

LORENZO NICOLÈ  
MATERIALI POLIMERICI





**DE** Department of  
Engineering  
Ferrara

# MATERIALI POLIMERICI

## Appunti

LORENZO NICOLÈ

DE - Dipartimento di Ingegneria  
Ingegneria Meccanica [LM-33]  
Università degli Studi di Ferrara

2022 - 2023 – version 1.0

Lorenzo Nicolè: *Materiali Polimerici*, Appunti, © 2022 - 2023

PROFESSORS:

Francesco Mollica

Valentina Mazzanti

LOCATION:

Ferrara

TIME FRAME:

2022 - 2023

---

## CONTENTS

---

I	INTRODUZIONE AI MATERIALI POLIMERICI	1
1	MORFOLOGIA DEI MATERIALI POLIMERICI	3
2	PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIMERI	5
2.0.1	Vincolo geometrico . . . . .	5
2.0.2	Vincolo chimico . . . . .	6
2.0.3	Vincolo intermolecolare . . . . .	7
3	CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI	9
3.1	Omopolimeri e copolimeri . . . . .	11
II	PESI MOLECOLARI	13
4	PESO MOLECOLARE MEDIO	15
4.1	Peso molecolare medio numerico . . . . .	15
4.2	Peso molecolare medio ponderale . . . . .	16
4.3	Metodi di misura dei pesi molecolari . . . . .	16
4.3.1	Melt Flow Index . . . . .	17
4.4	Peso molecolare medio in viscosità . . . . .	18
4.4.1	La GPC . . . . .	19
5	CRISTALLIZZAZIONE	21
5.1	Requisiti per la cristallizzazione . . . . .	23
5.2	Misure di cristallinità . . . . .	25
5.2.1	Dilatometria . . . . .	25
5.2.2	DSC . . . . .	26
5.2.3	Diffrattometria a raggi X . . . . .	28
5.2.4	TGA . . . . .	28
5.2.5	Spettroscopia in infrarosso in trasformata di Fourier	29
III	COMPORTAMENTI TERMICI E MECCANICI	31
6	COMPORTAMENTO TERMICO	33
6.1	Fattori che influenzano la transizione . . . . .	35
7	VISCOELASTICITÀ	39
7.1	Viscoelasticità lineare . . . . .	40
7.1.1	Test per la valutazione se il materiale è lineare . .	41
7.2	Prova di trazione per materiali viscoelastici lineari . . . .	43
7.3	Fluidi e solidi viscoelastici . . . . .	44
8	LEGAME TRA MODULO DI RILASSAMENTO E CEDEVOLEZZA	
	DI CREEP	45
8.1	Prova di creep . . . . .	45
8.2	Prova di rilassamento . . . . .	47
IV	FLUIDI NON NEWTONIANI	49
9	FLUIDI NON NEWTONIANI	51

9.1	Condizioni di flusso . . . . .	51
9.2	Equazioni di modellazione dei materiali polimerici . . . .	52
9.2.1	Legge di potenza . . . . .	52
9.2.2	Modello di Carreau-Yasuda . . . . .	53
9.2.3	Modello di Cross . . . . .	54
9.3	Effetti di sforzo normale e viscoelasticità . . . . .	54
9.3.1	Sforzo normale . . . . .	54
9.3.2	Viscoelasticità . . . . .	54
9.4	Effetti di plasticità . . . . .	55
9.5	Tissotropia . . . . .	55
9.6	Flusso di un fluido non newtoniano . . . . .	56
10	REOLOGIA (O REOMETRIA) . . . . .	61
10.1	La legge della viscosità . . . . .	61
10.1.1	La legge di Newton . . . . .	61
10.2	Le curve di flusso e di viscosità . . . . .	62
10.3	Fluidi pseudo-plastici . . . . .	62
11	MISURE DI VISCOSITÀ . . . . .	63
11.1	Viscosimetri rotazionali . . . . .	63
11.2	Viscosimetro di Couette . . . . .	63
11.3	Reometro Piatto-Cono . . . . .	64
11.4	Reometro Piatto-Piatto . . . . .	66
11.5	Viscosimetro capillare . . . . .	67
11.5.1	Correzione di Rabinowitsch . . . . .	69
11.5.2	Correzione di Mooney . . . . .	70
11.5.3	Correzione di Bagley . . . . .	72
V	APPENDIX . . . . .	75
A	ESERCIZI PESO MOLECOLARE . . . . .	77
B	TAVOLA PERIODICA . . . . .	79
	BIBLIOGRAPHY . . . . .	81

