
SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Studio in

Chimica Industriale LM

Studio di contenitori in PET per riempimento a caldo

nitro-hot-fill

CANDIDATO

Lorenzo Geraci

RELATORE

Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Dott. Marco Corradi

Sessione I

Anno Accademico 2015-2016

Abstract:

The purpose of this activity is to deepen the knowledge of the process of *nitro-hot-fill* (NHF) for PET containers, a market field where Sacmi sc is not yet present. Our goal is to simulate the industrial process on a laboratory scale in order to optimize the process parameters and increase the stability of the containers through different PET formulations with improved characteristics suitable for heat treatment. The process consists in filling at a temperature between 80 ° / 85 °C, followed by the injection of nitrogen in order to prevent the bottle implosion during cooling down to room temperature.

This field is strongly growing in the market, many beverages, in fact, have to be filled in a sterile container; the NHF process has the advantage of using the heat of the product itself in order to sterilise the bottle. The temperature close to PET glass transition temperature and the pressure involved in this process are critical and it is necessary to apply various solutions in order to make it possible.

Our research has focused on the design of the bottle, the bottle manufacturing process, the influence of moisture on the PET used and optimization of other process parameters in order to produce NHF containers.

Riassunto:

Lo scopo di questa attività è approfondire le conoscenze sul processo di riempimento a caldo noto come *nitro-hot-fill* (NHF) utilizzato per contenitori in PET. Il nostro obiettivo è quello di simulare su scala di laboratorio il processo industriale al fine di ottimizzarne i parametri e aumentare la stabilità dei contenitori anche attraverso l'utilizzo di materie prime con caratteristiche migliorate utilizzando formulazioni adatte ai trattamenti a caldo. Il processo consiste nel riempimento della bottiglia ad una temperatura tra gli 80°/85°C, successivo al quale vi è l'iniezione di azoto al fine di evitare l'implosione durante il raffreddamento fino a temperatura ambiente.

Questo settore del mercato è in forte crescita, molte bevande infatti hanno la necessità di un contenitore asettico; il processo di NHF ha il vantaggio di utilizzare il calore del prodotto stesso al fine di rendere la bottiglia sterile.

Da qui nascono le criticità legate al processo, occorre prendere diversi accorgimenti al fine di rendere processabile in questo modo una bottiglia, infatti l'aumento di pressione interna dovuto all'iniezione di azoto si accompagna una temperatura vicina alla temperatura di transizione vetrosa.

La nostra attività di ricerca ha focalizzato la propria attenzione sul design della bottiglia, sul processo di stiro-soffiaggio, sull'influenza dell'umidità assorbita nel PET, sul materiale utilizzato e su altri parametri di processo al fine di produrre contenitori in grado di resistere al riempimento NHF.

Sommario

<i>Capitolo 1: Il polietilentereftalato</i>	1
1.1 Produzione e caratteristiche chimiche	1
1.2 Proprietà del PET.....	4
1.2.1 Peso molecolare e viscosità.	4
1.2.2 Reattività.....	5
1.2.3 Cristallinità	8
1.2.4 Proprietà termiche	13
1.2.5 Effetto dell'acqua	16
1.3 Trasformazioni	20
1.4 Hot Fill.....	29
1.5 Nitro Hot Fill.....	31
<i>Capitolo 2: Scopo della tesi</i>	36
<i>Capitolo 3: Parte sperimentale</i>	37
3.0 Campionamento.....	37
3.1 Tecniche di studio dei materiali	37
3.1.1 Determinazione della viscosità intrinseca	37
3.1.2 Determinazione della densità.....	41
3.1.3 Analisi termica.....	43
3.1.4 Analisi dimensionale	45
3.1.5 Prove di capacità	46
3.1.6 Analisi spessori e pesi	46
3.1.7 Analisi dinamico-meccanica	48
3.1.8 Analisi spettroscopica: ATR: riflessione totale attenuata	50
3.2 Studio di parametri di processo	54
3.2.1 Analisi di pressione-temperatura durante processo di riempimento.....	54
3.2.2 Prove di riempimento a caldo con iniezione di azoto	54
3.2.3 Prove di riempimento a caldo per valutare ritiri.....	57
3.2.4 Analisi del comportamento del fondello durante riempimento	58
3.2.5 Analisi dell'influenza dell'acqua.....	59
3.3 Prototipazione dei campioni	59
<i>Capitolo 4: Risultati e Discussione</i>	61
4.1 Analisi sperimentale delle formulazioni di PET	61
4.2 Geometria e design bottiglia	63
4.3 Ottimizzazione parametri processo	65
4.4 Prove di riempimento NHF	78
4.5 Influenza dell'acqua come plasticizzante.....	82
4.6 Produzione bottiglie con "stampi tiepidi"	92
<i>Capitolo 5: Conclusioni</i>	114
<i>Bibliografia</i>	117

ACRONIMI:

PET: polietilentereftalato;

TPA: acido tereftalico;

EG: glicole etilenico;

DMT: dimetiltereftalato;

MPP: *melt phase polymerization*;

SSP: *solid phase polymerization*;

BHET: bis-(2-idrossietil) tereftalato;

DEG: dietilenglicole;

IPA: acido isoftalico;

NDC: naftalendicarbossilato;

CHDM: cicloesandimetanolo;

UV: ultravioletto;

X_n: grado di polimerizzazione;

M_n: peso molecolare medio numerale;

M₀: peso molecolare dell'unità strutturale;

M_w: peso molecolare medio ponderale;

IV: viscosità intrinseca;

σ: sforzo;

ε: deformazione percentuale;

NSR: natural stretch ratio;

T_g: temperatura di transizione vetrosa;

HF: hot fill;

NHF: nitro hot fill;

ASTM: *american society for testing and materials*;

w/w: massa/massa;

η_{int}: viscosità intrinseca;

η_{rel}: viscosità relativa;

η_{inh}: viscosità inerente;

t: tempo;

Δt_{HC}: fattore correttivo;

x_c: grado di cristallinità;

AVID: *automatic video image dimension*;

ρ: densità;

Δ: variazione;

TPE: elastomero termoplastico;

Ø: diametro;

DMA: *dynamic mechanical analysis*;

DSC: *differential scanning calorimetry*;

E: modulo meccanico generale;

E': modulo meccanico conservativo;

E'': modulo meccanico dissipativo;

FT-IR: *fourier transform infrared spectroscopy*;

ATR: *attenuated total reflection*;

H: entalpia.

Capitolo 1: Il polietilentereftalato

1.1 Produzione e caratteristiche chimiche

Il polietilentereftalato (PET) ^[1] è un poliestere di largo consumo, una macromolecola la cui unità ripetitiva contiene gruppi esterei, ossia il prodotto di reazione tra un dialcool e un diacido.

E' stato sintetizzato per la prima volta nel 1941 da J. R. Whinfield e J. T Dickson nei laboratori di ricerca della Calico Printers Association, successivi studi hanno ampliato i campi di utilizzo attraverso sintesi più efficienti e processi di trasformazione adeguati.

Infatti negli anni '70 Nathaniel C. Wyeth, dipendente della *Du Pont*, riuscì attraverso un metodo di produzione che allineava le macromolecole, conferendogli maggiore resistenza, a produrre bottiglie infrangibili per bevande. Da qui iniziò la fortuna di questo materiale grazie agli evidenti vantaggi rispetto al vetro come: minor peso, infrangibilità, minori problemi e costi per imballaggi-trasporto-distribuzione, maggiore versatilità per la forma e il colore dei contenitori.

I monomeri utilizzati nella sintesi sono:

-l'etilenglicole (EG): si ottiene ossidando l'etilene a ossido di etilene che viene idratato per produrre etilenglicole. L'etilene deriva per la maggior parte dal gas naturale o come sottoprodotto di lavorazione del petrolio, può essere comunque ricavato da fonte naturale mediante processi di fermentazione e successiva disidratazione dell'alcol etilico;

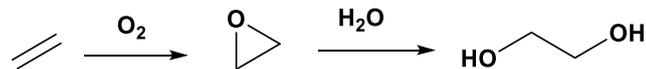


Figura 1: sintesi dell'etilenglicole

-l'acido tereftalico (TPA): si ottiene per ossidazione del para-xilene (ottenuto direttamente da petrolio). Un sostituto del TPA è il dimetiltereftalato (DMT), il quale è ottenuto per esterificazione del TPA stesso con metanolo.

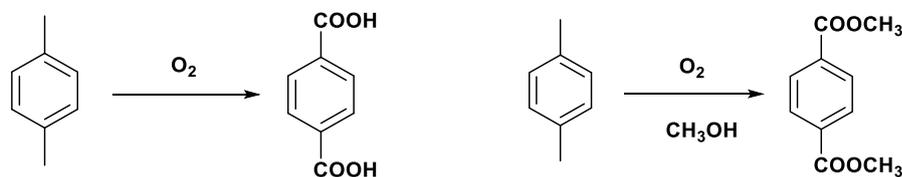


Figura 2: sintesi del TPA e del DMT

La maggior parte degli impianti di produzione di PET ora utilizza l'acido a causa della maggior efficienza della reazione di esterificazione fra TPA e EG piuttosto che quella di transtereficazione fra DMT e EG. I vantaggi apportati dall'utilizzo del TPA al posto del DMT sono principalmente due: la

rimozione del catalizzatore di transtereficazione nel caso si utilizzi TPA e la formazione di acqua come sottoprodotto al posto di metanolo.

La sintesi prevede la reazione tra glicole etilenico (EG) e acido tereftalico (TPA) mediante una *policondensazione a stadi*: coinvolge infatti due monomeri bifunzionali i quali reagiscono portando alla graduale formazione di oligomeri e successivamente di catene macromolecolari.

A livello industriale, il processo ha inizio da acido tereftalico (TPA) che è soggetto ad una reazione di esterificazione con il glicole etilenico (EG), ottenendo il bis-(2-idrossietil) tereftalato (BHET), che viene fatto polimerizzare in modo da ottenere polietilentereftalato e glicole etilenico, che può essere riciclato (Figura 3).

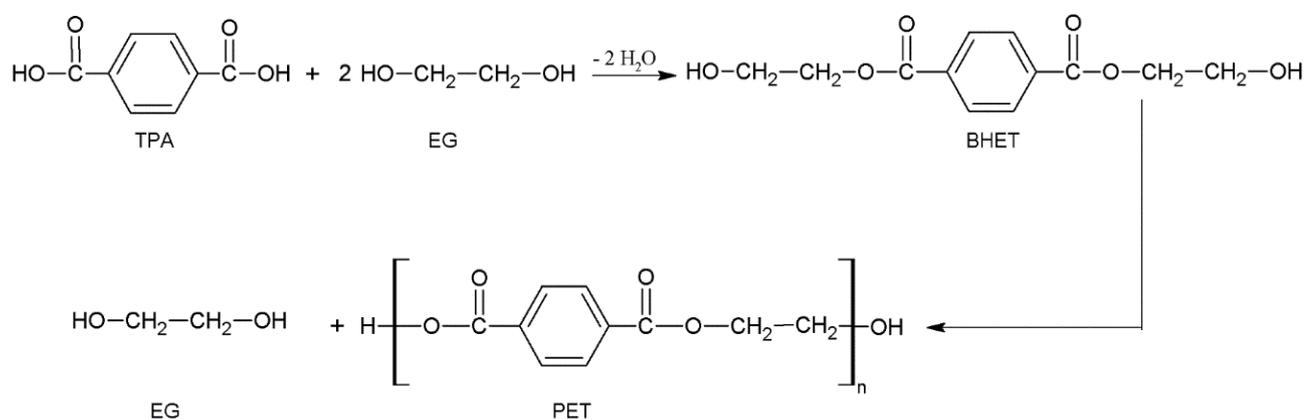


Figura 3: schema di reazione per la-produzione di PET

Il processo avviene in due fasi:

- *MPP (melt phase polymerization)*: TPA e EG si trovano allo stato fuso (250°C e 3 atm) e sono soggetti ad esterificazione attivata termicamente. Il prodotto (BHET) subisce una successiva policondensazione a PET ricco di sottoprodotti a basso peso molecolare. Ciò è dovuto all'elevata temperatura, che rende il processo di degradazione termica competitivo con la crescita delle macromolecole. Tale inconveniente può essere superato attraverso una successiva polimerizzazione allo stato solido.
- *SSP (solid state polymerization)*: in questa fase avviene la policondensazione fino al peso molecolare desiderato (in genere 100÷125 unità ripetitive) e la contemporanea cristallizzazione. I catalizzatori utilizzati in questa fase differiscono da produttore a produttore, storicamente in Europa e in USA sono a base di antimonio (Sb) e composti complessanti a base di fosforo. In generale hanno la funzione di attivare il carbonio carbonilico dell'acido tereftalico, coordinandosi all'ossigeno del carbonile e facilitando la formazione di una carica positiva sul carbonio sul quale avviene l'attacco del nucleofilo. Si

sta cercando, inoltre, di mettere a punto un catalizzatore a base di titanio, meno problematico rispetto agli attuali metalli utilizzati che, invece, hanno un grosso impatto ambientale e una forte influenza sul tipo e l'entità dell'ingiallimento, sulla stabilità ossidativa, sulla generazione di gruppi terminali COOH e sulla formazione di acetaldeide.

La ricerca nel campo della produzione del PET si focalizza sullo sviluppo di materiali con maggiore processabilità, con minor numero di sottoprodotti, con una stabilità termica sempre più elevata e, infine, con un forte effetto barriera. Alcune tecnologie infatti hanno cercato di eliminare la fase di SSP, cercando di ottenere PET ad alto P.M. direttamente in fase fusa (*melt to resin e melt to preform*). Il PET è un materiale semicristallino, che organizza le sue macromolecole in zone amorfe e cristalline fra loro collegate e per cristallizzare è necessario che vi sia regolarità da un punto di vista costituzionale, configurazionale e conformazionale. Per ottenere materiali con caratteristiche diverse durante la fase di MPP possono essere aggiunti altri comonomeri.

La formazione di copolimeri ha una forte influenza sulla velocità di cristallizzazione, sui moduli meccanici, sul comportamento elastico-viscoso, sulla temperatura di transizione vetrosa e di conseguenza sulle proprietà finali del contenitore.

L'aggiunta di monomeri come dietilenglicole (DEG), acido isoftalico (IPA), naftalendicarbossilato (NDC), cicloesandimetano (CHDM) abbassa la regolarità costituzionale della macromolecola, aumentandone la processabilità e diminuendone la temperatura di transizione vetrosa (tranne con NDC in cui si ha l'effetto contrario) e di fusione e diminuendo la velocità di cristallizzazione, assicurando una maggiore trasparenza e una più ampia finestra di lavorabilità.

Il processo di cristallizzazione può avvenire termicamente alla temperatura in cui le macromolecole hanno abbastanza energia (130-150°C), quindi mobilità, per organizzarsi in una struttura più ordinata, può avvenire sia in fase di riscaldamento (cristallizzazione a freddo) sia in fase di raffreddamento (cristallizzazione a caldo). Inoltre può essere indotta da un'orientazione forzata sopra la temperatura di transizione vetrosa, derivante da uno sforzo che costringe le molecole ad orientarsi nella stessa direzione in cui viene applicato.

Le formulazioni, in cui il PET viene venduto, contengono additivi che stabilizzano e aumentano la resistenza all'esposizione ai raggi UV e alla termossidazione; vengono, inoltre, aggiunti antistatici in modo da rendere maggiormente conduttivo il materiale e *blocker* per minimizzare la formazione dell'acetaldeide

1.2 Proprietà del PET

1.2.1 Peso molecolare e viscosità.

L'obiettivo dei produttori di PET è quello di avere sistemi di sintesi efficienti che generino un prodotto di qualità; molto spesso le prestazioni di un materiale polimerico (formulazione di PET) vengono valutate dal valore di viscosità intrinseca ^[2], parametro strettamente correlato al peso molecolare.

Il peso molecolare, a sua volta, è strettamente legato al grado di polimerizzazione medio numerale (\bar{x}_n), definito come:

Equazione 1: Grado di polimerizzazione medio-numerale

$$\bar{x}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

In cui \bar{M}_n rappresenta il peso molecolare medio numerale e M_0 il peso molecolare dell'unità strutturale.

Dopo la sintesi si ottiene sempre una distribuzione di pesi molecolari. Occorre valutare, oltre al grado di polimerizzazione, anche l'indice di polidispersità che è il rapporto fra il peso molecolare medio ponderale e il peso molecolare medio numerale, un parametro di fondamentale importanza al fine di stabilire l'omogeneità nella lunghezza delle catene macromolecolari del polimero.

Dal grado di polimerizzazione medio numerale dipendono le proprietà fisiche del prodotto. In particolare all'aumentare di tale valore migliorano, in generale, tutte le proprietà meccaniche, in quanto si incrementa la lunghezza delle catene e quindi il numero di vincoli e legami che si possono formare tra di esse (*entanglements*).

Il grado di polimerizzazione viene misurato mediante la viscosità intrinseca (IV), parametro che permette di discriminare quale resina sia più adatta per ottenere un prodotto specifico (Tabella 1).

Tabella 1: Relazione tra IV e peso molecolare^[3]

IV (dl/g)	Applicazione	\bar{M}_w (g/mol)
< 0.70	Fibre	30000
0,70 – 0,76	Bottiglie per acqua naturale	38000
0,77 – 0,82	Bottiglie con proprietà standard	48000
0,83 – 0,87	Bottiglie con ottime proprietà	53000
0,87 – 1,30	Estrusione	70000

Al variare del peso molecolare variano infatti significativamente sia la processabilità che le prestazioni meccaniche del PET. Una volta ottenuto il granulo, questo viene estruso e per iniezione viene prodotta la preforma che, una volta prodotta viene stiro-soffiata al fine di ottenere un contenitore. La viscosità durante la trasformazione del granulo in preforme tende a calare a causa dei processi degradativi innescati dalle elevate temperature di processo e dalla presenza reattivi, come l'acqua che innesca un processo idrolitico di degradazione che porta a un crollo della viscosità intrinseca durante la fase di estrusione e quindi delle proprietà del manufatto finito. Oltre a influire sulle proprietà meccaniche come mostrato in Tabella 2, il peso molecolare ha una forte influenza sulla velocità di cristallizzazione, che cresce al calare di IV.

Tabella 2: relazione tra IV e principali proprietà meccaniche^[1]

IV	0,6	0,6	0,76	0,76
<i>cristallizzato(non orientato)</i>	no	si	no	si
<i>modulo tensile(MPa)</i>	2240	2940	2350	2910
<i>modulo a flessione(MPa)</i>	2200	2960	2210	2940

1.2.2 Reattività

Oltre alle buone proprietà meccaniche, il PET è noto per la propria inerzia chimica.

La degradazione, però, può essere causata dalle condizioni di processo o ambientali, portando a una modificazione chimica della struttura del polimero con formazione di catene a basso peso molecolare ed introduzione di nuovi gruppi terminali funzionali con una conseguente riduzione delle proprietà, tale da causare un forte calo nelle prestazioni meccaniche dovuto a una caduta del peso molecolare e successivo aumento dei gruppi carbossilici con formazione di sottoprodotti e possibile cambio di colore (ingiallimento).

Il polietilentereftalato è molto sensibile all'umidità, essendo un materiale igroscopico. Il PET è un polimero di policondensazione, se viene riscaldato in presenza di acqua è soggetto a depolimerizzazione, ovvero la reazione di formazione del polimero si sposta verso la formazione dei reagenti. Proprio per questo motivo il granulo prima di qualsiasi tipo di processo viene essiccato utilizzando una corrente di aria riscaldata con basso contenuto di vapore acqueo, al fine di evitare la degradazione idrolitica. Inoltre l'acqua ha un doppio ruolo, oltre ad innescare la degradazione idrolizzando i legami dell'estere, viene assorbita dal materiale e agisce da plasticizzante.

Tra le degradazioni che può subire il poliestere questa è quella che ha maggior peso, essendo quella che si manifesta con maggiore velocità ed essendo quella che ha maggiori ripercussioni sulle proprietà del materiale.

Per questo motivo, prima di essere estruso, il PET deve essere accuratamente deumidificato, riducendo il valore di acqua presente fino a un valore di 30 ppm.

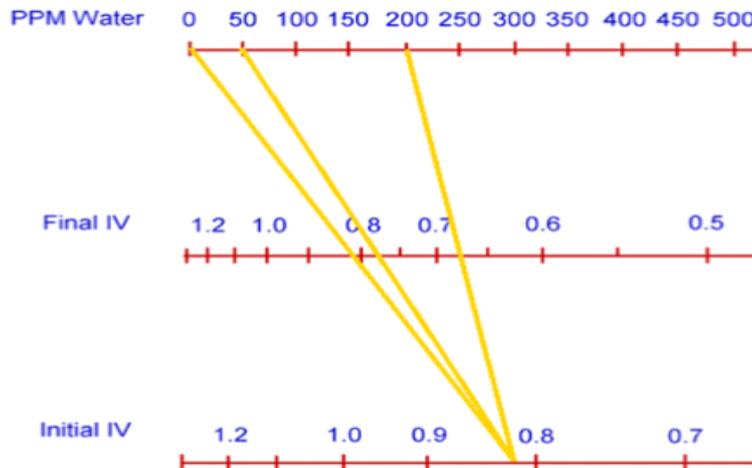


Figura 4: rappresentazione grafica della diminuzione di IV in base al contenuto d'acqua presente nel granulo di PET^[1]

La degradazione termica, inevitabile durante la lavorazione del PET, può essere quantificata valutando la produzione di un sottoprodotto di degradazione, l'acetaldeide.

La sua formazione può essere dovuta all'eccessiva esposizione al calore, a cui il materiale è sottoposto durante l'estrusione. Una vite di estrusione mal progettata, condizioni di processo troppo drastiche, come condotti troppo stretti (*hot runner*) e, infine, un alta percentuale di residui di catalizzatori possono portare a eccessivi sforzi meccanici che, legati alle alte temperature, possono causare degradazione. Il principale meccanismo di degradazione è illustrato nello schema di reazione sottostante (Figura 5), ovviamente esistono diversi processi secondari.

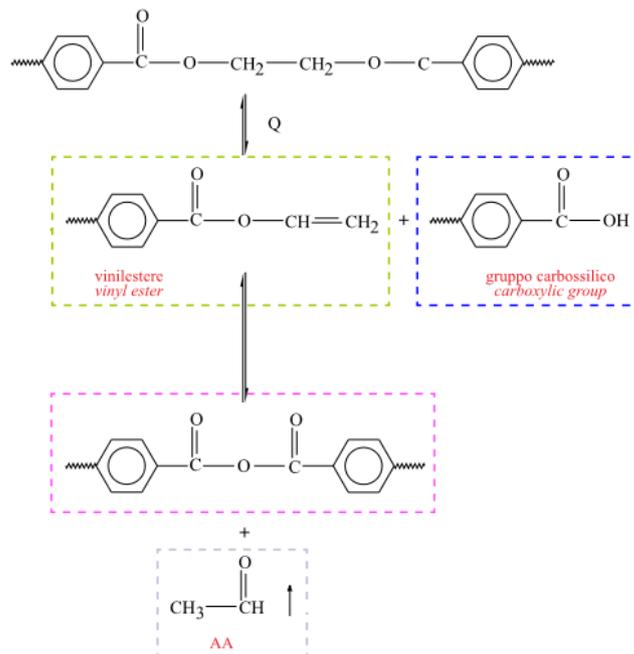


Figura 5: schema di reazione che porta alla formazione di acetaldeide^[1]

Come già detto il contenuto di acetaldeide viene utilizzato come indice del grado di degradazione. L'acetaldeide è un prodotto dall'odore fruttato, a cui l'uomo è altamente sensibile (avverte l'odore anche se è in ppb) e per questo motivo è particolarmente indesiderata nella produzione di contenitori, poiché può influire sul gusto, avendo un odore molto forte ed essendo cancerogeno del gruppo 1.

Dopo la sintesi del polimero il suo contenuto è di 50 ppm, ma grazie ai processi di stripping successivi alla produzione, la sua quantità si riduce al di sotto di 1 ppm.

Inoltre il PET può essere interessato da fenomeni di termossidazione che portano ad ingiallimento, per ovviare a questo inconveniente si estrude sotto flusso di azoto e vengono utilizzati *scavenger* (additivi specifici) per bloccare le reazioni con perossidi e/o impurità presenti dal processo di polimerizzazione.

1.2.3 Cristallinità

Il PET è un polimero semicristallino, cioè la sua struttura solida è costituita da una fase amorfa, in cui le macromolecole sono disposte in gomitoli statistici (*random coil*) e da una fase cristallina, in cui le catene si dispongono secondo una precisa forma geometrica, raggiungendo una configurazione che massimizza le interazioni intercatena [3].

Il PET, infatti, presenta i prerequisiti conformazionali e strutturali adeguati e può essere soggetto a cristallizzazione. Come per tutti i polimeri, però, non si parla mai di cristallinità completa a causa della natura stessa delle macromolecole che presentano un numero non trascurabile di irregolarità dovute per esempio all'effetto dei gruppi terminali o alla stessa natura chimica dei monomeri utilizzati. Le catene tendono a disporsi a minime distanze intermolecolari, in quanto il principio generale che regola l'aggregazione delle macromolecole per la formazione di una struttura cristallina è la formazioni di interazioni inter- e intra-catena attraverso regolarità degli angoli torsionali della macromolecola. Il rapporto percentuale fra le due fasi dipende dalle caratteristiche intrinseche del materiale, dalla storia termica e dai trattamenti che ha subito. Il dominio cristallino non è altro che una disposizione ordinata degli atomi nello spazio, che impone una regolarità nella successione dei valori degli angoli torsionali, massimizzando le interazioni. Durante la cristallizzazione si ha un guadagno entalpico dovuto alle interazioni intermolecolari rese massime ma contemporaneamente si ha una perdita di energia di tipo entropico passando a una struttura estremamente ordinata. La cristallizzazione può avvenire in due fasi: la primaria in cui vi è la vera e propria formazione delle sferuliti e la secondaria, in cui le parti amorse intrappolate dentro al dominio, si organizzano. Infatti le macromolecole cristallizzano formando strutture lamellari, in cui le catene si ripiegano più volte su se stesse in modo ordinato. D'altra parte ciò implica la presenza di zone esterne disordinate, in cui vi sono i tratti di molecola che consentono alle stesse di ripiegarsi.

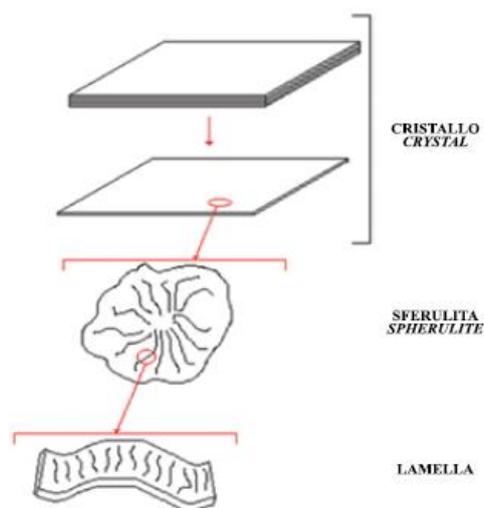


Figura 6: elementi di base di un cristallo [1]

Il PET, essendo formato da queste due fasi, si dispone e si organizza in domini in cui le due fasi coesistono, per il polimero in questione il limite massimo di cristallizzazione termica è del 50-60% e in certi casi occorre utilizzare degli agenti nucleanti per raggiungere il valore limite.

Quando, invece, si vuole evitare il processo di cristallizzazione (che può essere causa di opacità nel manufatto finito), si opera un raffreddamento repentino del fuso, in questo modo non si concede tempo alle macromolecole per organizzarsi.

Il PET ha una bassa velocità di cristallizzazione, per questo e per altre proprietà ha avuto estremo successo nel mondo del *packaging*.

La velocità di cristallizzazione può ulteriormente diminuire col crescere del peso molecolare, con la copolimerizzazione ma può aumentare anche a causa della presenza di residui catalitici di polimerizzazione e attraverso l'orientazione delle catene.

Il processo di cristallizzazione è massimo quando la temperatura è attorno ai 160-170°C, ma già sopra la temperatura di transizione vetrosa può iniziare a velocità molto ridotte. La cristallizzazione può essere omogenea, durante la quale si formano i germi di cristallizzazione, che crescono formando lamelle che si strutturano in sferuliti (con diametro minore dell'ordine dei 400nm), che possono diffrangere la luce visibile e di conseguenza far perdere trasparenza. Alternativamente la cristallizzazione può essere eterogenea in cui i nuclei di cristallizzazione sono già presenti.

Il PET, però, presenta anche un secondo tipo di cristallizzazione, indotta per stiro, che si presenta in seguito ad una deformazione meccanica ad una temperatura compresa tra la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di fusione. La cristallizzazione indotta per stiro consiste in un'orientazione forzata delle macromolecole nella direzione dello sforzo che porta a cristallizzazione. Nell'orientazione uniassiale, in cui lo sforzo è applicato in un'unica direzione, si formano strutture dette fibrille, in quella biassiale, in cui lo sforzo ha due componenti perpendicolari tra loro, si formano cristalli larghi e piatti (*plates*).

Questo tipo di processo cresce all'aumentare dell'entità dello stiro, della velocità di stiro e al calare della temperatura a cui applichiamo la forza e dipende dal peso molecolare.

Poiché al variare della quantità di fase cristallina le caratteristiche del PET cambiano estremamente, lo studio di tale parametro è di fondamentale importanza per definire le proprietà del prodotto. A tale scopo si impiega la definizione di grado di cristallinità (Equazione 2), con cui si indica la percentuale di materiale che si trova in fase cristallina rispetto alla quantità totale.

$$\chi_c = \frac{\text{peso materiale cristallino}}{\text{peso materiale totale}} \cdot 100$$

Equazione 2: grado di cristallinità

In particolare, un aumento del grado di cristallinità comporta un maggiore impaccamento e, grazie alla presenza dei domini cristallini che fungono da nodi fisici del reticolo, vi è un miglioramento delle proprietà meccaniche.

Bisogna però ricordare che un eccessivo aumento di tale caratteristica conferisce un aspetto opaco al prodotto a causa dei differenti indici di rifrazione della fase cristallina e della fase amorfa: questo può essere un serio problema nella produzione di bottiglie, per le quali la trasparenza è una caratteristica fondamentale.

Si deve comunque osservare che, più che la percentuale di fase cristallina, il parametro che discrimina un contenitore opaco da uno trasparente è la dimensione dei cristalli, due manufatti con lo stesso grado di cristallinità possono essere visibilmente molto diversi solo variando questa caratteristica, più grandi sono più sarà facile che il materiale diventi opaco.

Nella fase cristallina il legame C-C del glicole etilenico è in posizione *trans*, mentre in fase amorfa o in soluzione rimane in posizione *gauche*, una peculiarità che ha permesso a tecniche IR di determinare l'assorbanza di questi due “wagging” (vibrazione asimmetrica fuori dal piano) e di stabilire un rapporto fra i due per avere più informazioni sulla microstruttura e la cristallinità del materiale preso in esame.

Alla cristallizzazione per stiro è legato il fenomeno di *strain hardening*, che comporta un aumento delle proprietà meccaniche, termiche e della resistenza a barriera del polietilentereftalato e che ne ha determinato il successo nella produzione di contenitori: il punto che individua l'inizio di tale fenomeno è definito *Natural Stretch Ratio* (NSR).

Tale comportamento viene identificato studiando una curva sforzo-deformazione nella quale, in corrispondenza del tratto preliminare alla rottura, si osserva un netto aumento dello sforzo applicato a causa dello srotolamento delle catene polimeriche presenti.

Aumentando progressivamente l'allineamento, si incrementa la resistenza del polimero lungo l'asse di trazione, grazie alla formazione di forti interazioni intermolecolari.

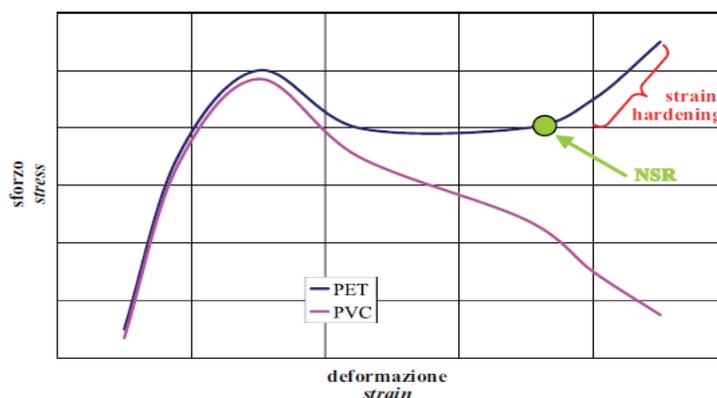


Figura 7: Curva sforzo deformazione PET e polivinilcloruro (PVC)^[1]

Di conseguenza, quando si soffia una preforma serve raggiungere un grado di deformazione (rapporto di stiro) uguale o di poco superiore al NSR per poter avere l'aumento delle proprietà necessarie per ottenere un prodotto leggero e conformante .

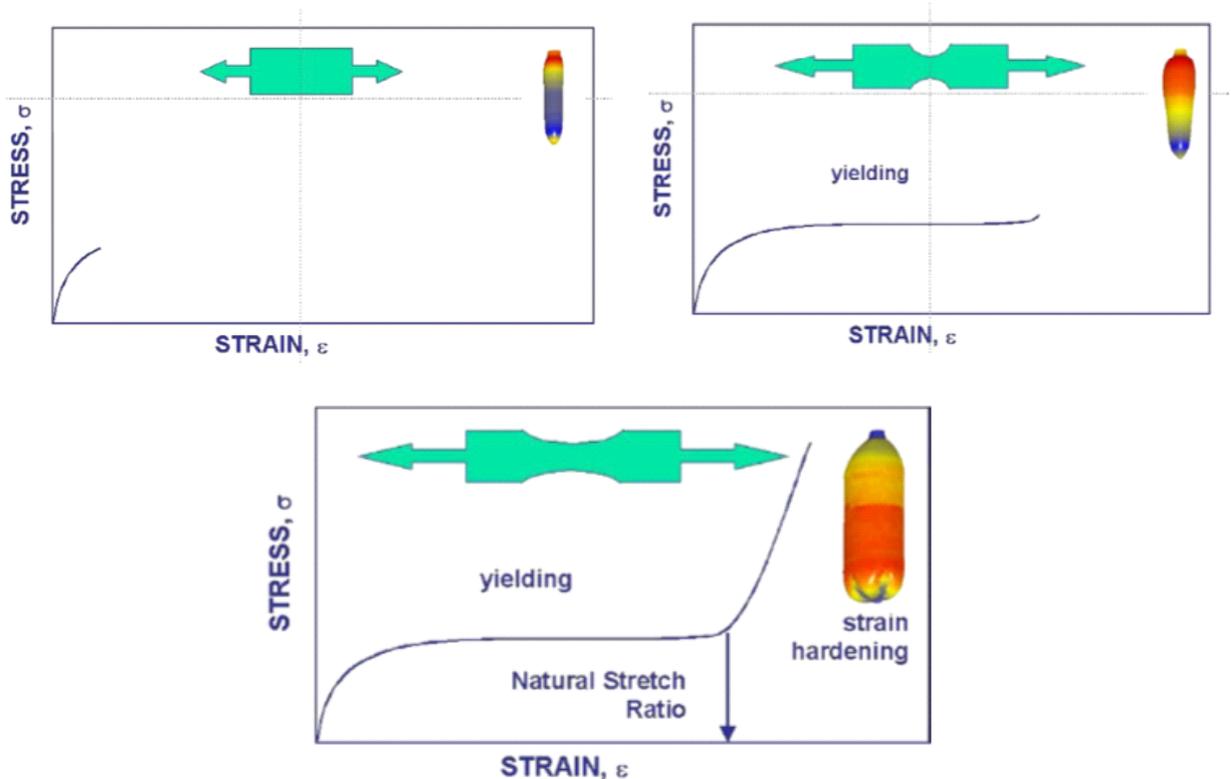


Figura 8: curva sforzo-deformazione durante il soffiaggio di una bottiglia in PET^[3]

Esiste però anche un limite massimo, oltre il quale si va in *overstretching*, cioè un allineamento eccessivo delle catene che comporta una perdita di trasparenza.

Il NSR dipende da diversi fattori come la temperatura di soffiaggio, al calare della temperatura, infatti, la mobilità entropica delle catene diminuisce per cui è più facile impartire un'orientazione e di conseguenza lo *strain hardening* si manifesta a deformazioni maggiori^[4].

Lo stesso effetto che si ottiene abbassando la temperatura, lo si ottiene anche aumentando la viscosità intrinseca, resine con pesi molecolari maggiori, infatti hanno una minore mobilità, inoltre se si aumenta la velocità di deformazione, si riduce il tempo che le catene dispongono per riarrangiarsi, accumulando tensioni interne maggiori. I primi studi sui polimeri semicristallini avevano portato ad una descrizione della loro struttura sulla base di un modello bifasico, in cui le due fasi, una cristallina e una amorfa, erano caratterizzate da dimensioni nanometriche. Studi più recenti hanno invece rilevato che un'ulteriore fase, anch'essa di dimensioni nanometriche, presente all'interfaccia tra la fase cristallina e amorfa, la fase amorfa rigida.

A seconda delle esigenze dovute all'applicazione finale del manufatto si metterà a punto un metodo di produzione per lavorare e processare al meglio, in modo da sfruttare al massimo le potenzialità del materiale.

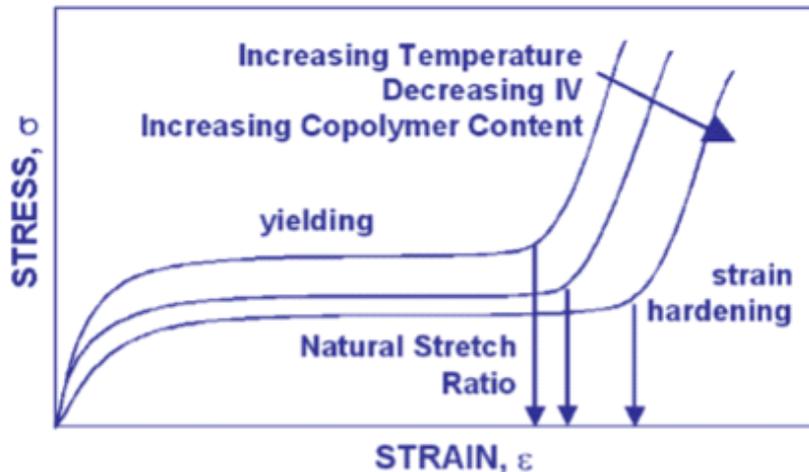


Figura 9: curva sforzo-deformazione PET al variare della T di soffiaggio, della viscosità intrinseca e del contenuto di copolimeri^[3]

Il contenuto di acqua all'interno del PET può arrivare fino all'1% del peso e può variarne le proprietà fisiche, meccaniche e di barriera (la percentuale indicata va presa come indicativa poiché essa può variare a seconda dell'umidità relativa a cui è esposto).

L'acqua è un plasticizzante ed ha anche un forte effetto sulla stabilità termica e sull'orientazione del materiale, e quindi sulla cristallizzazione indotta per stiro.

Favorendo lo scorrimento tra le macromolecole, si crea una situazione equivalente a quella di un polimero a viscosità inferiore di quella reale.

La percentuale di acqua influisce anche sul *natural stretch ratio* e quindi sulle proprietà del manufatto finito, a parità di stiro assiale e radiale, una preforma contenente acqua avrà proprietà inferiori, come se fosse soffiata a una temperatura più alta.

Per questo motivo il mercato si sta indirizzando verso impianti di produzione preforme, soffiaggio e riempimento integrate in modo da ridurre il tempo di esposizione dei semilavorati all'atmosfera, in cui ovviamente l'acqua è ubiquitaria.

1.2.4 Proprietà termiche

Al fine di comprendere al meglio le caratteristiche di un polimero è molto importante comprendere e analizzare il comportamento che questo assume al variare della temperatura. La tecnica più utilizzata per analizzare le proprietà termiche è la calorimetria differenziale a scansione (DSC), in grado di individuare i processi endo- e eso-termici del materiale [5].

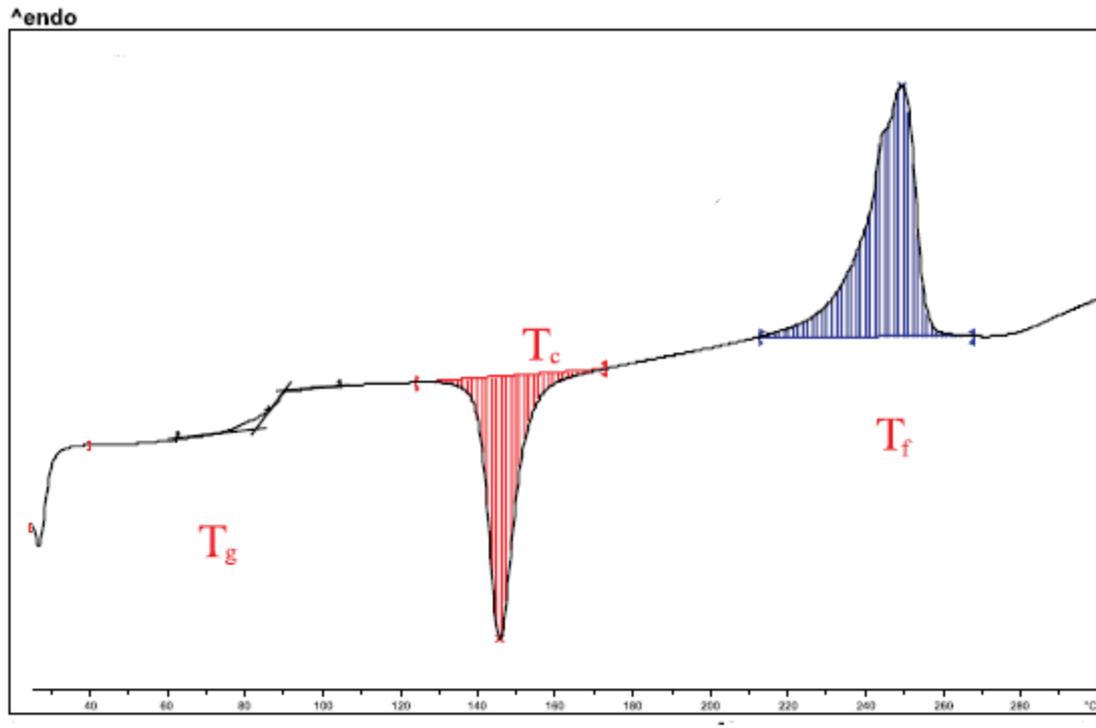


Figura 10: termogramma classico di un PET^[1]

Analizzando il termogramma di figura 10 la prima transizione che incontriamo è quella vetrosa (80°C) e interessa la fase amorfa del materiale.

Sia materiali amorfi che semicristallini sono caratterizzati da una temperatura di transizione vetrosa, T_g, che individua il passaggio del polimero dallo stato di solido vetroso allo stato gommoso. L'aspetto principale di tale fenomeno è la differente possibilità di movimento degli elementi strutturali, infatti al di sopra della T_g il materiale è flessibile e plasmabile mentre al di sotto di questa temperatura il materiale risulta fragile; queste sono informazioni molto utili per quanto riguarda i processi di lavorazione.

Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa l'energia termica a disposizione è insufficiente a vincere le barriere energetiche rotazionali delle catene, bloccandole nella loro conformazione. Questa transizione coinvolge il moto co-operativo di un elevato numero di segmenti di catena e si manifesta con significative variazioni di proprietà fisiche come il comportamento meccanico o il calore specifico, fenomeno che viene evidenziato nel caso della calorimetria a scansione differenziale.

Il valore di questa temperatura dipende sostanzialmente dalla quantità di energia necessaria ad attivare il moto delle catene ed è quindi influenzata dai parametri energetici che determinano le barriere rotazionali attorno ai legami di catena. Pertanto la flessibilità della catena, la struttura molecolare, gli effetti sterici, la massa molecolare, la ramificazione e la eventuale reticolazione, la stereoregolarità e la cristallinità costituiscono tutti i parametri strutturali che concorrono a determinare il valore di T_g . Inoltre, un altro parametro che influenza notevolmente questo tipo di transizione è la presenza di un plastificante, come l'acqua per il PET; infatti questi composti a basso peso molecolare occupano parte del volume, complessivamente occupato dal materiale, aumentandone il volume libero e quindi la mobilità molecolare, facendo avvenire la transizione anche a temperature inferiori rispetto al materiale che ne è privo.

Un'altra transizione visibile che avviene attorno a T_g in PET preparati in condizioni di processo standard, è il rilassamento entalpico dovuto all'invecchiamento fisico:

Questo graduale movimento verso lo stadio di equilibrio è caratteristico dell'invecchiamento fisico e la spiegazione del fenomeno è da ricercarsi nel fatto che quando una macromolecola viene raffreddata e passa sotto la transizione vetrosa caratteristica, i moti co-operativi a lungo raggio della catena principale vengono congelati, ma rimane una quantità sufficiente di volume libero necessario ai moti molecolari secondari. Esiste pertanto una distribuzione dei tempi di rilassamento compatibile con i moti che avvengono ad una temperatura inferiore alla T_g , che provocano nel tempo una variazione di volume libero^[6].

