ad ampio angolo dei raggi X (WAXS) ____	31
2.4.1 Fondamenti teorici	31
2.4.2 WAXS: Elaborazione dati	32
2.5 Caratterizzazione reologica _____	34
2.5.1 Esperimenti di reologia rotazionale	34
<b>Risultati e discussioni.....</b>	<b>37</b>
3.1 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) _____	38
3.1.1 Misure isoterme: analisi dei dati	38
3.1.2 Misure isoterme: risultati	39
3.2 Quench _____	50
3.2.1 Quench: analisi dei dati	50
3.3 Diffrazione a raggi X ad ampio angolo dei raggi X (WAXS) ____	58
3.3.1 Analisi dei dati	58
3.4 Caratterizzazione reologica: analisi dei dati_____	62
<b>Conclusioni .....</b>	<b>65</b>
4.1 Conclusioni_____	66
<b>Bibliografia .....</b>	<b>69</b>

---

## Indice delle figure

Figura 1. Schema cinetico relativo alla cristallizzazione primaria. ....	3
Figura 2. Schema di un estrusore monovite.....	5
Figura 3. Schema di un estrusore bivate. ....	6
Figura 4. Schema di un estrusore in base alle caratteristiche fisiche del polimero. ....	6
Figura 5. Schema di un estrusore in base alle caratteristiche geometriche della vite.....	7
Figura 6. Produzione di tondi in resina acetlica presso l'azienda C.M.P. S.r.l. ....	9
Figura 7. Ossimetilene, monomero del POM. ....	14
Figura 8. Schematizzazione DSC. ....	17
Figura 9. Termogramma calorimetrico (DSC). ....	17
Figura 10. Protocollo sperimentale per le prove calorimetriche in condizioni isoterme. ....	19
Figura 11. Isoterma al DSC prima della sottrazione della linea di base. ....	20
Figura 12. Isoterma al DSC dopo la sottrazione della linea di base. ....	21
Figura 13. Protocollo sperimentale per le prove calorimetriche in condizioni non isoterme. ....	22
Figura 14. Scansione prima della sottrazione della linea di base. ....	23
Figura 15. Scansione dopo la sottrazione della linea di base.....	23
Figura 16. Unità di fusione e raffreddamento.....	25
Figura 17. Quench: schema portacampione.....	26
Figura 18. Schema di assemblaggio linea ottica.....	27
Figura 19. Segnali ottici e temperatura per una prova in convezione forzata P=5 bar Sniatal (dT/dt=3.9 K/s). ....	28
Figura 20. Zoom risultato sperimentale, segnali ottici e temperatura per una prova in convezione forzata P=5 bar Sniatal (dT/dt=3.9 K/s). ....	29

---

Figura 21. Smoothing dei dati sperimentali, temperatura per una prova in convezione forzata P=5 bar Sniatal ( $dT/dt=3.9$ K/s).....	30
Figura 22. Velocità di raffreddamento in funzione della temperatura, per una prova in convezione forzata P=5 bar Sniatal ( $dT/dt=3.9$ K/s). ....	30
Figura 23. Diffrazione dei raggi X da parte di un cristallo. ....	31
Figura 24. Intensità in funzione dell'angolo (Sniatal). ....	33
Figura 25. Intensità in funzione dell'angolo (Tenac-C).....	33
Figura 26. Risultati sperimentali: viscosità dello Sniatal.....	34
Figura 27. Risultati sperimentali: viscosità del Tenac-C. ....	35
Figura 28. Picco relativo alle prove isoterme (Sniatal).....	40
Figura 29. Picco relativo alle prove isoterme (Tenac). ....	40
Figura 30. Evoluzione della cristallinità relativa per gli esperimenti isotermi (Sniatal). ....	41
Figura 31. Evoluzione della cristallinità relativa per gli esperimenti isotermi (Tenac-C).....	41
Figura 32. Analisi di Avrami relativa alle prove isoterme (Sniatal). ....	42
Figura 33. Analisi di Avrami relativa alle prove isoterme (Tenac-C). ....	43
Figura 34. Tempi di semicristallizzazione sperimentali e Avrami (Sniatal).....	44
Figura 35. Tempi di semicristallizzazione sperimentali e Avrami (Tenac-C). ....	45
Figura 36. Confronto dei tempi di semicristallizzazione. ....	46
Figura 37. Scansioni DSC (Sniatal). ....	47
Figura 38. Scansioni DSC (Tenac-C). ....	47
Figura 39. Evoluzione della cristallinità in condizioni non isoterme (Sniatal). ....	48
Figura 40. Evoluzione della cristallinità in condizioni non isoterme (Tenac-C). ....	49
Figura 41. Risultato della prova in condizioni di convezione naturale (Sniatal) $dT/dt = 0.16$ K/s. ....	50
Figura 42. Risultato delle prova in condizioni di convezione forzata: aria P = 5 bar (Sniatal) $dT/dt = 3.0$ K/s.....	51
Figura 43. Risultato prova con spray aria/acqua P = 5 bar (Sniatal) $dT/dt = 18$ K/s.....	51
Figura 44. Risultato prova in condizioni di convezione naturale (Tenac-C) $dT/dt = 0.30$ K/s.....	52
Figura 45. Risultato prova in condizioni di convezione forzata: aria = 5 bar (Tenac-C) $dT/dt = 3.0$ K/s. ....	52