---

## LIST OF FIGURES

---

Figure 2.1	Monomero del Polietilene tereftalato . . . . .	6
Figure 2.2	Monomero del Polifenilen solfuro . . . . .	6
Figure 2.3	Irrigidimento dei sostituenti laterali . . . . .	7
Figure 2.4	Confronto sull'aumento di Peso molecolare (PM) con le caratteristiche meccaniche e viscosità . .	8
Figure 2.5	Poliammide 6 . . . . .	8
Figure 3.1	Esempio di poliaddizione . . . . .	10
Figure 3.2	Policondensazione del Polietilene tereftalato (PET) .	10
Figure 3.3	Poliaddizione del <i>Polylactic Acid</i> (PLA) . . . . .	11
Figure 3.4	Esempi di omopolimero e copolimero . . . . .	12
Figure 4.1	Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli . . . . .	16
Figure 4.2	Schematizzazione misura <i>Melt Flow Index</i> (MFI) by Miladfarhani - Own work, CC BY-SA 3.0 . . . .	18
Figure 4.3	Calcolo della viscosità specifica del polimero . .	19
Figure 5.1	Esempio di materiale semi-cristallino . . . . .	22
Figure 5.2	Monomero del policarbonato . . . . .	23
Figure 5.3	Esempio di dilatometria . . . . .	25
Figure 5.4	Esempio di misura DSC . . . . .	27
Figure 6.1	Comportamento termico di un materiale amorfo	34
Figure 6.2	In termini di volume specifico si vedono in com- portamenti per un materiale amorfo e uno semi- cristallino . . . . .	34
Figure 6.3	Comportamento termico di un materiale semi- cristallino . . . . .	35
Figure 6.4	Effetto di abbassamento della transizione per via dell'umidità . . . . .	36
Figure 6.5	Confronto tra i monomeri di polipropilene e poli- stirene . . . . .	37
Figure 7.1	Schematizzazione delle curve isocrone prese a partire da una prova di <i>creep</i> . . . . .	42
Figure 8.1	Approssimazione dell'andamento del <i>creep</i> per un materiale viscoelastico . . . . .	46
Figure 9.1	Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi	52
Figure 9.2	Comportamento di un fluido polimerico . . . . .	52
Figure 9.3	Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfi- amento dell'estruso . . . . .	54
Figure 9.4	Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico . . . . .	55
Figure 9.5	Caratteristica della viscosità in funzione del tempo	55

Figure 9.6	Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido . . . . .	56
Figure 9.7	Profili di velocità per diversi fluidi . . . . .	59
Figure 11.1	Funzionamento di un viscosimetro . . . . .	64
Figure 11.2	Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema Reometro Piatto-Cono (PK) . . . . .	65
Figure 11.3	Schema del rotore per uno strumento piatto piatto	66
Figure 11.4	Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare . . . . .	68
Figure 11.5	Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani . . . . .	70
Figure 11.6	Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente . . . . .	72
Figure 11.7	Rette di Bagley . . . . .	73

---

## LIST OF TABLES

---

Table a.1	Distribuzione della media dei pesi molecolari delle frazioni polimeriche . . . . .	78
-----------	--	----

---

## ACRONYMS

---

FdW	Forze/azioni di van Der Waals
PA	Poliammide
PE	Polietilene
PET	Polietilene tereftalato
PVC	Polivinilcloruro
PPS	Polifenilen solfuro
FVC	Fibre di Vetro Corte
POM	Poliossimetilene
PLA	<i>Polylactic Acid</i>
PMM	Peso molecolare medio
IPD	Indice di Poli Dispersione
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>



LDPE	<i>Low Density Polyetilen</i>
HDPE	<i>High Density Polyetilen</i>
PC	Policarbonato
PP	Polipropilene
PS	Polistirene
PM	Peso molecolare
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
TGA	<i>Termo Gravimetric Analysis</i>
DTGA	<i>Differential Termo Gravimetric Analysis</i>
PK	Reometro Piatto-Cono
MFI	<i>Melt Flow Index</i>