A temperatura più elevata avviene la cristallizzazione (140-160°C), che è un processo in cui una struttura ordinata viene prodotta da una fase amorfa. Quando in un polimero la temperatura viene abbassata al di sotto del punto di fusione, le catene macromolecolari, inizialmente disordinate, tendono ad allinearsi, per formare piccole regioni parzialmente ordinate. Questo processo è denominato "nucleazione", e le regioni ordinate sono note come "nuclei". La nucleazione può avvenire per formazione spontanea di piccoli aggregati di catene polimeriche nella massa fusa (nucleazione omogenea) o catalizzata dalla presenza di sostanze estranee (nucleazione eterogenea). Il secondo stadio della cristallizzazione di un polimero, denominato "crescita", consiste nell'ingrandimento dei cristalli per aggiunta progressiva di catene polimeriche, o parti di essa, al cristallo. La transizione di fase generalmente non termina con la crescita dei cristalli, poiché spesso si ha una cristallizzazione secondaria di parti di catena intrappolate all'interno del dominio.

Il processo è fortemente influenzato dalla velocità con la quale la temperatura diminuisce (cristallizzazione a caldo) o con la quale aumenta (cristallizzazione a freddo). I materiali polimerici

semicristallini hanno una struttura complessa, essendo composti da diverse fasi di dimensioni nanometriche, interconnesse fra loro.

Infine si ha la fusione (250°C), la cui temperatura termodinamica è definita come la temperatura di fusione di un cristallo perfetto, privo di difetti interni e di dimensioni tali da rendere trascurabili qualsiasi effetto della superficie; in realtà i cristalli polimerici hanno dimensioni modeste, e la presenza di interfacce solido-liquido comporta un notevole contributo all'energia libera del sistema. In aggiunta la presenza di difetti aumenta l'entropia dello stato cristallino. Per questa serie di fattori la temperatura di fusione misurata è sempre inferiore a quella teorica, che si riferisce ad un cristallo perfetto di dimensioni infinite^[5].

1.2.5 Effetto dell'acqua

Il PET è un polimero idrofilo, quando viene esposto ad un'atmosfera umida, assorbe una quantità significativa di acqua. L'acqua assorbita modifica in modo sostanziale diverse proprietà sia fisiche che meccaniche: è un efficace plasticizzante e può abbassare la temperatura di transizione vetrosa anche di 15°C.

Per gli scopi del presente lavoro è di grande importanza comprendere questi fenomeni in quanto essi condizionano fortemente il risultato di riempimenti o trattamenti ad alta temperatura [7].

In generale è importante chiarire che l'acqua è un reagente ubiquitario e le proprietà del PET "umido" sono, in pratica, considerate le proprietà del PET, proprio perché è considerato normale avere una determinata percentuale di acqua all'interno del materiale, ma in casi particolari l'assenza del plasticizzante può portare grande giovamento [8].

Alcune proprietà variano di molto anche a basse concentrazioni di acqua, per altre ancora invece l'andamento è proporzionale al contenuto d'acqua assorbito. Per quantificare la percentuale di acqua assorbita in funzione dell'umidità relativa presente e l'influenza dell'umidità su proprietà termiche e meccaniche sono stati condotti molti studi da diversi gruppi di ricerca.

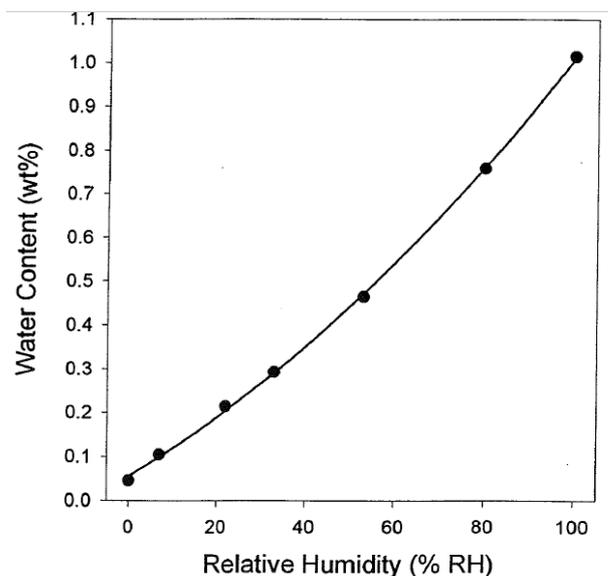


Figura 11: percentuale in peso di acqua nel PET in funzione della umidità relativa ambientale [7]

Per primo la permeabilità ai gas viene fortemente influenzata (Figura 12), infatti le proprietà barriera all'ossigeno aumentano per effetto della penetrazione competitiva, infatti le molecole d'acqua occupano in maniera uniforme le regioni amorfe e gli eccessi di volume libero. L'acqua è più polare e condensabile rispetto alla maggior parte dei gas, perciò essa preferisce gli eccessi di volume libero

e li rende indisponibili alla permeazione degli altri gas, eliminando una delle modalità con le quali le molecole diffondono attraverso il polimero

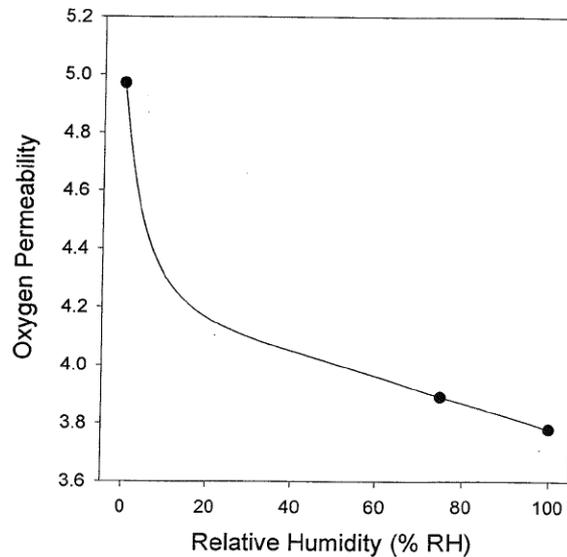


Figura 12: permeazione all'ossigeno in funzione della umidità relativa ambientale^[7]

L'effetto plasticizzante dell'acqua assorbita è chiaro quando si va a valutare la variazione di temperatura di transizione vetrosa, con una riduzione di 16°C rispetto al PET "secco". La curva che ne descrive l'andamento devia dalla linearità solo a basse concentrazioni, considerazione che risulta essere molto importante da un punto di vista pratico per tutti i tipi di processi sensibili alla temperatura, infatti se si lavora a temperature vicine alla T_g è fondamentale avere la caduta delle proprietà a temperature più elevate^[7].

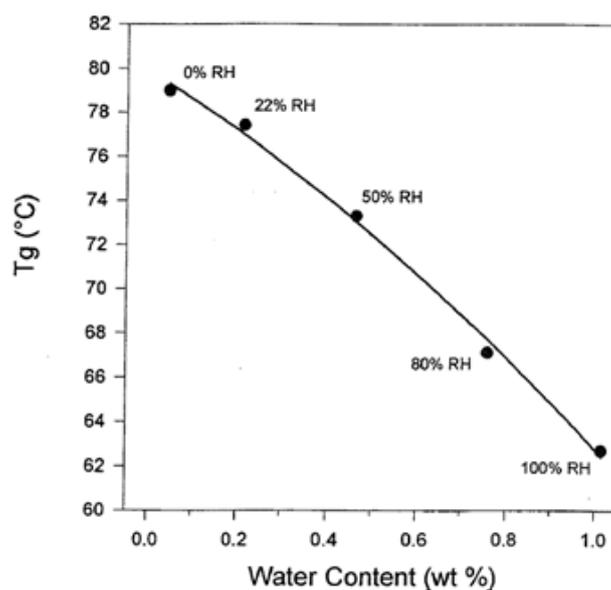


Figura 13: andamento della T_g con la percentuale di acqua assorbita^[7]

Un altro aspetto che è bene evidenziare è il modo con cui il PET risponde a uno sforzo che simula lo stiro durante il soffiaggio, in questo caso lo studio ha riguardato campioni in equilibrio con un ambiente contenente 0,50,100 % di umidità, i quali vengono sottoposti ad un carico di trazione e viene registrato la curva sforzo-deformazione.

I risultati mostrano che il contenuto d'acqua altera la resistenza meccanica, come se il campione fosse stirato a una temperatura più alta. Il modulo iniziale è più basso e l'inizio dello *strain hardening* avviene a deformazioni maggiori, con simultaneo aumento del *natural stretch ratio* [9].

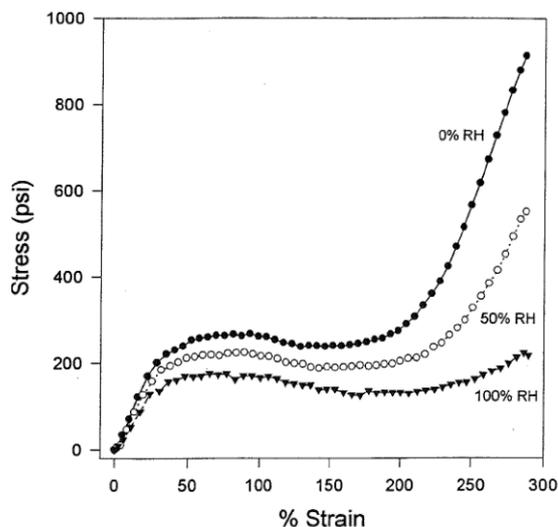


Figura 14: curve sforzo-deformazione con provini a umidità diversa [7]

Valutiamo, infine, l'influenza dell'umidità sulla percentuale di ritiro dovuto a un riempimento a caldo di manufatti aventi diverse gradi di umidità. Il ritiro a caldo è una caratteristica che dipende dalla differenza tra la temperatura di riempimento e la temperatura di transizione vetrosa e i risultati sperimentali mostrano una forte importanza del contenuto di acqua assorbito sul restringimento e quindi sul volume finale del manufatto dovuto al ritiro della resina [8].

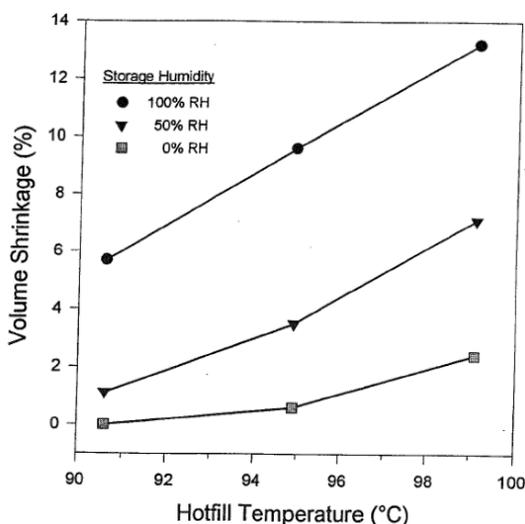


Figura 15: riduzione del volume in funzione della temperatura a diverse percentuali di umidità [7]

Inoltre l'acqua modifica anche il riscaldamento della preforma, variandone il calore specifico e assorbendo parte della radiazione emessa dalle lampade, come vedremo meglio nel paragrafo successivo (**1.3 Trasformazioni**)^[3].

1.3 Trasformazioni

Il PET è un polimero termoplastico, estremamente utilizzato anche in virtù della sua facile lavorabilità, legata ad una temperatura di transizione vetrosa non eccessivamente elevata (T_g di circa 80°C) e una temperatura di fusione attorno ai 250°C [3].

Uno dei campi in cui il PET è più utilizzato è la produzione di contenitori per bevande.

La maggior parte dei contenitori in PET viene formato, producendo le preforme attraverso una tecnologia d'iniezione, le preforme vengono poi stiro-soffiate da una seconda macchina che le porta ad avere l'aspetto finale.

In questa trattazione andremo ad analizzare nel dettaglio il processo bistadio che porta alla formazione del manufatto finito attraverso lo stampaggio ad iniezione per l'ottenimento della preforma e il successivo stiro-soffiaggio, una modalità di produzione che è maggiormente flessibile e elastica rispetto agli impianti monostadio.

La prima fase della trasformazione è la deumidificazione del granulo, essendo il PET un materiale fortemente igroscopico ed essendo un polimero di policondensazione in presenza di acqua è soggetto a idrolisi, specialmente nelle fasi di estrusione e stampaggio, dove raggiunge temperature elevate che accelerano la degradazione, portando a un calo di viscosità intrinseca tale da comprometterne le proprietà meccaniche e di invecchiamento.

A tale scopo viene utilizzato un deumidificatore, costituito da una tramoggia coibentata dimensionata rispetto alla portata dell'estrusore e capace di lavorare in continuo, a seconda della portata e della temperatura dell'aria deumidificata calda che viene utilizzata vi saranno tempi di residenza che variano dalle 4 alle 6 ore.

L'aria viene riscaldata a $160\text{-}185^\circ\text{C}$ e viene deumidificata utilizzando setacci molecolari, che vengono rigenerati a turno. Questa apparecchiatura ha dei costi energetici molto elevati poiché si basa sul riscaldamento ed il raffreddamento di grandi volumi di aria.

Per quantificare il grado di deumidificazione dell'aria, si utilizza il *dew point* (punto di rugiada), cioè la temperatura in cui l'aria si satura con l'umidità che contiene e vi è la formazione della prima gocciolina di liquido. Per deumidificare il PET serve dell'aria con un *dew point* di almeno -40°C , possibilmente $-55\text{-}60^\circ\text{C}$, misurata e tenuta sempre monitorata attraverso appositi sensori.

Un altro aspetto molto importante è la portata d'aria necessaria, se si rispettano tutti gli aspetti elencati, il contenuto di umidità nel granulo è inferiore a 40 ppm e quindi il calo di viscosità intrinseca è accettabile e pari a 0.02 dl/g.

Non bisogna però dimenticare che il PET è un materiale termosensibile per cui un'eccessiva esposizione a temperature elevate può portare a ingiallimenti e a produzione di acetaldeide causate da degradazione termica.

Per questo motivo l'estrusore deve essere progettato in modo da limitare il tempo di esposizione a temperature elevate, in grado di innescare degradazione termica.

Inoltre va ricordato che il granulo deumidificato va alimentato immediatamente nell'estrusore poiché ha una tendenza molto maggiore ad assorbire l'umidità, serve quindi un tubo di alimentazione il più corto possibile e coibentato. In genere gli estrusori utilizzati per il PET sono dei monovite, spesso a tre zone ma sono anche utilizzati viti con elementi di barriera.

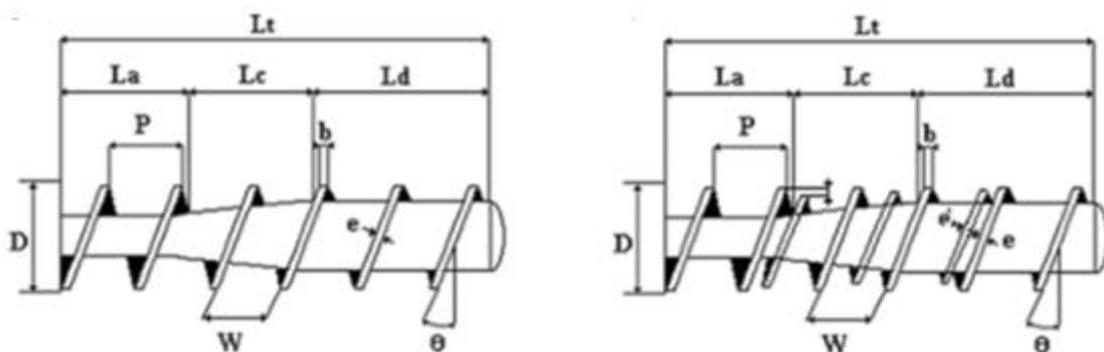


Figura 16: esempi di viti tipicamente usate in estrusori per il PET^[1]

Questo tipo di apparecchiature (monovite) agisce da pompa volumetrica, grazie alla vite che girando nel cilindro con un accoppiamento molto preciso, trasporta il materiale da una parte all'altra, associando a questa operazione una lavorazione, che trasforma il materiale da solido (granulo) a fuso. Il processo di estrusione risulta essere una fase molto delicata, poiché alle alte temperatura si associa anche uno sforzo meccanico operato dalla vite di plastificazione sul polimero che può causare degradazione. Il materiale fuso ora è pronto per la lavorazione, nel nostro caso stiamo trattando una lavorazione bistadio in cui appunto la prima fase di formazione della preforma consiste nello stampaggio ad iniezione e la seconda nel riscaldamento della preforma e il conseguente stiro-soffiaggio.

Nella figura sottostante vengono riassunti i tempi e le temperature coinvolte nella produzione di bottiglie in polietilenterefalato e la differenza fra i processi mono- e bi- stadio: nel secondo caso infatti la preforma non viene raffreddata fino a temperatura ambiente ma viene soffiata durante il raffreddamento; questo implica un minor costo dovuto all'eliminazione del forno della soffiatrice da una parte, dall'altra limita la flessibilità nel suo riscaldamento.

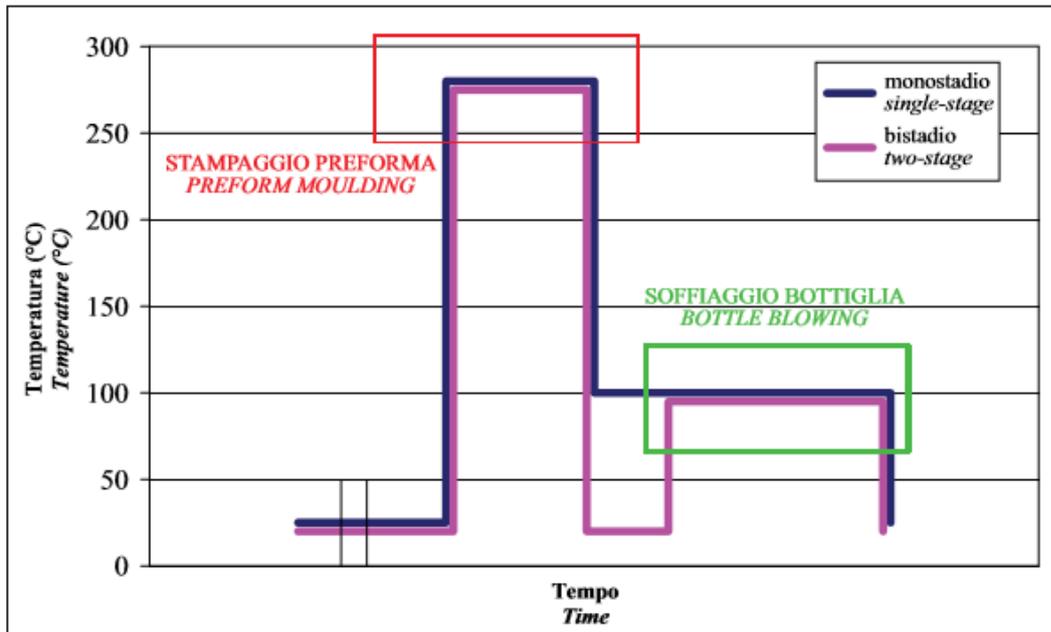


Figura 17-andamento temperatura/tempo durante la produzione di bottiglie in PET^[1]

Il design delle preforma è importante e deve essere realizzato in modo che vengano rispettati i limiti di stiro assiale e radiale: data la lunghezza e il diametro della preforma vi sono delle limitazioni nell'altezza e nel diametro del contenitore, solitamente si ha uno stiro assiale di circa 2,6 (rapporto tra altezza contenitore e altezza preforma) e radiale di 3,5/4 (rapporto tra diametro contenitore e diametro preforma).

Durante il processo di iniezione si ha la formazione del *finish* (la filettatura in cui si applicherà il tappo) e del collo che durante la fase di stiro-soffiaggio non subiranno ulteriori modifiche.

L'iniezione del materiale fuso nello stampo, appositamente progettato per le caratteristiche del manufatto finito e per le necessità legate alle lavorazioni successive del contenitore, può essere eseguita attraverso una vite punzonante o con uno *shooting pot*.

Nel primo caso si ha una vite che ruotando ed arretrando carica e plastifica il materiale necessario alla stampata, poi, dopo aver fermato la rotazione, inietta nello stampo attraverso una traslazione in avanti della vite.

Nel secondo caso invece vi è un estrusore che ha la sola funzione di plastificare il materiale in continuo ed un pistone che ha invece la funzione di iniettare nello stampo il materiale plastificato. Questa disgiunzione delle operazioni permette di ottenere risultati di plastificazione migliori e di ridurre i tempi ciclo in quanto mentre un'unità plastifica, l'altra inietta con una riduzione anche delle dimensioni dell'impianto (Figura 18).

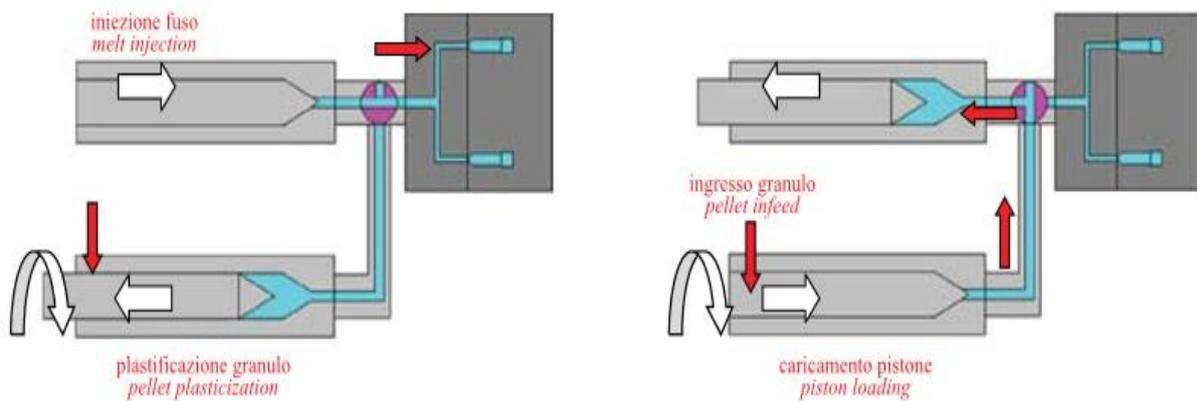


Figura 18: meccanismo di funzionamento di uno shooting pot ^[1]

Il gruppo di iniezione è montato su un basamento in cui alloggia anche l'impianto oleodinamico, l'impianto elettrico e la pressa, detta anche gruppo di chiusura (Figura 19).

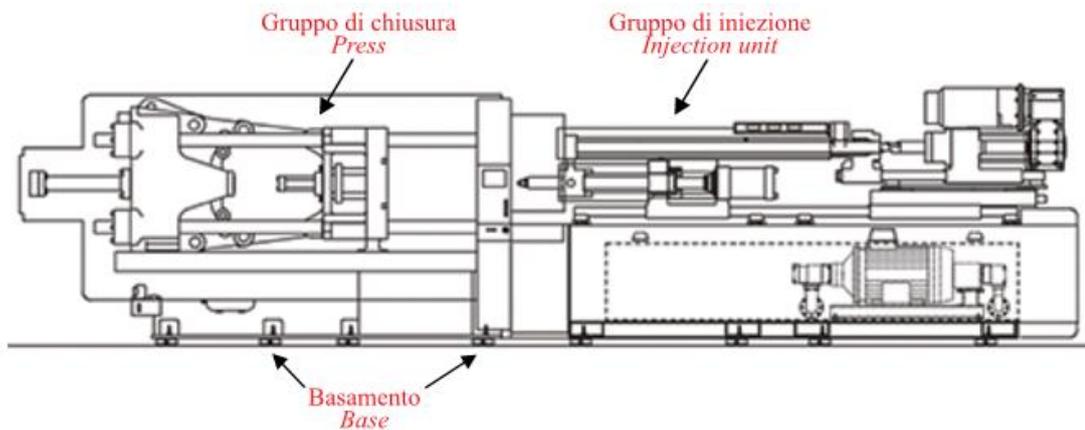


Figura 19: gruppo di chiusura per produzione preforme a iniezione ^[1]

Il gruppo di chiusura gestisce lo stampo durante la fase di stampaggio, cioè chiude lo stampo e lo mantiene chiuso durante la prima fase di raffreddamento e lo apre al termine del ciclo per l'estrazione, nel caso di SACMI il giunto è a ginocchiera, in cui lo stampo trasla sulle quattro colonne che lo supportano, grazie al pistone che aziona la ginocchiera in modo da movimentare la parte mobile dello stampo (Figura 20).

Parametro fondamentale è la forza di chiusura, cioè il tonnellaggio per mantenere serrato lo stampo durante l'iniezione, che dipende dalle dimensioni dello stampo, dal materiale e in generale dalla sezione stampata.

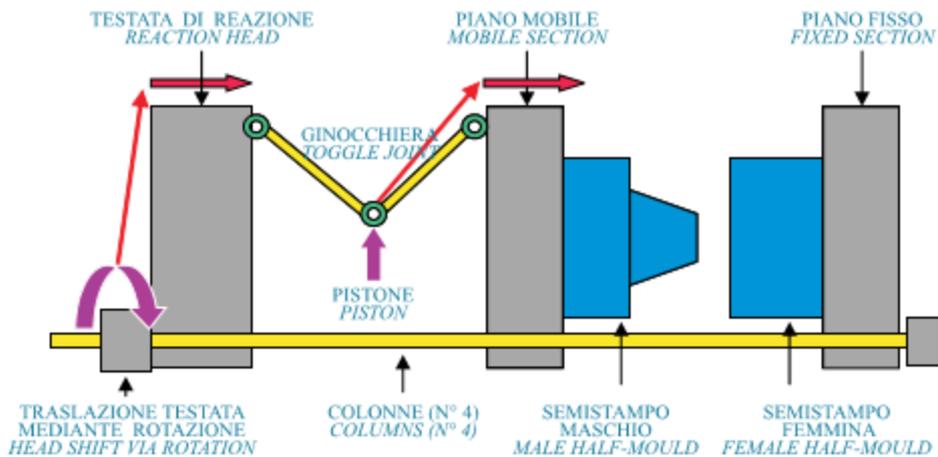


Figura 20: meccanismo di funzionamento del gruppo di chiusura^[1]

Lo stampo per la produzione di preforme è composto da una parte mobile con un certo numero di maschi e da una parte fissa con altrettante cavità.

Il PET fuso e iniettato, solidifica formando la preforma, in seguito lo stampo si apre e la preforma viene espulsa, dopo che i semigusci che formano il collo si sono aperti per liberare i sottosquadri.

Il materiale, una volta chiusa la pressa, viene distribuito attraverso dei canali che portano il materiale plasticizzato nello stampo.

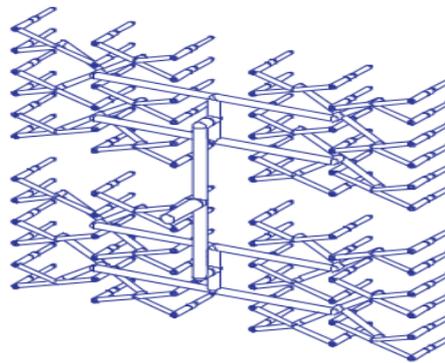


Figura 21: rappresentazione grafica degli hot runner^[1]

Le cavità, il maschio e le matrici sono provviste di un circuito di raffreddamento ad acqua, che ha una temperatura tra i 7 e i 10°C, non di meno, in quanto il rapporto costi benefici non sarebbe più vantaggioso e non di più, in quanto il tempo ciclo crescerebbe significativamente.

Gioca un ruolo importante la portata, che, per ogni parte dello stampo, deve essere dimensionata in funzione dell'energia da sottrarre. A causa di queste basse temperature si creerebbe condensa sugli stampi, possibile fonte di difetti, per cui il gruppo di chiusura è sempre incapsulato da una cabina con una leggera sovrappressione di aria deumidificata. La densità del PET in fase di lavorazione varia da 1.2 g/cm³ a 1.335 g/cm³, di conseguenza se si vuole progettare correttamente lo stampo-preforma tenendo conto dei ritiri per ottenere un prodotto di qualità occorre conoscere le curve pressione-

volume specifico e temperatura. Il tempo ciclo ha diverse componenti: il tempo di iniezione legato al peso della preforma, il tempo di mantenimento e infine il tempo di raffreddamento e estrazione.

Una volta ottenute le nostre preforme vengono riscaldate al di sopra della temperatura di transizione vetrosa e vengono sottoposte al processo di stiro soffiaggio. Lo stiro-soffiaggio è un processo di modellazione che agisce in due direzioni, assiale attraverso la discesa di un'asta che trasporta il materiale verso il basso e radiale attraverso il soffiaggio di un'aria ad alta pressione.

Nei processi bistadio vi sono maggiori possibilità tecniche e flessibilità nello stiro, inoltre vi è la possibilità di differenziare il riscaldamento della preforma con un controllo molto preciso.

Il cuore di una soffiatrice bistadio è il forno, che porta le preforme da temperatura ambiente alla temperatura di soffiaggio che generalmente è di circa 20°C sopra la temperatura di transizione vetrosa.

I forni funzionano con lampade che emettono una frequenza centrata tra i 1000 e 1300 nm, il picco di massimo assorbimento del PET è a 1073 nm, quindi la scelta di lavorare nel range indicato si spiega con la volontà di non rischiare di bruciare la preforma attraverso un irraggiamento troppo elevato.

Essendo il polietilentereftalato un polimero a bassa conducibilità termica deve essere trattato con estrema attenzione, poiché solo parte della potenza delle lampade viene assorbita effettivamente (circa il 25%), e quindi, al fine di evitare il surriscaldamento della parete esterna è importante anche ventilare la parte forno con un sistema di circolazione d'aria regolabile.

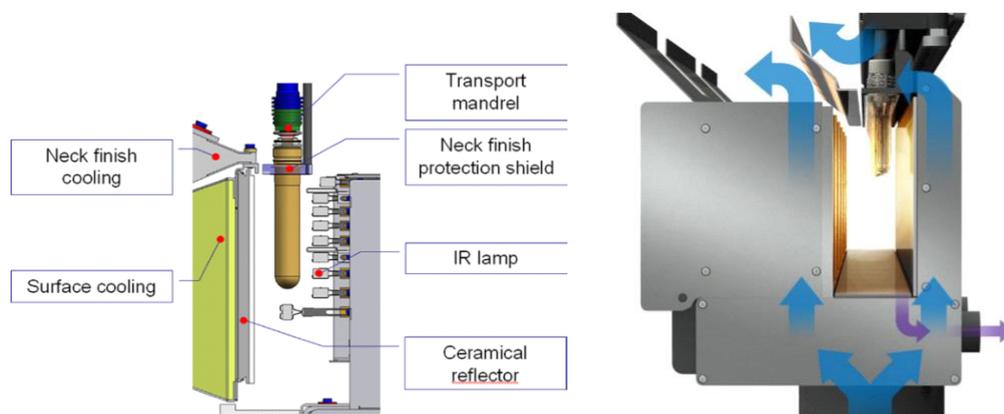


Figura 22: particolare del forno per il riscaldamento delle preforme, posizione lampade e riflettori; impianto di ventilazione^[1]

Occorre avere una certa omogeneità di profilo di temperatura nello spessore della preforma, poiché se essa non viene ottenuta si possono creare difetti. Tale profilo può essere modificato dalla presenza d'acqua assorbita nel materiale, essendo il PET un materiale igroscopico, la molecola d'acqua, infatti, da una parte assorbe una porzione della radiazione diminuendone l'efficacia ma d'altra parte aumenta il calore specifico del sistema.

In genere, la parete interna della preforma si stira circa il 20% (essendo più fredda) in più di quella esterna, per questo motivo i forni delle soffiatrici sono previsti di zone di riequilibrio termica, in cui non sono presenti lampade e si concede il tempo necessario per rendere il profilo di temperatura tra esterno e interno il più vicino possibile al profilo ottimale.

I problemi che si possono incontrare sono di scaldare poco, provocando stirature biancastre dovute a uno stiratura a freddo (*overstretching*), o scaldare troppo, formando delle zone opache dovute alla cristallizzazione.

Il forno risulta essere la componente più delicata e complessa da affrontare, poiché determina la produttività di una soffiatrice, essendo il processo che richiede più tempo.

Lo stiro avviene con la discesa dell'asta con una velocità tra 0.8-1,2 m/s, maggiore è la velocità e maggiore è l'effetto di *strain hardening* ottenuto. Inoltre la velocità di stiro varia notevolmente, insieme al profilo di temperatura lungo l'asse della preforma, determinando una distribuzione degli spessori nel manufatto finito.

L'altra unità fondamentale è il circuito di aria compressa che genera l'aria per il soffio. Infatti appena parte lo stiro, si inietta un'aria di presoffio a bassa pressione (6-12 bar) che evita il collasso della preforma.

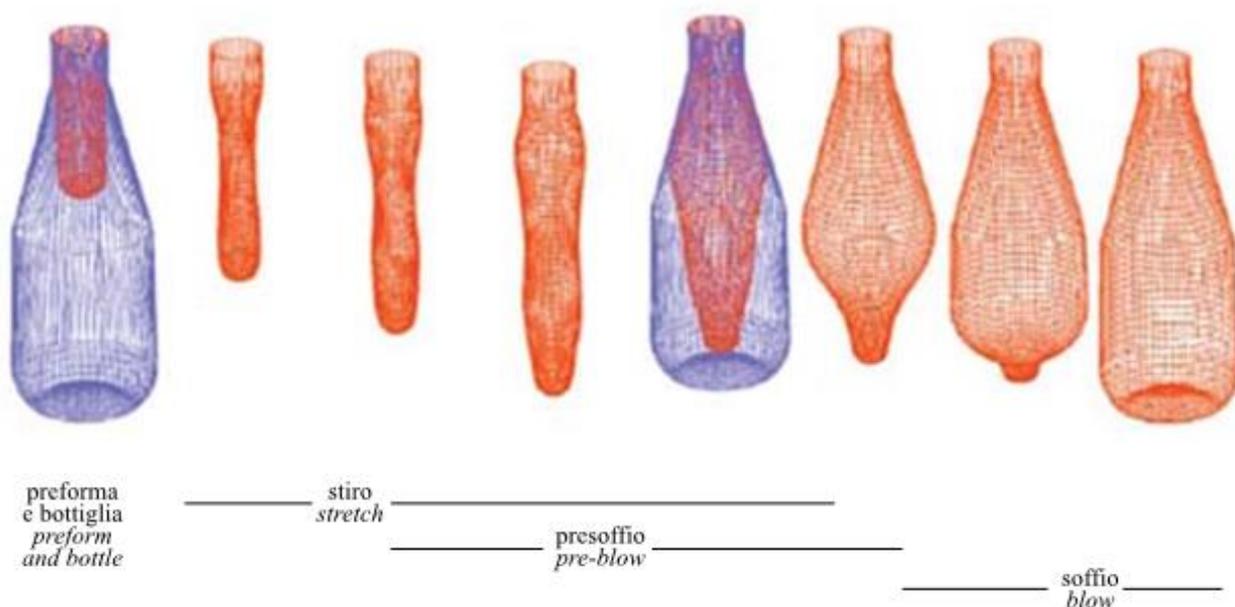


Figura 23: modificazioni che la preforma in PET subisce durante il processo di stiro-soffiatura [1]

Il presoffio risulta essere un aspetto di fondamentale importanza per la distribuzione degli spessori nella bottiglia finale, poiché, quando l'asta scende, trascina più o meno materiale a seconda di quanto il presoffio ha modificato, rigonfiando, la geometria.

Inoltre l'aria primaria (presoffio) ha la funzione di evitare il contatto delle pareti interne della preforma con l'asta di stiro, evitando numerosi difetti dalla formazione di anelli di materiale; il contatto tra l'asse di stiro e il materiale infatti deve avvenire solo nella parte terminale della preforma. Solo sul finire dello stiro si aziona un secondo getto di aria ad alta pressione (30-40 bar) che determina l'esatta geometria della bottiglia, facendo aderire completamente il materiale caldo alle pareti fredde dello stampo, non appena il materiale viene messo in contatto con lo stampo l'orientazione viene congelata e il manufatto è formato.



Figura 24: particolare di uno stampo presente nella soffiatrice^[1]

Infine è utile ricordare che lo stampo è formato da due semigusci che si chiudono azionati da una ginocchiera, nel caso di una soffiatrice in linea

La tecnica dello stiro biassiale permette di ottenere una forte bi-orientazione delle macromolecole che conferisce al materiale finale buone caratteristiche di resistenza all'impatto e rigidità. Questa è la metodologia più utilizzata per la produzione di bottiglie.

A seconda della geometria e delle esigenze di stabilità che il manufatto finito deve avere, occorre modificare alcuni parametri importanti come il profilo di temperatura preforma dopo il riscaldamento, o le pressioni dell'aria primaria e secondaria, o ancora la velocità di discesa dell'asta e molti altri in modo da ottenere le prestazioni desiderate e richieste dal cliente.

A questo proposito per ogni contenitore in produzione vengono messe a punto le condizioni ottimali attraverso numerose prove di stiro-soffiatura, al fine di ottimizzare i parametri di processo.

Come vedremo meglio nel paragrafo successivo, per avere bottiglie che resistano ad alte temperature (tecnologie *hot-fill*) si sono sviluppate tecniche di soffiaggio che prevedono di soffiare la preforma in uno stampo mantenuto a temperature elevate (80-85°C), una accorgimento che modifica sostanzialmente la microstruttura del PET, rilasciando le tensioni accumulate durante il processo. In questo caso si parla di una temperatura compresa tra gli 80/85°C non troppo elevata da cristallizzare

il materiale ma superiore alla T_g e quindi in grado di modificare, rilassando, la microstruttura polimerica.

Infatti solitamente le pareti dello stampo sono raffreddate con acqua fra i 7/10°C in modo da congelare l'orientazione ottenuta durante il processo, in alcuni casi tuttavia, sono richieste proprietà aggiuntive come la resistenza ad alte temperature, che viene ottenuta mediante questo espediente e con opportune modifiche nel design della bottiglia.

Per particolari applicazioni occorrono diversi accorgimenti; nelle applicazioni *nitro-hot fill* la bottiglia deve resistere ad alte temperature e pressioni interne durante le operazioni di riempimento, per questo motivo il design dello stampo e la gestione dei parametri di processo necessita massima attenzione. Modificando il design della bottiglia a seconda delle esigenze che il manufatto finale dovrà avere, viene progettato lo stampo, avvalendosi anche di programmi moderni di simulazione in grado di prevedere in base al peso e alla forma della bottiglia le proprietà finali del manufatto.

1.4 Hot Fill

Il riempimento può essere considerato un'azione banale ma possono insorgere problematiche, in particolare quando si fa uso di fluidi differenti dalla semplice acqua. Infatti prodotti come passate di pomodoro e succhi di frutta, che presentano una componente elevata di sostanze organiche, possono essere soggetti a fenomeni di contaminazione da parte di batteri, dunque è necessario operare una sterilizzazione sfruttando il calore^[10].

In questo caso il processo di riempimento prevede un riscaldamento veloce della sostanza da imbottigliare intorno a 120-140 °C, definito pastorizzazione flash.

Successivamente vi è il raffreddamento del prodotto ad una temperatura adeguata per il riempimento, in genere a 82-95 °C. Una volta che il contenitore è stato riempito e chiuso, viene ruotato o disteso per almeno 10 secondi per sterilizzarne il tappo.

Il prodotto viene raffreddato definitivamente attraverso il passaggio in un tunnel in cui docce di acqua fredda permettono la diminuzione della temperatura fino a temperatura ambiente.

Queste successive variazioni di temperatura provocano però cambiamenti sia nel volume della bottiglia che nella pressione interna. Infatti durante il riscaldamento si oltrepassa la temperatura di transizione vetrosa del PET, dunque le catene hanno la possibilità di riarrangiarsi mediante rotazione intorno ai legami semplici che costituiscono l'ossatura del polimero, causando il rilascio delle tensioni interne accumulate durante i processi di trasformazione. Parallelamente si osserva un aumento di pressione di 0.1-0.3 bar, legato sia ai fenomeni di ritiro appena descritti che all'incremento della tensione di vapore del liquido pastorizzato.

Durante il successivo raffreddamento invece il contenitore è soggetto ad una depressione dovuta alla variazione di temperatura, che provoca un abbassamento della tensione di vapore e della densità del liquido che implica ovviamente una diminuzione del volume.

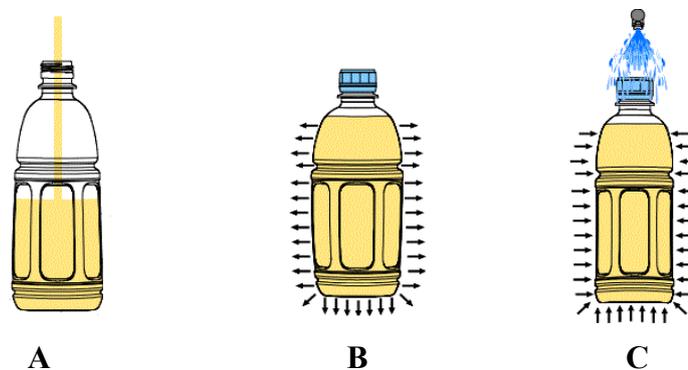


Figura 25: Effetto della pressione sulla bottiglia durante processo Hot Fill.

Per resistere a questa condizione di vuoto, le bottiglie per *Hot-Fill* (HF) vengono progettate con una particolare costolatura a pannelli in grado di deformarsi per compensare il vuoto. Solitamente i pannelli sono poi coperti dall'etichetta poiché non sono in linea con i canoni estetici attesi dal consumatore.

Il processo HF ha un costo doppio rispetto ai processi utilizzati per riempimenti classici legato a:

- maggiore quantità di materiale, in quanto il contenitore viene appesantito per aumentarne la resistenza;
- aumento della pressione dell'aria durante il soffiaggio per la maggiore quantità di materiale da stirare;
- stampi in acciaio in grado di resistere a alte temperature e favorire l'aumento di cristallinità del materiale.

Inoltre occorre stare molto attenti al contenuto di acqua assorbita, infatti l'acqua assorbita nei microvuoti aumenta sì le proprietà barriera per l'effetto di penetrazione competitivo, ma funge contemporaneamente da plasticizzante, abbassando le proprietà del contenitore e aumentando la percentuale di *shrinkage* (restringimento) associato all'aumento di temperatura.

1.5 Nitro Hot Fill

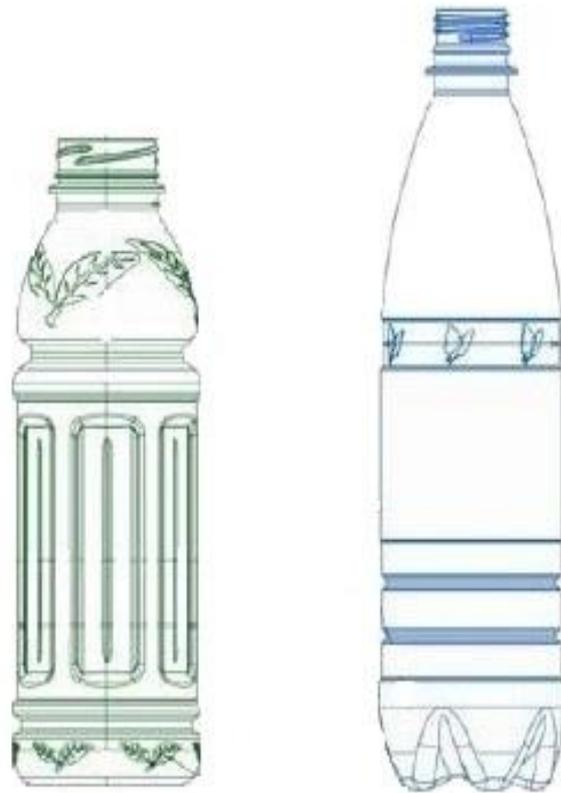
Proprio per gli alti costi di materiale e di gestione, tipici di un processo HF, si è cercato di migliorare questo processo allo scopo di ottenere risultati analoghi in maniera più economica e semplice, provando inoltre a liberarsi dei limiti piuttosto stringenti del design HF.

Per quanto riguarda il materiale, l'obiettivo è quello di ottimizzare la formulazione del PET al fine di ridurre i pesi ed evitare di aggiungere additivi.

Relativamente al processo di soffiaggio, invece, l'obiettivo è quello di produrre bottiglie per riempimenti a caldo impiegando stampi generici, mantenendone le classiche geometrie.

Ciò non riflette solo una necessità economica, in quanto con il medesimo stampo si potrebbero produrre sia bottiglie per *Hot-Fill* che bottiglie classiche, ma anche estetica.

Purtroppo le bottiglie con geometrie classiche, se impiegate per questi riempimenti, sono soggette a pesanti deformazioni a causa del vuoto e del



calore, occorre quindi prendere ulteriori accorgimenti al fine di evitare l'implosione del contenitore e garantirne la stabilità.