---

---

Figura 46. Risultato prova in condizioni di convezione forzata: Spray aria/acqua P = 5 bar (Tenac-C) $dT/dt = 20$ K/s. ....	53
Figura 47. Temperatura di cristallizzazione dello Sniatal in funzione della velocità di raffreddamento per le prove DSC non isoterme. ....	55
Figura 48. Temperatura di cristallizzazione del Tenac-C in funzione della velocità di raffreddamento per le prove DSC non isoterme. ....	55
Figura 49. Temperatura di cristallizzazione (DSC), temperatura di inizio e fine cristallizzazione (Quench) relative allo Sniatal. ....	56
Figura 50. Temperatura di cristallizzazione (DSC), temperatura di inizio e fine cristallizzazione (Quench) relative al Tenac-C. ....	56
Figura 51. Risultato Rx in condizioni di convezione naturale. ....	58
Figura 52. Risultato Rx in condizioni di convezione forzata, aria P = 5 bar. ....	59
Figura 53. Risultato Rx, spray aria/acqua P = 5 bar. ....	59
Figura 54. Risultato Rx in condizioni di convezione naturale. ....	60
Figura 55. Risultato Rx in condizioni di convezione forzata, aria P = 5 bar. ....	60
Figura 56. Risultato Rx, spray aria/acqua P = 5 bar. ....	61
Figura 57. Grado cristallino in funzione della velocità di raffreddamento. ....	61
Figura 58. Viscosità dello Sniatal: risultati sperimentali e modello. ....	63
Figura 59. Viscosità del Tenac-C: risultati sperimentali e modello. ....	64

---



---

## Indice delle tabelle

Tabella 1. Specifiche Sniatal M4 (Rhodia).....	14
Tabella 2. Specifiche Tenac-C (Asahi Thermofil).....	15
Tabella 3. Parametri caratterizzanti gli esperimenti isotermi (Sniatal).....	43
Tabella 4. Parametri caratterizzanti gli esperimenti isotermi (Tenac-C). .....	44
Tabella 5. Parametri caratterizzanti gli esperimenti di quench.....	54
Tabella 6. Parametri reologici per i materiali analizzati.....	64

---

## Bibliografia

1. Magill J. H., New method for following rapid rates of crystallization. I Poly (hexamethylene adipamide), *Polymer* 2–221 (1961)
2. Magill J. H., New technique for following rapid rates of crystallization. I Isotactic polypropylene, *Polymer* 3–35 (1962)
3. Brucato V., Crippa G, Piccarolo S., Titomanlio G., Crystallization of polymer melts under fast cooling. I: Nucleated polyamide 6, *Polymer Engineering and Science* **31** 1411–1416 (1991)
4. Ding Z., Spruiell J. E., An experimental method for studying non isothermal crystallization of polymer at very high cooling rates, *Journal of Polymer Science* **34** 2783–2804 (1996)
5. Ding Z., Spruiell J. E., Interpretation of the non isothermal crystallization kinetics of polypropylene using a power law nucleation rate function, *Journal of Polymer Science* **35** 1077–1093 (1997)
6. Giannattasio A., Cristallizzazione di polipropilene isotattico con acquisizione on-line durante raffreddamenti veloci, Tesi di laurea in Ingegneria Chimica, Università degli studi di Salerno (2001)
7. Hisakatsu H., Kohji T., Structural changes in non isothermal crystallization of melt cooled polyoxymethylene evolution of lamellar stacking structure derived from SAXS and WAXS data analysis *Polymer* **44** 2159–2168 (2003)
8. Xu W., Ge M., He P., Non isothermal Crystallization kinetics of Polyoxymethylene/ Montmorillonite Nanocomposite *Journal of Applied Polymer Science* **82** 2281-2289 (2001)



*Ringrazio il Professore Giuseppe Titomanlio per avermi dato l'opportunità di svolgere il lavoro di tesi nel suo team di ricerca.*

*Un ringraziamento speciale è rivolto al Professore Gaetano Lamberti, docente attento e premuroso nei riguardi dei suoi studenti, e all'Ingegnere De Santis per essere stato non solo una guida professionale ma soprattutto un supporto morale durante tutto il percorso.*

*Ringrazio i miei genitori per avermi dato la possibilità di tagliare questo traguardo e tutte le persone che hanno vissuto e costruito con me questo cammino.*

*Grazie a colui che in qualsiasi momento, di sconforto e di gioia, non mi ha mai abbandonata.*

*Elena Orlando*

