



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

**Rilevanza della reologia durante la
solidificazione nei processi di trasformazione
dei polimeri termoplastici**

Tesi in

Principi di Ingegneria Chimica

Relatori:

Prof. Ing. Giuseppe Titomanlio

Ing. Gaetano Lamberti

Candidata:

Marianna Molletta

matricola 0610200008

Anno Accademico 2006/2007

*A Mamma e Papà
Ai miei Fratelli
A Nonna e Nonno*

Questo testo è stato stampato in proprio, in Times New Roman
La data prevista per la discussione della tesi è il 28 dicembre 2007.
Fisciano, 14/12/2007

Sommario

Sommario	I
Indice delle figure	III
Indice delle tabelle	V
Introduzione.....	1
1.1 Relazione tra reologia e cristallinità	2
1.2 Obiettivi e impostazione	3
Processi	5
2.1 Stampaggio ad iniezione	6
2.2 Filmatura	8
Risultati recenti nel tempo.....	11
3.1 Gruppo di ricerca dell'Università di Napoli	12
3.1.1 Solidificazione di polibuteni	12
3.1.2 Solidificazione di poli-etilen-ossidi	14
3.2 Gruppo di ricerca dell'Università di Eindhoven	17
3.2.1 Solidificazione di un polipropilene isotattico	18
3.3 Gruppo di ricerca dell'Università di Salerno	22
3.3.1 Solidificazione di un polipropilene isotattico	22
Elaborazione dati e discussioni	27
4.1 Metodi di misura	28
4.1.1 Fitting dei dati	29
4.3 Modello della filmatura piana	32
4.3.1 Ipotesi di base	32
4.3.2 Ulteriori ipotesi: fluido viscoso e lastra sottile	35
4.3 Elaborazione dati	36
4.3.1 Dati e fitting	36
4.3.2 Tests di coerenza	45

4.3.3 Analisi	46
---------------	----

Conclusioni 53

5.1 Conclusioni	54
-----------------	----

Bibliografia 57

Indice delle figure

Figura 1. Schema di pressa ad iniezione [4].....	6
Figura 2. Andamento della pressione in cavità [4]	7
Figura 3. Fase di solidificazione all'interno dello stampo. ^[5]	8
Figura 4. Schematizzazione del processo di filmatura ^[6]	9
Figura 5. Film durante il raffreddamento in aria. ^[6]	10
Figura 6. Modulo di elasticità in funzione del tempo durante l'"inverse quenching".....	13
Figura 7. Tangente di perdita per il campione PB 177 alla $T_c = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$	14
Figura 8. Tempo di gelificazione e tempo medio di cristallizzazione	14
Figura 9. Evoluzione di $G'(\circ)$ e $G''(\Delta)$ durante l'esperimento di cristallizzazione isoterma per il campione PEO 16F9.....	15
Figura 10. Curve isoterme ottenute al DSC per i campioni di PEO stellato a 321 K. All'interno il grafico di Avrami con l'evoluzione del grado cristallino nel tempo.....	16
Figura 11. Tempo medio di cristallizzazione per i campioni di PEO lineare e stellato. Simboli vuoti: DSC. Simboli pieni: reologia.	17
Figura 12. Andamento del modulo della viscosità complessa: (a) $T = 132^{\circ}\text{C}$ e a (b) $T = 137^{\circ}\text{C}$ e a differenti tempi di cristallizzazione	19
Figura 13. Cambiamento del raggio degli sferuliti nel tempo a ($\square$) $T = 132^{\circ}\text{C}$ e a ($\circ$) $T = 137^{\circ}\text{C}$	20
Figura 14. Andamento di Γ (funzione reologica normalizzata) in funzione del grado cristallino ξ_g alla $T = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$	21
Figura 15. Andamento di Γ (funzione reologica normalizzata) in funzione del grado cristallino ξ_g alla $T = 137\text{ }^{\circ}\text{C}$	21
Figura 16. $\Gamma(t)$ a varie T di cristallizzazione per iPP T30G a $\omega = 1\text{ rad/s}$	23
Figura 17. $\Gamma(t)$ a varie T di cristallizzazione per iPP 15M10 a $\omega = 10\text{ rad/s}$	23
Figura 18. Cristallinità relativa ottenuta dai risultati al DSC per iPP T30G.....	24
Figura 19. . Cristallinità relativa ottenuta dai risultati al DSC per iPP 15M10.....	24
Figura 20. Il tempo per cui, a varie temperature, si ottiene un determinato ξ_g , è ottenuto dalle misure eseguite al DSC. La funzione reologica normalizzata, Γ , è ottenuta dalla reologia.	25
Figura 21. Γ vs ξ_g , per iPP T30G e per iPP 15M10.	26
Figura 22. Rappresentazione schematica degli strumenti utilizzati per le misure di larghezza, velocità e temperatura.	28
Figura 23. Dispositivo di misura degli spettri FT-IR.....	29
Figura 24. Andamento qualitativo della funzione sigmoideale di Boltzman.	30