Tenendo conto di questo aspetto, si è sviluppato un nuovo processo definito “*Nitro Hot Fill*” (NHF) che prevede l'iniezione di azoto liquido in modo da compensare la depressione che si genera in seguito al raffreddamento ed evitare così il collasso della bottiglia, in questo modo la geometria del contenitore viene svincolata da quelli che sono i limiti imposti nel design dal processo HF.

Il riempimento va gestito in modo da garantire l'asetticità del contenitore, il raffreddamento può partire solo in determinati momenti che vengono stabiliti dalle necessità igienico-sanitarie che il prodotto richiede e a seconda della temperatura alla quale viene riempito. E' un processo la cui finalità è rendere sterile il contenitore attraverso il calore del prodotto stesso: a seconda della temperatura e del volume vengono modificati le tempistiche relative a ciascuna operazione.

In generale possiamo riassumere le principali operazioni in questo modo:

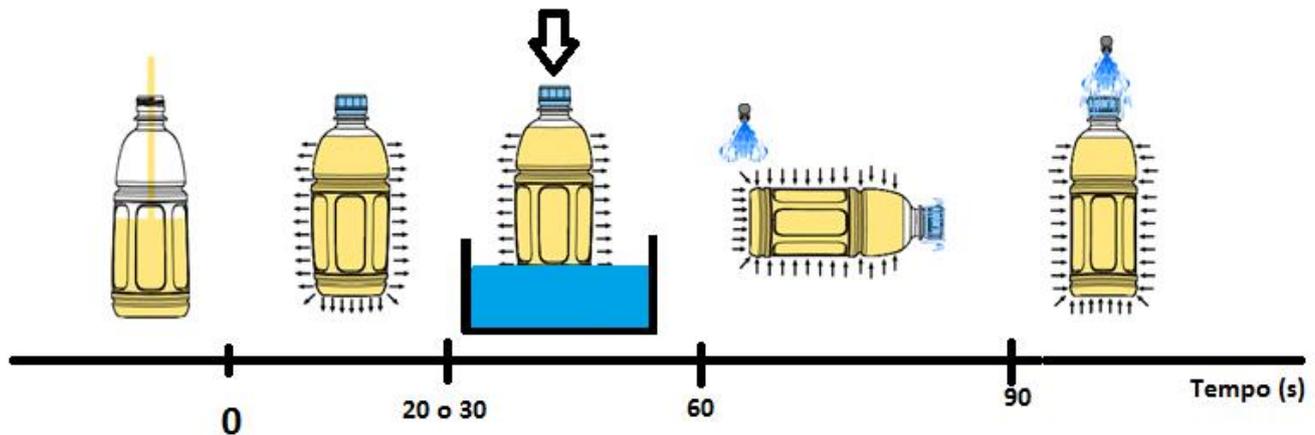


Figura 27: principali fasi del NHF

La figura rappresenta le principali fasi del processo di NHF, l'immagine può ricordare una bottiglia con una costolatura tipica per le bottiglie da *Hot-Fill*, anche se in questo caso il design può essere libero.

Nella trattazione che segue viene analizzato il processo di riempimento a caldo con azoto liquido più generico possibile, occorre però comprendere che la procedura può essere modificata nei tempi e nelle azioni (a seconda della T e del tipo di prodotto), senza però che esse vadano a compromettere l'azione sterilizzante:

- la bottiglia viene riempita fino al livello di riempimento desiderato;
- si ha il dosaggio dell'azoto a cui segue l'immediata applicazione del tappo;
- mantenimento in posizione verticale per un tempo di circa un minuto
- a questo punto si sdraia il contenitore per 30 secondi per garantire la sterilizzazione del tappo e del collo della bottiglia, operando simultaneamente il raffreddamento del fondo;
- infine si lascia raffreddare sotto una doccia di acqua fino a quando la bottiglia non ha raggiunto temperatura ambiente.

I tempi delle varie operazioni possono essere soggetti a variazioni a seconda della temperatura del liquido da utilizzare come riempimento, ovviamente più alta sarà la temperatura minore sarà il tempo necessario alla sterilizzazione. Le criticità di questo processo sono dovute alle temperature di riempimento vicine a quella di transizione vetrosa insieme ad uno sforzo dato dal picco di pressione interno successivo al dosaggio di azoto e precedente al raffreddamento della bottiglia che possono portare all'estroffessione del fondello con conseguente perdita di stabilità (questo fenomeno assolutamente da evitare in una linea di riempimento industriale perché può causare un effetto domino

con ribaltamento di tutte le bottiglie), o all'implosione del contenitore dovuto ad un non corretto dosaggio dell'azoto o, infine, a una deformazione del contenitore non accettabile.

Capitolo 2: Scopo della tesi

L'obiettivo del presente lavoro di tesi consiste nello studio dei principali fenomeni che caratterizzano il processo di *nitro-hot-fill* attraverso una simulazione su scala di laboratorio del processo industriale di riempimento a caldo e lo studio di formulazioni di PET che possano mostrare una maggior tendenza alla cristallizzazione e alla resistenza ad alte temperature.

In particolare l'obiettivo del nostro lavoro è stato quello di ricercare la massima temperatura di riempimento dei contenitori analizzati ricercando al contempo soluzioni tecnologiche che permettano di riempire bottiglie in PET ad elevate temperature con la tecnologia *nitro-hot-fill*, assicurandone la stabilità.

La nostra attività di ricerca si innesta su studi precedenti che hanno portato a conoscenze approfondite sui fenomeni di pressurizzazione del contenitore e sulle problematiche legate alla deformazione e all'instabilità del contenitore stesso.

Per il progetto in questione si è prodotta una preforma dedicata (il cui collo è già commercializzabile e avente un diametro di 33 mm) e con un peso ridotto (20 g per una bottiglia da 500 mL), che si differenzia quindi dai contenitori testati nei lavori precedenti in quanto concepito come un contenitore commercialmente vendibile, in cui sono stati fatti confluire *performance* e *appeal* estetico. Il peso ridotto della preforma utilizzata è stato scelto in modo da enfatizzare il contributo del design del contenitore e nello specifico della geometria del fondello.

La ricerca bibliografica, la riproduzione su scala pilota dei processi industriali e la caratterizzazione chimico-fisica dei campioni in collaborazione con il laboratorio di ricerca SACMI-Imola sono gli strumenti utilizzati per raggiungere la stabilità desiderata della bottiglia alla temperatura richieste dal riempimento.

Dal punto di vista del processo di riempimento, sono state analizzate alcune variabili principali su scala pilota, necessarie per lo studio preliminare di quanto avverrà a livello industriale.

I fenomeni analizzati sono stati i seguenti:

- l'influenza della geometria del fondello sulla stabilità;
- una distribuzione ottimale degli spessori al fine di garantire le massime prestazioni attraverso la modifica di parametri di processo;
- l'influenza dell'umidità assorbita dal PET sul suo comportamento;
- l'utilizzo di stampi "tiepidi(*warm*)" termostatati a 85°C mediante un circuito di olio caldo e la loro influenza sulle proprietà finali della bottiglia.

Capitolo 3: Parte sperimentale

3.0 Campionamento

La campionatura riveste un ruolo fondamentale per qualsiasi analisi, deve essere condotta in modo da essere considerata un campione rappresentativo dell'insieme. In generale si opera prelevando direttamente i contenitori da magazzino in maniera casuale, infatti vi possono essere differenze nel processo che possono portare a disomogeneità nelle misure, per questo campionando in maniera casuale si è sicuri di una maggiore rappresentatività del campione.

Il numero di bottiglie campionate varia a seconda delle prove a cui dovranno essere sottoposte e sono riportate in Tabella 3:

Tabella 3: numero contenitori campionati per tecnica di analisi

<i>Analisi</i>	<i>n° bottiglie</i>
<i>Analisi dimensionale</i>	5
<i>Spettroscopia IR</i>	3
<i>Analisi DSC</i>	3
<i>Analisi DMA</i>	3
<i>Determinazione spessori e pesi</i>	5
<i>Determinazione densità</i>	5

Naturalmente nell'eventualità che i risultati varino di molto si ripete la campionatura e l'analisi, al fine di capire l'origine della variazione.

3.1 Tecniche di studio dei materiali

3.1.1 Determinazione della viscosità intrinseca

La viscosità intrinseca risulta essere un parametro di fondamentale importanza al fine di valutare, seppur indirettamente, il peso molecolare del polimero.

Questo tipo di analisi viene effettuato sia sul granulo di PET in modo da verificare la qualità del prodotto acquistato, sia in seguito alla trasformazione a preforma per controllare se durante la fase di estrusione e iniezione vi siano stati fenomeni degradativi più o meno importanti.

Il campionamento avviene in maniera casuale, per l'analisi si prelevano 100 g di materiale, per ogni tipo di formulazione, per le preforme, invece, vengono campionate 10 unità.

La prova si basa sul principio che, quando in un liquido di basso peso molecolare vengono disciolte molecole di elevato peso molecolare, anche in bassa concentrazione, la sua viscosità varia in modo apprezzabile.

Poiché esiste una relazione tra variazione di viscosità, concentrazione, massa molecolare e forma delle macromolecole disciolte, è possibile utilizzare misure di viscosità di soluzioni per derivare informazioni relative alle masse molecolari, alla flessibilità delle catene del polimero considerato e al tipo di interazioni tra segmenti di polimero e molecole di solvente.

Altre tecniche, che si basano sul modo in cui la luce viene diffusa, possono essere utilizzate per fare questo tipo di valutazioni, ma a volte questo non è fattibile a causa delle dimensioni troppo ridotte che certe macromolecole assumono in soluzioni, oltre al costo dell'apparecchiatura molto elevato.

La semplicità e il basso costo della strumentazione necessaria per la misura di viscosità di soluzioni diluite e la rapidità delle stesse rendono quest'ultimo metodo ancora largamente diffuso per il PET. Quando si vuole ottenere una caratterizzazione molecolare accurata, è necessario misurare la viscosità in condizioni tali per cui siano eliminati, per quanto possibile, effetti dovuti ad interazioni tra diverse macromolecole; per questo motivo le misure devono essere eseguite su soluzioni diluite di polimeri [2].

Per il PET questa caratterizzazione è di fondamentale importanza al fine di valutare la qualità poiché il valore di viscosità intrinseca è presente in ogni scheda tecnica che accompagna il materiale durante la vendita.

La prova è eseguita secondo normativa *ASTM 4603/03*: si prepara il campione di PET macinandolo con un mulino mantenuto a basse temperature con azoto liquido; il prodotto viene poi essiccato in stufa per 48 ore.

Si prepara una soluzione 60/40(w/w) fenolo/tetracloroetano, di cui si prelevano 50 ml da aggiungere ad una quantità nota di campione in un matraccio.

Per riuscire a portare tutto il polimero in soluzione, si utilizza in primo luogo un bagno ad ultrasuoni e successivamente un bagno di acqua e glicerolo 50/50 w/w alla temperatura di circa 100 °C.

Una volta preparato il campione, si effettua la misura servendosi di un viscosimetro *Ubbelohde 1C* in vetro formato da tre capillari.

A due di essi si fissa un flusso di aria, mentre uno rimane libero come sfiato. Il viscosimetro viene avvinato con la soluzione madre e posto in un apposito supporto di metallo immerso in un bagno termostato a 30 °C; la temperatura del bagno deve rimanere costante per tutta la durata della prova poiché eventuali variazioni, seppur minime, possono portare a errori molto consistenti sulle misure di viscosità (0.1°C di variazione può portare a errori anche del 2%).



Figura 28- Viscosimetro Ubbelohde 1-C. [2]

Quindi si riempie lo strumento con la soluzione da studiare: durante la prova, l'insufflaggio di aria permette alla soluzione, caricata nella parte inferiore, di risalire il capillare munito di bulbo. Una volta raggiunto il limite superiore, si misura il tempo che il liquido impiega a passare dalla tacca superiore del bulbo a quella inferiore.

In primo luogo si compie la misura sulla miscela solvente, in modo da ottenere i valori di tempo t_0 , legati alla viscosità della miscela di solvente impiegata. La medesima procedura viene poi ripetuta con la soluzione in cui è stato solubilizzato il campione di PET da analizzare.

Si procede infine con l'elaborazione dati, in quanto è necessario correggere il tempo ottenuto nelle differenti prove, per tenere conto dei parametri geometrici del capillare. Per fare ciò, si utilizza una tabella fornita dal costruttore, in cui si relaziona il tempo di flusso del liquido ad un parametro correttivo Δt_{HC} in funzione del capillare utilizzato per la misura.

E' evidente che la viscosità dipenderà dal solvente utilizzato e dalla temperatura a cui si è fatta la misura in quanto il volume complessivamente occupato riflette lo stato di raggomitamento delle macromolecole.

Nella maggior parte dei casi la misura della viscosità intrinseca, che è una misura del volume occupato dalle catene polimeriche a diluizione infinita in assenza di interazioni tra le diverse catene, viene eseguita estrapolando a concentrazione 0 su una serie di dati misurati a diverse concentrazioni. In alternativa si può ricavare la viscosità intrinseca dalla misura della viscosità di un'unica soluzione ad una certa concentrazione. Ciò comporta evidentemente un risparmio di tempo ed equazioni di questo tipo sono spesso utilizzate per misure di routine.

Tuttavia affinché il valore non sia affetto da errori apprezzabili occorre che siano verificate alcune condizioni e per questo viene utilizzata la normativa ASTM in modo che queste condizioni vengano rispettate.

La correzione viene effettuata:

1. per il tempo t_0 derivante dalle misure svolte sulla miscela solvente

Equazione 3: correzione del t_0 (3)

$$t_{0 \text{ corretto}} = t_{0 \text{ misurato}} - \Delta t_{HC}$$

2. per il tempo $t_{sperim. \text{ corretto}}$ misurato sulle soluzioni di PET:

Equazione 4: correzione del tempo sperimentale

$$t_{sperim. \text{ corretto}} = t_{sperim. \text{ misurato}} - \Delta t_{HC}$$

Si calcola quindi la *viscosità relativa*:

Equazione 5: viscosità relativa

$$\eta_{rel} = \frac{t_{sperim. corretto}}{t_{0 corretto}}$$

da cui si può ricavare la viscosità inerente:

Equazione 6: viscosità inerente

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

E' possibile anche ricavare la viscosità intrinseca, servendosi della viscosità relativa tramite l'equazione di *Billmeyer*^[11]:

Equazione 7: equazione di Billmeyer per la viscosità intrinseca

$$\eta_{int} = 0.25 \cdot \frac{(\eta_{rel} - 1 + 3 \ln \eta_{rel})}{C}$$

3.1.2 Determinazione della densità

L'analisi della densità è uno dei metodi per calcolare la percentuale di fase cristallina presente nel polimero.

Tale analisi viene condotta impiegando una colonna a gradiente di densità (*Ceast*), basata sulla variazione di densità di due solventi miscibili che, grazie ad un riempimento lento, riescono ad essere stratificati in miscele a concentrazione differente.

Considerando la densità del PET amorfo di 1,333 kg/l e quella del PET cristallino di 1,455 kg/l, si sceglie di impiegare due soluzioni a composizione differente di acqua ($\rho = 1,00$ kg/l) e sodio bromuro (NaBr) ($\rho = 1,60$ kg/l), in modo tale che il *range* di densità dei campioni cada all'interno della colonna. Si preparano le due soluzioni pesando diverse quantità di NaBr e sciogliendole in acqua, quindi si porta all'ebollizione per eliminare i gas disciolti. Le soluzioni da preparare devono avere lo stesso volume ma densità differenti, per questo si utilizza una retta che interpola la percentuale in peso di sodio bromuro in acqua con la densità della soluzione risultante, una retta costruita in SACMI per rendere immediato il calcolo del

peso del sale per preparare le soluzioni. Sono state infatti preparate soluzioni contenenti una percentuali in peso diverse di sodio bromuro a seconda della densità target superiore circa 1,40 g/ml e quella di limite inferiore 1.32 g/ml e di esse è stata calcolato il peso di sodio bromuro e il volume di acqua da aggiungere per garantire in colonna il *range* di densità adatta alla nostra analisi. Una volta lasciate raffreddare, si caricano in due beute laterali collegate alla colonna, si avvia la miscelazione e si inizia il riempimento dello strumento.

Molto importante eseguire tutte queste operazioni con estrema cautela, essendo uno strumento molto delicato, occorre operare in modo da non compromettere la stratificazione della soluzione all'interno della colonna, evitando la formazione di bolle o movimenti bruschi, possibili cause di miscelazione all'interno della colonna con conseguente distruzione del gradiente appena formato.

Terminata tale operazione, si pongono all'interno della colonna alcune sfere calibrate a densità nota che fungono da riferimento per la misura, in quanto lo strumento non ha una scala assoluta ma solo relativa, funzione della densità delle soluzioni con cui viene riempita. Le sfere vengono prima lavate

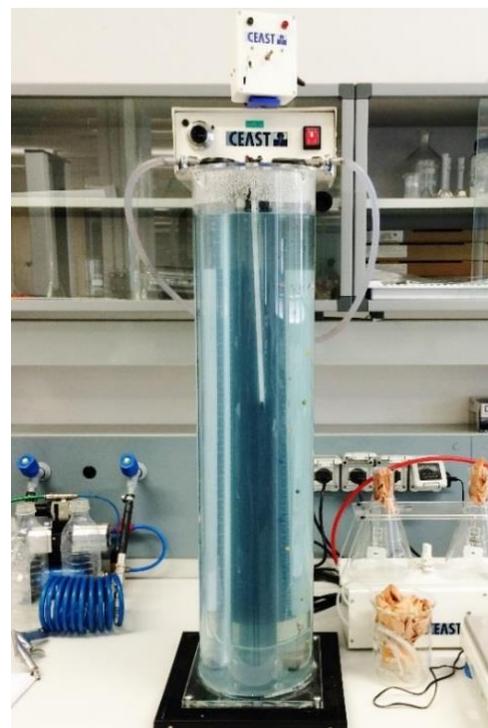


Figura 29: colonna a gradiente di densità CEAST

con acqua e sapone in modo tale che si formi sulla parte esterna un film protettivo che evita che il primo solvente incontrato formi un proprio film e ne falsi la posizione. Una volta che queste si sono stabilizzate in colonna, se ne registra la posizione; i dati ottenuti vengono poi correlati con i valori di densità noti delle sfere, in modo da ottenere una retta di taratura.

Si preparano poi i campioni da analizzare tagliando in parti di forma regolare, e dimensioni simili (3mmx3mm) tra loro, le zone della bottiglia d'interesse. Questi vengono lavati con etanolo, marcati con un pennarello, in modo da renderli distinguibili e immersi in acqua e sapone (analogamente a quanto fatto con le sfere). Posti in colonna se ne registra la posizione e, mediante la retta di taratura, se ne ricava la densità corrispondente.

Da tale dato è poi possibile risalire al grado di cristallinità, utilizzando la seguente formula:

Equazione 8: grado di cristallinità da misure di densità

$$\chi_c = \frac{\rho_{\text{campione}} - \rho_{\text{PET morfo}}}{\rho_{\text{PET cristallino}} - \rho_{\text{PET amorfo}}} \cdot 100$$

In questo modo è possibile calcolare il grado di cristallinità del polietilentereftalato nel manufatto finito e questo ci permette di fare importanti considerazioni su come rispondono diversi tipi di materiali sottoposti allo stesso tipo di processo. La misura di cristallinità è un parametro molto importante al fine di valutare le proprietà della bottiglia e in particolare la resistenza del contenitore esposto a valori elevati della temperatura.

3.1.3 Analisi termica

L'analisi termica viene effettuata mediante calorimetria differenziale a scansione (*DSC*), tecnica utilizzata per lo studio di transizioni termiche dei polimeri.

La calorimetria differenziale a scansione consente di misurare le variazioni di entalpia di un campione, monitorandone l'andamento con la temperatura, andamento che sarà dovuto alla capacità termica e, durante una transizione, quando si verifica sviluppo o assorbimento di calore latente.

Nello specifico si usa un calorimetro *Perkin Elmer DSC500*, che presenta due camere di riscaldamento in platino, per campione e riferimento, e un sistema di raffreddamento ad azoto liquido che permette di avere velocità di raffreddamento elevate e temperature di esercizio minime fino a -120°C .

Il materiale da analizzare viene tagliato in parti di piccole dimensioni (dai 2 ai 6 mg) da un contenitore opportunamente campionato, pesato e posto in una capsula in alluminio, precedentemente tarata.

Come riferimento si impiega una capsula vuota, che, quindi, non subisce transizioni alle temperature d'interesse.

La prova viene svolta operando un riscaldamento ad una velocità di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da 20°C fino a 290°C .

Il risultato dell'analisi è un termogramma analogo a quello riportato di seguito:

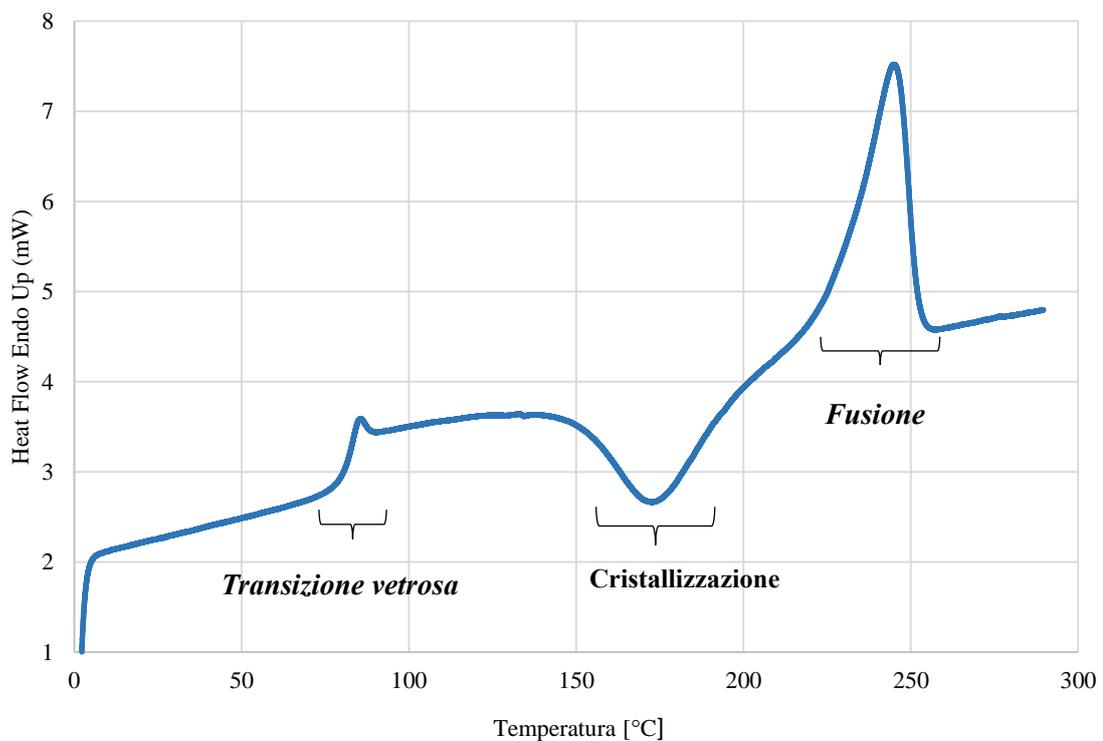


Figura 30: tipico termogramma del PET^[1]

In esso si possono evidenziare alcune delle più comuni transizioni che interessano un campione di PET semicristallino:

- transizione vetrosa (T_g);
- cristallizzazione a freddo;
- fusione.

Tale tecnica può essere utilizzata per determinare il grado di cristallinità dei campioni, attraverso la misura del ΔH di fusione; tenendo conto che una frazione di materiale cristallino si può venire a formare durante il riscaldamento, la formula applicata per il calcolo risulta:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{fusione} - \Delta H_{crist.durante riscaldamento}}{\Delta H_{fusione\ 100\ \% cristallino}} \cdot 100$$

Equazione 9: grado di cristallinità da misure DSC

L'analisi DSC è stata quindi molto importante per il presente lavoro in quanto, oltre a darci informazioni sulle proprietà termiche del materiale, ci ha permesso di verificare i valori di cristallinità ottenuti tramite la colonna a gradiente di densità, rendendo possibile il confronto tra metodi e materiali differenti.

3.1.4 Analisi dimensionale

L'analisi dimensionale delle bottiglie viene compiuta impiegando lo strumento AVID (*automatic video image dimension*) che permette di misurare automaticamente le dimensioni di contenitori e preforme con una precisione di 0.02 mm. Per compiere l'analisi, si setta un programma che definisce i punti della bottiglia da analizzare. Nei campioni analizzati (almeno 5 per campionatura) si determinano:

- altezza (h);
- diametro al collo (ϕ_0);
- diametro alla spalla (ϕ_1);
- diametro area etichetta (ϕ_2);
- diametro alla base (ϕ_3).

Lo strumento è dotato di un raggio laser che lambisce le pareti del contenitore e comunica con un sensore ottico; questo analizza il segnale fornendo i valori sperimentali richiesti.

Il campione, ovvero la bottiglia nel nostro caso, viene posto su un piatto movimentato che permette la rotazione della stessa, in quanto le misure vengono effettuate a quattro angoli differenti ($0^\circ/180^\circ$ e $90^\circ/270^\circ$) e successivamente mediate, in modo da valutare al meglio eventuali ovalizzazioni o difetti nel manufatto.

Si tratta di uno strumento di fondamentale importanza e viene utilizzato sia per valutare che la bottiglia rientri nelle specifiche dettate dal disegno in modo da garantire la costanza e la riproducibilità nelle dimensioni, sia per valutare le variazioni dimensionali che il contenitore

ha subito durante specifici trattamenti, quali ad esempio il riempimento a caldo con azoto o una prova di ritiro al fine di stabilire una relazione tra il comportamento macroscopico del manufatto (variazioni dimensionali) e una modificazione della microstruttura polimerica.

Frequentemente infatti, vengono misurate le dimensioni della bottiglia prima e dopo uno specifico trattamento al fine di valutare le variazioni percentuali rispetto alle dimensioni iniziali.

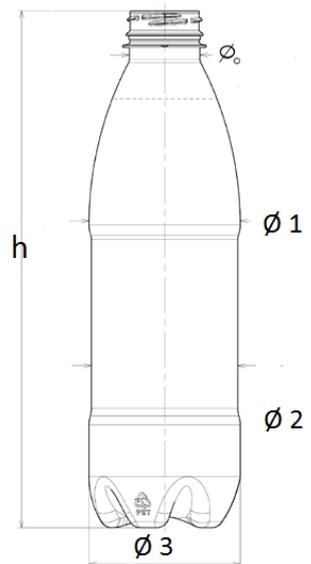


Figura 31: rappresentazione grafica misure AVID

3.1.5 Prove di capacità

Tale prova ha lo scopo di determinare il volume di liquido contenuto all'interno della bottiglia. Una volta fatta la tara del contenitore (β), questo viene riempito con acqua e quindi pesato (θ). Per avere valori affidabili e rappresentativi del contenitore analizzato, occorre campionare in maniera adeguata e eseguire la misura su almeno 5 bottiglie, mediando alla fine i valori ottenuti.

Si misura la temperatura del liquido, dalla quale si ricavano i valori di densità tabulati ρ in funzione della temperatura

Dai dati sperimentali così ottenuti si può calcolare:

$$\text{Volume di liquido} = \frac{(\theta - \beta)}{\rho(T)}$$

Equazione 10: misura della capacità di un contenitore

Le prove di capacità possono essere svolte utilizzando due livelli di riempimento:

- *Fill level*, livello di liquido definito nella scheda tecnica della bottiglia.
- *Brimful*, quantità di liquido contenuto nella bottiglia riempita fino al raso bocca.

Seppure nella sua semplicità questa prova risulta essere determinante per assicurare al cliente la capacità richiesta e per valutare eventuali variazioni di volume che la bottiglia può subire durante determinati trattamenti, al fine di poter confrontare diverse condizioni di processo e materiali.

3.1.6 Analisi spessori e pesi

Per valutare al meglio le prestazioni di una bottiglia è necessario stabilire il peso delle sezioni che la formano e gli spessori che la caratterizzano.

Per l'analisi del peso si è operato tagliando la bottiglia in tre sezioni come illustrato in Figura 32 e valutando il peso di ognuna.

In questo modo si valuta come il processo di stiro-soffiaggio abbia agito distribuendo in modo più o meno ottimale il materiale della preforma nelle diverse parti della bottiglia.

Per ogni lotto di campioni di interesse sono state pesate 5 bottiglie campionate in maniera casuale da magazzino e i valori di peso sono stati mediati.

Analizzare il modo in cui il materiale si distribuisce lungo la bottiglia ci fornisce importanti indicazioni sul processo di stiro-soffiaggio e ci suggerisce, a seconda delle esigenze, le modifiche da apportare alla ai parametri di processo al fine di avere in ciascuna sezione del contenitore il peso desiderato.



Figura 32: bottiglia generica sezioni di taglio per analisi peso

In modo perfettamente analogo valutare gli spessori in varie parti del contenitore ci garantisce con maggiore accuratezza di comprendere al meglio come i vari parametri di processo durante lo stiro-soffio vadano a influire sul risultato finale.

Attraverso misure a bordo macchina utilizzando il *MagnaMike 8600 OLYMPUS* si è potuto modificare i parametri di processo con i quali la bottiglia viene stiro-soffiata al fine di ottenere la giusta distribuzione degli spessori nel corpo e nel fondello.

Il principio di funzionamento è relativamente semplice, si utilizza uno strumento in cui una sfera di metallo di diametro noto viene inserita all'interno del contenitore. Attraverso la misura del campo elettromagnetico che si sviluppa fra essa e la parte fissa della apparecchiatura, lo strumento calcola la distanza dalla parte fissa alla sfera mobile (previa calibrazione), nel nostro caso lo spessore della bottiglia.

Prima di effettuare la misura si marcano i punti da registrare:

-10 lungo il corpo della bottiglia, partendo da sotto il collo del contenitore fino ad arrivare alla base del fondello;

-7 per ogni petalo che forma il petloide.

Le misure lungo il corpo bottiglia vanno ripetute a intervalli di 90° rispetto alla prima rilevazione, per poter evidenziare eventuali asimmetrie che possono insorgere da un riscaldamento non corretto o magari da problematiche delle preforme.

3.1.7 Analisi dinamico-meccanica

Viene definito comportamento dinamico-meccanico la risposta di un materiale ad una sollecitazione sinusoidale di piccola ampiezza in tensione nel nostro caso.

La natura visco-elastica del PET rende particolarmente significativa la risposta ad una sollecitazione sinusoidale, poiché fornisce sia preziose informazioni correlate alla struttura del materiale sia informazioni importanti da un punto di vista applicativo.

Un materiale come il PET, il cui comportamento è viscoelastico, soggetto ad una sollecitazione sinusoidale sviluppa sempre una risposta sinusoidale: dopo una fase transitoria iniziale si instaura un regime stazionario in cui la risposta ha la stessa frequenza della sollecitazione ma è sfasata di un angolo δ rispetto allo stimolo applicato^[12].

Se le deformazioni imposte sono piccole, è possibile definire due moduli E' e E'' indipendenti dall'ampiezza della sollecitazione, per verificare in che campo di deformazioni la risposta è lineare si opera una *strain sweep*, una scansione delle deformazioni a frequenza costante al fine di valutare in che *range* i moduli restano costanti e, in questo modo, definire la zona viscoelastica lineare.

Il modulo E' , relativo alla risposta in fase con la deformazione applicata, è detto modulo conservativo (*storage modulus*), perché la componente di sforzo ad esso associata non comporta dissipazione di energia, mentre il modulo E'' è detto dissipativo (*loss modulus*) poiché, al contrario, la componente di sforzo ad esso associata comporta la dissipazione dell'energia di deformazione^[13].

Le proprietà viscoelastiche variano in modo vistoso con la temperatura, la comprensione del comportamento si basa, oltre che sulla conoscenza delle correlazioni tra le proprietà e la struttura di questi materiali, anche sulla capacità di misurarne con accuratezza le funzioni viscoelastiche.

Si utilizza solitamente la notazione complessa per definire un modulo o generale, poiché esprime la relazione che lega la deformazione e lo sforzo per un corpo viscoelastico in modo compatto:

$$E = E' + iE''$$

Equazione 11: modulo complesso per un corpo viscoelastico

Questa notazione consente di interpretare i due moduli come il peso del contributo elastico e viscoso rispettivamente nella risposta del materiale. Un'altra grandezza utile per valutare il peso relativo del contributo elastico e viscoso è la "tangente di perdita" ($\tan \delta$) definita come il rapporto tra E'' e E' , risulta minore di 1 se la risposta è prevalentemente elastica, maggiore di 1 se la risposta è prevalentemente viscosa^[2].

Per valutare il comportamento dinamico-meccanico dei contenitori prodotti si è operato prelevando i campioni da un ampio numero in modo da verificare la riproducibilità delle misure.

Le metodiche che abbiamo utilizzato sono pensate e studiate per indicizzare quello che sperimentalmente avevamo osservato durante i test di riempimento a caldo NHF.

Tutti i provini utilizzati sono stati campionati scegliendo bottiglie in maniera casuale e prelevando da esse un provino di forma rettangolare da metà zona etichetta (12 mm x 5.90 mm x 0.25 mm) in direzione radiale.

Per primo abbiamo effettuato su diversi provini sollecitati in tensione una scansione di temperatura (*temperature sweep*), in cui l'ampiezza della deformazione (10 μm) e la frequenza angolare (1 Hz) vengono mantenute costanti, mentre la temperatura viene fatta variare secondo una rampa programmata (da 30°C a 120°C a 3°C/min).

Con questo esperimento è possibile determinare con un'unica scansione la variazione delle funzioni viscoelastiche di un intero fenomeno di rilassamento, se non addirittura di più rilassamenti contemporaneamente. Questo tipo di metodica risulta anche molto utile per stimare le temperature di transizione vetrosa, come il massimo dell'andamento di E'' e per valutare l'andamento del modulo conservativo. Utilizzando questo metodo è stato possibile confrontare le tre formulazioni di PET studiate, analizzare l'influenza dell'acqua assorbita sul PET e il trattamento con lo stampo termostato a 85°C. Da queste curve, inoltre, è stato valutato il modulo elastico a T ambiente.

La seconda prova che abbiamo eseguito è un test di *creep*. E' stata calcolato lo sforzo che il materiale subisce durante il processo di riempimento a caldo NHF (pressione massima all'interno della bottiglia 2/2.1 bar assoluti). Una volta impostato (10MPa) lo strumento ha calcolato la forza da calcolare a seconda delle dimensioni del provino inserite. La prova inizia con il riscaldamento alla temperatura di misura pari a 65°C e un periodo di 5 minuti per l'equilibratura, dopo il quale viene applicata una forza costante per 30 minuti (calcolata direttamente dallo strumento una volta inserito il valore dello sforzo e le dimensioni del provino), successivamente vi è un periodo di recupero di 20 minuti alla stessa temperatura.

Dalla curva percentuale di deformazione contro il tempo e in particolare dalla pendenza della curva dopo il primo tratto elastico, viene valutata la percentuale di deformazione al secondo oltre che la deformazione residua dopo il periodo di *recovery*, in modo da valutare il comportamento viscoso e il recupero elastico^[6].

la cristallizzazione. Il cambiamento in assorbanza della banda a 1340 cm^{-1} durante il processo di cristallizzazione ha confermato l'assegnazione di questo assorbimento all'isomero *trans*.

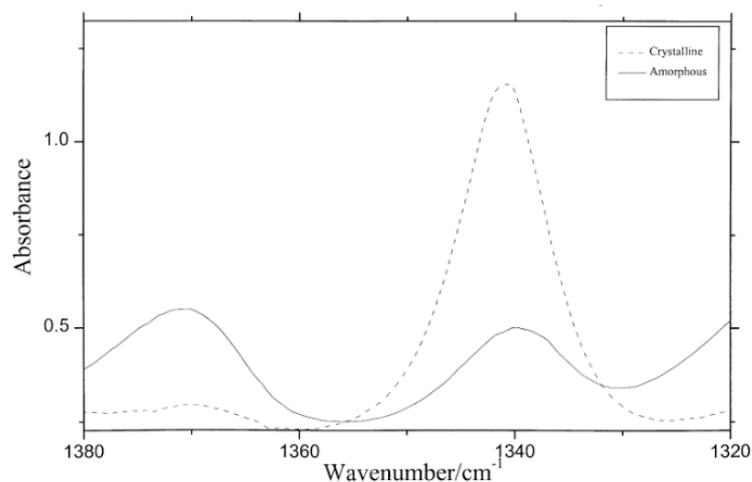


Figura 34: particolare spettro FT-IR del PET, cambio di intensità della banda a 1340 cm^{-1} fra campione cristallino e amorfo^[14]

È stato dimostrato che vi è un incremento della popolazione *gauche* dell'etilenglicole a dispetto di quella *trans* durante l'invecchiamento di un film in PET, questo dimostra che la forma *trans* ha maggiore energia fra le due conformazioni in quanto è la forma, nonostante abbia i sostituenti più ingombranti da parti opposte, che produce un peggiore impaccamento e raggomitolo delle catene polimeriche.

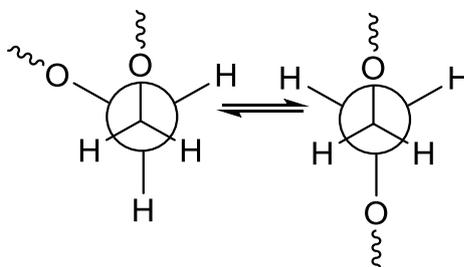


Figura 35: proiezione di Newman per la conformazione *trans* e *gauche* del PET

Per normalizzare gli spettri ottenuti, eliminando in questo modo gli effetti dovuti allo spessore in cui penetra l'onda evanescente e comparare direttamente i risultati ottenuti, non si considera l'intensità della banda bensì viene utilizzato un rapporto tra l'intensità di due bande.

Oltre che variare con il grado di cristallinità le due bande variano anche a seconda dell'orientazione che è stata impartita al materiale nella fase amorfa.

Nell'isomerizzazione rotazionale che il PET esegue, infatti, la forma *gauche* ha minor energia assicurando un maggiore impaccamento, mentre per fasi amorphe orientate e cristalline la forma *trans* è quella adottata.

La *driving force* che porta la forma *gauche* a essere più favorita è il guadagno entropico che questa forma assicura.

Manufatti ottenuti con il processo di stiro-soffiaggio tradizionale possiedono un alto grado di orientazione, ottenuto attraverso lo stiro radiale/assiale e successivo “congelamento delle catene” che avviene quando il materiale viene a contatto con uno stampo raffreddato con acqua a 7-10°C.

Le bottiglie ottenute con questo tipo di processo contengono una concentrazione di conformazione *trans* maggiore di quella all’equilibrio poiché esse vengono bloccate dalla superficie fredda con la quale vengono in contatto.

Questa particolare analisi permette di discriminare l’effetto dello stampo termostato a 85°C tramite un circuito a olio termico, dal momento che opera un “rilassamento” della struttura polimerica.

Nel nostro caso abbiamo utilizzato il rapporto tra la banda *trans* a 1340 cm⁻¹ e quella a 1410 cm⁻¹ che corrisponde allo *stretching* nel piano del legame C-H di un benzene parasostituito che non varia la sua intensità a seconda della fase in cui si trova [15].

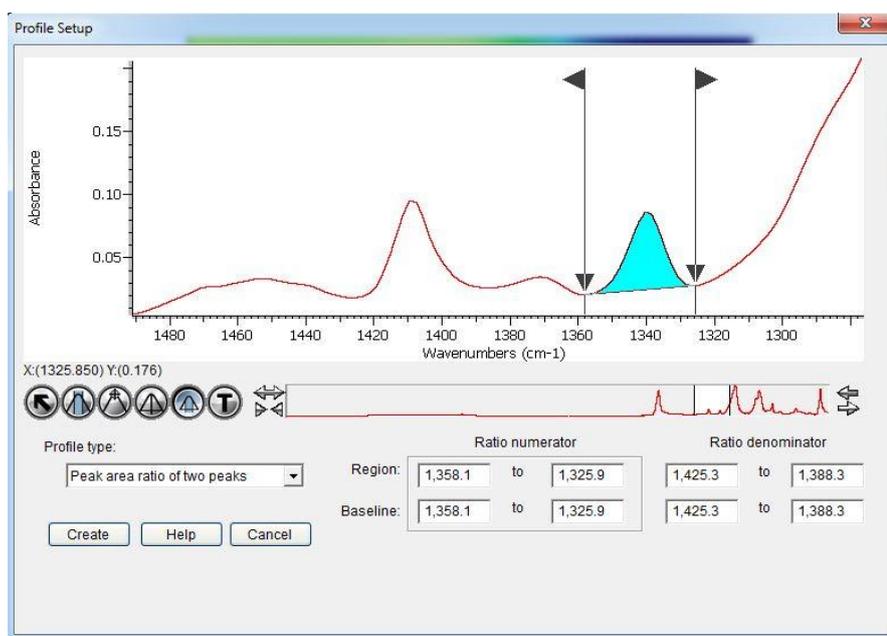


Figura 36: interfaccia FT-IR: rapporto tra le due bande

Tramite il rapporto fra queste due bande riusciamo ad avere un valore che ci fornisce una misura diretta della grandezza della popolazione con conformazione *trans*, a questa banda infatti contribuiscono sia la fase cristallina sia la fase amorfa rigida forzata in questa conformazione.

Inoltre lo strumento funziona costruendo una mappa da 16 punti, i cui valori vengono mediati in seguito al fine di eliminare errori dovuti a difetti superficiali, valutando eventuali *outlier* da eliminare [14].

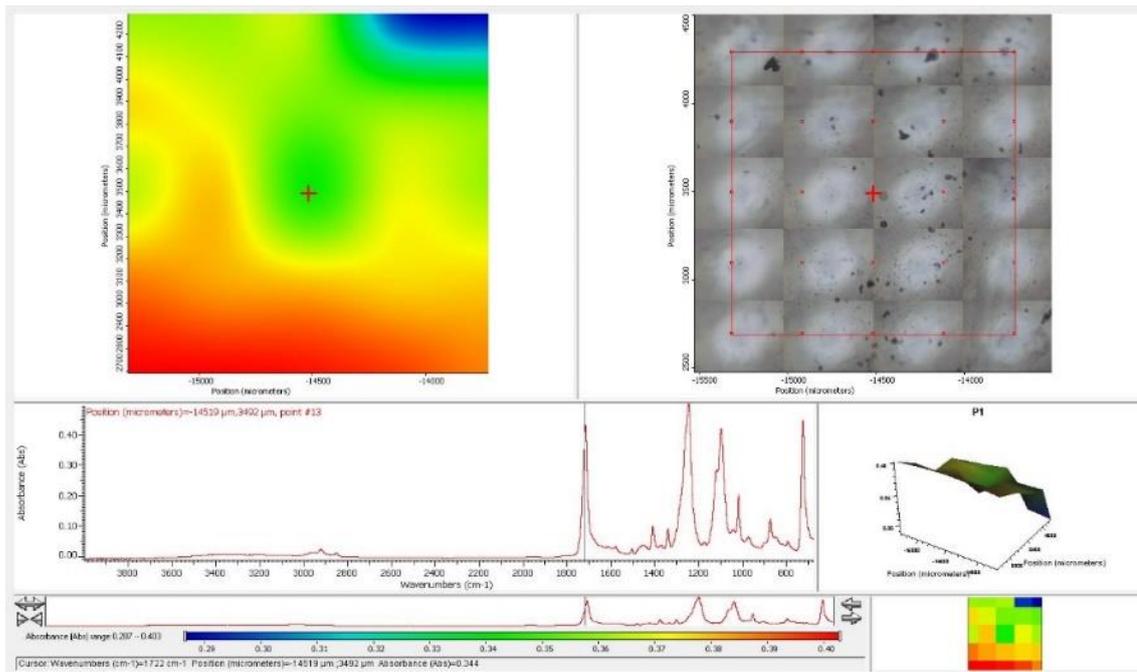


Figura 37: interfaccia FT-IR, mappa a 16 punti a destra in alto

3.2 Studio di parametri di processo

3.2.1 Analisi di pressione-temperatura durante processo di riempimento

Si impiega una sonda *TMI Orion*, che permette di analizzare la variazione di pressione e di temperatura, all'interno della bottiglia chiusa, durante il processo di riempimento a caldo con un'incertezza di 0.1 mbar e 0.01 °C rispettivamente. La misura viene effettuata avviando la sonda e ponendola all'interno del contenitore in esame. Il grafico fornito mostra le variazioni di questi parametri in funzione del tempo. Se ne riporta un classico esempio ottenibile dalla prova descritta.

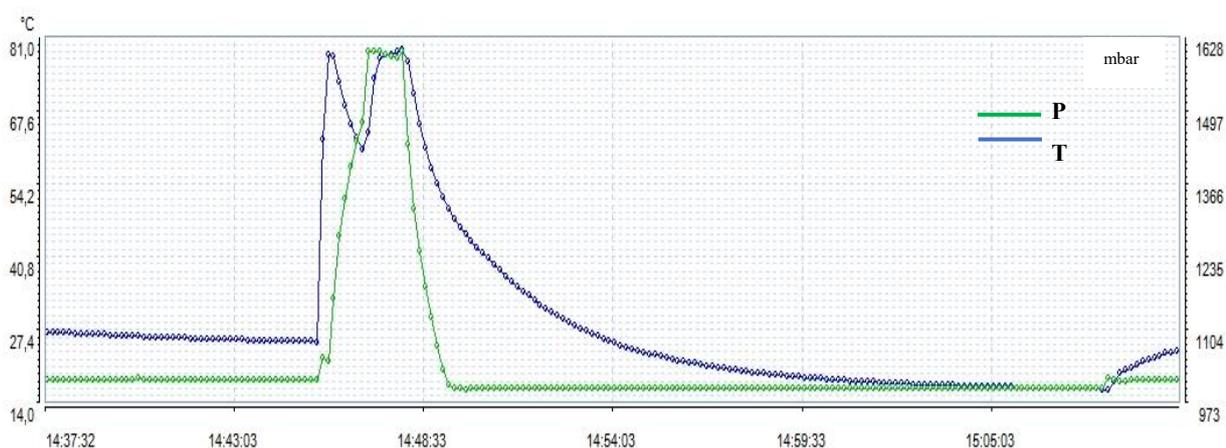


Figura 38: grafico pressione/Temperatura registrata dalla sonda posta all'interno del contenitore durante una prova di riempimentoNHF

3.2.2 Prove di riempimento a caldo con iniezione di azoto

Per la nostra ricerca risulta essere di fondamentale importanza riuscire a riprodurre su scala di laboratorio il processo di riempimento *nitro-hot-fill*. A questo proposito si sono utilizzati: un'unità di pastorizzazione, costruita in SACMI, in cui un volume di acqua considerevole (150 l) può essere riscaldato utilizzando un controllo di temperatura dai 25°C fino a 95°C; un dosatore di azoto (*LCI_LS300 Vacuum Barrier Systems*) e dispositivi di raffreddamento mediante doccia con acqua a temperatura ambiente. La prova risulta essere molto utile, una volta stabilito la giusta quantità di azoto, al fine di simulare su scala di laboratorio il processo industriale e valutare le criticità legate ad esso.

Sono state infatti valutate diverse geometrie e design della bottiglia, valutando direttamente la loro stabilità durante prove di riempimento NHF. Allo stesso modo si è valutata una giusta distribuzione di pesi e spessori, variando i parametri di processo utilizzati nello stiro-soffiaggio, valutando di volta in volta la stabilità e correlandola con altre tecniche di studio del materiale.

Essendo una prova che si avvicina molto a quello che è il processo industriale, a seconda dell'esito che essa assume si è valutata la bontà delle formulazioni di PET fornite. Risulta quindi essere di

fondamentale importanza avere l'esperienza e la manualità nel simulare su scala di laboratorio il processo per avere giuste indicazioni da esso. Il nostro obiettivo è quello di riempire il contenitore con una temperatura compresa tra gli 80°-85°C. Questa operazione va condotta con estrema attenzione, occorre infatti rapidità affinché l'azoto non fuoriesca, ma allo stesso tempo è necessario che l'applicazione del tappo sia eseguita nella maniera corretta, per facilitare questa operazione si segna con un pennarello l'inizio della filettatura sul collo bottiglia e sul tappo in modo da semplificare l'operazione.

Dopo il trattamento per prima cosa si stabilisce se la bottiglia è ancora integra, in caso affermativo si procede con ulteriori analisi dimensionali in grado di determinare quale formulazione abbia sopportato meglio le condizioni drastiche a cui un contenitore in PET è sottoposto durante il processo di *nitro-hot-fill*.

Per garantire la fattibilità, per ogni prova di riempimento è stata registrata la curva pressione e temperatura in funzione del tempo e per i test più interessanti sono state misurate le dimensioni delle bottiglie trattate, in modo da valutare al meglio eventuali deformazioni.

Il processo è monitorato dall'interno con una sonda di pressione e temperatura che, istante per istante, registra i valori all'interno della bottiglia.

Attraverso l'ausilio di questo strumento riusciamo a capire al meglio le criticità che il contenitore deve affrontare durante la fase di riempimento, iniezione azoto, applicazione del tappo e successivo raffreddamento a temperatura ambiente.

I modi con cui può avvenire il riempimento sono due e differiscono per il tipo di raffreddamento del fondello, che viene applicato durante il minuto successivo all'applicazione del tappo in cui la bottiglia rimane in posizione verticale.

Dalla curva in Figura 39 notiamo che il minuto in cui la bottiglia resta in posizione verticale (fase 2) non è accompagnato da un raffreddamento del fondello, la temperatura infatti rimane praticamente invariata.

Possiamo vedere come durante le prime fasi, successive all'applicazione del tappo (fase 1), la temperatura è alta e la pressione è di circa 2/2,1 bar assoluti, è questa la fase critica del processo in cui il fondo può estroflettare e la bottiglia deformarsi. Il parametro di fondamentale importanza, però, rimane la pressione residua che deve essere sugli 1,2 bar assoluti in modo da garantire rigidità e la giusta geometria al manufatto finale. Infatti la pressione di picco è una conseguenza del target che vogliamo avere come pressione residua nella bottiglia a temperatura ambiente. È chiaro che alla temperatura di 80/85°C alla pressione interna contribuisca in parte il vapore acqueo, contributo che cala al diminuire della temperatura.

Dopo il minuto in verticale la bottiglia viene posizionata orizzontalmente al fine di rendere sterile anche il tappo e contemporaneamente si aziona una doccia di raffreddamento al fine di ridurre la temperatura nel fondello (fase 3), il contenitore rimane in questa posizione per 30 secondi: Scaduto questo tempo, viene riposizionata verticalmente e viene raffreddata con una doccia fino a temperatura ambiente(fase4)(6-7minuti).

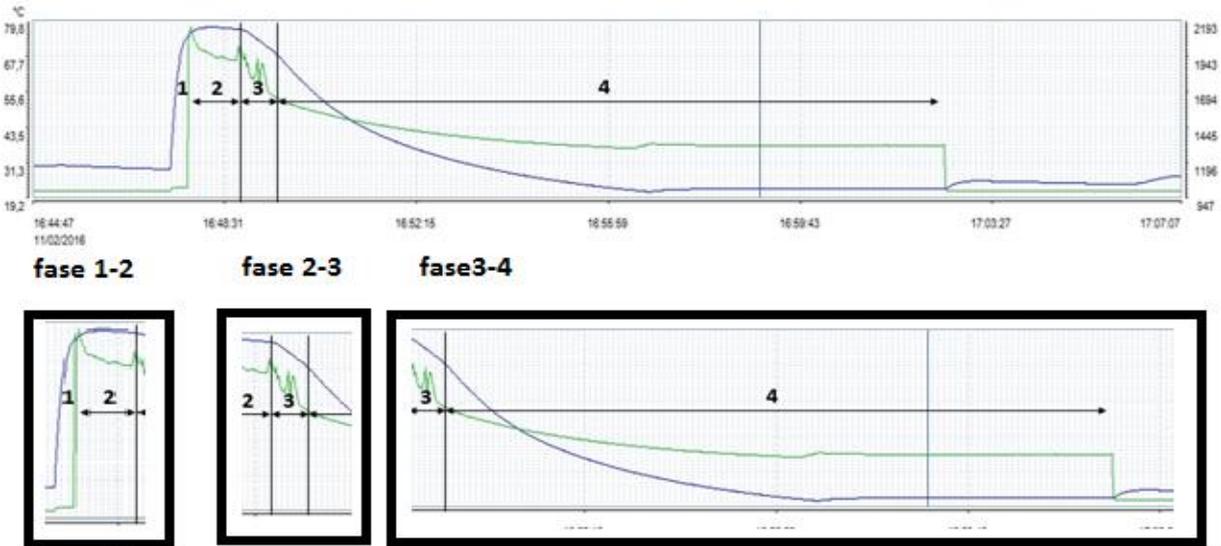


Figura 39: curva pressione/Temperatura durante il riempimento NHF senza raffreddamento intermedio del fondello

La curva in Figura 40 rappresenta il secondo modo in cui può essere gestito il processo di riempimento attraverso il raffreddamento intermedio del fondello, facilmente individuabile dal profilo che la curva della temperatura assume (fase 3), infatti durante il minuto in cui la bottiglia va mantenuta in verticale, si può procedere abbassando la temperatura della parte finale della bottiglia, immergendo a intervalli regolari il fondello in un acqua di raffreddamento a temperatura nota.

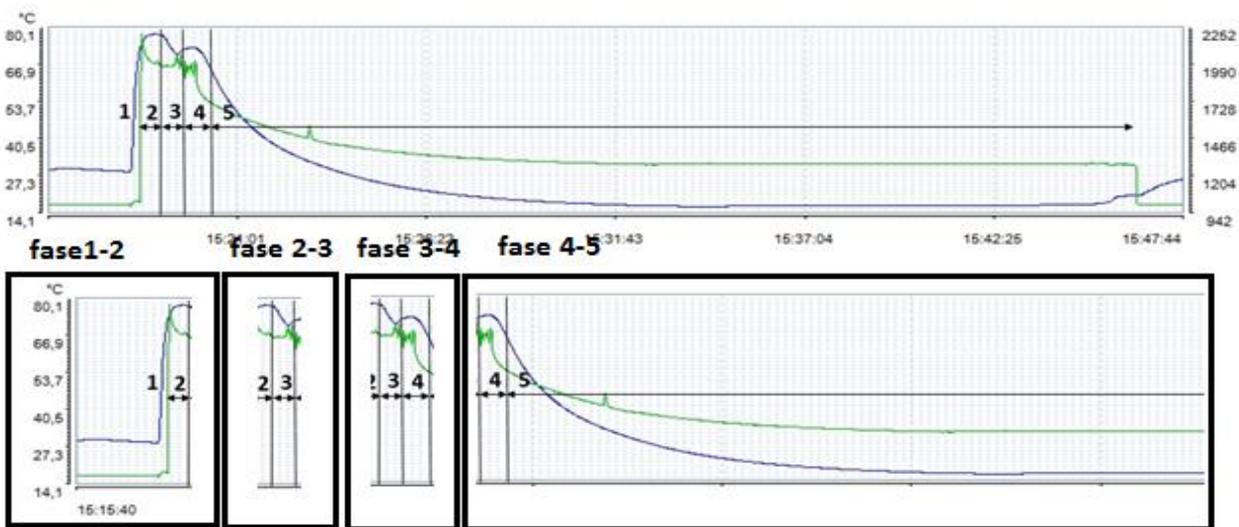


Figura 40: curva pressione/Temperatura durante il riempimento NHF con raffreddamento intermedio del fondello

Questa operazione vuole simulare un accorgimento che potrebbe essere inserito nella linea di riempimento industriale, infatti risulta essere economicamente accettabile costruire un nastro trasportatore dotato di getti di acqua a distanze prefissate che vadano a raffreddare la parte più delicata della bottiglia, il fondello. L'operazione poi procede con le stesse modalità descritte sopra.

Il dosaggio è effettuato tramite l'apertura di un ugello per un tempo determinato dall'operatore, con un'incertezza del 5%. Dai dati forniti dal costruttore è possibile calcolare la quantità in grammi di azoto liquido che si inietta, in funzione del tempo di apertura.

$$\dot{m} = \text{portata ponderale in condizioni di flusso uniforme} = 0.00127 \frac{g}{ms}$$

$$\text{Massa } N_{2(l)} = 0.00127 \frac{g}{ms} \cdot t_{\text{dosaggio}}$$

Equazione 12: quantità di azoto iniettato in funzione del tempo apertura ugelli

3.2.3 Prove di riempimento a caldo per valutare ritiri

La prova ha lo scopo di analizzare e quantificare il ritiro delle bottiglie riempite a caldo.

Quando un contenitore di PET viene riempito con acqua a una temperatura tra gli 80-85°C durante il tempo in cui il liquido caldo rimane all'interno del manufatto vi è una forte diminuzione del volume della bottiglia e conseguente fuoriuscita di parte del liquido, dovuto a rilassamenti che il PET mostra ad una temperatura in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa, che causano quindi una riduzione del volume libero.

Le parti più interessate da questo fenomeno sono quelle amorfe, in particolare la variazione di volume è dovuta a quelle regioni del materiale in cui la fase amorfa si è parzialmente orientata durante lo stiro-soffiaggio ed è stata congelata in quella orientazione dal contatto con lo stampo freddo.

Questa fase "amorfa-orientata" è quella che maggiormente è soggetta ai fenomeni di ritiro poiché ha una forte tendenza a ritornare in uno stato disordinato e raggomitato.

La procedura svolta prevede un'analisi preliminare delle capacità e delle dimensioni dei contenitori, impiegando l'AVID. Successivamente si effettua il riempimento con acqua a una temperatura che può variare dai 80-85 °C proveniente da un pastorizzatore.

Per avere migliore controllo di tale parametro si impiega una sonda di temperatura immersa nel contenitore, che ne indica il valore preciso durante il riempimento. Una volta riempita la bottiglia *brimful*, questa viene fissata ad un apposito supporto per il tempo desiderato.

Si può utilizzare un tempo standard di un minuto per valutare il comportamento di diversi materiali nelle medesime condizioni o valutare ritiri anche per tempi inferiori.

Si procede poi con l'analisi dimensionale e la prova di capacità, valutando i ritiri percentuali rispetto alle dimensioni iniziali e traendo le proprie conclusioni.

Attraverso questa prova si è valutato anche l'influenza della quantità di acqua assorbita dal PET e sono state evidenziate le differenze tra bottiglie prodotte con lo stampo "tiepido" e quelle prodotte con lo stampo raffreddato, infatti vi è una forte differenza tra il loro comportamento macroscopico. Valutando il ritiro percentuale e paragonando i risultati ottenuti per ogni set di bottiglie si possono avanzare importanti considerazioni sulla resistenza e la stabilità dei contenitori aventi caratteristiche differenti.

3.2.4 Analisi del comportamento del fondello durante riempimento

Questa prova ha lo scopo di studiare la migliore geometria e la modalità più efficace di raffreddamento della parte inferiore del contenitore. Inizialmente si misura il *base clearance*, ovvero la distanza tra il punto centrale del fondo della bottiglia e la base d'appoggio, tramite un comparatore centesimale, con una precisione di 0.01mm. La prova viene svolta come descritto nel paragrafo **3.2.2 Prove di riempimento a caldo con iniezione di azoto**, in tal caso però si variano la tipologia e i tempi di raffreddamento del fondello, secondo tre modalità:

- fondello non raffreddato;
- fondello raffreddato durante il processo di sterilizzazione;
- fondello raffreddato con acqua proveniente da un ciclo frigorifero (10°C) durante il processo di sterilizzazione.

Infine si misura nuovamente il *base clearance* e si valuta il suo valore finale e/o l'eventuale estroflessione del fondello.

3.2.5 Analisi dell'influenza dell'acqua

Abbiamo valutato l'influenza dell'acqua assorbita nel PET e il suo effetto da plasticizzante sulle prestazioni del contenitore finale. A questo scopo al fine di eliminare l'acqua contenuta all'interno delle bottiglie si è utilizzato un essiccatore sotto vuoto (0.7 bar) in atmosfera anidra, garantita dal gel di silice.

Per ogni set di bottiglie il vuoto è stato applicato per 48 h e il peso delle bottiglie è stato valutato ridursi di circa 0.8%.

Una volta ottenute le bottiglie "anidre", su di esse sono stati effettuati test di riempimento a caldo valutando i ritiri e test di riempimento a caldo con iniezione di azoto, confrontando i risultati ottenuti con le stesse bottiglie "non anidre".

3.3 Prototipazione dei campioni

Nel nostro caso si è utilizzata una soffiatrice SIAPI-EA2 in linea con la quale, attraverso l'interfaccia computerizzata, si variano la modulazione della potenza delle lampade del forno e diversi parametri di processo. Le soffiatrici in linea hanno una minore produttività rispetto a quelle rotazionali, ma risultano essere molto utili nella progettazione e nel *testing* di nuovi stampi a causa del funzionamento e nel montaggio notevolmente più semplice.

Si è reso necessario operare sui parametri di processo al fine di ottenere una giusta distribuzione di pesi e spessori che conferissero al contenitore le caratteristiche di stabilità desiderate.

Lavorando con un misuratore di spessore a bordo macchina si sono variati parametri di processo come il riscaldamento delle preforme (modulando la potenza delle lampade) la pressione dell'aria primaria e secondaria, fino ad arrivare ad agire sulla velocità di discesa dell'asta e il ritardo con la quale essa si aziona.

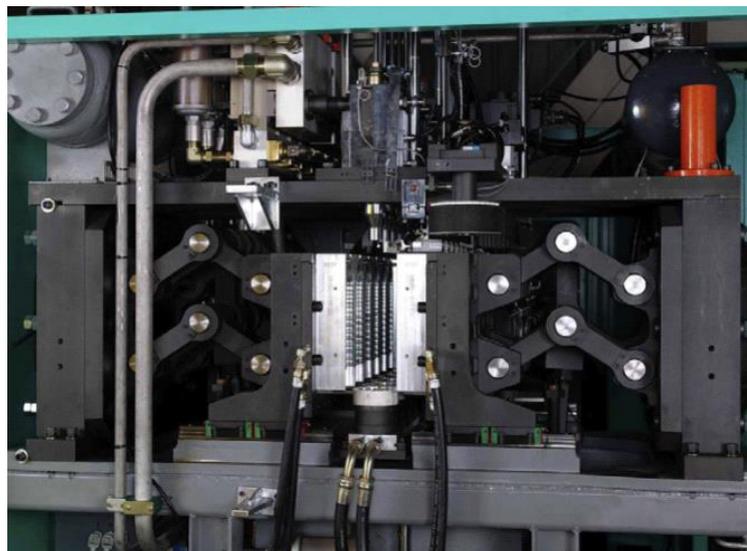


Figura 41: dettaglio di una soffiatrice in linea^[1]

Inoltre su questa macchina è stato montato lo stampo termostato a 85°C tramite un circuito chiuso ad olio termico, la cui temperatura è stata controllata attraverso l'utilizzo di una termocoppia.

Per studiare l'influenza dello "stampo tiepido" è stata variata la produttività ossia il numero di bottiglie all'ora prodotte dalla soffiatrice. Diminuendo la produttività, infatti, aumenta il tempo in cui lo stampo resta chiuso aumentando il tempo di contatto tra materiale e la parete calda.

Agendo sul valore della produttività variano, però, anche le tempistiche di tutte le operazioni che vengono compiute nel ciclo di produzione, dal riscaldamento all'azione dell'aria primaria e secondaria^[16].

Sono state progettate una serie di prove a produttività diversa, per analizzare il comportamento del materiale al variare del tempo di contatto con lo stampo *warm*, per assicurarci di avere campioni che potessero essere significativi le preforme sono state soffiate alla stessa temperatura, avvalendosi dell'utilizzo del *Thermoscan*, uno strumento in grado di misurare il profilo di temperatura di una preforma dopo il riscaldamento.

Lo strumento viene utilizzato, prelevando la preforma all'uscita del forno e ponendola all'interno dello strumento che restituisce, la distribuzione delle temperatura sia assialmente che radialmente.

In questo modo abbiamo avuto la garanzia di aver mantenuto la temperatura costante della preforma prima dello stiro-soffiaggio, nonostante il tempo di permanenza all'interno del forno fosse diverso.

Attraverso i campioni prodotti a produttività diverse e a temperature dello stampo differenti siamo riusciti a comprendere meglio il fenomeno di rilassamento che il PET subisce quando viene a contatto con uno stampo a una temperatura di 85°C.

Capitolo 4: Risultati e Discussione

4.1 Analisi sperimentale delle formulazioni di PET

La nostra attività di ricerca è iniziata dalla valutazione di tre formulazioni di PET su cui sono state eseguite analisi di viscosità intrinseca (IV) sia sul pellet che sulla preforma.

L'analisi della viscosità sul materiale grezzo è stata effettuata per verificare il valore indicato sulla scheda tecnica del fornitore, mentre le prove eseguite sulla preforma sono state fatte per determinare il valore finale di IV e valutare eventuali processi degradativi durante il processo di estrusione-iniezione.

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4:

Tabella 4: viscosità intrinseca granulo e preforma per le tre formulazioni di PET testate

Materiale	Granulo (dL/g)	Preforma (dL/g)	Δ (dL/g)
PPK80	0,821	0,762	0,059
P85	0,817	0,693	0,124
Invista	0,836	0,690	0,146

Mentre per il materiale PPK80 il valore di viscosità intrinseca della preforma ha un valore accettabile, per le altre due resine la caduta di IV dal granulo alla preforma assume un valore troppo elevato.

Il risultato si può spiegare ipotizzando che il processo di deumidificazione per i polimeri P85 e Invista non abbia avuto l'efficacia attesa, e i polimeri siano stati estrusi con un percentuale di acqua (200-250 ppm) tale da giustificare la caduta di IV o che le condizioni di estrusione per questi due materiali fossero tali da degradarlo termicamente. La situazione creata per i due polimeri P85 e Invista pregiudicherà i risultati ottenuti in tutto il corso della nostra attività, infatti alla viscosità intrinseca è correlato il peso molecolare e, quindi, le caratteristiche meccaniche e di stabilità. Questo perché ad un peso molecolare minore corrisponde un minore numero di *entanglements* e le macromolecole, essendo più corte, riescono a muoversi con maggiore facilità.

Le due formulazioni sono state acquistate per le loro caratteristiche di stabilità ad alta temperatura, ma le condizioni di estrusione hanno portato a una degradazione o idrolitica o termica tale da rendere impossibile un giudizio completo sulle loro prestazioni.

Su provini dei tre materiali prelevati al centro della zona etichetta, sono eseguiti dei cicli termici alla DSC per valutare la tendenza alla cristallizzazione dei materiali e confrontare i risultati ottenuti.

Il primo riscaldamento viene utilizzato per eliminare la storia termica del campione, una volta a fusione (290°C) si mantiene la temperatura costante per cinque minuti, dopo di che si compie un raffreddamento a 20°C/min durante il quale il materiale cristallizza, si opera poi un secondo riscaldamento, per determinare l'integrale del picco di fusione. A titolo di esempio in Figura 42 è riportato il termogramma registrato del materiale P85, mentre in tabella 5 sono mostrati i valori dei gradi di cristallinità per i tre polimeri acquistati. Come mostrato nella tabella seguente i due materiali aventi peso molecolare inferiore hanno una maggiore tendenza alla cristallizzazione, avendo le macromolecole una maggiore mobilità dovuta alla loro lunghezza ridotta.

Tabella 5: grado di cristallinità tramite DSC su diverse formulazioni (ciclo standard)

Materiali	Grado di cristallinità (%)
PPK80	21
Invista	23
P85	24

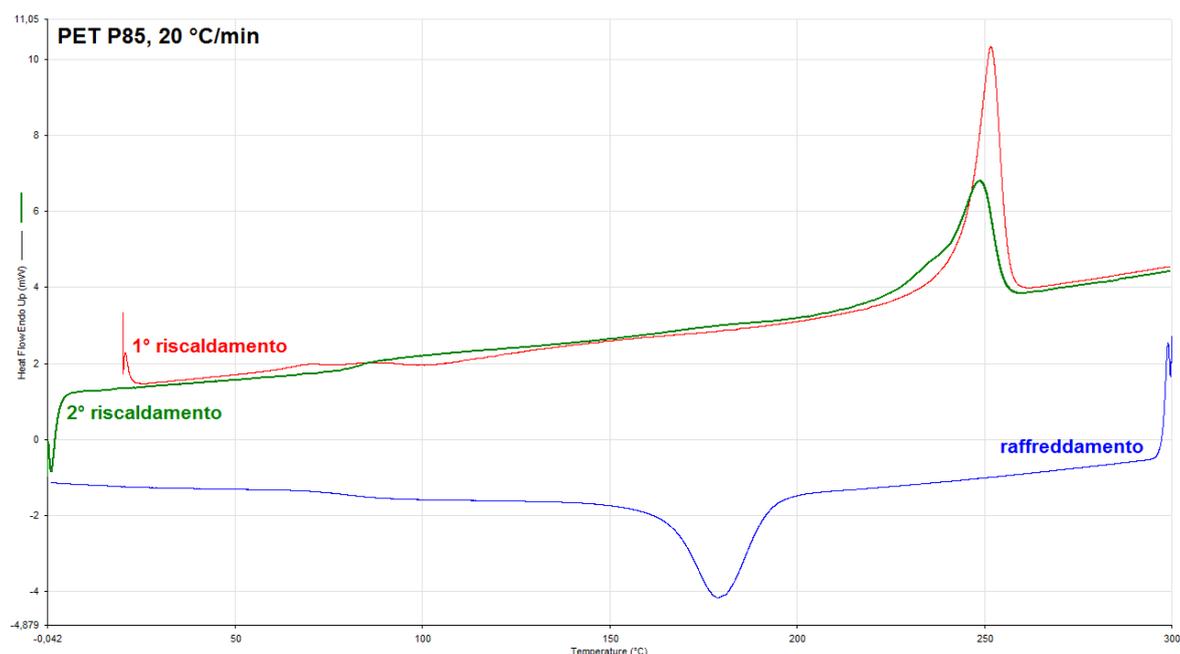


Figura 42: termogramma: ciclo standard resina P85

4.2 Geometria e design bottiglia

La parte iniziale del lavoro ha avuto lo scopo di ricercare il design della bottiglia che più si presti al nostro tipo di applicazione. La geometria della bottiglia gioca, infatti, un ruolo di fondamentale importanza nella stabilità del contenitore.

Abbiamo deciso di procedere con diverse geometrie di corpo e fondello e di valutare direttamente le loro prestazioni in base ai risultati ottenuti mediante i test di riempimento a caldo NHF su scala pilota. La preforma dalla quale le bottiglie vengono soffiate è stata progettata con un peso relativamente leggero (20 g) e con collo pari a 33 mm; il peso ridotto ha risaltato l'influenza della geometria della bottiglia. Le diverse forme sono state studiate per unire stabilità a un *design* commercialmente appetibile.

Il riempimento di tutte le bottiglie testate in questa parte del lavoro è stato condotto con il metodo standard, ossia senza raffreddamento intermedio del fondello.

Per ogni design abbiamo testato un numero considerevole di contenitori, campionati in maniera casuale da magazzino; il parametro che discrimina la nostra scelta verso una geometria piuttosto che un'altra è la temperatura massima di riempimento, ossia la temperatura oltre la quale la bottiglia perde stabilità, cosa che avviene nella maggior parte dei casi attraverso l'estroflessione del fondello.

La temperatura viene registrata dalla sonda di pressione e temperatura, sul grafico costruito istante per istante andiamo a valutare la temperatura massima raggiunta.

E' importante sottolineare che prima di questa prova, vi è stata una serie di test per valutare la quantità corretta di azoto da iniettare prima dell'applicazione del tappo, affinché la pressione residua all'interno del contenitore a temperatura ambiente rientri in un intervallo che va da 1,1 a 1,3 bar assoluti.

Per ogni tipo di contenitore viene effettuata una caratterizzazione dimensionale per assicurarci che il processo di stiro soffiaggio abbia operato nella maniera corretta.

Dopo essere soffiati, infatti, i contenitori vengono stoccati in magazzino, su di essi si compie un'analisi dimensionale all'AVID (*automatic video image dimension*), si valuta il *base clearance* e si misurano pesi e spessori; una volta compiute le misure, esse vengono confrontate con le specifiche di progetto.

Per ogni tipo di geometria i test e le caratterizzazioni sono state effettuate per tutte e tre le formulazioni di PET disponibili, ma essendo la resina PPK80 ad ottenere i risultati migliori ci limitiamo a riportare i dati di massima temperatura solo per questo materiale al solo fine di determinare la geometria di corpo e fondello più adatta alla nostra applicazione.

	design A	design B	design C
disegno bottiglia			
caratteristiche fondello	petaloide	6 petali	<i>champagne</i> (cupola)
Temperatura massima riempimento	76,5°C	73,5°C	74°C

Figura 43: design bottiglia: A(petaloide) B(sei petali) C (champagne)

Il primo design analizzato è quello della bottiglia A: è presente una zona centrale per l'applicazione dell'etichetta, spalla e sottoetichetta, il fondello è del tipo petaloide (forma utilizzata comunemente per bottiglie per prodotti carbonatati) ed ha un base clearance a disegno nominale di 3.4 mm. Questa bottiglia ha resistito a una temperatura di 76,5°C, temperatura oltre la quale la maggior parte dei test fallivano.

Il secondo design analizzato è quello della bottiglia B: il corpo di questo contenitore è caratterizzato dalla presenza di una impugnatura sotto la spalla e prima della zona per l'etichetta, il fondo di questa bottiglia è a 6 petali.

Questa bottiglia ha resistito a una temperatura massima di 73,5°C, temperatura oltre la quale la maggior parte dei test fallivano, portando alla perdita di stabilità del fondo.

Il terzo design analizzato è quello della bottiglia C: il corpo di questa bottiglia è identica in tutto e per tutto a quello del contenitore B, però il fondo è a *champagne*, ovvero ha la forma di una cupola concava. Purtroppo questo fondello estroflette a 74°C, facendo perdere di stabilità al contenitore.

Dopo questa serie di prove è risultato chiaro che le criticità legate al processo di riempimento NHF siano imputabili principalmente all'estroffessione del fondello con perdita di equilibrio della bottiglia. La temperatura e la pressione all'interno del contenitore sono i fattori responsabili della perdita di stabilità. Il tipo di fondo che meglio ha retto alle criticità descritte è il petaloide, il quale è stato successivamente modificato al fine di aumentare le *performance*, rialzando il valore del *base clearance*.

Effettuando le stesse prove per un'ulteriore bottiglia la bottiglia D, simile in tutto e per tutto alla bottiglia A ma con un fondello leggermente rialzato e con un *base clearance* di 3,5 mm, si ottiene una temperatura di riempimento di 78,5 °C.

Come ulteriore modifica abbiamo rialzato ancor più *base clearance* fino a 3,6 mm in modo da rendere più accentuate le coste che fungono da tirante per la parte finale del contenitore, arrivando al design definitivo della bottiglia E (Figura 44), riempita senza estroffessione fino a 79,5°C.



Figura 44: design della bottiglia E

4.3 Ottimizzazione parametri processo

Una volta deciso il design della bottiglia l'attività di ricerca è proseguita analizzando la distribuzione del materiale nel fondo e lungo il corpo della bottiglia. Durante la prima serie di simulazioni su scala pilota del processo di riempimento NHF è emerso che il fondello fosse la zona più delicata del contenitore, a causa probabilmente dell'accumulo di materiale che si ha in questa parte della bottiglia. Essendo la zona in cui l'asta di stiro viene a contatto con il materiale infatti, parte di esso viene accumulato, non avendo la possibilità di stirarsi. Dalla caratterizzazione dimensionale degli spessori nella zona finale del manufatto si è notato che è questa la zona ad avere gli spessori maggiori.

Uno spessore maggiore significa naturalmente che il materiale non si è stirato completamente ed è cristallizzato in maniera minore; per verificare quanto detto abbiamo condotto dei test di misura del grado di cristallinità sia attraverso misure di flottazione che attraverso analisi termica DSC. Molto importante è la fase di preparazione dei campioni poiché i rapporti di stiro variano lungo il corpo e nel fondello, è quindi necessario che ci sia un criterio preciso nella preparazione al fine di confrontare campioni prelevati da zone analoghe in bottiglie diverse. Per l'analisi del grado di cristallinità si è deciso di prelevare campioni esattamente al centro della zona etichetta, mentre per il fondello sono due i punti che sono stati scelti per le analisi: uno esattamente a metà del petalo e l'altro preso al centro del fondo a 1 mm dal punto d'iniezione.

Per prima cosa analizzeremo i risultati ottenuti dalla colonna a gradiente di densità, con la quale si è operato come nella procedura descritta al paragrafo **3.1.2 Determinazione della densità**. La prima operazione da effettuare quando si utilizza questo strumento è la preparazione delle soluzioni per il riempimento della colonna e la costruzione della retta di taratura, attraverso l'ausilio di sfere a densità nota di cui si registra la posizione.

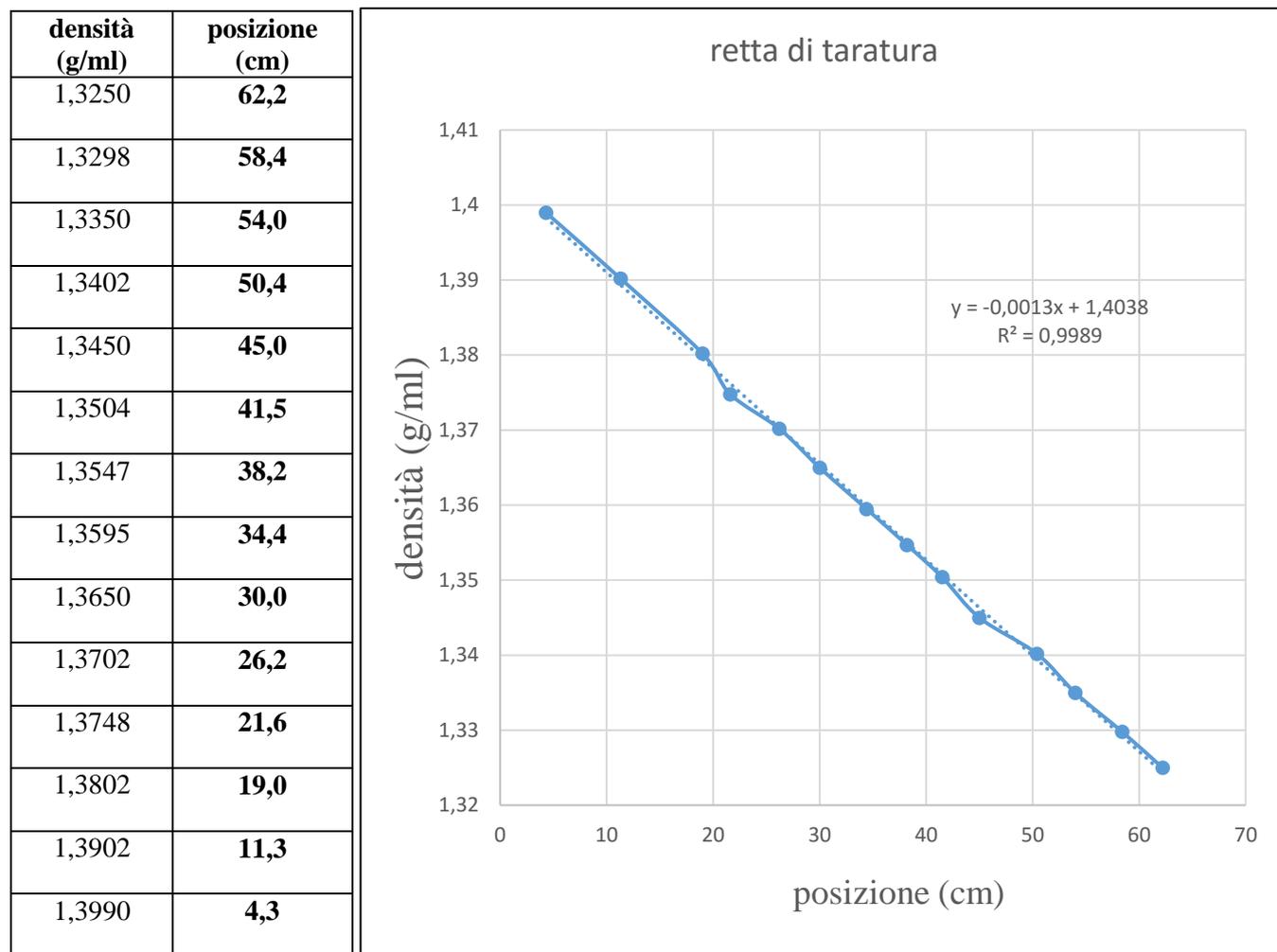


Figura 45: grafico e tabella relativi alla taratura della colonna a gradiente di densità

Una volta ottenuta la retta di calibrazione si procede con l'analisi tagliando in piccoli quadratini (2mmx2mm) le parti di bottiglia desiderate, si compiono diverse misure su diverse bottiglie per mediare poi il risultato ottenuto e conseguire un risultato con maggiore valenza statistica.

Si sono analizzate bottiglie di tipo E per le tre diverse formulazioni PPK80, Invista e P85.

Nel fondello a causa dei bassi valori di cristallinità si è registrato un solo valore, campionando un solo punto a metà petalo per il primo set di prove, essendo infatti la zona in oggetto quasi completamente amorfa, si è valutato non necessario approfondire l'analisi per un campione ancora più spesso e amorfo.

Per primo sono stati analizzati i campioni provenienti da bottiglie formate utilizzando PPK80:

Tabella 6: misure di flottazione di campioni ottenuti a partire da PPK80

PPK80	metà etichetta			metà petalo		
test	x(cm)	ρ (g/ml)	Xc (%)	x(cm)	ρ (g/ml)	Xc (%)
1	31,1	1,3634	24,9	53,4	1,3344	1,1
2	31,0	1,3635	25,0	53,6	1,3341	0,9
3	31,2	1,3632	24,8	53,7	1,3340	0,8
4	31,2	1,3632	24,8	52,7	1,3353	1,9
5	30,9	1,3636	25,1	52,1	1,3361	2,5
6	31,3	1,3631	24,7	53,6	1,3341	0,9
7	31,3	1,3631	24,7	52,8	1,3352	1,8
8	31,4	1,3630	24,6	52,6	1,3354	2,0
9	31,4	1,3630	24,6	52,4	1,3357	2,2
10	31,3	1,3631	24,7	51,9	1,3363	2,7
media	31,2	1,3632	24,8	52,9	1,3351	1,7

Procediamo con l'analisi di campioni provenienti da bottiglie formate utilizzando P85:

Tabella 7: misure di flottazione di campioni ottenuti a partire da P85

P85	metà etichetta			metà petalo		
test	x(cm)	ρ (g/ml)	Xc (%)	x(cm)	ρ (g/ml)	Xc (%)
1	30,0	1,3648	26,1	52,1	1,3361	2,5
2	29,9	1,3649	26,2	52,3	1,3358	2,3
3	29,7	1,3652	26,4	52,7	1,3353	1,9
4	29,7	1,3652	26,4	52,1	1,3361	2,5
5	29,8	1,3651	26,3	53,1	1,3348	1,5
6	29,7	1,3652	26,4	52,7	1,3353	1,9
7	30,2	1,3645	25,9	53,8	1,3339	0,7
8	30,3	1,3644	25,8	53,2	1,3346	1,3
9	30,5	1,3642	25,5	51,9	1,3363	2,7
10	30,6	1,3640	25,4	52,4	1,3357	2,2
media	30,1	1,3647	26,0	52,6	1,3354	2,0

Infine l'analisi di campioni provenienti da bottiglie formate utilizzando Invista:

Tabella 8: misure di flottazione di campioni ottenuti a partire da Invista

Invista	metà etichetta			metà petalo		
	x(cm)	ρ (g/ml)	Xc (%)	x(cm)	ρ (g/ml)	Xc (%)
1	29,9	1,3649	26,2	52,1	1,3361	2,5
2	30,3	1,3644	25,8	52,3	1,3358	2,3
3	30,4	1,3643	25,6	52,7	1,3353	1,9
4	30,7	1,3639	25,3	52,1	1,3361	2,5
5	30,5	1,3642	25,5	50,6	1,3380	4,1
6	29,8	1,3651	26,3	53,1	1,3348	1,5
7	32,3	1,3618	23,6	52,6	1,3354	2,0
8	30,1	1,3647	26,0	53,1	1,3348	1,5
9	30,2	1,3645	25,9	52,8	1,3352	1,8
10	30,0	1,3648	26,1	52,9	1,3350	1,7
media	30,4	1,3642	25,6	52,4	1,3356	2,2

Per confermare i risultati ottenuti sono state condotte sugli stessi campioni analisi termiche DSC, come descritto nel paragrafo **3.1.3 Analisi termica**, per valutare la percentuale di fase cristallina sia nella zona al centro etichetta come mostrato in figura 46 sia metà petalo come mostrato in Figura 47 per il materiale Invista, per i restanti materiali si è operato in maniera analoga.

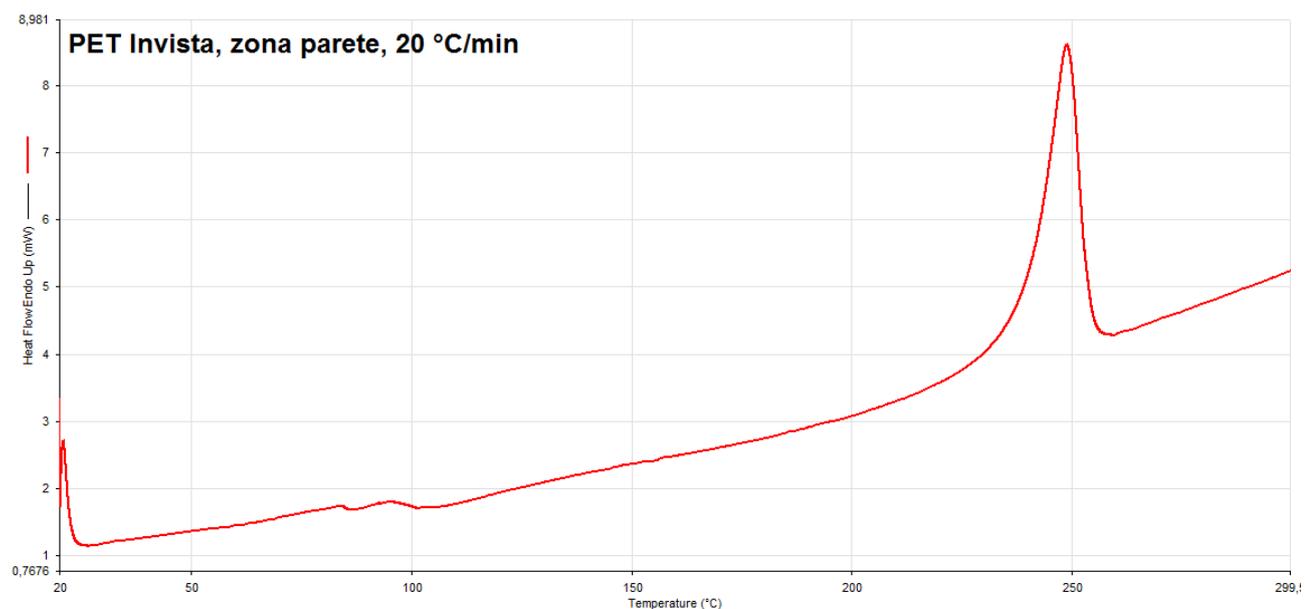


Figura 46: termogramma di campioni formati utilizzando miscela invista (zona metà etichetta)

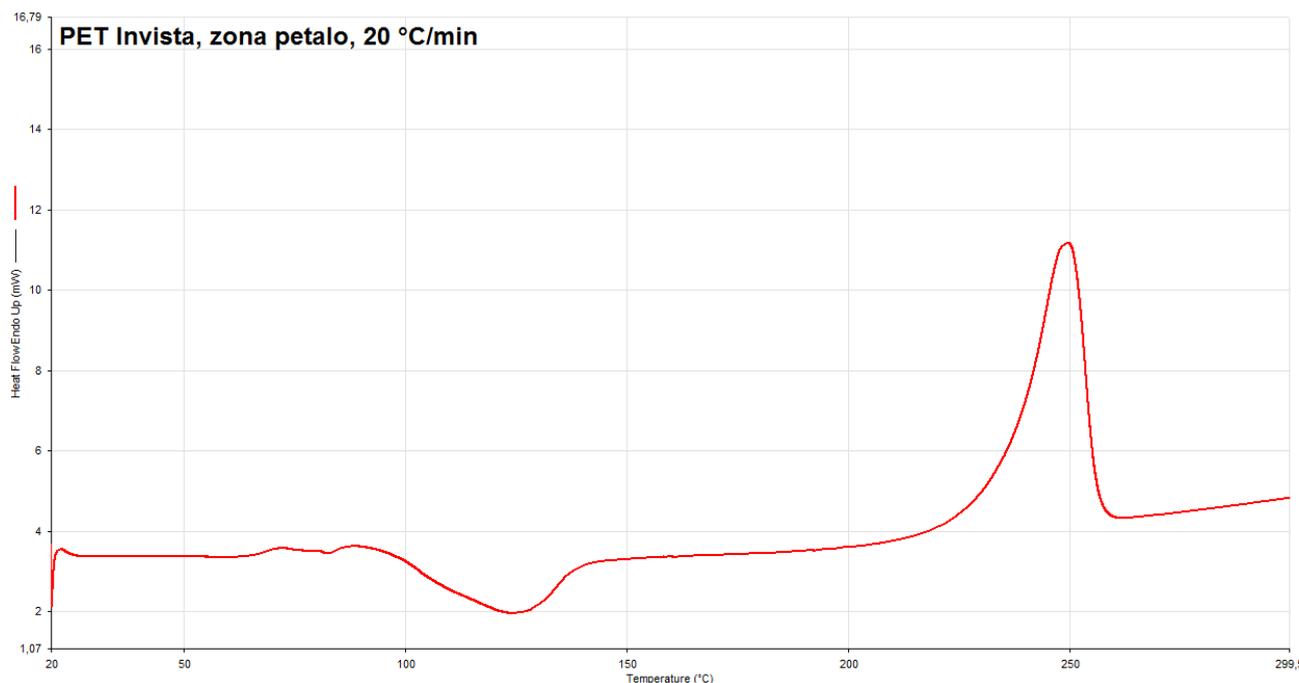


Figura 47: termogramma di campioni formati utilizzando mescola Invista (zona metà petalo)

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella sottostante:

Tabella 9: tabella riassuntiva valori di cristallinità parete e fondo per le tre formulazioni

Formulazione	PPK80		P85		INVISTA	
	DSC Xc (%)	Colonna Xc (%)	DSC Xc (%)	Colonna Xc (%)	DSC Xc (%)	Colonna Xc (%)
etichetta	26	24,8	26	26	27	25,6
petalo	5	1,7	6	2	6	2,2

I risultati ottenuti con l'analisi termica, soprattutto per le parti più amorfe, sono affetti da maggiore incertezza, poiché nel calcolare la percentuale di fase cristallina occorre integrare il picco esotermo di cristallizzazione e il picco endotermo di fusione, operazione soggetta ad errore visti i termogrammi ottenuti. I valori ottenuti comunque mostrano (Tabella 9) un evidente accumulo di materiale amorfo nel fondello, possibile causa della perdita di stabilità. Operando a temperature vicine o superiori alla temperatura di transizione vetrosa con una forza di pressione che agisce su tutta la superficie della bottiglia, è chiaro che aumentare la quantità di fase cristallina nel fondello potrebbe garantire prestazioni migliori.