Figura 25. Andamento qualitativo della temperatura.....	30
Figura 26. Evoluzione della forma del film durante lo stiro.	32
Figura 27. Sezione del film in aria a z fissato.	33
Figura 28. Curve sperimentali e di fitting per le prove K1 e K2.....	42
Figura 29. Curve sperimentali e di fitting per le prove K3 e S1.	42
Figura 30. Curve sperimentali e di fitting per le prove S2 e S3.....	42
Figura 31. Curve sperimentali e di fitting per le prove T1 e T2.	43
Figura 32. Curve sperimentali e di fitting per le prove T3 e U1.	43
Figura 33. Curve sperimentali e di fitting per le prove U2 e U3.....	43
Figura 34. Curve sperimentali e di fitting per le prove V1 e V2.....	44
Figura 35. Curve sperimentali e di fitting per le prove V3 e W1.....	44
Figura 36. Curve sperimentali e di fitting per le prove W2 e W3.....	44
Figura 37. TEST 1 di coerenza.	45
Figura 38. TEST 2 di coerenza.	45
Figura 39. Prova V3.....	48
Figura 40. Prova W1.....	48
Figura 41. Prova T1	49
Figura 42. Prova W3.....	49
Figura 43. Prova S1.	50
Figura 44. Prova S2.	50
Figura 45. Prova S3.	51
Figura 46. Prova U2.....	51
Figura 47. Prova U3.....	52
Figura 48. Prova V2.....	52

Indice delle tabelle

Tabella 1. Tabelle riassuntive dei parametri di fitting utilizzati per ciascuna prova.....	37
Tabella 2. Tabella riassuntiva prove.....	47

Bibliografia

- [1]. Vietri U. "Comportamento reologico di polipropilene durante la solidificazione", Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Salerno.
- [2]. Guaita M., Ciardelli F., La Mantia F., Pedemonte E., "FONDAMENTI DI SCIENZA DEI POLIMERI", AIM, Pacini Editore.
- [3]. Lamberti G. "Cristallizzazione in flusso e trasformazione dei polimeri termoplastici", Tesi di Dottorato in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Napoli, (2000).
- [4]. Pantani R., "Lo Stampaggio ad Iniezione" Giornata Tecnologica AIM Fisciano, 20 settembre 2002
- [5]. Middleman S., "FUNDAMENTALS OF POLYMER PROCESSING", McGraw-Hill.
- [6]. Lamberti G., Titomanlio G., "Film casting of polymers with crystallization along the draw line. The effect of quenching air", Annual Meeting of the Polymer Processing Society
- [7]. Coppola S., Acierno S., Grizzuti N., Vlassopoulos D., "Viscoelastic Behavior of Semicrystalline Thermoplastic Polymers during the Early Stages of Crystallization", *Macromolecules* **39**, 1507-1514, (2006).
- [8]. Dati forniti dal professore Alfonso G.C., Università di Genova.
- [9]. Coppola S., Grizzuti N., Floudas G., Vlassopoulos D., "Viscoelasticity and crystallization of poly(ethylene oxide) star polymers of varying arm number and size", *J.Rheol.* **51** (5), 1007-1025, (2007).
- [10]. Van Ruth N.J.L., Vega J.F., Rastogi S., Martinez-Salazar J. "Viscoelastic behaviour during the crystallisation of isotactic polypropylene", *J. MATER SCI*, **41**, 3899-3905, (2006).
- [11]. Lamberti G., Peters G.W.M., Titomanlio G., "Crystallinity and Linear Rheological Properties of Polymers ", *Internal Polymer Processing XXII* **3** (2007).