Una volta constatato l'accumulo di materiale amorfo nel fondello, si è deciso di operare sui parametri di processo al fine di stirare maggiormente il materiale e aumentare la percentuale di fase cristallina nella parte terminale del contenitore. Nonostante le misure di spessore e peso non valutino in maniera diretta la percentuale di fase amorfa presente, possono darci un'indicazione dell'accumulo di materiale nella parte finale del manufatto. Sono state quindi effettuate misure di spessore, avvalendosi dell'utilizzo del *Magnamike*, e pesi, come descritto nel paragrafo 3.1.6 *Analisi spessori e pesi*, sulle bottiglie appena soffiate dalla macchina SI-API EA2.

La situazione iniziale è quella descritta nella Tabella 10:

Tabella 10: analisi degli spessori espressi in mm dei fondelli delle bottiglie prodotte con i parametri non ottimizzati

Zona prelievo	1	2	3	4	5	6	7
PPK80	0,270	0,363	1,248	2,019	2,102	0,991	1,472
P85	0,240	0,296	0,679	1,751	2,068	0,840	1,337
INVISTA	0,236	0,349	1,024	1,798	2,136	0,938	1,464

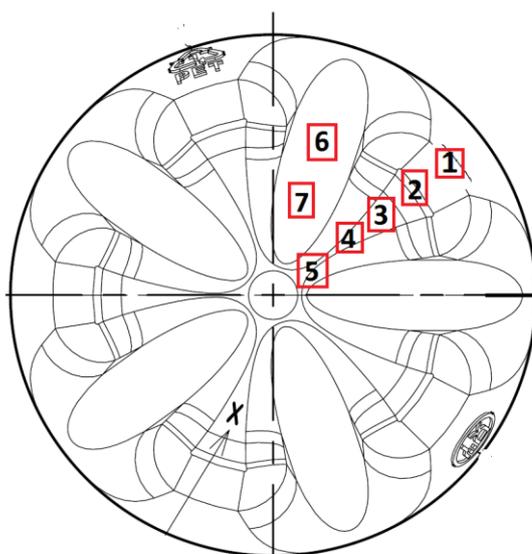


Figura 48: rappresentazione grafica dei punti analizzati con lo spessorimetro

Quelli riportati sono dati mediati: le misure vengono effettuate su un almeno 5 contenitori e vengono misurati gli spessori indicati in figura per ogni petalo.

L'obiettivo è quello di ridurre lo spessore e il peso della parte finale del manufatto al fine di migliorare lo stiro anche in questa zona e in questo modo aumentare la percentuale di fase cristallina che conferisce maggiore rigidità al contenitore.

Variando parametri di processo come la pressione di aria primaria, secondaria, e il profilo di temperatura lungo il corpo della preforma, si cercherà di ottenere una distribuzione ottimale alla nostra applicazione, cercando di diminuire sia il peso che gli spessori del fondello della bottiglia. La distribuzione dei pesi da cui si parte è quella descritta in Tabella 11, l'analisi è compiuta pesando ognuna delle tre sezioni che formano il contenitore.

Tabella 11: distribuzione dei pesi delle bottiglia da campioni prodotti con i parametri non ottimizzati

Formulazione	PPK80	Invista	P85
<i>Sezione</i>	(g)	(g)	(g)
1 (collo e spalla)	9,3	9,65	9,62
2 (zona etichetta)	6,42	6,64	6,67
3 (fondello)	4,26	3,81	3,80

Per migliorare gli aspetti sopracitati si lavora direttamente a bordo macchina attraverso modifiche graduali eseguite su ogni formulazione in maniera personalizzata. In generale si è arrivati a una nuova metodica con le seguenti caratteristiche in comune:

- una pressione di aria primaria molto alta 10 bar;
- una pressione di aria secondaria di 36 bar;
- una temperatura della preforma prima del soffiaggio tra i 100 e i 110° C.

La modifica più importante è stata l'aumento di pressione dell'aria primaria, infatti essa, andando ad agire prima della discesa dell'asta di stiro, modifica la geometria della preforma, gonfiandola, in questo modo quando l'asta entra in contatto con il fondo trascina una quantità minore di materiale.

Vi è stato anche un aumento considerevole della pressione dell'aria secondaria al fine di stirare il più possibile il materiale anche sulla parte finale del contenitore.

Queste modifiche hanno portato ad avere il profilo di spessori mostrato in Tabella 12:

Tabella 12: distribuzione spessori di bottiglie formate con i parametri ottimizzati

<i>(mm)</i>	1	2	3	4	5	6	7
PPK80	0,237	0,305	0,41	0,80	1,841	0,665	1,270
P85	0,214	0,286	0,431	1,150	2,145	0,616	1,278
INVISTA	0,232	0,294	0,550	1,150	2,124	1,005	1,561

Nei grafici che seguono vengono confrontati gli spessori ottenuti con la “nuova procedura” con quelli ottenuti con quella “vecchia procedura” di stiro-soffiaggio:

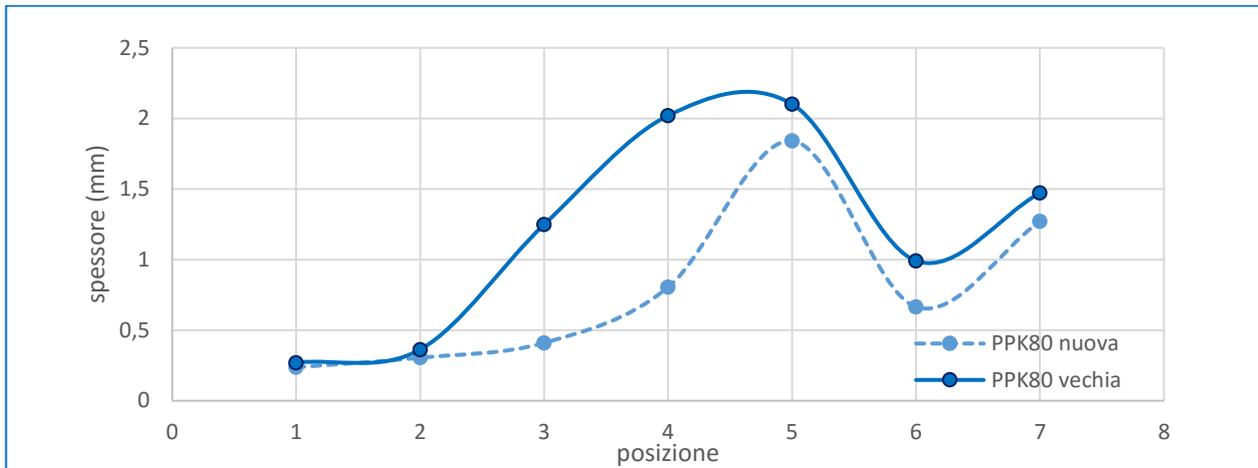


Figura 49: confronto spessori con formulazione PPK80 delle bottiglie formate con “vecchia” e “nuova” procedura di soffiaggio

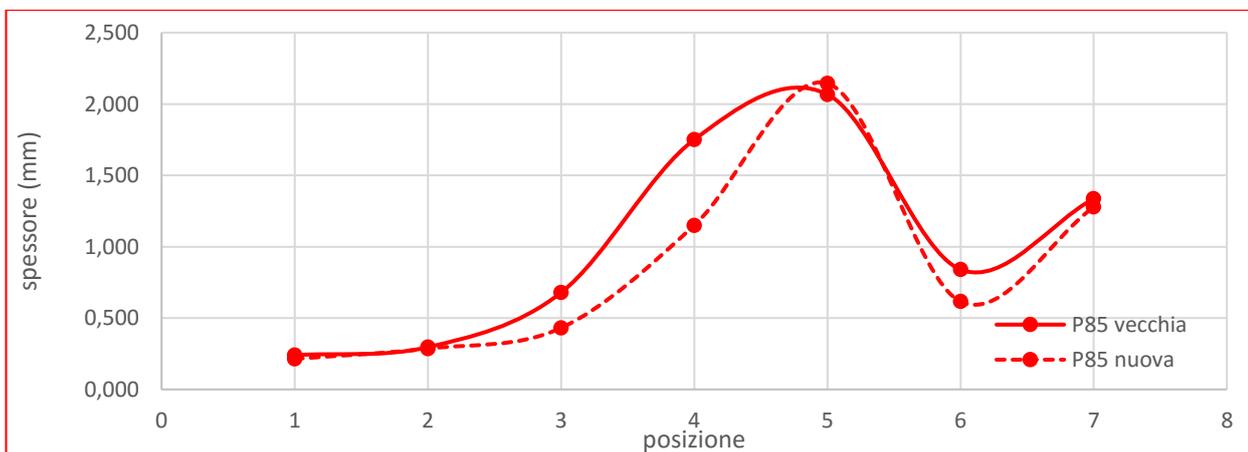


Figura 50: confronto spessori con formulazione P85 delle bottiglie formate con “vecchia” e “nuova” procedura di soffiaggio

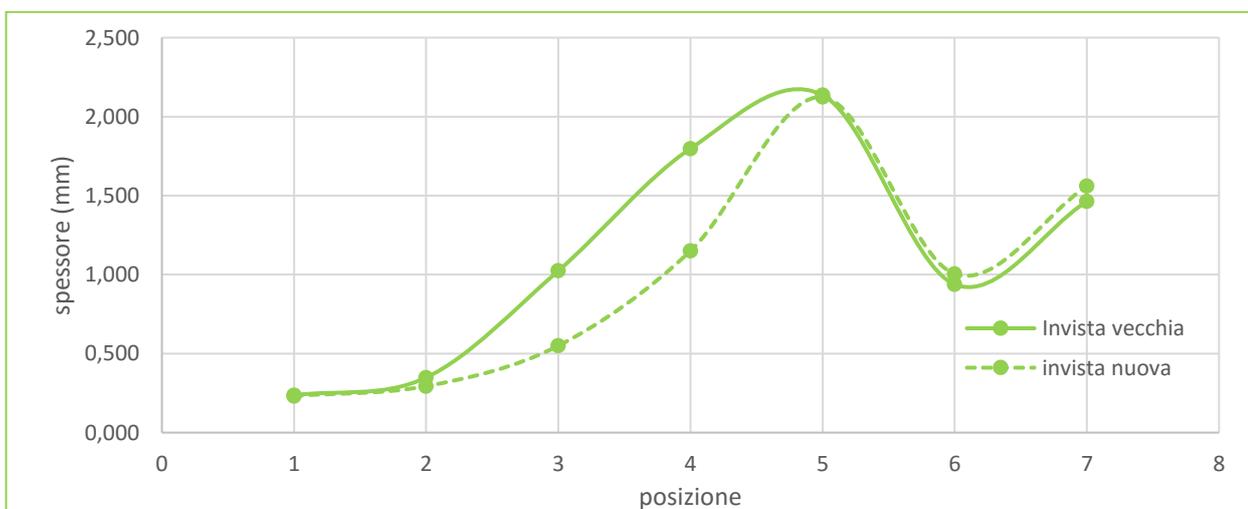


Figura 51: confronto spessori con formulazione Invista delle bottiglie formate con “vecchia” e “nuova” procedura di soffiaggio

Si può notare una netta diminuzione degli spessori soprattutto nel punto 4, questo indica che le modifiche apportate alla procedura hanno modificato in maniera sostanziale la distribuzione del materiale nel fondo della bottiglia.

E' interessante valutare anche la distribuzione dei pesi e la loro variazione percentuale, mostrata nelle tabelle sottostanti:

Tabella 13: confronto pesi di bottiglie formate con la nuova e vecchia ricetta e formulazione PPK80

PPK80	<i>vecchia</i>	<i>nuova</i>	Δ
<i>sezione</i>	(g)	(g)	(%)
<i>1</i>	9,3	10,6	+14
<i>2</i>	6,42	6,27	-2.5
<i>3</i>	4,26	3,27	-23

Tabella 14: confronto pesi di bottiglie formate con la nuova e vecchia ricetta e formulazione Invista

Invista	<i>vecchia</i>	<i>nuova</i>	Δ
<i>sezione</i>	(g)	(g)	(%)
<i>1</i>	9,65	10,4	+8
<i>2</i>	6,64	6,12	-8
<i>3</i>	3,81	3,61	-5

Tabella 15: confronto pesi di bottiglie formate con la nuova e vecchia ricetta e formulazione P85

P85	<i>vecchia</i>	<i>nuova</i>	Δ
<i>sezione</i>	(g)	(g)	(%)
<i>1</i>	9,62	10,8	+12
<i>2</i>	6,67	6,12	-8
<i>3</i>	3,8	3,16	-17



Figura 52-sezioni di taglio della bottiglia per analisi peso

Dall'analisi dei pesi si nota immediatamente la riduzione della quantità di materiale nel fondello, per questo motivo sono ripetute le analisi utilizzando la colonna a gradiente di densità, focalizzando la nostra attenzione sulla parte terminale del manufatto. La retta di calibrazione è sempre quella mostrata in Figura 45.

Si analizzano, in questo caso, due punti: uno preso a metà del petalo per un confronto diretto con il valore ottenuto dalla metodica precedente e il secondo a 1 mm dal punto di iniezione:

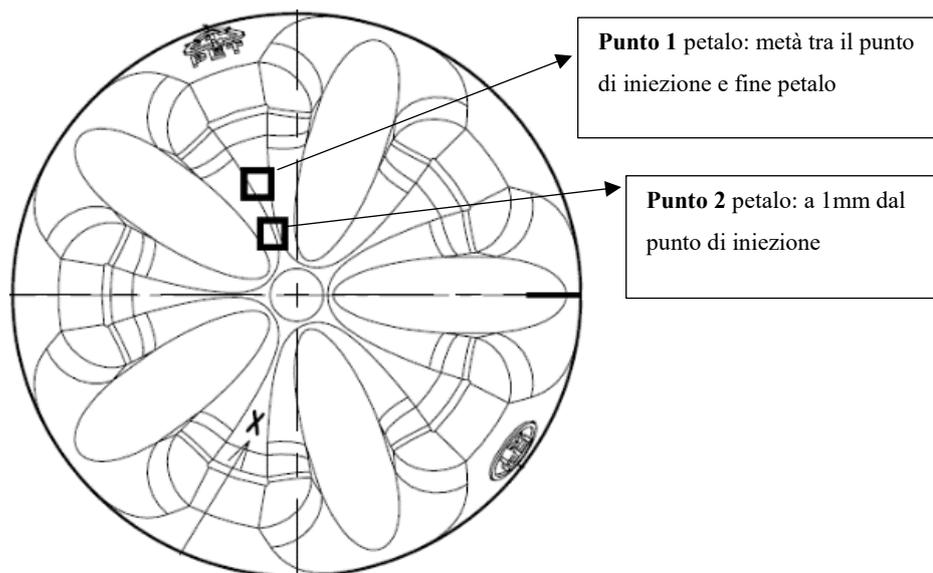


Figura 53. punti misura cristallinità fondello

Tabella 16: determinazione della cristallinità fondello utilizzando la formulazione PPK80

PPK80	Punto 1			Punto 2		
test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)
1	48,1	1,3413	6,8	53,6	1,3341	0,9
2	48,3	1,3410	6,6	52,8	1,3352	1,8
3	48,4	1,3409	6,5	53,7	1,3340	0,8
4	47,4	1,3422	7,5	53,6	1,3341	0,9
5	46,9	1,3428	8,1	53,4	1,3344	1,1
6	48,3	1,3410	6,6	53,4	1,3344	1,1
7	47,5	1,3421	7,4	53,7	1,3340	0,8
8	47,3	1,3423	7,6	53,8	1,3339	0,7
9	47,1	1,3426	7,8	53,7	1,3340	0,8
10	46,8	1,3430	8,2	53,2	1,3346	1,3
media	47,6	1,3419	7,3	53,5	1,3352	1,0

Tabella 17: determinazione della cristallinità fondello utilizzando la formulazione Invista

Invista	Punto 1			Punto 2		
test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)
1	47,1	1,3426	7,8	52,5	1,3356	2,1
2	47,4	1,3422	7,5	52,2	1,3359	2,4
3	46,7	1,3431	8,3	52,4	1,3357	2,2
4	47	1,3427	7,9	52,8	1,3352	1,7
5	47,1	1,3426	7,8	52,2	1,3359	2,4
6	46,8	1,3430	8,2	52,7	1,3353	1,9
7	47,1	1,3426	7,8	53,2	1,3346	1,3
8	47,2	1,3424	7,7	52,9	1,3350	1,7
9	47,3	1,3423	7,6	52,8	1,3352	1,8
10	46,8	1,3430	8,2	52,7	1,3353	1,9
media	47,0	1,3426	7,9	52,6	1,3354	1,9

Tabella 18: determinazione della cristallinità fondello utilizzando la formulazione P85

P85	Punto 1			Punto 2		
test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)
1	47,3	1,3423	7,6	52,8	1,3352	1,8
2	47,3	1,3423	7,6	52,6	1,3354	1,9
3	47,6	1,3419	7,3	52,7	1,3353	1,9
4	47,5	1,3421	7,4	52,9	1,3350	1,7
5	47,6	1,3419	7,3	52,6	1,3354	2,0
6	47,9	1,3415	7,0	52,7	1,3353	1,9
7	47,3	1,3423	7,6	52,7	1,3353	1,9
8	47,1	1,3426	7,8	52,6	1,3354	2,0
9	47	1,3427	8,0	52,9	1,3350	1,7
10	47,8	1,3417	7,1	52,5	1,3356	2,1
media	47,4	1,3421	7,5	52,7	1,3353	1,9

Per ricapitolare i risultati ottenuti ottimizzando i parametri di processo utilizziamo la grafica seguente; va evidenziato che il campione “metà petalo” utilizzato per le misure di cristallinità corrisponde al punto 3 dell’analisi degli spessori e il punto 5 dell’analisi degli spessori corrisponde al punto 2 dell’analisi di cristallinità da misure di densità, essendo collocato ad 1 mm dal punto d’iniezione.

Di seguito viene riportata la rappresentazione grafica della differenza tra fondello delle prime bottiglie e quello con la procedura ottimizzata per il materiale PPK80, Invista e P85. Il cerchio in colore blu sta ad indicare la zona dove lo spessore raggiunge e supera 1 mm di spessore e i numeri associati nei riquadri sono i valori percentuali di cristallinità calcolati tramite la colonna a gradiente di densità:

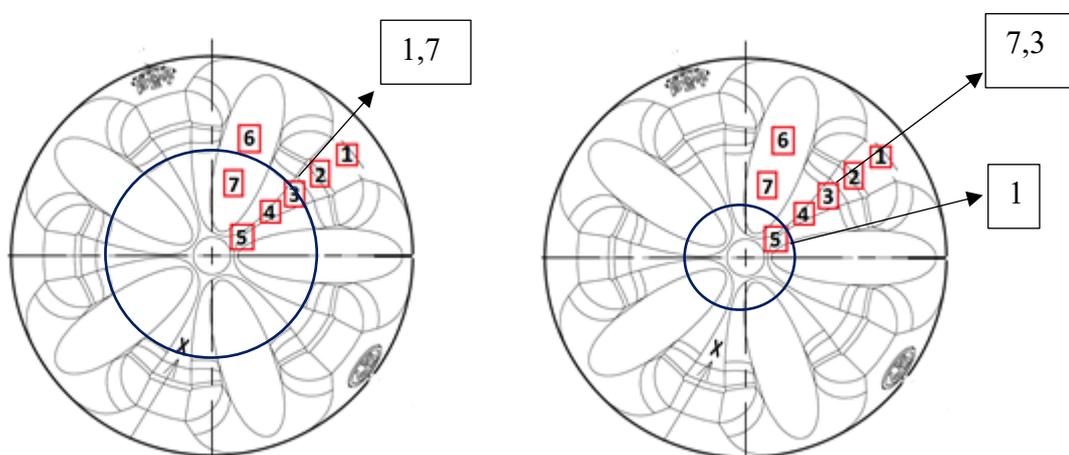


Figura 54: confronto fondello di bottiglia ottenuta con formulazione PPK80 derivante dalla prima procedura (sinistra) e procedura ottimizzata (destra)

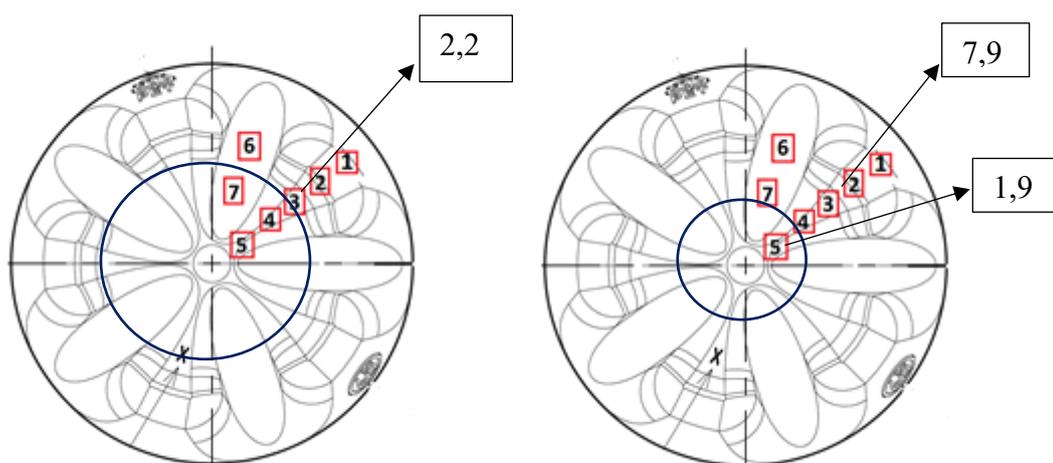


Figura 55: confronto fondello di bottiglia ottenuta con formulazione Invista derivante dalla prima procedura (sinistra) e procedura ottimizzata (destra)

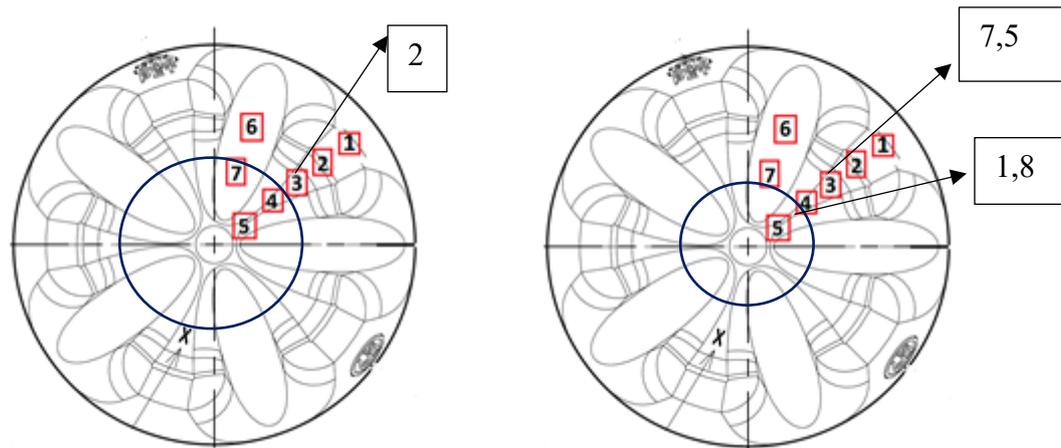


Figura 56: confronto fondello utilizzando la formulazione P85 derivante dalla prima procedura (sinistra) e procedura ottimizzata (destra)

Risulta evidente che diminuendo il peso e lo spessore del fondello della bottiglia attraverso l'utilizzo della nuova procedura descritta si riesce ad ottenere una percentuale maggiore di fase cristallina, che dovrebbe conferire maggiore rigidità al manufatto finale.

La distribuzione ottimale di spessori e pesi dovrebbe permettere di riempire le bottiglie a temperature più alte, conferendo maggiore stabilità alla zona più delicata del contenitore per questo tipo di applicazione, come vedremo nel paragrafo successivo.

4.4 Prove di riempimento NHF

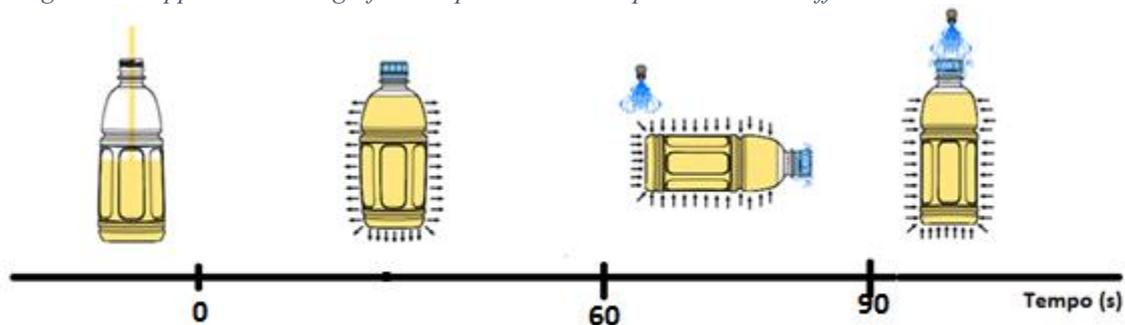
Uno degli obiettivi principali di questo lavoro è stato quello di simulare su scala pilota il processo di riempimento industriale NHF. I test sono stati condotti seguendo le procedure descritte nel paragrafo 3.2.2 *Prove di riempimento a caldo con iniezione di azoto* e si differenziano in particolare per la modalità con la quale viene raffreddato il fondello durante la posa verticale, successiva all'applicazione del tappo. Sono stati simulati tre situazioni differenti: nel primo caso non è previsto il raffreddamento, nel secondo si usa acqua corrente disponibile a una temperatura compresa tra i 18°-20°C e infine nel terzo caso si usa un'acqua di raffreddamento proveniente da un ciclo frigorifero a una temperatura di 10°C. Si ricorda che lo scopo principale è il raggiungimento di una temperatura di riempimento intorno agli 85°C senza perdita di stabilità da parte del contenitore.

La prova procede con il settaggio della temperatura a cui deve operare l'unità di pastorizzazione, i test vengono effettuati su un numero ampio di bottiglie in modo da garantire la riproducibilità del risultato e per ogni test viene registrata la curva pressione e temperatura attraverso l'utilizzo della sonda.

Nel dettaglio si riempie la bottiglia, si inietta la giusta dose di azoto al fine di avere una pressione residua a temperatura ambiente di 0.2/0.3 bar relativi e si tappa il più velocemente possibile. Questa operazione va condotta con estrema attenzione, occorre infatti rapidità affinché l'azoto non fuoriesca, ma allo stesso tempo è necessario che l'applicazione del tappo (che viene considerata al tempo 0) sia eseguita nella maniera corretta. Per facilitare questa operazione si segna con un pennarello l'inizio del filetto sul collo bottiglia e l'inizio del filetto sul tappo in modo da rendere più agevole l'applicazione del tappo.

A questo punto, per la prima modalità (Figura 57), si procede mantenendo il contenitore verticale per un minuto seguito da 30 secondi in cui la bottiglia viene tenuta orizzontale con raffreddamento del fondello e infine si riposiziona verticalmente e si pone sotto una doccia di raffreddamento fino al raggiungimento della temperatura ambiente.

Figura 57: rappresentazione grafica del processo di riempimento senza raffreddamento intermedio



In questo modo il contenitore preparato partendo dal materiale PPK80 avente il design E (E-PPK80) è riempito, mantenendo la sua stabilità fino a una temperatura massima di riempimento di 80,5°C. Si può notare che l'ottimizzazione dei parametri di processo ha portato all'aumento di un grado nella temperatura di riempimento rispetto alla stessa bottiglia prodotta con la "vecchia procedura". Anche per le altre due formulazioni vi è stato un miglioramento: l'Invista ha resistito a una temperatura di 79°C, mentre il P85 a una temperatura di 79,5°C.

Successivamente si procede eseguendo test con la seconda modalità descritta (Figura 58), ovvero prevedendo il raffreddamento intermedio con acqua a 18/20°C. Questo tipo di raffreddamento prevede l'immersione a intermittenza solo del fondello della bottiglia in una vasca con acqua per la durata di 30 secondi; si vuole così simulare la possibilità di installare sul nastro trasportatore successivamente alla tappatrice, getti d'acqua di raffreddamento per aiutare il fondello a non estroflettersi abbassandone la temperatura.

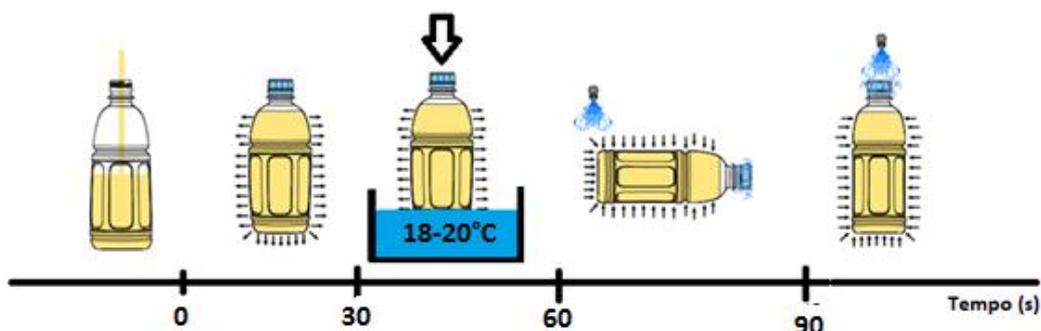


Figura 58: rappresentazione grafica del processo di riempimento con raffreddamento intermedio 18-20°C

I risultati ottenuti per la formulazione PPK80 operando un raffreddamento a 18-20°C sono i seguenti:

Tabella 19: risultati ottenuti PPK80 modalità con raffreddamento intermedio 18/20°C

T massima di riempimento (°C)	Δp ($p_{residua} - p_{ambiente}$)(mbar)	base clearance (mm)
75,4	312	1,32
76,7	232	0,95
77,5	212	0,8
78,3	264	0,72
78,9	137	0,55
79,8	285	0,44
80,2	251	0,34
80,5	214	0,25
80,6	236	0,18
81,5	215	0,1
82	256	estroflesso

Per quanto riguarda le formulazioni Invista e il P85 si può arrivare fino ad una temperatura di riempimento di 80°C, ovvero si può avere un miglioramento di circa 1°C rispetto ai campioni preparati in precedenza.

L'ultima modalità di riempimento prevede l'utilizzo di un'acqua proveniente da un ciclo frigorifero a una temperatura di 10°C.

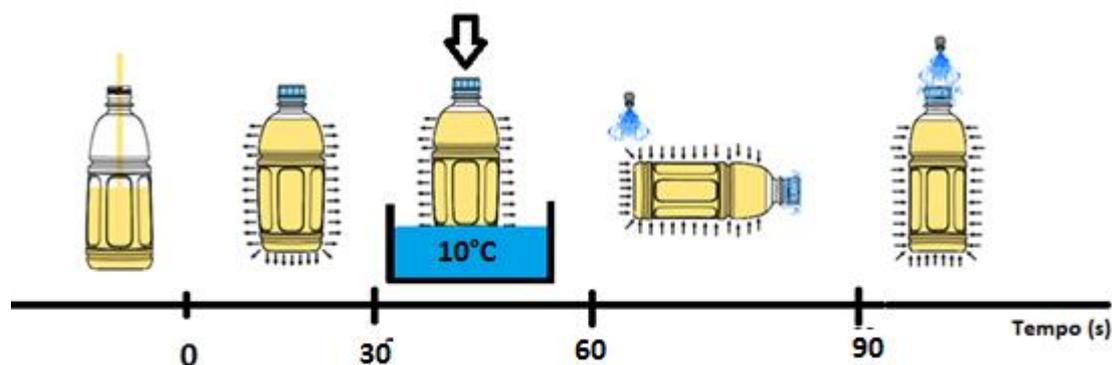


Figura 59: rappresentazione grafica del processo di riempimento con raffreddamento intermedio a 10°C

Questa soluzione tecnologica rende molto più efficace lo scambio di calore come si può vedere dalla comparazione delle curve di temperatura (in blu) registrate dalla sonda e mostrate in Figura 60:

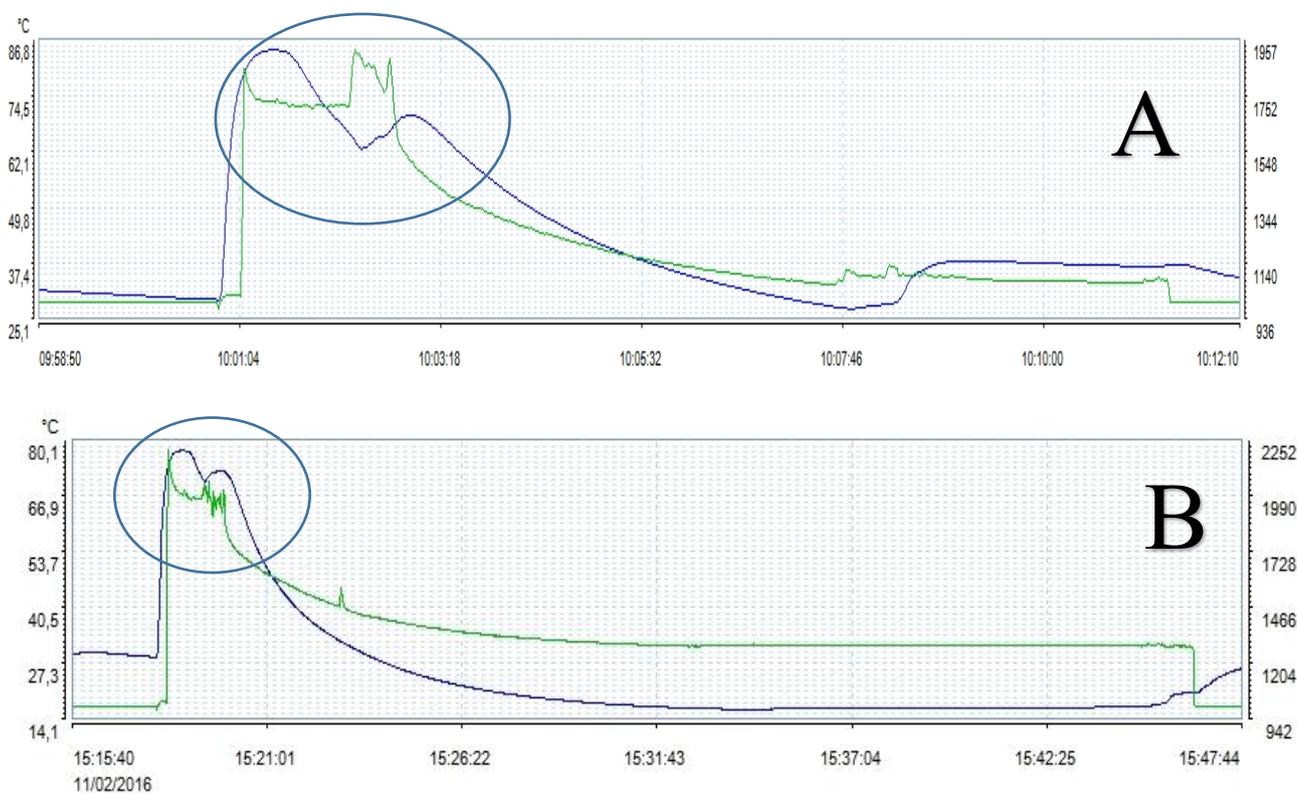


Figura 60: comparazione curva pressione (curva verde espressa in mbar) e temperatura (curva blu espressa in °C) per raffreddamento con acqua a 10°C(A) e 18-20°C(B)

I risultati ottenuti con questo ultimo accorgimento sono molto soddisfacenti, per tutti e tre i tipi di formulazione infatti si riesce a riempire contenitori a una temperatura anche superiore agli 85°C senza perdita di stabilità della base:

Tabella 20: test di riempimento di bottiglie preparate con miscela PPK80, utilizzando un raffreddamento con acqua a 10°C

T massima di riempimento (°C)	Δp ($p_{residua} - p_{ambiente}$)(mbar)	base clearance (mm)
79,8	373	0,95
81,3	312	0,85
82,2	240	0,65
82,5	222	0,6
83,3	270	0,4
83,6	135	0,65
83,7	236	0,4
84,5	134	0,6
85,3	156	0,55
85,4	175	0,2
86,5	165	0,1
86,6	209	0,05

L'unico problema, che purtroppo non viene risolto in questa modalità di riempimento, è il restringimento accentuato che la bottiglia subisce nel tempo che intercorre tra la fine del riempimento e l'applicazione del tappo, soprattutto alle temperature maggiori di 83°C; una deformazione che può comprometterne la tenuta modificando la geometria, in particolare, della parte terminale del manufatto.

Si deve anche considerare che una temperatura di riempimento superiore agli 85°C è stata raggiunta utilizzando acqua proveniente da un ciclo frigorifero che implicherebbe costi maggiori rispetto a quella corrente, perciò si è cercato di incrementare la resistenza a caldo del materiale piuttosto che proseguire nella direzione del raffreddamento spinto delle bottiglie.

4.5 Influenza dell'acqua come plasticizzante

Come descritto nel paragrafo **1.2.5 Effetto dell'acqua** la bibliografia di articoli che trattano quest'argomento è ricca; l'acqua è un reagente ubiquitario e molto spesso le proprietà del PET "umido" sono considerate essere quelle del PET. La presenza di un plastificante influenza fortemente la T_g e il modulo elastico del materiale ed è per questo che parte del lavoro si è soffermato sugli effetti della presenza di acqua all'interno del PET. L'applicazione NHF, infatti, richiede prestazioni limite al materiale, poichè esso è sottoposto a uno sforzo che, seppur non elevato (circa 2 bar assoluti), è correlato da una temperatura di sterilizzazione che è prossima o superiore alla temperatura di transizione vetrosa generando evidenti criticità in quanto in corrispondenza di questa temperatura si ha la caduta netta delle proprietà meccaniche. Inoltre è chiaro che riempiendo il contenitore con acqua, in un determinato periodo si instaurerà un equilibrio e il PET si saturerà, ma è altrettanto evidente che le prestazioni limite sono richieste in un lasso di tempo relativamente breve che può andare dai 60 ai 90 secondi; è questo infatti il tempo in cui alla pressione è correlata una temperatura vicina alla temperatura di transizione vetrosa. E' stato effettuato allora uno screening preliminare per valutare la reale incidenza della presenza di acqua, per prima cosa, sul ritiro del materiale, utilizzando la procedura descritta nel paragrafo **3.2.3 Prove di riempimento a caldo per valutare ritiri**, su tre set di bottiglie, prodotte con mescola PPK80. Si è essiccata una prima parte della campionatura attraverso l'utilizzo di una camera operante in condizioni controllate, capace di produrre un vuoto di 0,3 bar e una umidità molto bassa (tendente a 0%). Parte dei contenitori, invece, viene lasciata ad equilibrarsi con l'ambiente con circa il 30% di umidità relativa e 25°C, un terzo ed ultimo set di campioni viene immerso in una vasca d'acqua a temperatura ambiente e lasciato per 48h. Dopo 48 ore si sono eseguiti dei confronti incrociati sui contenitori trattati, al fine di avere la medesima temperatura durante il confronto si è utilizzato un rubinetto con due uscite collegato all'unità di pastorizzazione come mostrato in Figura 61.



Figura 61: sdoppiatura rubinetto per riempimento in parallelo

La temperatura è controllata dalla presenza della sonda all'interno di una delle due bottiglie; una volta riempite raso bocca queste vengono lasciate in posizione verticale per 60 secondi per i primi 4 test e per 30 secondi per i restanti 4.

Vengono valutati gli effetti del trattamento sotto forma di ritiro percentuale rispetto alle dimensioni iniziali misurando l'altezza del contenitore compreso di tappo e la capacità *brimful*. Nei grafici che seguono le bottiglie che hanno subito il processo di essiccazione sono denominate in legenda come "secche", quelle lasciate all'ambiente sono definite "umide", quelle immerse nell'acqua "bagnate". Ovviamente la bottiglia immersa per 48 h nell'acqua non rappresenta un caso reale bensì è un limite estremo per sondare le proprietà del materiale.

Una prima serie di prove è stata eseguita mantenendo il liquido caldo all'interno del contenitore per 60 secondi (Figura 62 e Figura 63), la seconda serie di prove per 30 secondi (Figura 64 e Figura 65).

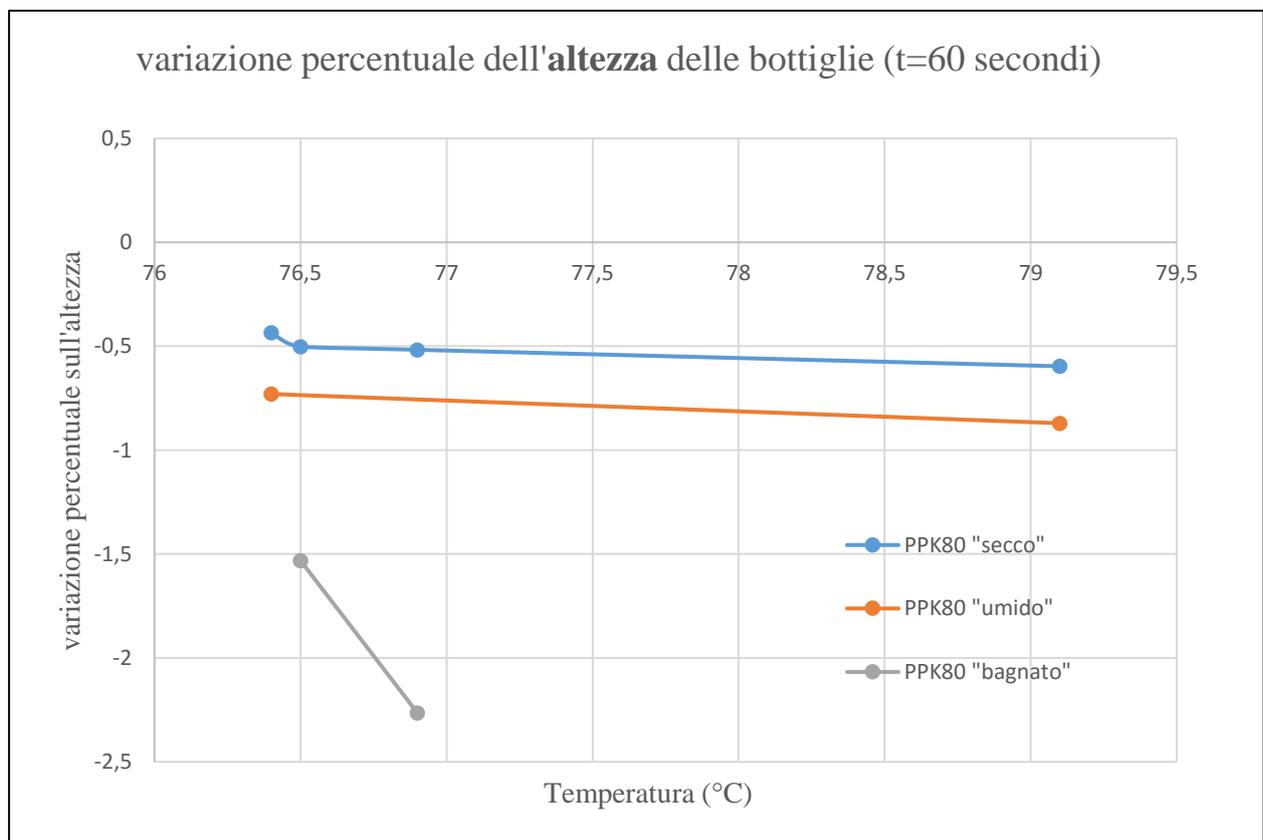


Figura 62-variazione percentuale dell'altezza in funzione della temperatura per bottiglie E-PPK80 dopo il riempimento *brimful* per 60 secondi

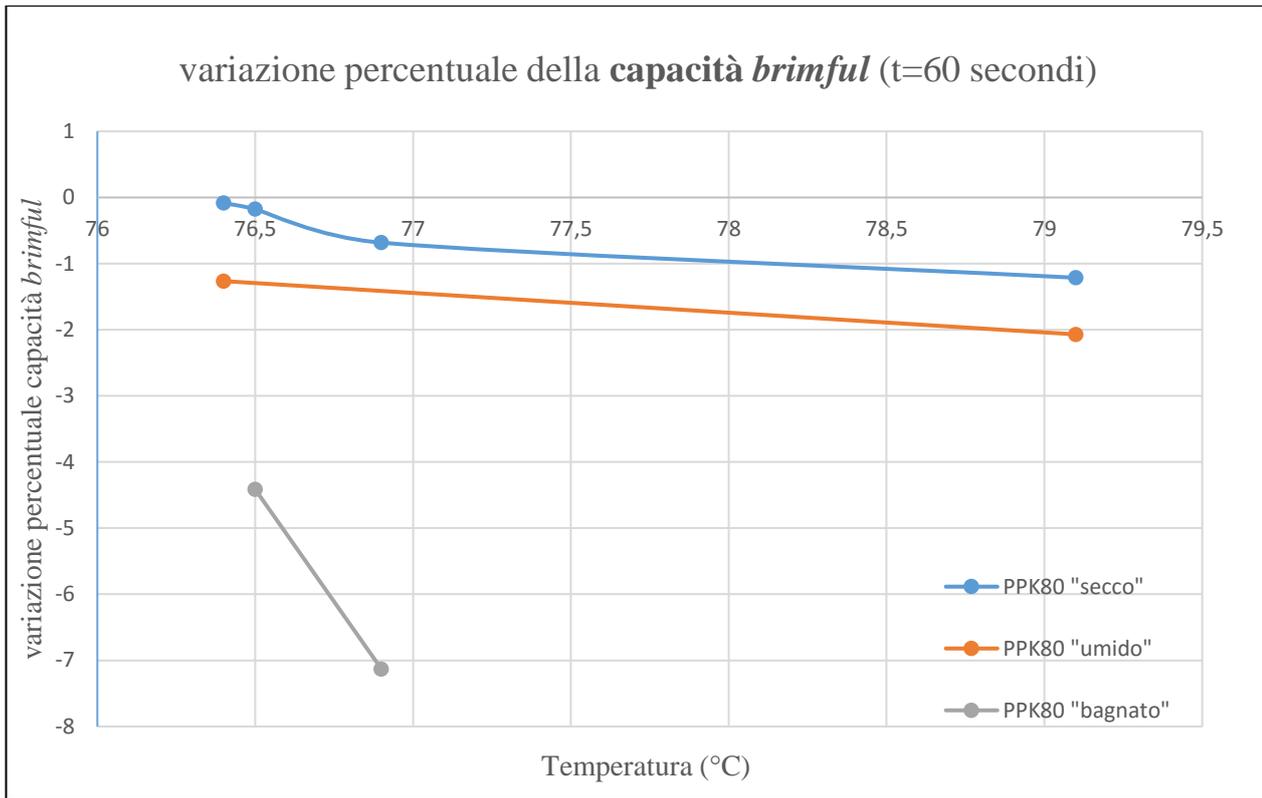


Figura 63: variazione percentuale capacità in funzione della temperatura per bottiglie E-PPK80 dopo riempimento brimful per 60 secondi

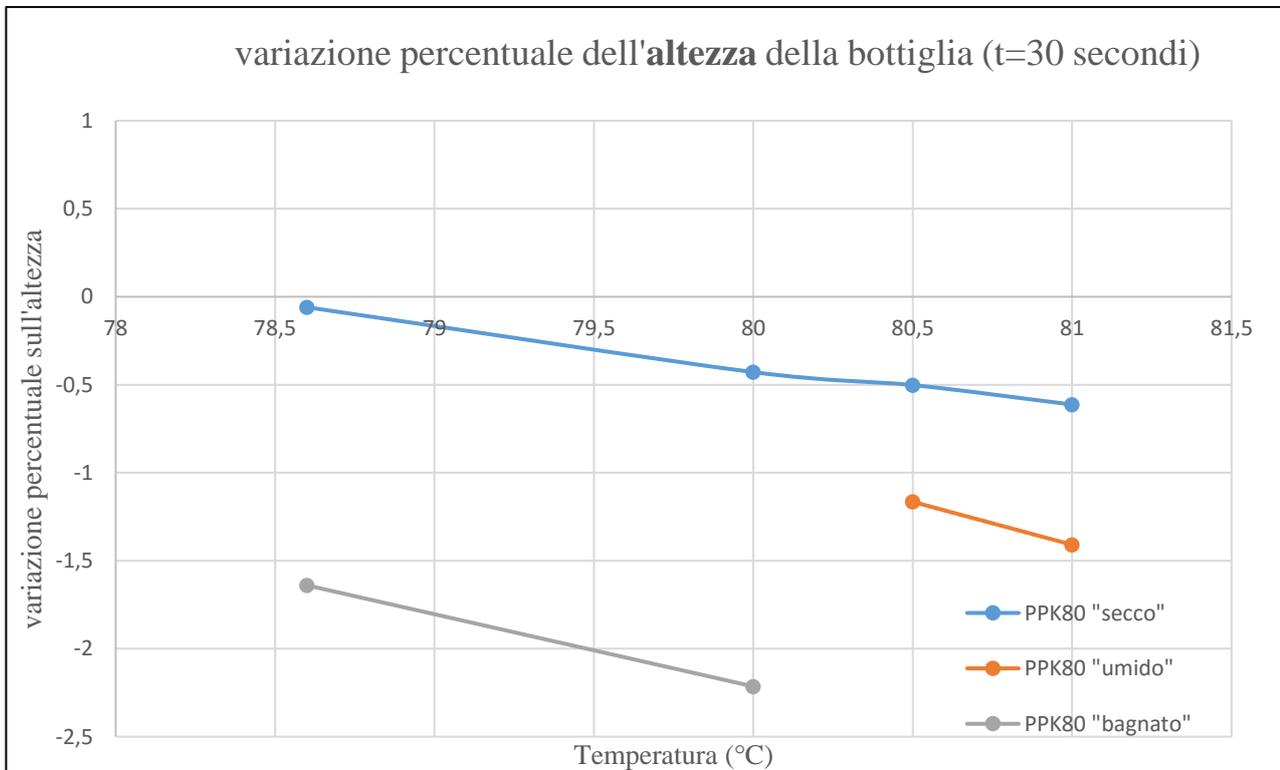


Figura 64: variazione percentuale dell'altezza in funzione della temperatura per bottiglie E-PPK80 dopo riempimento brimful per 30 secondi

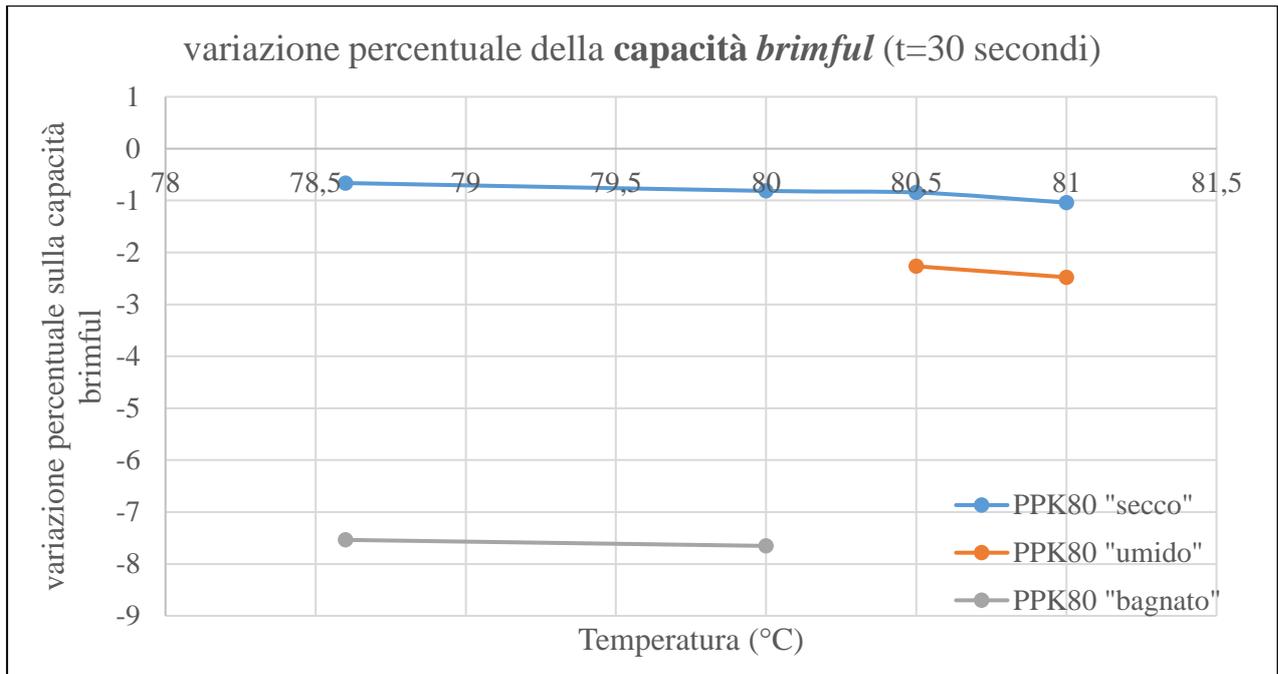


Figura 65: variazione percentuale capacità in funzione della temperatura per bottiglie E-PPK80 dopo riempimento *brimful* per 30 secondi

Come atteso i grafici mostrano un restringimento del contenitore tanto maggiore all'aumentare della temperatura di riempimento; il ritiro inoltre risulta superiore per i materiali contenenti una percentuale maggiore di acqua assorbita.

Ovviamente la condizione ideale sarebbe avere un materiale totalmente anidro, infatti esso resiste in maniera molto più efficace a trattamenti ad alte temperature. In aggiunta a quanto mostrato nei grafici anche il confronto visivo conferma la differenza tra i fondelli (Figura 66); quello a sinistra derivante da un PET "anidro" ha conservato la sua geometria, mentre quello a destra derivante da un PET "umido" ha subito un ritiro significativamente maggiore.

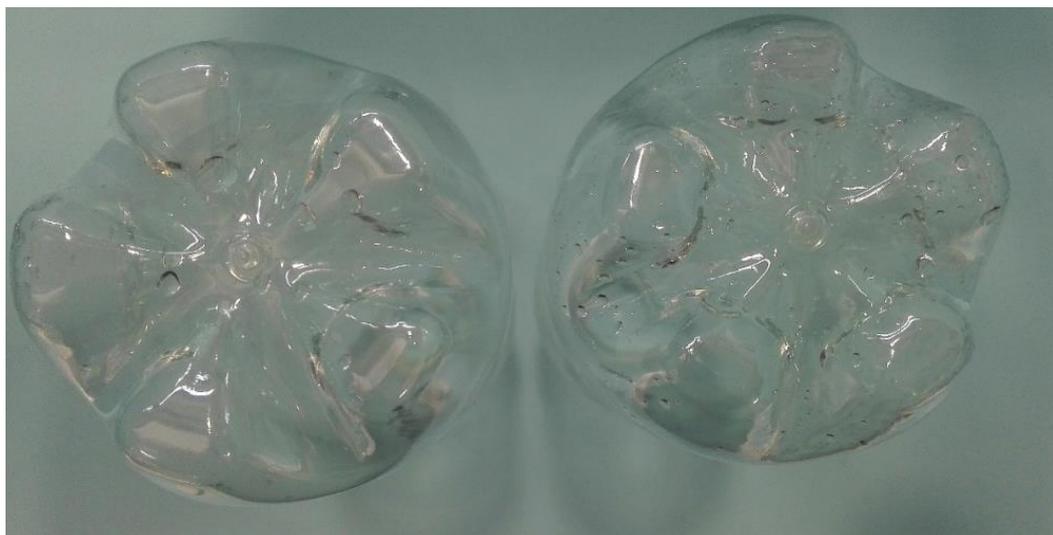


Figura 66: confronto visivo fondello dopo ritiro a caldo per 30 secondi a sinistra quello "secco" a destra quello "umido"

Si nota chiaramente la geometria compromessa del fondello “umido”, che mostra un restringimento accentuato dei petali, fenomeno che ne pregiudica le prestazioni (situazione equivalente ad un riempimento NHF a temperature elevate 83/87°C).

Per questo motivo si è deciso di effettuare una nuova serie di prove di riempimento a caldo che simulino una parte del processo NHF. Sono stati riempiti fino al *fill level* i contenitori e una volta completata l’operazione è stato lasciato il liquido all’interno per sei secondi, al termine dei quali si è proceduto con un raffreddamento istantaneo ponendo i contenitori sotto una doccia di acqua corrente. Questi test vogliono simulare il tempo che intercorre, sulla linea di produzione, dalla riempitrice alla tappatrice al fine di valutare le deformazioni che la bottiglia subisce prima di essere pressurizzata e poter determinare il beneficio di avere un PET anidro in questa fase del processo:

L’analisi viene condotta sul ritiro percentuale dell’altezza rispetto alle dimensioni iniziale utilizzando le tre formulazioni studiate al variare della temperatura di riempimento e al variare del contenuto d’acqua assorbito.

Il confronto riportato nelle figure che seguono è tra due set di campioni: l’uno essiccato con il metodo descritto in precedenza (“bottiglia secca”) e l’altro prelevato direttamente da magazzino (“bottiglia umida”); il confronto è fatto per campioni di ognuna delle tre formulazioni.

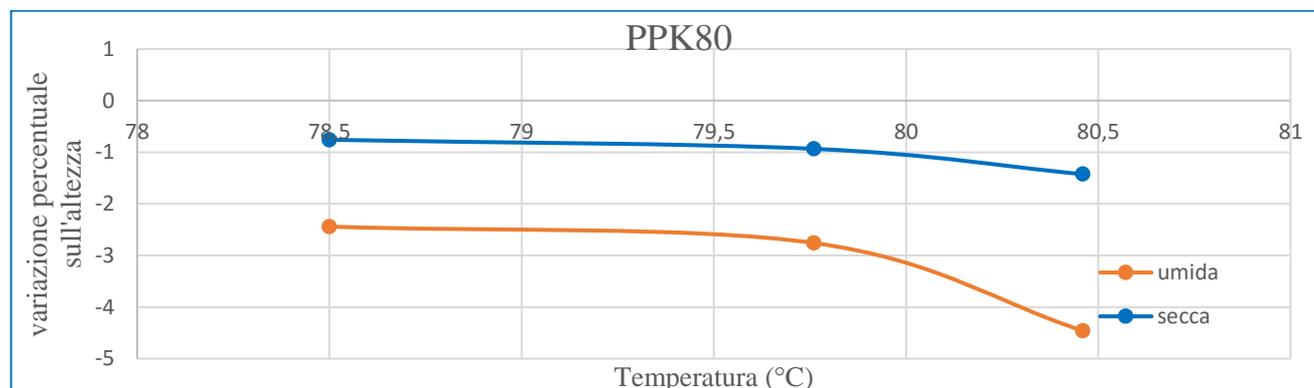


Figura 67: variazione percentuale dell'altezza su bottiglie formate con miscela PPK80 "secca" vs "umida"

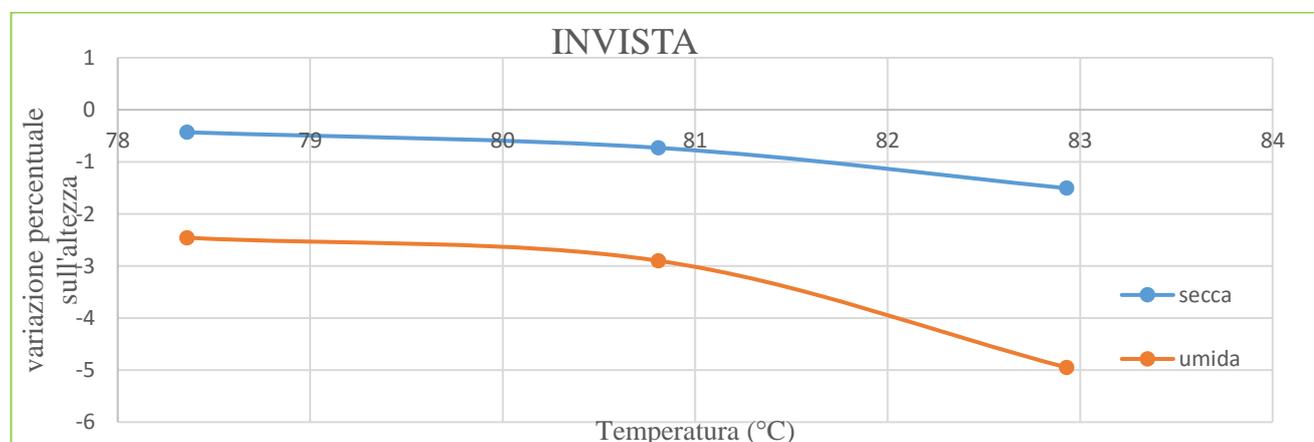


Figura 68: variazione percentuale dell'altezza su bottiglie formate con miscela INVISTA "secca" vs "umida"

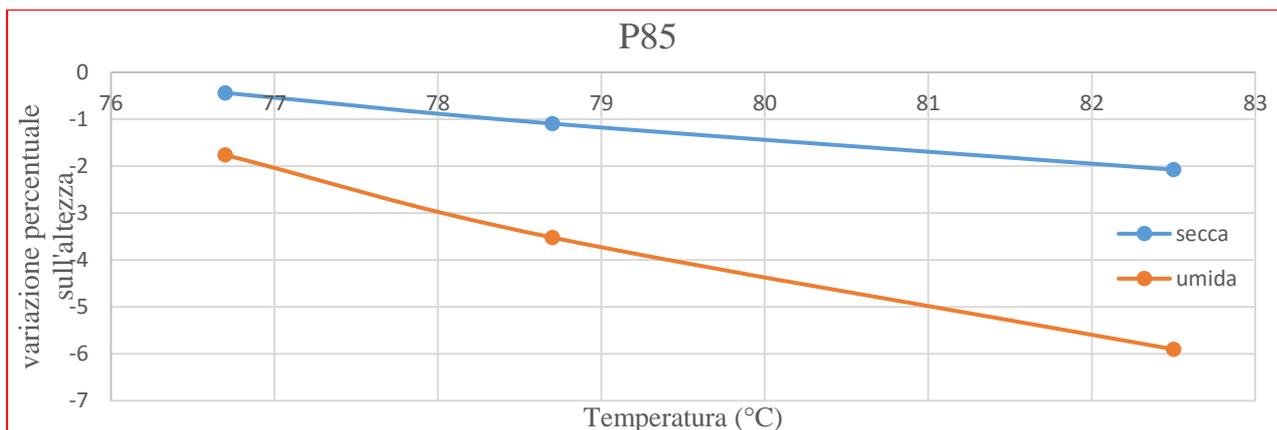


Figura 69: variazione percentuale dell'altezza su bottiglie formate con mescola P85 "secca" vs "umida"

Anche in questo caso, nonostante la durata molto breve del trattamento, si notano differenze apprezzabili nel valore del ritiro percentuale in altezza, differenze che aumentano all'aumentare della temperatura di riempimento. Inoltre anche da un punto di vista di deformazione del fondello si osservano differenze molto marcate paragonabili a quelle già osservate in precedenza (in Figura 66). Le bottiglie "anidre" sono state quindi testate in una simulazione completa del processo di NHF con raffreddamento intermedio con acqua corrente. Le prove sono state effettuate sui contenitori in mescola PPK80 ed i risultati ottenuti sono descritti in Tabella 21:

Tabella 21: bottiglie preparate con mescola PPK80 prove di riempimento NHF

<i>T massima di riempimento (°C)</i>	<i>Δp (Residua-Pambiente)(mbar)</i>	<i>base clearance. (mm)</i>
78,5	214	2,2
81,3	312	1,56
82,2	214	0,98
82,5	178	0,78
83,3	256	0,71
83,6	148	0,65
83,7	123	0,58
84,5	189	0,32
84	301	0,17
84,5	204	0,2
85	176	0,1
85,5	129	0,1
86	201	estroflesso

I risultati ottenuti con gli altri due materiali sono inferiori a causa della degradazione subita durante l'estrusione, evidenziata dalle misure di viscosità intrinseca analizzate nel paragrafo **4.1 Analisi sperimentale delle formulazioni di PET**: per le bottiglie fabbricate con mescola Invista la temperatura massima di riempimento è di 84°C, mentre per quelle preparate con mescola P85 83,5°C. E' interessante osservare come utilizzando bottiglie "anidre" abbiamo ottenuto gli stessi risultati che abbiamo conseguito utilizzando un'acqua di raffreddamento intermedio proveniente da un ciclo frigorifero.

L'analisi è, quindi, proseguita attraverso test dinamico-meccanici su campioni "anidri" e su campioni prelevati direttamente da magazzino.

Su di essi è stata eseguita una scansione di temperatura a frequenza costante (1Hz), ad un'ampiezza di deformazione costante (10 µm su campioni con dimensioni 8.5mm x 5.80mm x 0.25mm) dai 30°C a 120°C a 2°C/min per valutare il modulo conservativo a T=30°C e per valutare la temperatura di transizione vetrosa espressa come massimo del modulo dissipativo.

Sono riportati in Tabella 22 i risultati mediati su almeno tre misure: I dati mostrano che per il modulo vi è sempre un miglioramento al diminuire della percentuale di acqua assorbita nel PET.

Nella tabella è anche riportata la perdita percentuale nel modulo rispetto a quello "anidro", mentre per la temperatura di transizione vetrosa invece si osserva un unico valore che non presenta un miglioramento della T_g ed è quello del materiale P85.

Tabella 22-valori modulo conservativo e T_g per i tre materiali "anidri" e non

<i>materiali</i>	E' secco (MPa)	E' umido (MPa)	Δ(%)	T_g secco (°C)	T_g umido (°C)	Δ(T_g secco-T_g umido)
<i>PPK80</i>	3300	3000	-10	95	93	2
<i>P85</i>	3250	2900	-10	95	95	0
<i>Invista</i>	3150	2400	-25	94	92	2

Risulta chiaro come l'acqua agendo da plasticizzante, riduca le proprietà del PET riducendo modulo elastico e temperatura di transizione vetrosa; l'unica eccezione è la temperatura di transizione vetrosa del materiale P85 che risulta praticamente inalterata.

Questo andamento sembrerebbe essere il risultato della scelta di prendere il valore della temperatura di transizione vetrosa come picco del modulo dissipativo, infatti come si vede dalla Figura 72 la curva del modulo conservativo per il P85 "anidro" parte da una quota maggiore e ha la caduta delle proprietà in corrispondenza di temperature leggermente più alte rispetto al P85 "umido".

In ogni caso si può affermare che, sebbene non si sia riscontrato il miglioramento visto negli altri due casi analizzati in Figura 70 e in Figura 71, non ci sia sicuramente un peggioramento nella T_g del PET P85.

Gli spettri DMA mostrati di seguito si riferiscono solo ad alcune delle misure effettuate e sono stati riportati per rendere chiaro il motivo per cui eliminare l'acqua assorbita sia fondamentale al fine di aumentare la resistenza del PET ad alte temperature, infatti oltre a partire da un modulo elastico maggiore, i materiali "anidri" hanno la caduta delle proprietà meccaniche a temperature leggermente maggiori rispetto a quelli "umidi".

Trattandosi di temperature prossime alle quali il processo di NHF lavora, è evidente che avere il crollo del modulo elastico a una temperatura solo di 1/2 °C superiore a quella del PET "umido" corrisponda ad avere risultati migliori nei test di riempimento a caldo con iniezione di azoto.

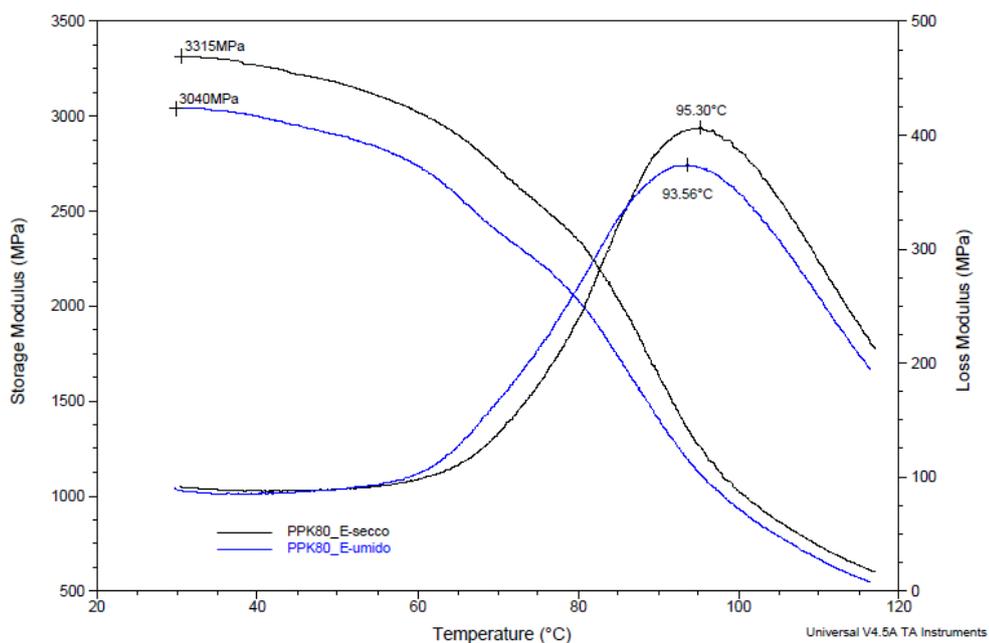


Figura 70: spettro dinamico-meccanico del materiale PPK80 "anidro" rispetto all' "umido"

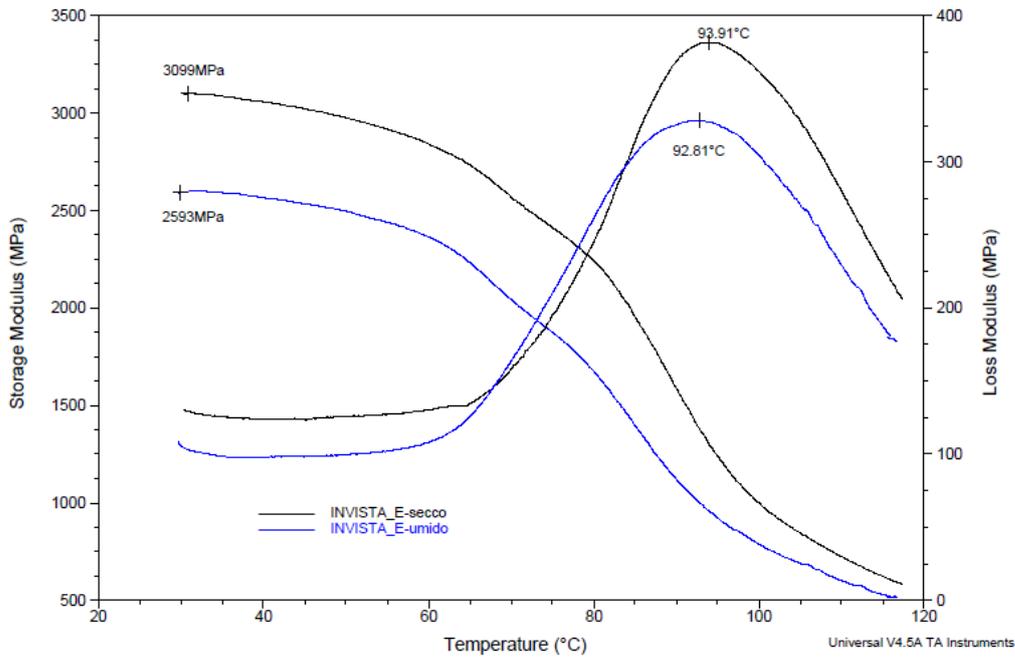


Figura 71: spettro dinamico- meccanico del materiale Invista "anidro" rispetto all'"umido"

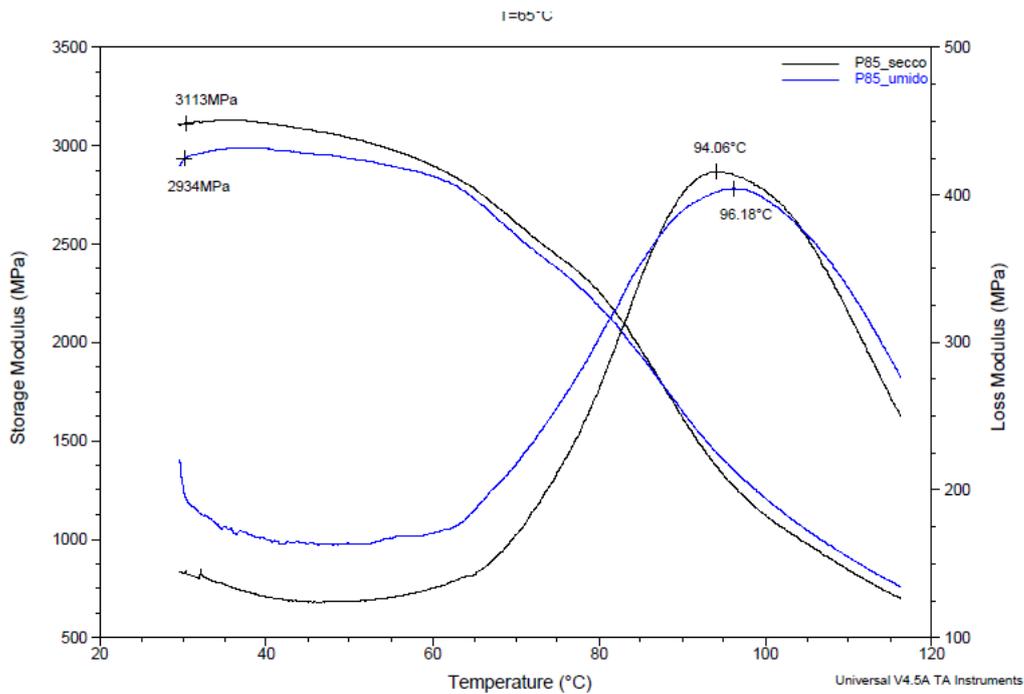


Figura 72: spettro dinamico-meccanico del materiale P85 "anidro" rispetto all'umido

Abbiamo verificato che la presenza di un plastificante altera il comportamento del materiale aumentando il volume libero tra le macromolecole che in questo modo hanno maggiore libertà di movimento

Lo studio dell'influenza dell'umidità assorbita ha scopi principali: il primo è che, essendo la maggior parte degli impianti di riempimento integrati con il processo di produzione e stiro-soffiaggio preforme, la casistica prevede in buona parte dei casi di lavorare con bottiglie "fresche".

Il secondo caso è invece quella degli impianti distaccati dalla sede di produzione di preforme e/o bottiglie: in questa situazione infatti è necessario un impianto di stoccaggio davvero efficiente e economicamente sostenibile ad atmosfera (e quindi umidità) controllata per mantenere i contenitori/preforme “anidri”. L’alternativa sarà quella di compensare la perdita di prestazioni associata al PET “umido” adottando accorgimenti tecnologici quali l’utilizzo di un’acqua di raffreddamento intermedio refrigerata o l’utilizzo di una quantità maggiore di materiale per la produzione del contenitore.

4.6 Produzione bottiglie con “stampi tiepidi”

La successiva parte del lavoro si è concentrato sullo studio degli effetti di uno stampo “tiepido”, termostato a 85°C, nella produzione di contenitori in PET mediante stiro-soffiaggio. Solitamente lo stampo utilizzato nelle soffiatrici è raffreddato con un’acqua ad una temperatura tra i 7 e i 10°C, in questo modo il materiale venendo a contatto con una parete fredda congela l’orientazione impartita durante il processo di stiro-soffiaggio. Se invece si lavora con uno stampo mantenuto a 85°C il materiale ha tempo di eliminare parte delle tensioni accumulate. Questa modifica al processo di stiro-soffiaggio dovrebbe portare ad avere contenitori aventi una maggiore stabilità rispetto ai propri omologhi prodotti con stampo freddo, per il rilassamento che il materiale dovrebbe avere a contatto con la parete calda. Anche se la temperatura di 85°C non è abbastanza alta per creare cristallinità termicamente; l’obiettivo è quello di comprendere quali effetti abbia tale processo sulla microstruttura del materiale. Questa parte dello studio è stata eseguita per stabilire se effettivamente il “rilassamento” che il materiale può avere a contatto con uno stampo «tiepido», può aiutare e conferire proprietà migliori al manufatto finale. Infatti se in linea di principio il ritiro istantaneo al momento dell’apertura dello stampo dovrebbe in questo caso essere maggiore, non essendoci uno stampo freddo che congela l’orientazione, d’altra parte il ritiro su lunga scala dovrebbe essere minore avendo il materiale già rilasciato molte delle sue tensioni interne in contatto con lo stampo a $T=85^{\circ}\text{C}$. Si sono soffiate le prime bottiglie con una produttività pari a 1000 b/h (come il resto dei campioni) e con la stessa procedura ottimizzata con le quali sono state soffiate le bottiglie aventi il design E. Per prima cosa sono state valutate la dimensione e la capacità dei contenitori prodotti in questo modo confrontandoli con i valori ottenuti dallo stesso stampo ma in condizioni standard di stampo freddo. Le capacità, altezze e diametri sono stati valutati al fine di valutare attraverso comportamenti macro del manufatto delle modificazioni della microstruttura polimerica.

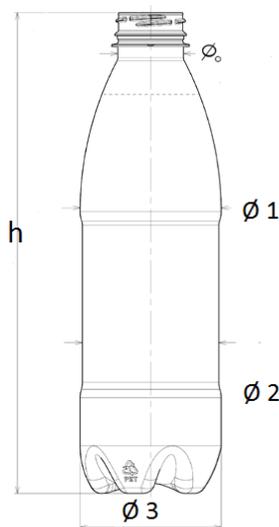


Figura 73: misura di altezza e diametri per una bottiglia generica avente design di tipo E

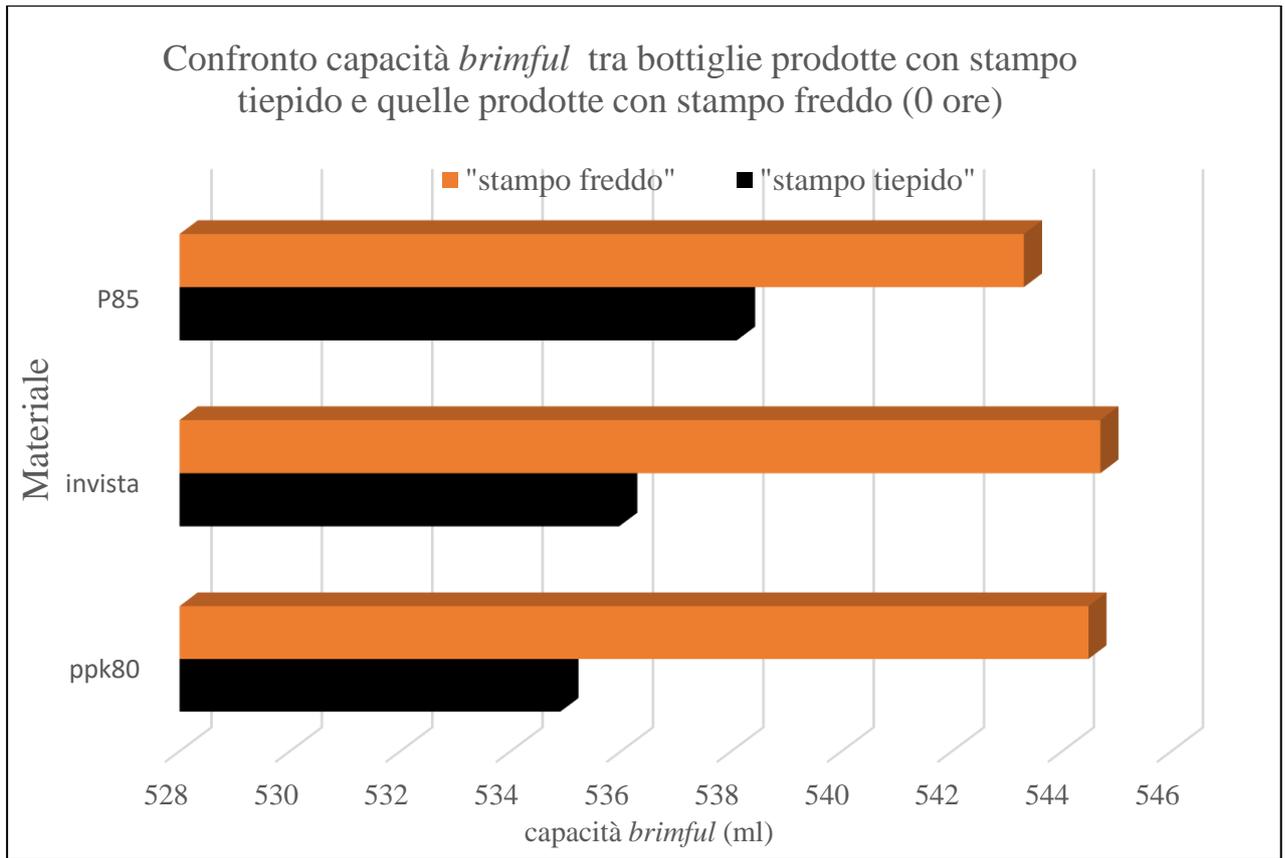


Figura 74: confronto capacità *brimful* delle bottiglie prodotte con stampo tiepido rispetto a quelle prodotte con stampo caldo

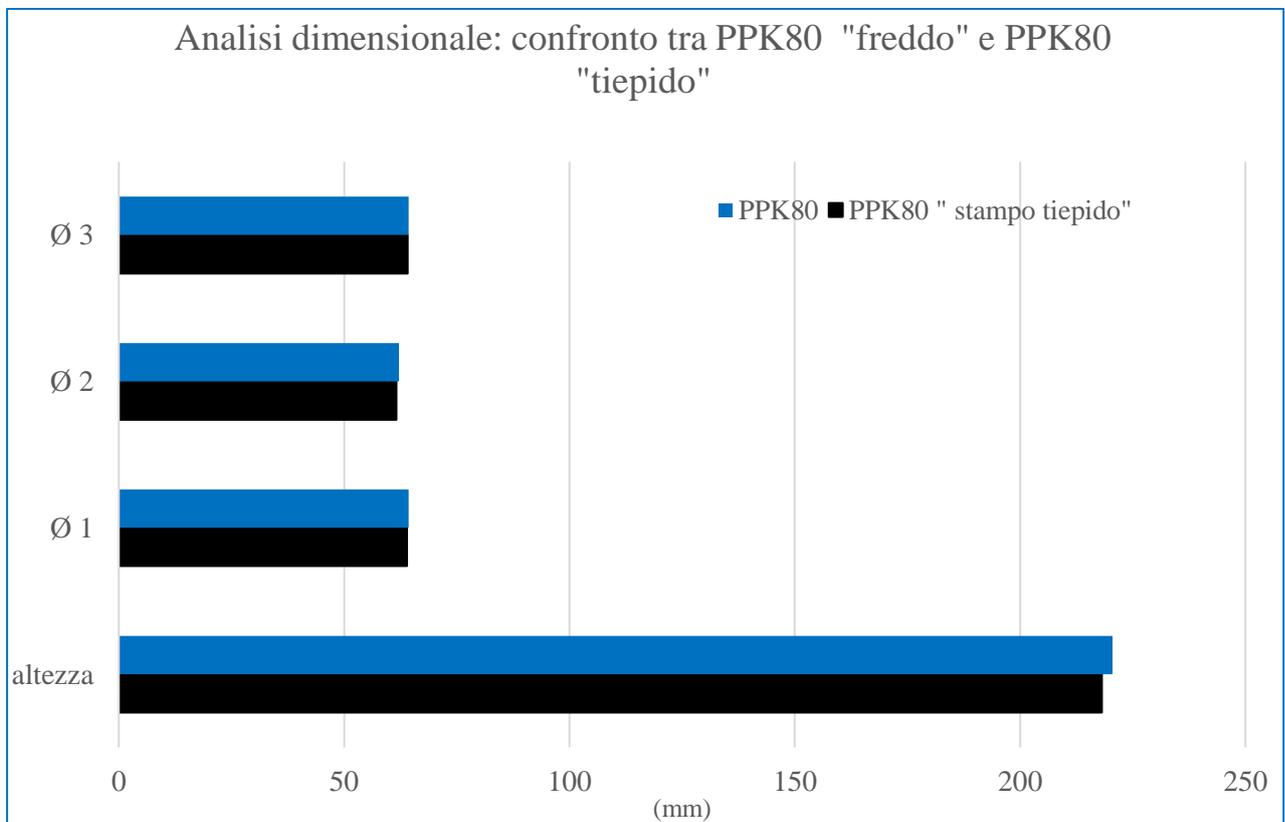


Figura 75: analisi dimensionale su bottiglie prodotte con miscela PPK80 e stampo "freddo" o "tiepido"

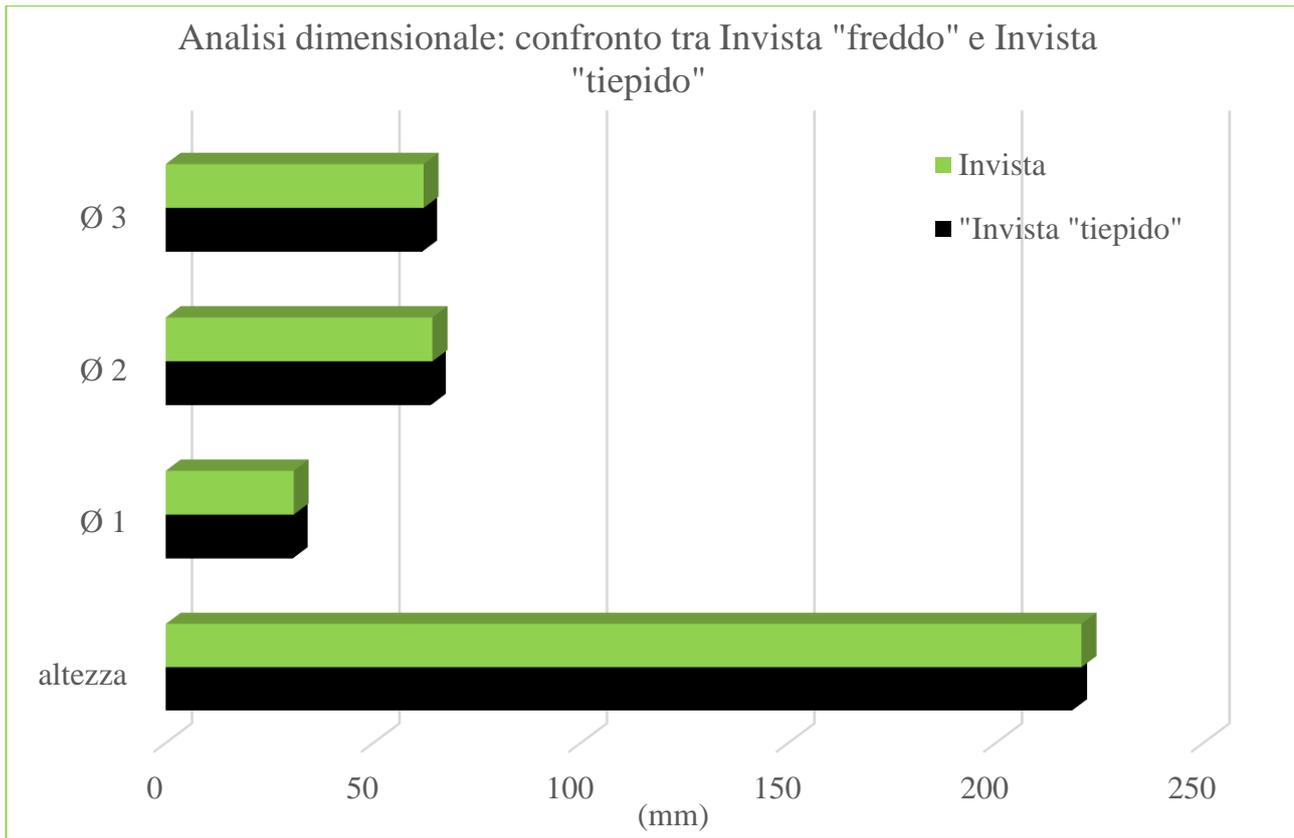


Figura 76: analisi dimensionale su bottiglie prodotte con mescola Invista e stampo "freddo" o "tiepido"

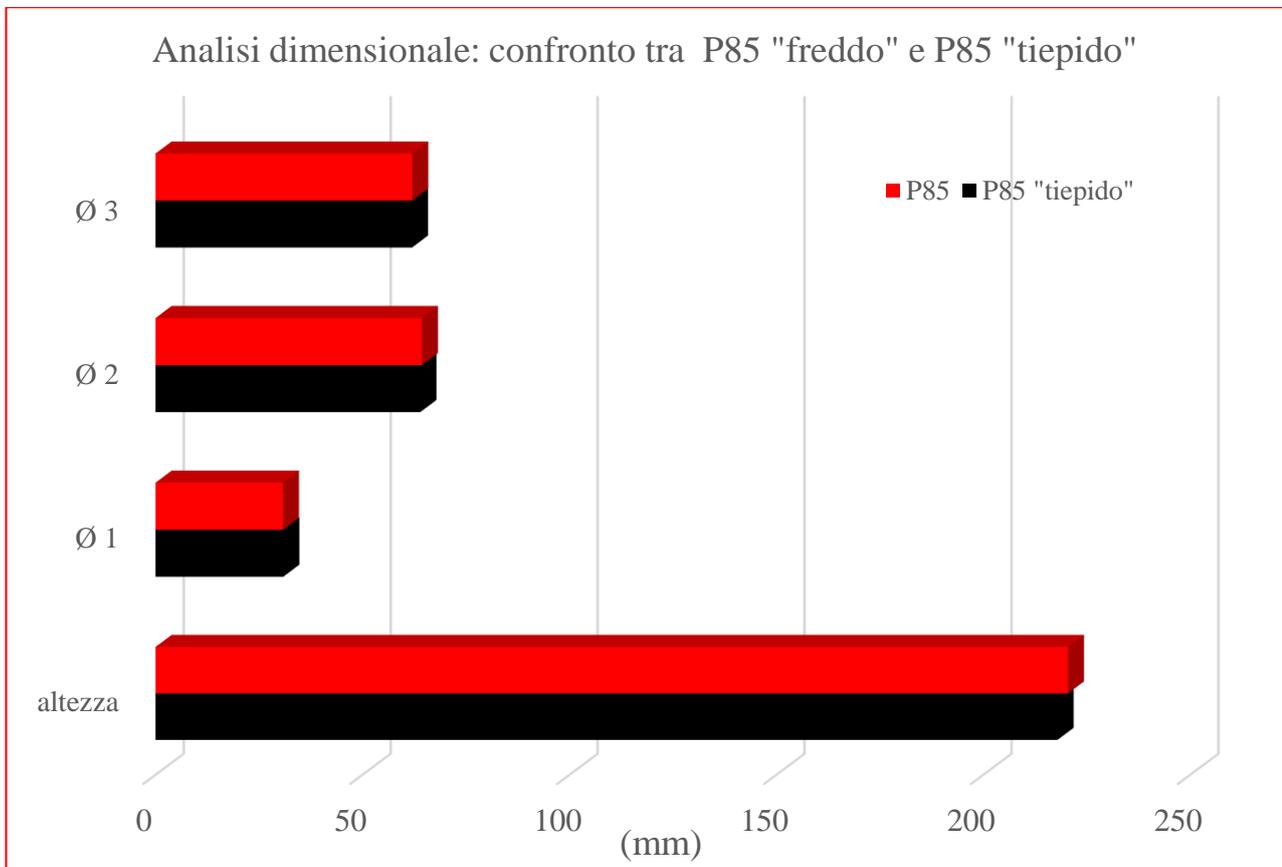


Figura 77--analisi dimensionale su bottiglie con mescola P85 e stampo "freddo" o "tiepido"

I dati mostrano che l'utilizzo dello stampo "tiepido" porta a riduzione della capacità raso bocca dell'1-2 % e, in generale, le dimensioni della bottiglia sono minori; questo è la conferma di un ritiro istantaneo maggiore nel momento dell'apertura dello stampo.