-
- [12]. Venturi F., “Filmatura in testa piana con raffreddamento per convezione forzata”, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Salerno.
 - [13]. Lamberti G., Brucato V., Titomanlio G., “*Orientation and Crystallinity in Film Casting of Polypropylene*”, Journal of Applied Polymer and Science **84** (11), 1981-1992 (2002).
-

I risultati principali di questo lavoro saranno presentati al *24th Annual Meeting of Polymer Processing Society*, che si terrà dal 15 al 19 giugno 2008 a Salerno. Di seguito è riportato l'*abstract* di questa comunicazione.

Solidification behaviour of an iPP during film casting experiments.

G. Lamberti, M. Molletta & G. Titomanlio

The crystallization of a polymer melt, taking place during transformation processes, has a great impact on the process itself, mainly because it causes a large increase in the viscosity (hardening). Knowledge of the hardening kinetics is important for modeling and controlling the transformation processes. A number of researchers have investigated the rheology of crystallizing materials. The most critical point in the experimental work on rheology during crystallization is that the evolution of the crystallinity, $\xi_g(t)$, and of the hardening evolution, $\Gamma(t)$, a “**Normalized Rheological Function**” (*NRF*), are usually determined during two different experiments, carried out on two different devices. The target function, the hardening behavior $\Gamma(\xi_g)$, is obtained by elimination of the time. Unluckily, the material behavior strongly depends on the temperature. Therefore, if the two experiments were carried out under even small temperature differences, the results can be completely wrong.

Recently [1] some of us proposed a novel technique which allows simultaneous analysis of several runs, even if they are not carried out at same temperatures. The hardening function, obtained by this technique, predicts the hardening of the iPP to be due to an intermediate level of crystallinity (more than 20% to obtain a doubling of the melt viscosity), a result which is in contrast with a part of the literature. In this work, starting from well characterized film casting experiments (being measured the width, the velocity, the temperature and the crystallinity along the draw direction), the hardening of the material was drawn from a simple model of the process, and it was compared with the hardening predicted after the technique pointed out in [1], as well as with hardening predicted by other approaches from literature.

[1] Lamberti G., Peters G.W.M. & Titomanlio G., *IPP XXII*(3) 303-310 (2007)

Un ringraziamento particolare va all'Ing. Gaetano Lamberti per la disponibilità e professionalità mostrate nel corso di questa tesi.

Ringrazio inoltre l'Ing. Chirico per i suoi consigli utili ai fini della tesi.

Un ringraziamento speciale ai miei genitori e ai miei nonni, per il sostegno dato e per aver permesso che si realizzasse tutto ciò.

Ringrazio tutti i miei amici, in modo particolare Elena Orlando e Francesca Pascale per i consigli, per la compagnia, ma soprattutto per la loro "vera amicizia" e tutti coloro che mi hanno supportato e sopportato non solo in questo periodo.

Ringrazio tutti i ragazzi del laboratorio T5a e le compagne d'avventura Anna Grazia e Francesca.

Un Ringraziamento particolare ad una persona importante: Mario..."grazie di tutto".