Il materiale, non venendo a contatto con una parete fredda, ha l'energia sufficiente per rilassare parte delle tensioni accumulate durante il processo di stiro-soffiaggio, questo rilassamento macroscopicamente si traduce in dimensioni minori del contenitore.

Su questi contenitori sono stati, quindi, svolti test di ritiro a caldo, confrontando i risultati ottenuti con quelli dei contenitori prodotti con lo stampo freddo.

Per prima cosa è valutata la capacità dei contenitori, dopo essere stati sottoposti alle medesime modalità di riempimento con acqua a 80°C *brimful*:

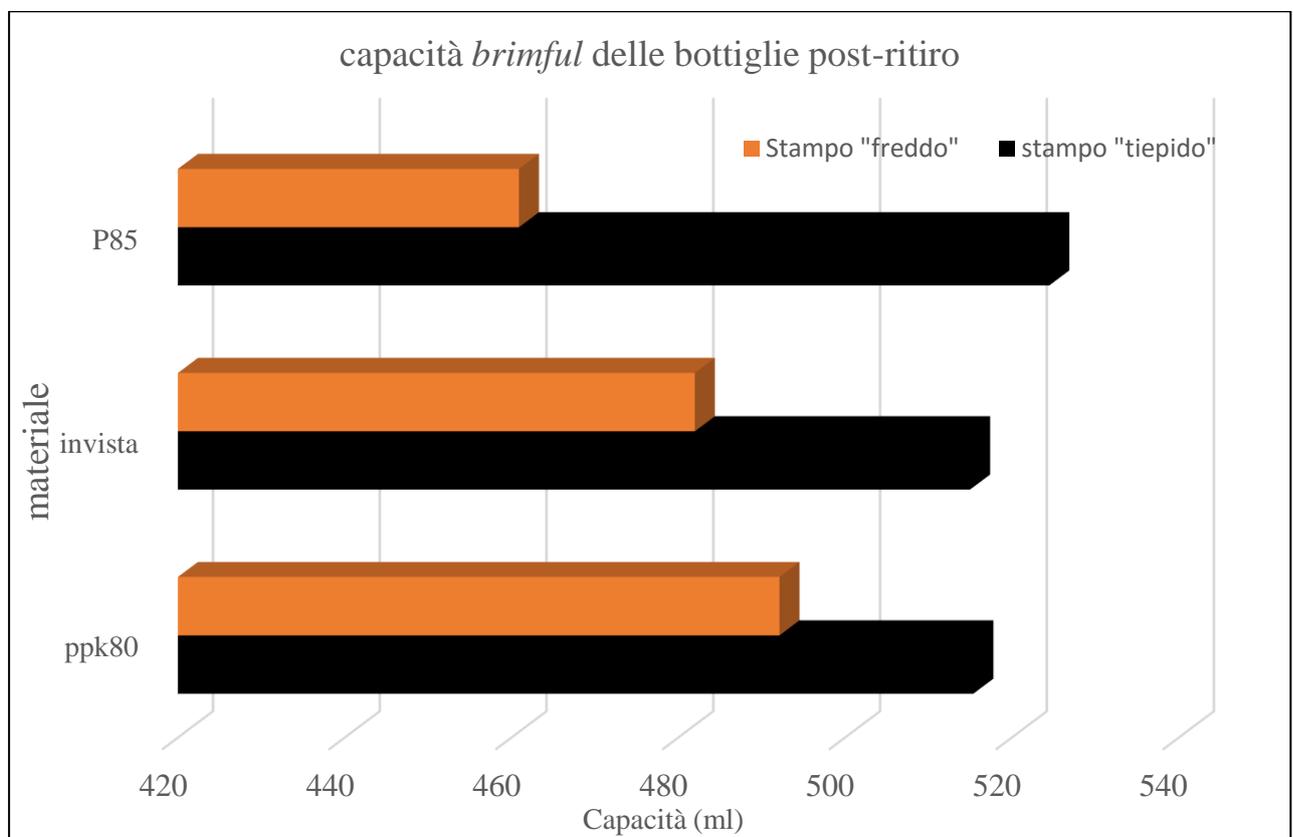


Figura 78: capacità *brimful* delle bottiglie dopo trattamenti di ritiro a caldo prodotte con stampo "freddo" o "tiepido"

Si può notare come, a parità di trattamento, la capacità dei contenitori prodotti con stampo caldo sia maggiore di quelli prodotti con lo stampo raffreddato, nonostante quando escano dallo stampo le situazioni siano invertite. Il rilassamento che lo stampo "tiepido" assicura, rende quindi il contenitore meno soggetto al restringimento che il materiale subisce quando viene trattato ad alte temperature. Per avere un'idea più chiara della differenza nel comportamento tra i due metodi di produzione, si è valutato il ritiro percentuale rispetto alle caratteristiche iniziali, per diversi materiali, effettuando dei test di riempimento a caldo e confrontando i risultati ottenuti dai due processi di formatura.

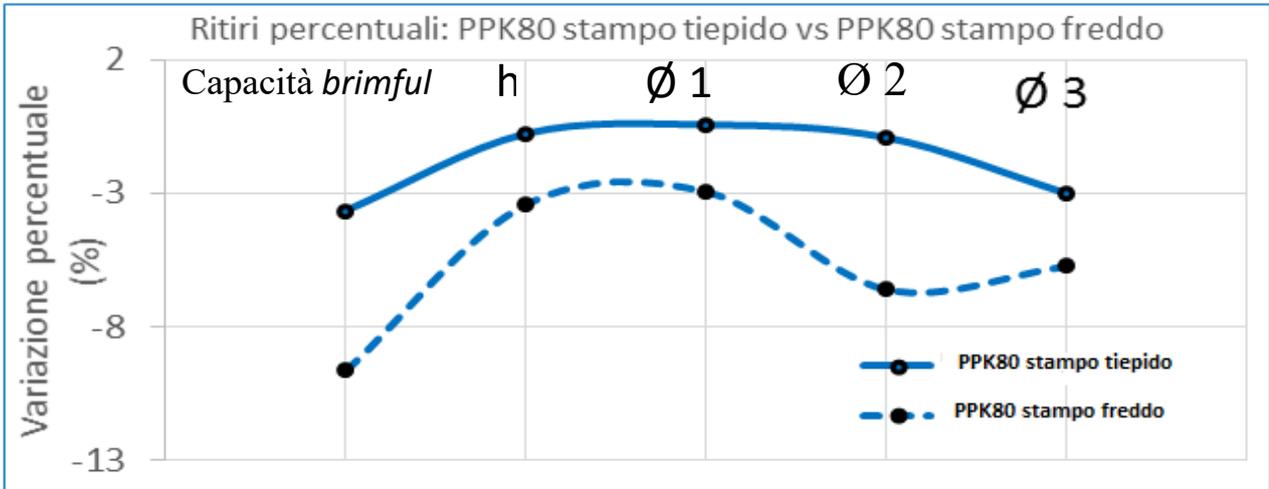


Figura 79: variazione percentuale sul ritiro, confronto di bottiglie prodotte con mescola PPK80 e stampo freddo o tiepido

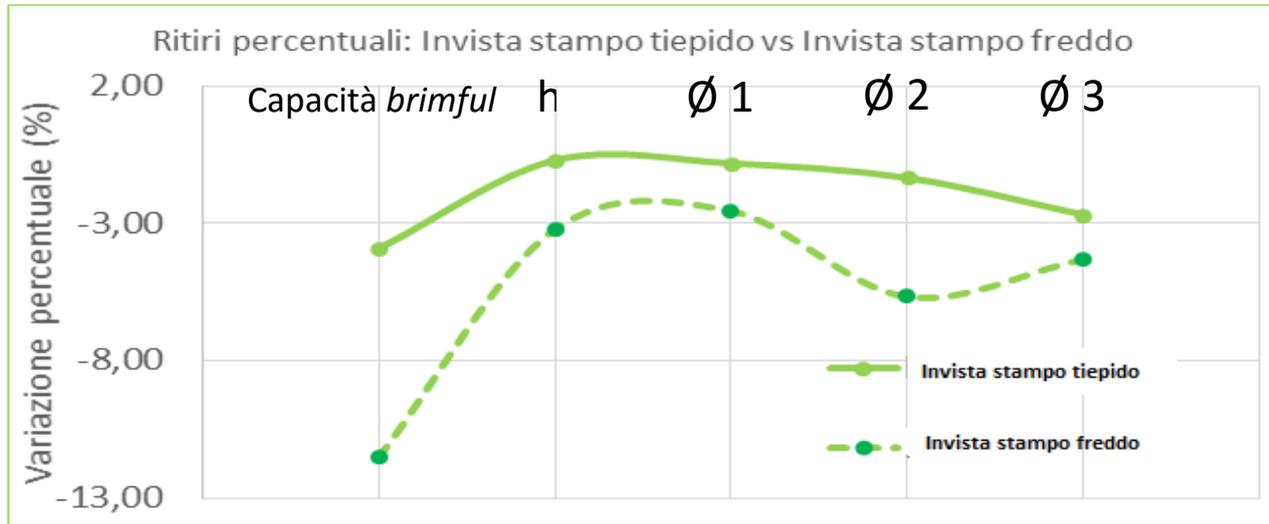


Figura 80: variazione percentuale sul ritiro, confronto di bottiglie prodotte con mescola INVISTA e stampo freddo o tiepido

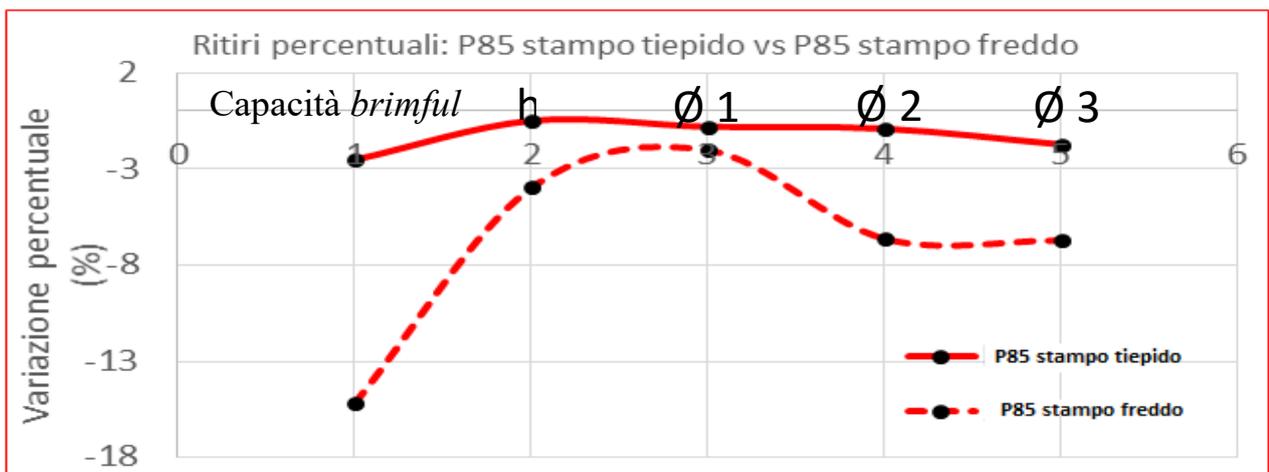


Figura 81: variazione percentuale sul ritiro, confronto di bottiglie prodotte con mescola P85 e stampo freddo o tiepido

Dagli andamenti delle curve è evidente che il contenitore prodotto con stampo tiepidi per tutte e tre le formulazioni si comporta in modo migliore se riempito con un liquido ad alta temperatura, ovvero resta più stabile dimensionalmente.

Inoltre come evidenziato nel grafico sottostante in cui sono riportati tutti i valori derivanti dei grafici precedenti, le tendenze per i contenitori prodotti con stampo freddo e quelli prodotti con stampo tiepido sono tra loro paragonabili:

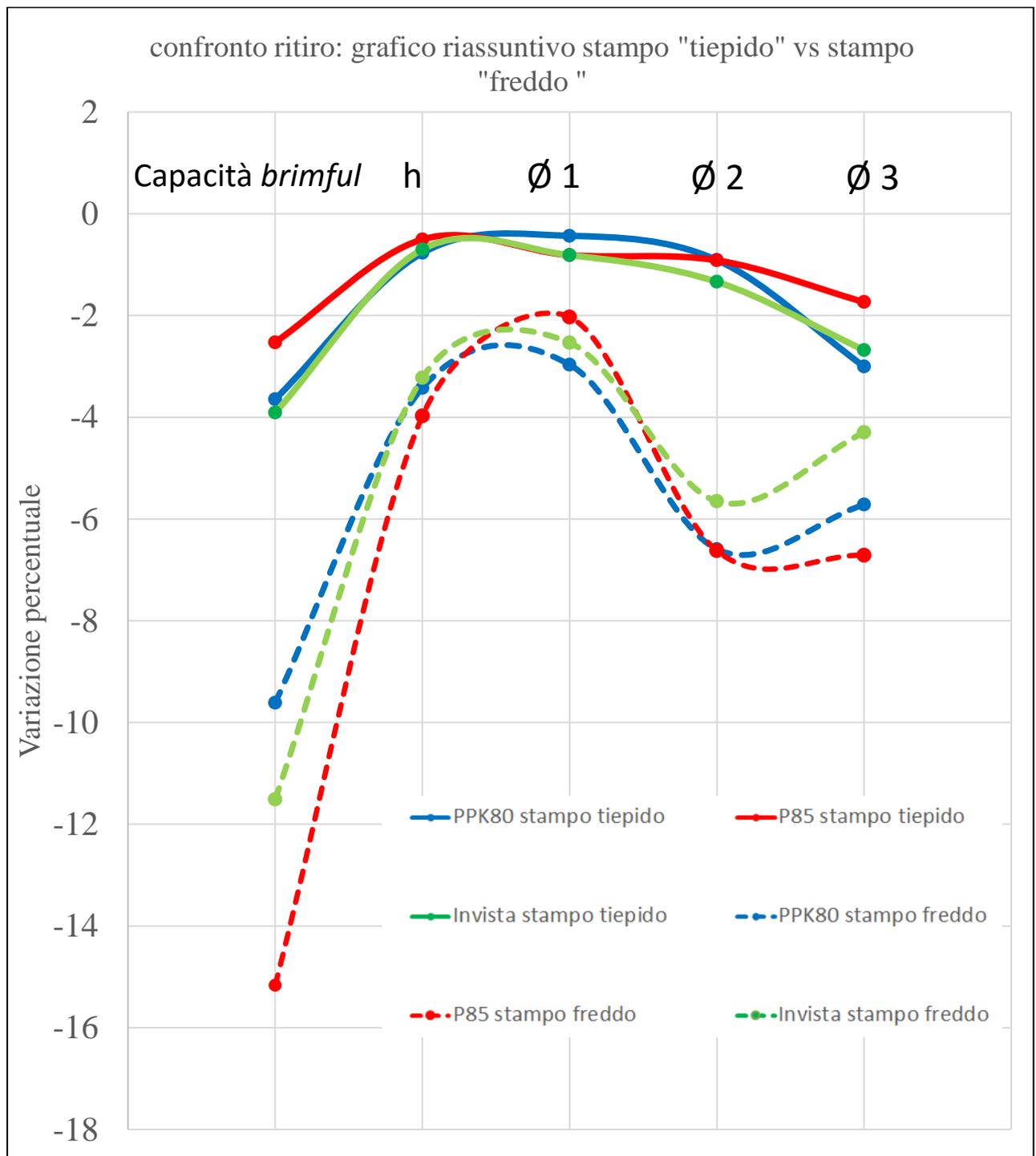


Figura 82-confronto sui ritiri percentuali di tutti i materiali utilizzando stampi tiepidi e freddi

Dopo aver analizzato il comportamento macroscopico dovuto al ritiro più accentuato delle bottiglie prodotte con stampo freddo rispetto a quelle soffiate con stampi tiepidi, abbiamo valutato se tra i due set di bottiglie ci fossero differenze in termini di grado di cristallinità. Per fare questo abbiamo utilizzato una nuova colonna a gradiente di densità e la calorimetria a scansione differenziale. Si è proceduto nuovamente con la taratura della colonna e la determinazione della densità di campioni provenienti da metà etichetta, tagliati in quadratini di 2 mm x 2 mm circa. I risultati ottenuti sono i seguenti:

Figura 83: grafico e tabella relativi alla taratura della colonna a gradiente di densità

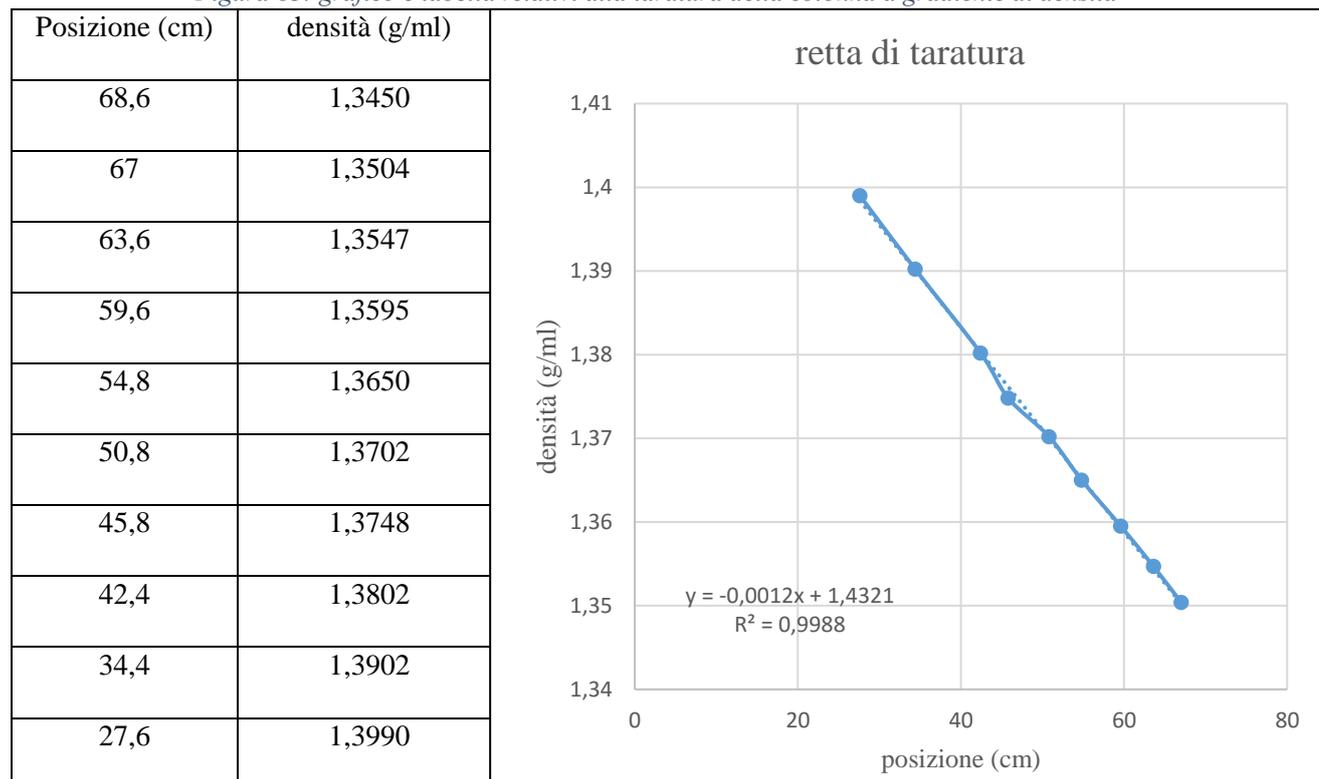


Tabella 23: misure di cristallinità di campioni di bottiglia prodotta con miscela Invista e stampo tiepido

Invista	"stampo tiepido"	ρ	x_c
Test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinità (%)
1	54,8	1,36634	27
2	53,8	1,36754	28
3	54	1,36730	28
4	54,3	1,36694	28
5	54,5	1,36670	28
6	54,8	1,36634	27
7	53,8	1,36754	28
media	54,3	1,36696	28

Tabella 24: misure di cristallinità di campioni di bottiglia prodotta con mescola Invista e stampo freddo

Invista	“stampo freddo”	ρ	x_c
Test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)
1	55,4	1,36562	27
2	55,2	1,36586	27
3	55,1	1,36598	27,
4	53,9	1,36742	28
5	54,8	1,36634	27
6	55,5	1,36550	27
7	55,7	1,36526	26
media	55,1	1,36600	27

Tabella 25: misure di cristallinità di campioni di bottiglia prodotta con mescola P85 e stampo tiepido (sopra) o stampo freddo(sotto)

P85	"stampo tiepido"	ρ	x_c
Test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)
1	54,2	1,3671	28
2	54,0	1,3673	28
3	53,8	1,3675	28
4	53,7	1,3677	28
5	54,2	1,3671	28
6	54,0	1,3673	28
7	54,3	1,3669	28
media	54,0	1,3673	28
P85	“stampo freddo”	ρ	x_c
Test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinità (%)
1	54,4	1,3668	28
2	54,8	1,3663	27
3	54,6	1,3666	27
4	54,9	1,3662	27
5	55,0	1,3661	27
6	54,7	1,3665	27
7	54,9	1,3662	27
media	54,8	1,3664	27

Tabella 26: misure cristallinità di campioni di bottiglie prodotte con la mescola PPK80 e stampo tiepido (sopra) o freddo (sotto)

PPK80	"stampo tiepido"	ρ	x_c
Test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)
1	54,2	1,3671	28
2	54,4	1,3668	28
3	55	1,3661	27
4	54,8	1,3663	27
5	53,8	1,3675	28
6	54,6	1,3666	27
7	54,7	1,3665	27
media	54,5	1,3667	28
PPK80	"stampo freddo"	ρ	x_c
Test	posizione (cm)	densità (g/ml)	cristallinita (%)
1	54,0	1,36730	28
2	54,1	1,36718	28
3	54,0	1,36730	28
4	54,2	1,36706	28
5	54,4	1,36682	28
6	54,3	1,36694	28
7	54,2	1,36706	28
media	54,2	1,36709	28

Dalle misure di densità non emergono differenze apprezzabili per quanto riguarda la percentuale di fase cristallina presente nei campioni; le piccole differenze rilevate, sono probabilmente imputabili alla non completa riproducibilità nei parametri di processo (ad esempio sulla temperatura di soffiaggio), che genera differenze nel contenitore in particolare relativamente alla distribuzione del materiale e al grado di orientazione delle catene.

Nella tabella riassuntiva sottostante (Tabella 27) vengono tabulati i valori di cristallinità valutati dalle misure di densità e confrontati con i valori ottenuti tramite calorimetria a scansione differenziale:

Tabella 27: tabella riassuntiva valori di cristallinità ottenuti mediante DSC e colonna a gradiente per materiali prodotti con stampo tiepido e freddo

<i>Materiale</i>	<i>% Cristallinità Colonna a gradiente</i>	<i>% Cristallinità DSC</i>
<i>PPK80 stampo tiepido</i>	28	25
<i>PPK80 stampo freddo</i>	28	26
<i>Invista stampo tiepido</i>	28	28
<i>Invista stampo freddo</i>	27	25
<i>P85 stampo tiepido</i>	28	29
<i>P85 stampo freddo</i>	27	24

I risultati sono sostanzialmente molto simili e ci permettono di affermare che l'effetto dello stampo "tiepido" non è da attribuire a un aumento della quantità di fase cristallina.

Allo scopo di valutare l'effetto dello stampo "tiepido" sulla microstruttura del PET si è cercato un approccio diverso: sono state effettuate registrazioni di spettri IR seguendo la procedura descritta nel paragrafo **3.1.8 Analisi spettroscopica: ATR: riflessione totale attenuata**, per valutare l'assorbimento della banda a 1340 cm^{-1} corrispondente alla disposizione *trans* del legame carbonio-carbonio dell'unità glicolica del PET.

Per eliminare gli effetti dovuti al cammino ottico e poter confrontare direttamente i risultati ottenuti indichiamo sempre il rapporto tra la banda che corrisponde alla vibrazione asimmetrica fuori dal piano del legame C-C del glicole con quella a 1410 cm^{-1} , corrispondente allo stretching nel piano del legame C-H di un benzene parasostituito, la cui intensità è indipendente dalla fase in cui si trova.

Essendo l'analisi ATR su solidi un'analisi puntuale; per eliminare errori dovuti a punti con difetti si costruisce una mappa formata da 16 punti e su ogni punto si esegue l'analisi, calcolando come risultato finale la media degli spettri acquisiti.

L'analisi è compiuta sulle stesse parti di bottiglia campionate finora ed è stata fatta sia su quelle preparate con lo stampo "tiepido", sia su quelle prodotte con stampo "freddo", analizzando sia la superficie interna che esterna del contenitore. Ovviamente maggiore sarà il valore del rapporto delle assorbanze, maggiore sarà la popolazione con conformazione *trans*, attribuibile alla fase cristallina e alla fase amorfa orientata.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

Tabella 28: valori del rapporto A_{1340}/A_{1410} dello spettro FT-IR per le tre formulazioni utilizzando stampo "tiepido" e "freddo"

Campioni	Superficie esterna A_{1340}/A_{1410}	Superficie interna A_{1340}/A_{1410}
PPK80 "tiepido"	0,77	0,94
PPK80 "freddo"	0,8	0,94
Invista "tiepido"	0,81	0,96
Invista "freddo"	0,83	0,95
P85 "tiepido"	0,81	0,96
P85 "freddo"	0,82	0,96

E' evidente che il valore di tale rapporto misurato sulla superficie interna è praticamente analogo per i due metodi di produzione, mentre per la superficie esterna la differenza è apprezzabile e i materiali prodotti con lo stampo "freddo" hanno una percentuale maggiore di conformazione *trans*, che non risulta correlabile ad una percentuale maggiore di fase cristallina.

Questo rapporto più alto negli stampi freddi significa che parte della regione amorfa è stata orientata ma non ha avuto la possibilità di cristallizzare ed è stata congelata in una fase amorfa rigida orientata che partecipa in parte all'assorbimento a 1340 cm^{-1} . Perciò minore è il rapporto tra le due bande, maggiore sarà l'effetto di rilassamento ottenuto.

Reputiamo che la fase amorfa orientata sia la responsabile del ritiro più accentuato delle bottiglie prodotte con stampo freddo; essa è presente in minor quantità nelle bottiglie prodotte con stampo "tiepido" poiché il materiale, venendo a contatto con una parete a temperatura a 85°C , possiede l'energia termica sufficiente per poter arrivare a un rapporto *trans-gauche* più vicino all'equilibrio.

Un'ulteriore conferma di ciò è arrivata dalla analisi IR di campioni soffiati a produttività diverse, ossia con un tempo di contatto con lo stampo più o meno lungo. Queste prove sono state eseguite per il solo materiale PPK80 e a due temperature dello stampo diverse.

E' necessario ricordarsi che aumentando la produttività diminuiscono tutti i tempi del ciclo compreso il soffiaggio delle preforme (perciò vi è un'applicazione dello sforzo che porta a cristallizzazione minore). Il riscaldamento è stato condotto in modo da garantire la stessa temperatura della preforma prima dello stiro-soffio attraverso l'utilizzo del *thermoscan*.

Tabella 29: valori del rapporto A_{1340}/A_{1410} dello spettro FT-IR per la formulazione PPK80 a $T=85^{\circ}\text{C}$ utilizzando diverse produttività

PPK80 "warm" $T=85^{\circ}\text{C}$	$Pr=1100$ b/h	$Pr=1000$ b/h	$Pr=950$ b/h	$Pr=800$ b/h
	A_{1340}/A_{1410}	A_{1340}/A_{1410}	A_{1340}/A_{1410}	A_{1340}/A_{1410}
Superficie esterna	0,768	0,770	0,803	0,803
Superficie interna	0,953	0,956	0,97	0,970

Tabella 30: valori del rapporto A_{1340}/A_{1410} dello spettro FT-IR per la formulazione PPK80 a $T=83^{\circ}\text{C}$ utilizzando diverse produttività

PPK80 "warm" $T=83^{\circ}\text{C}$	$Pr=1100$ b/h	$Pr=1000$ b/h	$Pr=950$ b/h	$Pr=800$ b/h
	A_{1340}/A_{1410}	A_{1340}/A_{1410}	A_{1340}/A_{1410}	A_{1340}/A_{1410}
Superficie esterna	0,815	0,829	0,848	0,854
Superficie interna	1,027	1,020	1,013	1,014

Come già accennato diminuendo la produttività aumentano proporzionalmente la durata temporale di tutte le fasi dello stiro soffiaggio, in particolare aumenta il tempo in cui viene utilizzata l'aria secondaria, un'aria ad alta pressione (36bar) che contribuisce a cristallizzare il materiale per l'elevato sforzo meccanico impresso. Dai dati di tabella 29 e tabella 30 l'effetto di rilassamento maggiore si ha con produttività alte, in cui si hanno i valori più bassi del rapporto tra le due bande. Le prove sono state effettuate con lo stampo a due temperature, 83 e 85°C , e come era previsto, il rilassamento maggiore si ha quando la temperatura dello stampo è più alta. L'effetto come già visto in precedenza è visibile solo sulla superficie esterna del contenitore, mentre per la superficie interna i valori sono maggiormente allineati.

Su bottiglie prodotte con lo stampo a 85°C e operando a produttività diversa sono stati eseguiti test di ritiro valutando inizialmente ritiro istantaneo che il contenitore subisce:

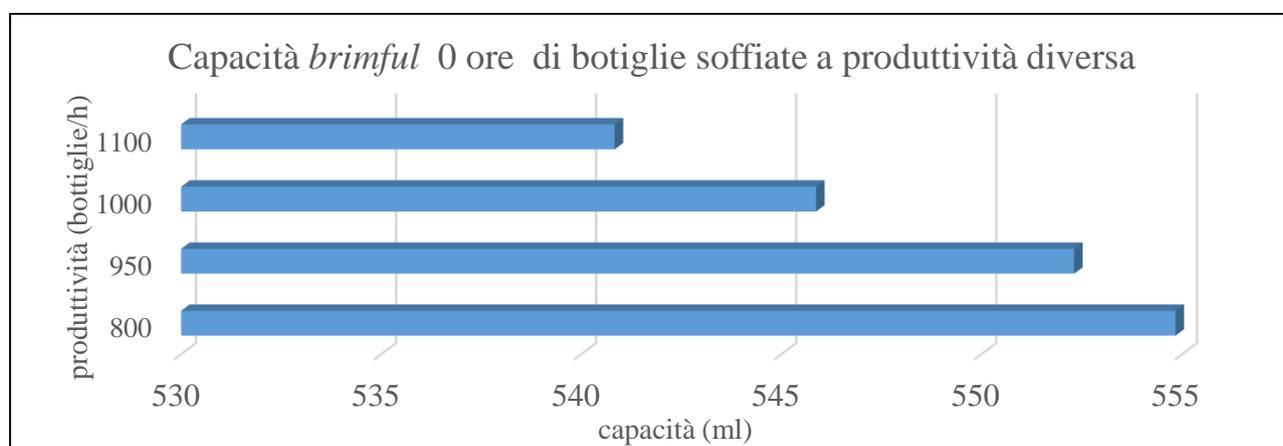


Figura 84: capacità *brimful* di bottiglie prodotte con mescola PPK80 a produttività diverse

Il ritiro istantaneo maggiore si ottiene con bottiglie soffiate con la produttività più alta, probabilmente più aumenta il tempo in cui l'aria secondaria agisce sul contenitore, più il ritiro dovuto al rilassamento assume un valore minore.

Si è poi proceduto con l'esecuzione dei test di riempimento a caldo per valutare il ritiro che le bottiglie subiscono, valutando macroscopicamente la variazione della capacità *brimful*:

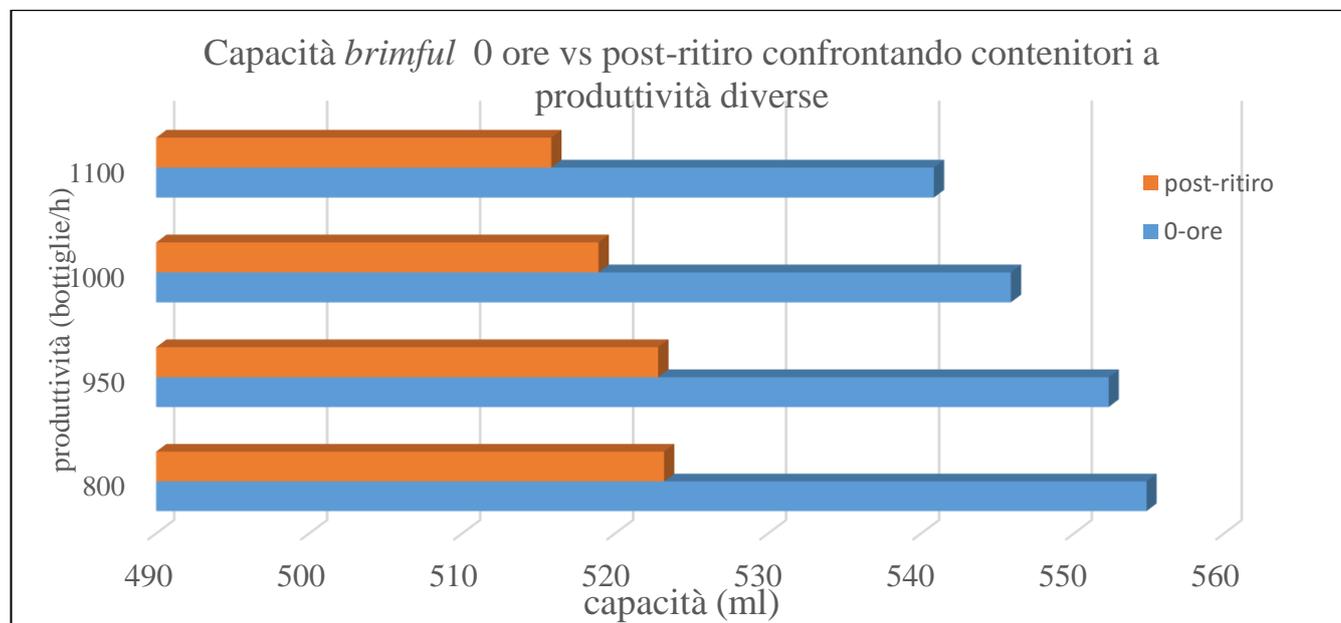


Figura 85: capacità brimful dei contenitori prodotti con miscela PPK80 confrontando i valori post ritiro rispetto a quelli 0 ore

Come si può osservare dal grafico sopra riportato i valori dopo i test di riempimento hanno una variabilità molto ridotta, questo significa che le bottiglie prodotte con produttività alte resistono in maniera più efficace ad alte temperature, arrivando ad assumere valori di capacità paragonabili con le altre prodotte a produttività più basse, pur avendo un valore di capacità *brimful* all'uscita dello stampo più alto. Su queste bottiglie sono stati anche eseguiti dei test di riempimento *nitro-hot-fill* con le modalità di riempimento descritte nel paragrafo 3.2.2 **Prove di riempimento a caldo con iniezione di azoto.**

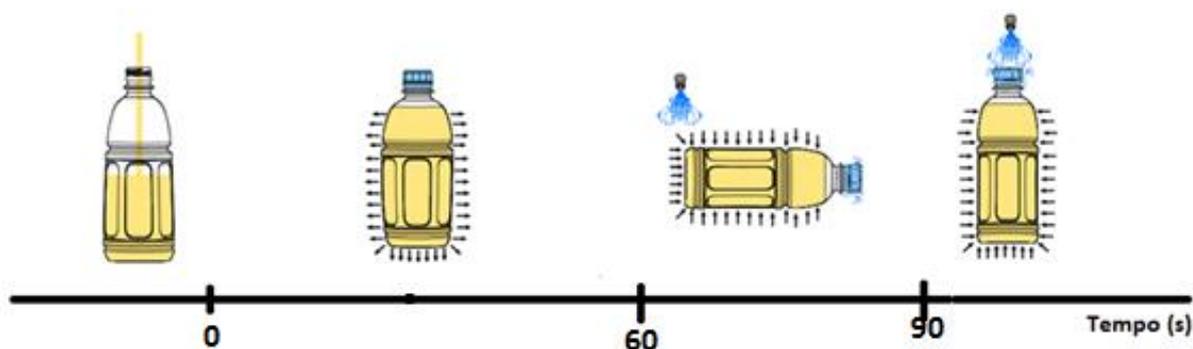


Figura 86: modalità di riempimento senza raffreddamento intermedio

I test di riempimento senza raffreddamento intermedio del fondello hanno visto un miglioramento di circa 2°C rispetto alle prove condotte in precedenza: si sono riusciti a riempire contenitori preparati a partire da mescole PPK80 fino a 83 C e contenitori da mescole Invista fino a 82°C. La formulazione P85, invece, non ha superato gli 81°C di temperatura massima di riempimento e per questo è stata definitivamente scartata per la produzione di contenitori con stampi “tiepido”.

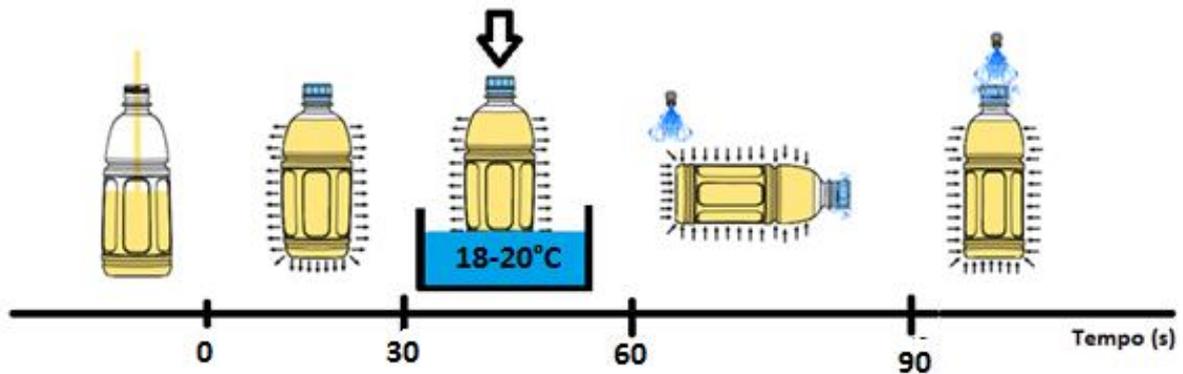


Figura 87: modalità di riempimento con raffreddamento intermedio con $T=18/20^{\circ}\text{C}$

La seconda modalità, che prevede il raffreddamento del fondo usando un’acqua di raffreddamento a 18/20°C ha permesso di riempire bottiglie con un liquido a temperature anche maggiori di 85°C. Le bottiglie in mescole PPK80 e Invista hanno resistito rispettivamente a 85,5°C e a 84°C. Se a questo uniamo la possibilità di utilizzare bottiglie anidre prodotte con stampo “tiepido” le possibilità di riempimento migliorano ulteriormente, arrivando fino a 87°C senza estroflessione.

Le bottiglie prodotte con stampo tiepido hanno una caratteristica importante che le rende preferibili, ovvero la loro capacità di resistere meglio al restringimento dovuto al riempimento ad alte temperature.

Il trattamento in stampo termostato a 85°C modifica la struttura del PET, soprattutto per quanto riguarda la zona amorfa del materiale che è quella che subisce le modificazioni maggiori. Prima di proseguire con l’analisi sono stati eseguiti test sulla formulazione PPK80 per valutare se vi siano delle differenze all’analisi dinamico-meccanica fra i materiali prodotti con stampo “freddo” e quelli prodotti con stampo “tiepido”.

Dai primi grafici in Figura 88, Figura 89, Figura 90 si osserva che vi è un miglioramento nel modulo conservativo e della temperatura di transizione vetrosa producendo contenitori utilizzando uno

stampo “tiepido” e vi è un’ulteriore miglioramento se i campioni sono sottoposti a un processo di essiccamento.

Il trattamento con stampo “tiepido” modifica la microstruttura del materiale rendendola più compatta e aumentandone le caratteristiche meccaniche del materiale.

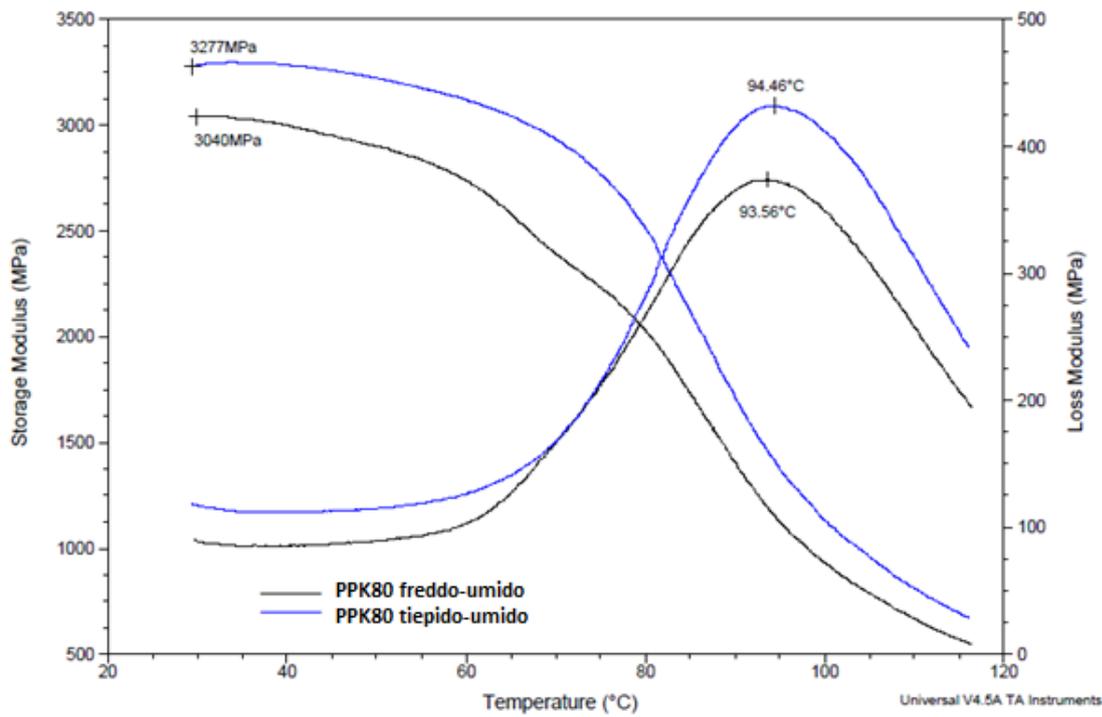


Figura 88: analisi dinamico-meccanica del materiale PPK80 umido formato utilizzando "stampo tiepido" e "stampo freddo"

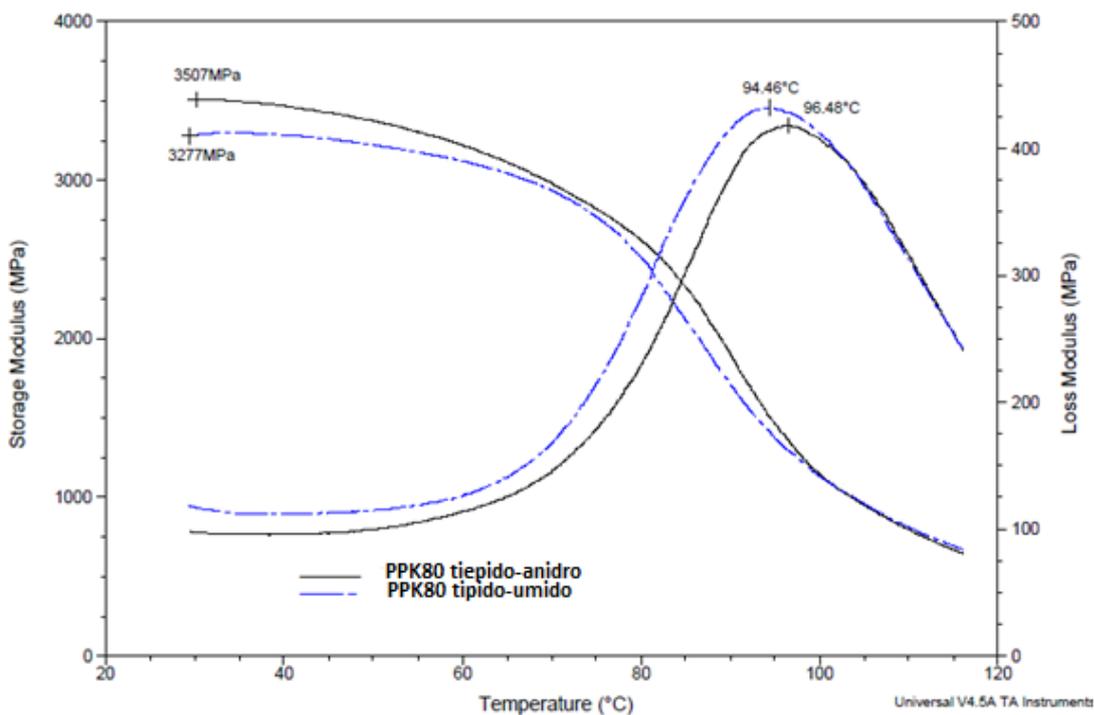


Figura 89: analisi dinamico-meccanica del materiale PPK80 anidro e umido utilizzando uno stampo “tiepido”

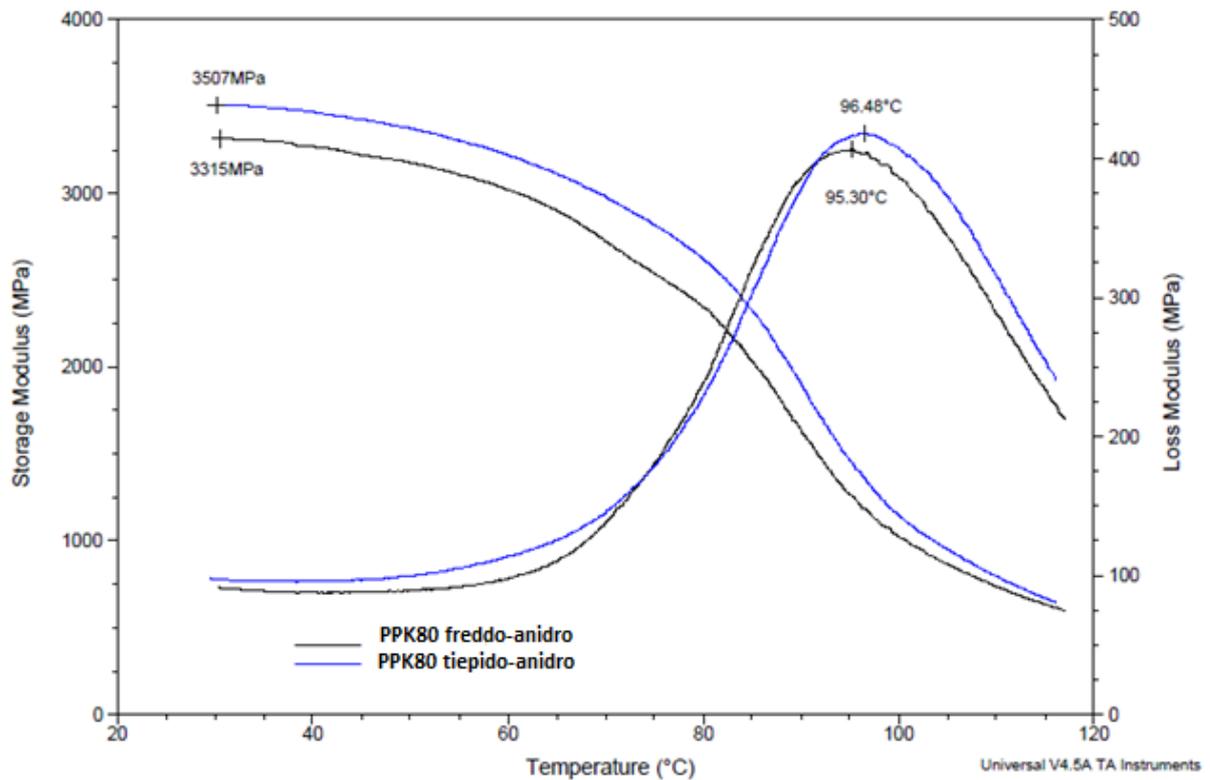


Figura 90: analisi dinamico meccanica del materiale PPK80 anidro formato utilizzando "stampo tiepido" e "stampo freddo"

Una volta stabilita l'influenza dello "stampo tiepido" anche sulle proprietà meccaniche della miscela PPK80, si è andati ad analizzare la sua influenza anche sulle altre formulazioni. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 31 e sono stati ricavati analizzando solo bottiglie non anidre: viene riportato il modulo conservativo a 30°C e la sua variazione percentuale rispetto ai due tipi di stampo, le temperature di transizione vetrosa e la differenza di T_g tra il materiale formato con stampo tiepido e quello con stampo freddo:

Tabella 31: analisi dinamico meccanica: modulo conservativo e T_g , influenza dello stampo tiepido per diversi tipi di formulazione

Materiali	E' "tiepido" (MPa)	E' "freddo" (MPa)	Δ (%)	T_g "tiepido" (°C)	T_g "freddo" (°C)	$\Delta(T_g\text{tiepido}-T_g\text{freddo})$
<u>PPK80</u>	3300	3000	-9	94	93	1
<u>P85</u>	2500	2900	+16	96	95	1
<u>Invista</u>	3200	2400	-25	95	92	3

In generale si osserva che utilizzando lo stampo “tiepido” vi è un aumento della temperatura di transizione vetrosa, che si è ipotizzato che questo aumento sia dovuto a un maggiore impaccamento della struttura polimerica.

In Figura 91 e Figura 92 si riportano due esperimenti analoghi condotti per gli altri materiali Invista e P85 (sono esempi di curve registrate, il valore esatto della media di più misure è riportato in Tabella 31), al fine di valutare l’incidenza dello stampo termostato.

La formulazione Invista ha evidenziato un miglioramento sia sul valore del modulo conservativo sia sulla temperatura di transizione vetrosa, mentre per la miscela P85 vi è un calo delle proprietà meccaniche nonostante un leggero aumento della T_g .

Probabilmente i componenti che formano la formulazione per *hot-fill* P85 possiedono caratteristiche differenti rispetto a quello degli altri due materiali, la fase amorfa, seppur non rilassata, sembra possedere una resistenza maggiore, probabilmente a causa della sua composizione che la rende più rigida rispetto alle altre.

Solamente per questo materiale sembra che il soffiaggio effettuato con stampi “tiepidi” non porti a benefici: questo è chiaro sia da un punto di vista applicativo con risultati inferiori ai test di riempimento sia dal punto di vista della temperatura di transizione vetrosa determinata con l’analisi dinamico-meccanica.

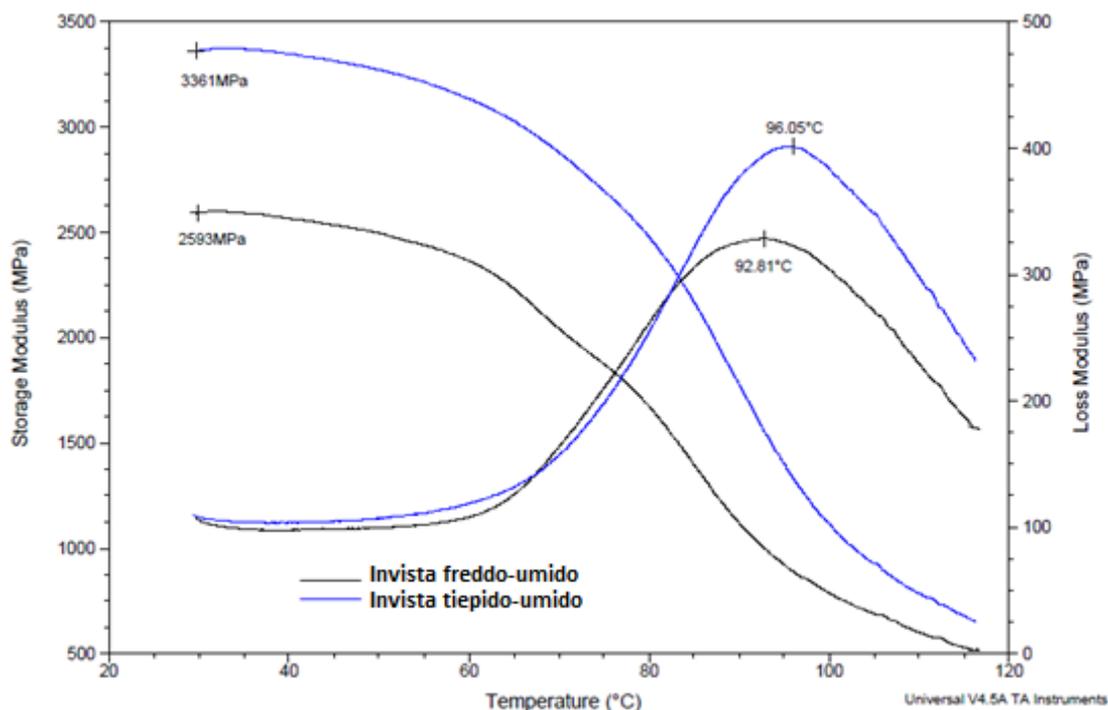


Figura 91: analisi dinamico-meccanica del materiale Invista formato utilizzando "stampo tiepido" e "stampo freddo"

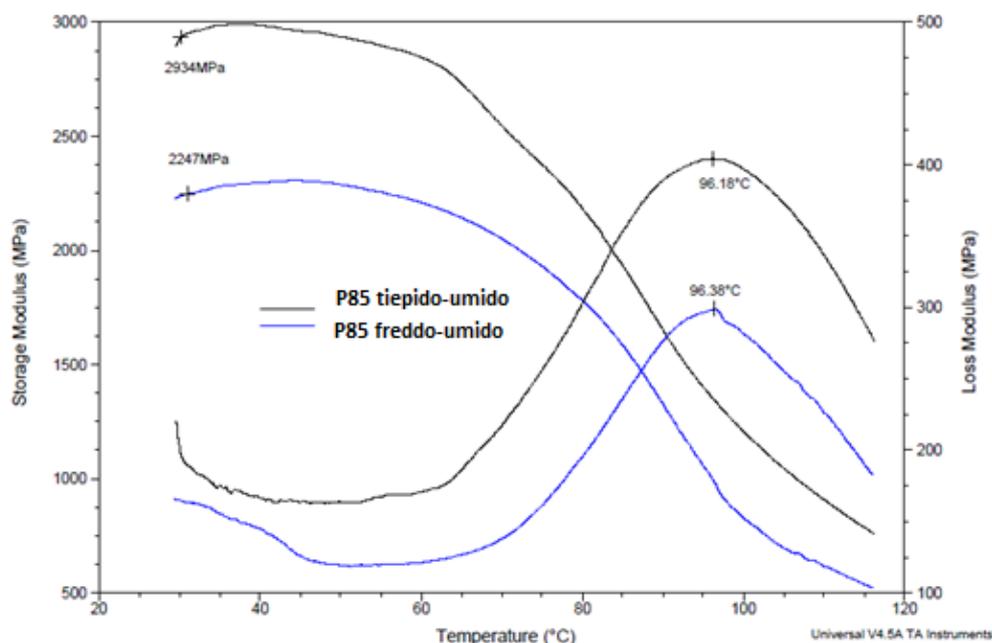


Figura 92: analisi dinamico-meccanica del materiale -P85 formato utilizzando "stampo tiepido" e "stampo freddo"

L'analisi è proseguita attraverso prove di *creep*: in questo modo si vuole simulare quello che avviene all'interno del contenitore durante il riempimento e sottolineare le differenze tra i contenitori prodotti con stampo tiepido e quelli prodotti con stampo freddo.

Si sceglie di operare a una temperatura di riferimento di 65°C in modo da rendere più evidenti le eventuali differenze tra i materiali in base alla pressione registrata all'interno del contenitore durante il riempimento si imposta uno sforzo da applicare di 10 MPa.

Definito lo sforzo, stabilito un tempo di *creep* di 30 minuti e un tempo di recupero di 20 minuti e inserite nel software le dimensioni del provino (da cui lo strumento ricava la forza da applicare) si procede con l'analisi.

In Tabella 32 vengono riportati le pendenze della curva da 900 s a 2000s e nel paragrafo **3.1.7 Analisi dinamico-meccanica** i valori delle deformazioni residue dopo il periodo di recupero a temperatura costante, in modo da valutare i contributi elastici e viscosi:

Tabella 32: esperimenti dicreep: valori di pendenza della curva da 900 s a 2000s per campioni in stampi "freddi" e "caldi"

<i>Material</i>	<i>E-freddo</i> (%strain/s)	<i>E-tiepido</i> (%strain/s)
<i>PPK80</i>	$4,4 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-5}$
<i>P85</i>	$1,4 \times 10^{-5}$	12×10^{-5}
<i>Invista</i>	$2,9 \times 10^{-5}$	15×10^{-5}

Tabella 33: esperimento di creep: deformazione residua per campioni lavorati in stampi "freddi" e "caldi"

Deformazione residua Materiale	ϵ -freddo (%)	ϵ -tiepido (%)
PPK80	0,18	0,28
P85	0,074	1,4
Invista	0,056	0,51

Si nota che il materiale soffiato in uno stampo termostato a 85°C aumenenti sia la pendenza della curva (nel tratto di curva da 900 a 2000 s), che la deformazione residua risultato di uno scorrimento viscoso. Questa è un ulteriore prove alla nostra ipotesi: infatti trovandoci a una temperatura vicina alla temperatura di transizione vetrosa e sottoponendo il materiale a una deformazione in trazione, i materiali che avevano rilassato durante il contatto con lo stampo caldo, hanno la possibilità di deformarsi in maniera maggiore rispetto a quelli formati con stampo freddo, avendo i primi una struttura maggiormente compatta e meno orientata. Durante questa prova il materiale processato con stampo tiepido subisce una percentuale di deformazione al secondo maggiore e una deformazione del provino finale di maggiore entità rispetto a quello prodotto con lo stampo freddo; infatti in quest'ultimo caso il materiale contiene già zone amorfe orientate che non hanno possibilità di subire un'ulteriore deformazione.

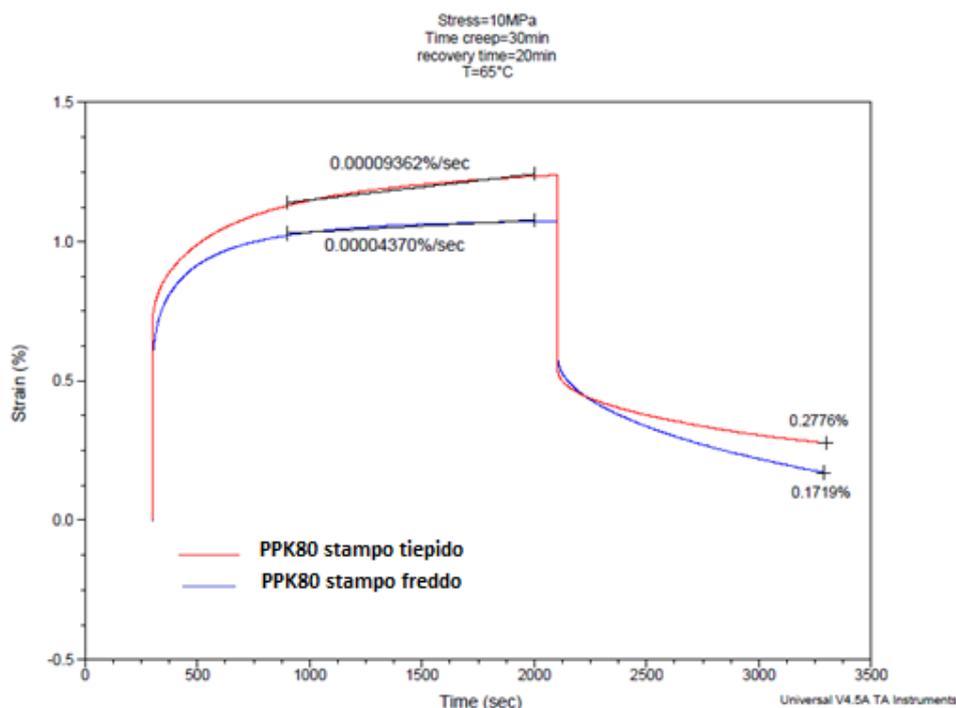


Figura 93: test di creep per il materiale: PPK80 formato utilizzando "stampo tiepido" e "stampo freddo"

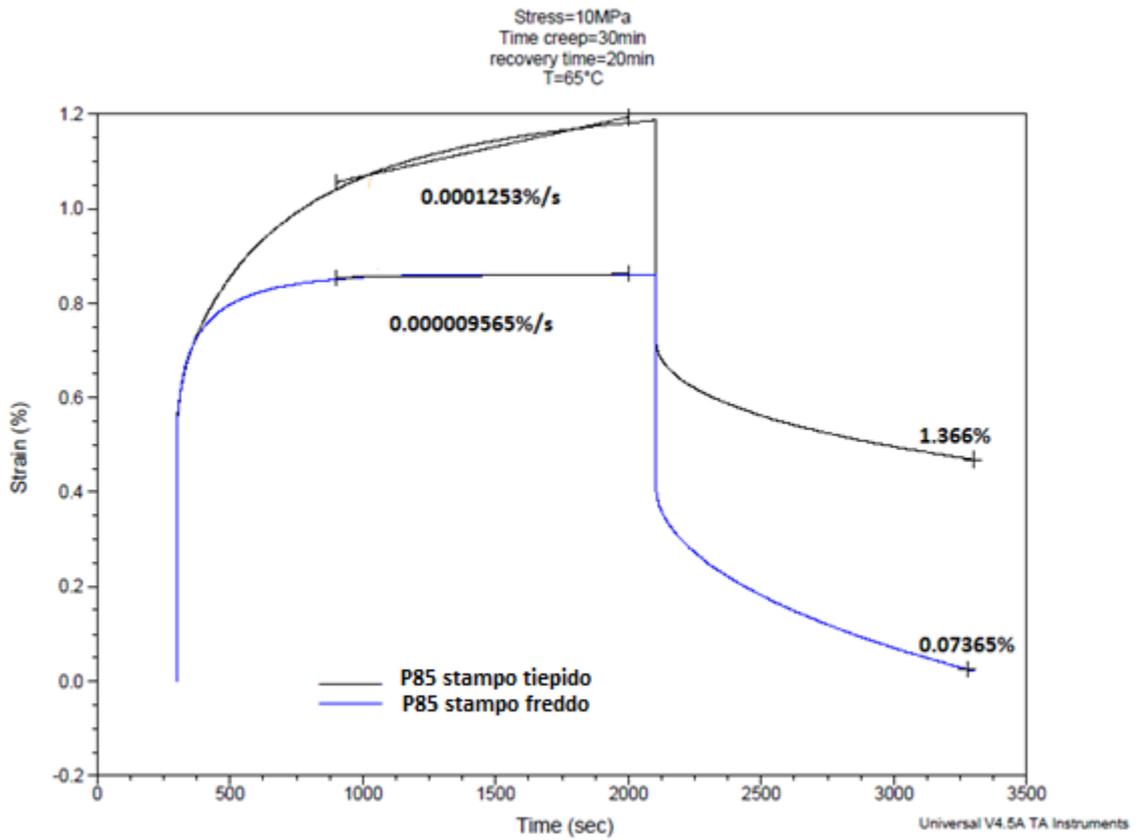


Figura 94: test di creep per il materiale P85 formato utilizzando "stampo tiepido" e "stampo freddo"

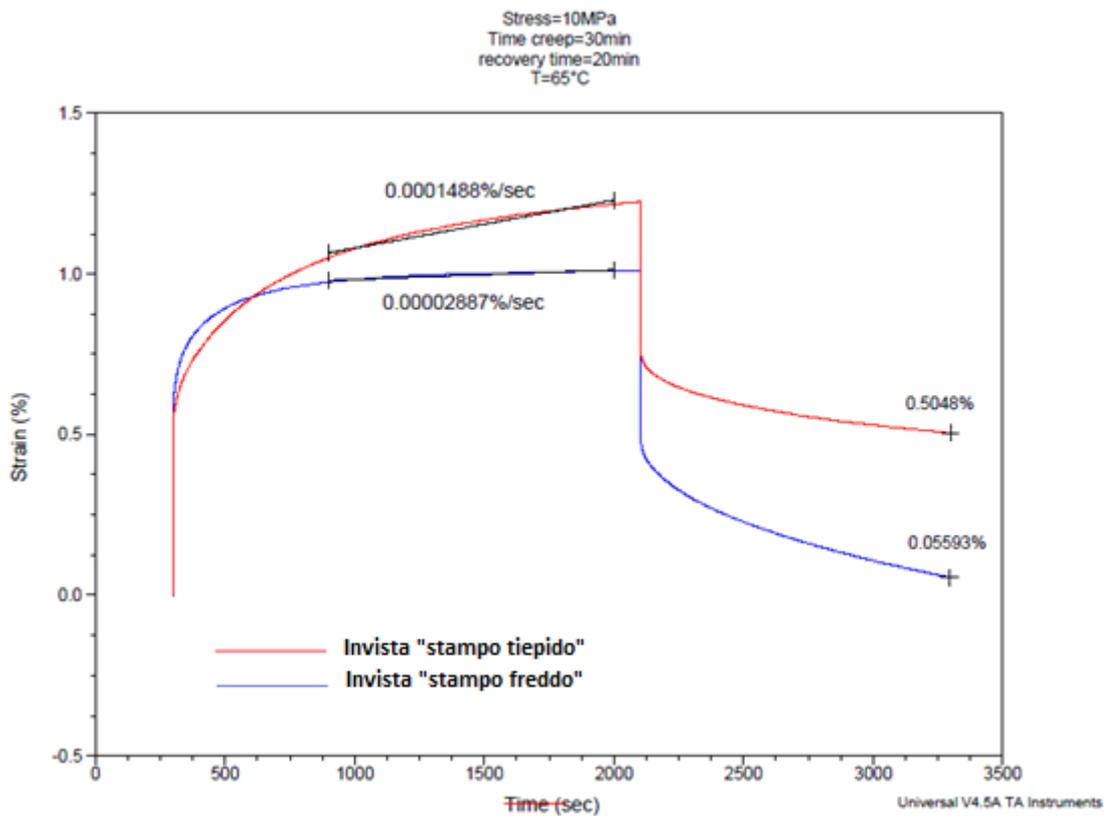
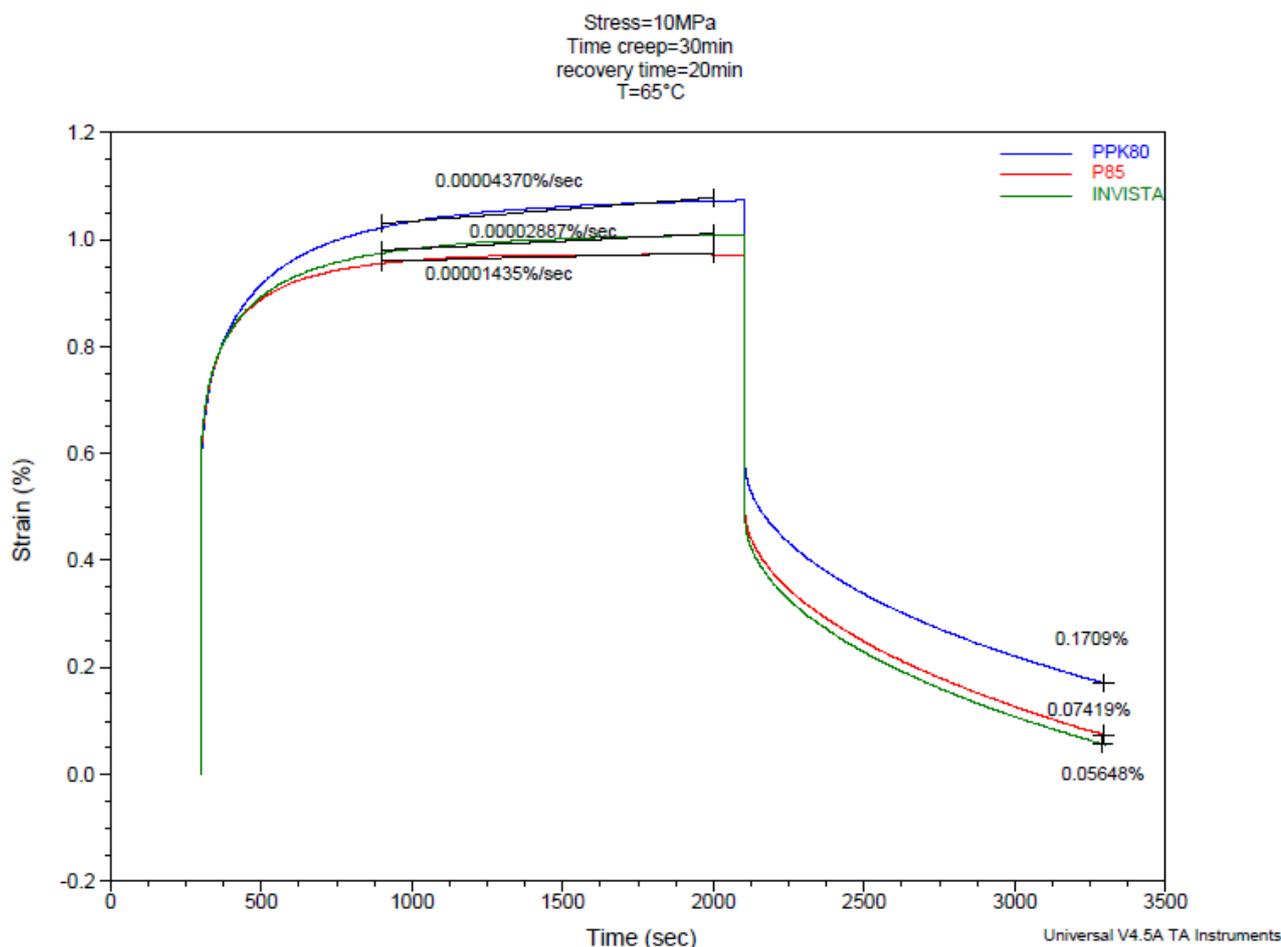


Figura 95: test di creep per il materiale Invista formato utilizzando "stampo tiepido" e "stampo freddo"

In Figura 96 sono messi a confronto i tre materiali processati con stampo freddo: il più rigido risulta essere il P85 probabilmente a causa della sua formulazione, il secondo è l'Invista che, seppur avendo una pendenza quasi doppia della curva di *creep* rispetto al P85, ha una deformazione residua più bassa, mostrando quindi caratteristiche di ritorno elastico migliori. I campioni formati utilizzando il materiale PPK80 risultano essere quelli che presentano la resistenza minore; infatti, sebbene abbiano un ritorno elastico paragonabile all'Invista, hanno una deformazione residua e un pendenza maggiore degli altri due.



o

Figura 96: test di creep sulle tre formulazioni formate utilizzando lo "stampo freddo"

In Figura 97 vi è il confronto dei tre materiali prodotti con stampo "tiepido": per quanto riguarda le pendenze in questo caso i valori risultano essere maggiormente allineati, anche se Invista e PPK80 hanno un comportamento completamente diverso rispetto al P85, che infatti con una deformazione residua dell'1,4% risulta avere un comportamento nettamente discordante rispetto agli altri due. Sembra essere soggetto infatti a una deformazione viscosa che lo porta ad essere considerato un materiale non adatto a essere processato con stampo termostato a 85°C.

Gli altri due materiali si comportano in maniera analoga, l'Invista è la miscola, la cui curva di *creep* mostra una pendenza maggiore ed ha un minor recupero elastico rispetto al PPK80, che risulta essere dai test di riempimento fino all'analisi meccanica il materiale che meglio si adatta a questo tipo di lavorazione.

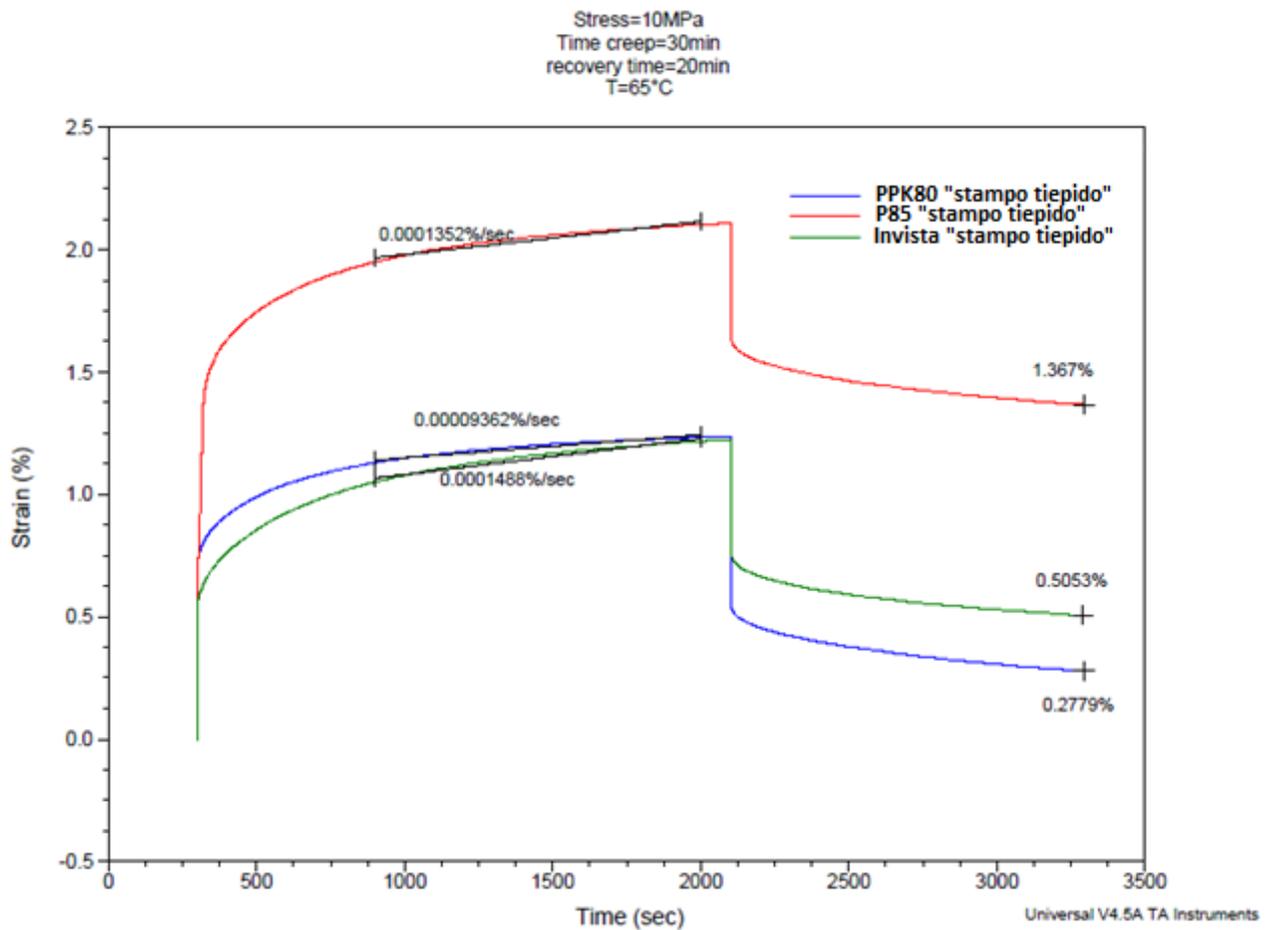


Figura 97: test di creep sulle tre formulazioni formate utilizzando lo "stampo tiepido"

Per concludere abbiamo dimostrato il beneficio che lo stampo tiepido assicura in termini di ritiro a caldo e resistenza ad alte temperature.

Capitolo 5: Conclusioni

La fase iniziale del lavoro ha riguardato lo studio delle caratteristiche delle tre formulazioni a nostra disposizione (PPK80, P85, Invista) attraverso test di viscosità intrinseca sia sul granulo, per verificare la qualità delle formulazioni acquistata, sia sulla preforma per valutare eventuali processi degradativi innescati nel processo di estrusione e iniezione.

I test condotti hanno mostrato valori di viscosità intrinseca sul granulo in accordo con le schede tecniche dei materiali forniteci dai produttori, per quanto riguarda invece le preforma prodotte i risultati hanno mostrato una degradazione molto pronunciata per i materiali P85 e Invista che hanno subito una caduta rispettivamente di 0.12 e 0.15 dL/g partendo da un valore di IV di 0.82 e 0.84 dL/g. L'unico materiale ad aver caratteristiche accettabile risulta essere il PPK80 con IV misurato sulla preforma di 0.77 dL/g; questa caduta nel valore del peso molecolare durante il processo di produzione delle preforma a partire dalle mescole P85 e Invista pregiudica fortemente i risultati ottenuti con questi due prodotti, che erano stati acquistati per la loro particolare formulazione adatta per i trattamenti ad alta temperatura. Una valutazione accurata su queste due formulazioni risulta tuttavia difficile da eseguire a causa di questa degradazione dovuta o a una deumidificazione del granulo poco accurata o a condizioni di processo troppo drastiche.

Lo studio è proseguito testando diverse geometrie di bottiglia soffiate da una preforma realizzata appositamente per questo progetto con un peso relativamente basso (20 g per 500ml) e con un collo già commercializzato del diametro di 33 mm.

In questa fase è stato scelto il design a noi più funzionale in base alle simulazioni su scala pilota dei test di riempimento a caldo con iniezione di azoto trovando nel petaloide la struttura più adatta a sopportare la pressione interna e la temperatura vicina o addirittura superiore a quella di transizione vetrosa del PET.

Il petaloide è una geometria del fondello progettata in modo da resistere a pressioni elevate ed evitare l'estroffessione; il design del corpo sembra invece essere meno vincolato e questo risulta in linea con l'obiettivo iniziale di unire funzionalità ed estetica. Trattandosi, infatti, di una fase di industrializzazione è fondamentale che il prodotto sia non solo funzionale ma anche e soprattutto commercialmente appetibile.

Lo studio è proseguito ottimizzando i parametri di processo di stiro-soffiaggio al fine di evitare l'accumulo di materiale amorfo nella parte finale del contenitore, variando opportunamente la pressione dell'aria di soffiaggio primaria e secondaria.

Essendo infatti la parte amorfa a modificare le proprietà meccaniche in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa, aumentare la quantità di fase cristallina anche nella parte finale

del manufatto ha portato benefici alla stabilità del contenitore. Questo risultato è stato ottenuto aumentando la pressione dell'aria primaria fino a 10 bar, al fine di trascinare meno materiale verso il fondo della bottiglia.

Si è proseguito analizzando nel dettaglio le varie fasi del processo industriale NHF, cercando di raggiungere la temperatura di riempimento massima possibile, attraverso un raffreddamento intermedio del fondello con acqua corrente (18/20°C) e con un acqua proveniente da un ciclo frigorifero (10°C), riuscendo nel primo caso a riempire i contenitori preparati con la miscela PPK80 a 82,5°C, nel secondo a 87°C senza mai osservare estroflessione del fondello e quindi conservando sempre una buona stabilità del contenitore.

A questo punto si è cercato di raggiungere un risultato analogo senza utilizzare un'acqua refrigerata (che rappresenterebbe un costo aggiuntivo per il cliente) ma lavorando sul materiale e cercando di migliorarne le caratteristiche.

E' stata dapprima valutata l'influenza del contenuto di umidità assorbita nel PET: lavorando con bottiglie soffiate utilizzando la formulazione PPK80 con una bassa percentuale di acqua siamo riusciti a raggiungere una temperatura di riempimento 86°. Trattandosi infatti di un processo che avviene ad una temperatura prossima a quella della transizione vetrosa, in corrispondenza della quale si ha la caduta delle prestazioni meccaniche del materiale, eliminare un plasticizzante, quale l'acqua, è risultato essere determinante. Oltre ad avere ottimi risultati dai test di riempimento a caldo con iniezione di azoto, l'influenza dell'acqua assorbita nel PET è stata dimostrata anche attraverso analisi dinamico-meccaniche che, come era prevedibile, hanno mostrato un miglioramento sia dal punto di vista del modulo meccanico sia nella temperatura di transizione vetrosa nel caso dell'uso di materiali anidrificati.

Infine si è lavorato sul metodo di produzione con stampo termostato a 85°C, riscontrando un miglioramento nel comportamento del materiale legato soprattutto a una stabilità maggiore ad alte temperature. Questo in virtù delle modificazioni della microstruttura polimerica che avvengono quando il materiale è portato a contatto con lo stampo ad una temperatura superiore a quella della T_g , condizione in cui le catene polimeriche posseggono una mobilità superiore.

Le bottiglie prodotte con questa metodologia subiscono un ritiro istantaneo maggiore, ma se trattate con liquidi a temperature vicine a quella di transizione vetrosa subiscono restringimenti molto meno pronunciati, questo comportamento macroscopico riflette modifiche importanti nella microstruttura del PET.

Grazie a test di flottazione ed alla spettroscopia FT-IR si è riusciti a comprendere che questo trattamento non incrementa il grado di cristallinità, ma modifica soltanto la morfologia della fase amorfa.

Infatti la bottiglia a contatto con uno stampo termostato a 85°C ha la possibilità di rilassare parte delle tensioni accumulate durante il processo, arrivando a un valore di conformazioni *trans-gauche* del legame carbonio-carbonio dell'unità glicolica del PET più vicino all'equilibrio, ipotesi supportata anche da test dinamico-meccanici e di *creep*.

L'utilizzo di stampi termostatati ha consentito di raggiungere gli 85°C come temperatura di riempimento con raffreddamento intermedio a 18/20°C per i contenitori soffiati utilizzando il materiale PPK80; se a questa metodologia di produzione uniamo la possibilità di anidrificare il PET fino ad avere una bassa percentuale di acqua assorbita la temperatura di massimo riempimento arriva a 87°C senza perdita di stabilità.

Per concludere sono state apportate modifiche al processo produttivo di NHF: da una parte da un punto di vista tecnologico nel processo di stiro-soffiaggio e di riempimento, dall'altra da un punto di vista del materiale al fine di produrre contenitori in PET, commercialmente appetibili, in grado di sopportare un processo di riempimento ad alte temperature come quello di *nitro-hot-fill*.

Tenuto conto che la maggior parte dei processi industriali attuali che prevedono riempimento a caldo, lavorano con una temperatura del prodotto di 85°C, gli obiettivi prefissati possono definirsi raggiunti.

Bibliografia

- [1] M. Camerani, Manuale su PET e le sue preforme, Sacmi s.c., 2008.
- [2] F. Pilati e M. Toselli, «Aspetti sperimentali della viscosimetria,» in *massa e dimensioni macromolecole (AIM)*, Gargnano, 1993.
- [3] Ottmar-Brandau, Stretch blow molding second edition, Amsterdam: Plastic design library, 2012.
- [4] Ottmar-Brandau, Bottles, preforms and closures: a design guide for PET packaging (second edition), Amsterdam: Plastic design library, 2012.
- [5] M. Marrone, «Poliesteri,» in *caratterizzazione termica di materiali polimerici (AIM)*, Gargnano, 2004.
- [6] D. Ferri, «Materiali polimerici amorfi a $T < T_g$ e semicristallini a $T < T_m$,» in *caraterizzazione meccanico-dinamica di materiali polimerici (AIM)*, Gargnano, 2004.
- [7] Eastman Chemical Company, «The effect of absorbed water on the crystallization rate of PET from the glass,» in *The polyester chain*, Zurigo, 1997.
- [8] G. Bonnebat, G. Rouillet e J. d. Vries, «Effects of moisture and physical ageing on the free blow characteristics of PET,» *polymer engineering and science*, vol. 21, n. 4, pp. 189-195, 1981.
- [9] S. A. Jabarin e E. A. Lofgren, «Effects of water absorption on Physical Properties and Degree of Molecular Orientation of Poly(ethylene Terephthalate),» *Polymer engineering and science*, vol. 26, n. 9, pp. 620-625, 1986.
- [10] Sidel, «PET Hot-Fill Technology designed for Asia's demanding markets,» in *Bev-Pak Asia '94*, Hong Kong, 1994.
- [11] ASTM, «Standard test method for determining standard inherent viscosity of poly(ethylene terephthalate) by glass capillary viscometer,» *ASTM international*, pp. D-4603-03, 2011.
- [12] M. RInk, «Fondamenti sul comportamento dinamico-meccanico:solidi polimerici,» in *caraterizzazione meccanico-dinamica di materiali polimerici (AIM)*, Gargnano, 2004.
- [13] M. L. Focarete, «Rilassamenti viscoelastici nei polimeri allo stato solido,» in *caraterizzazione meccanico-dinamica di materiali polimerici (AIM)*, Gargnano, 2004.

- [14] Y. Zhang, J. Zhang, Y. Lu, Y. Duan, S. Yan e D. Shen, «Glass transition temperature determination of Poly(ethylene terephthalate) thin films using reflection-absorption FTIR,» *Macromolecules*, vol. 37, pp. 2532-2537, 2004.
- [15] J.R. Atkinson, F. Biddlestone e J. Hay, «An investigation of glass formation and physical ageing in poly(ethylene terephthalate) by FT-IR spectroscopy,» *Polymer*, vol. 41, pp. 6965-6968, 2000.
- [16] S. A. Jabarin, «Orientation Studies of Poly(ethylene Terephthalate),» *Polymer engineering and science*, vol. 24, n. 5, pp. 376-384, 1984.