## Part I

### INTRODUZIONE AI MATERIALI POLIMERICI

Accenni alla morfologia dei materiali polimerici



---

## MORFOLOGIA DEI MATERIALI POLIMERICI

---



---

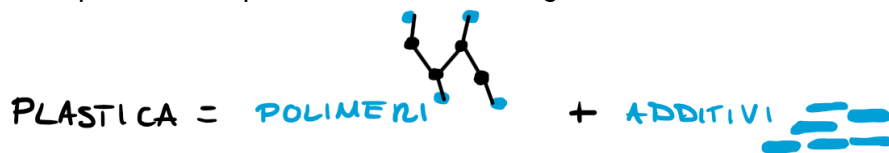
## PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIMERI

---

Tenendo conto del modello del gomitolo statistico a livello molecolare, vediamo come si classificano le proprietà meccaniche dei polimeri.

*Come devono essere "costruiti" i polimeri in modo che si possano ottenere delle proprietà meccaniche interessanti?*

Un primo modo può essere la strada degli additivi, del resto:



Un primo additivo usato per irrigidire una struttura polimerica è la fibra di vetro corta. Vengono infuse nella plastica per migliorare le caratteristiche meccaniche. Non se ne possono infondere troppe, altrimenti si perde il pregio della formabilità tipica dei materiali plastici. Le Fibre di Vetro Corte (FVC) vengono aggiunte fino al 40 ÷ 50% in peso al polimero.

Esistono altre strade per poter migliorare le caratteristiche meccaniche dei polimeri;

**VINCOLO GEOMETRICO** Vincolare, in qualche modo, il materiale per evitare che il polimero formi la conformazione a gomitolo.

**VINCOLO CHIMICO** Si può pensare di irrigidire il polimero agendo sulle rotazioni relative delle molecole.

**VINCOLO DI LEGAME** Agire sulla qualità dei legami intermolecolari.

### 2.0.1 Vincolo geometrico

Per evitare che le molecole ritornino alla forma di gomitolo statistico, si può formare delle fibre di materiale. Così viene limitato ad una certa geometria che, a meno di un piccolo ritorno elastico, non cambia la sua conformazione nel tempo.

Il motivo dell'aumento della resistenza è data dalla forma particolarmente allungata in cui le catene polimeriche vengono forzate. Infatti, sebbene un minimo resta la conformazione a gomitolo, questo sarà particolarmente allungato. Tale conformazione permetterà alle forze

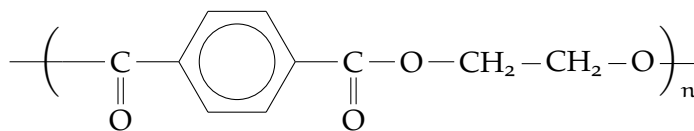


Figure 2.1: Monomero del Polietilene tereftalato

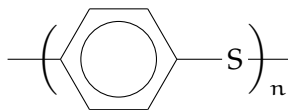


Figure 2.2: Monomero del Polifenilen solfuro

applicate al polimero di agire di più sui legami di buona qualità piuttosto di quelli intermolecolari di qualità più scarsa. Inoltre la fibra, essendo di piccolo spessore, prevede statisticamente meno difetti lungo la sezione. In pratica si limita la propagazione della frattura.

In particolare, questa pratica viene adottata per il Polietilene (PE).

### 2.0.2 Vincolo chimico

Tenendo a mente la conformazione del PE: se in catena principale vengono inseriti degli elementi che costituiscano dei legami covalenti a più alta energia in modo da limitare la rotazione relativa delle molecole. Ad esempio si possono costituire legami doppi nella catena principale. Il problema diventa l'instabilità dei legami doppi: tendono ad aprirsi molto facilmente. Altra soluzione molto sfruttata sta nell'inserire anelli benzenici nella catena principale. Stiamo parlando del PET

La rigidità del materiale è donata dall'anello benzenico. Infatti questo racchiude la maggior parte della massa del monomero. Inoltre è particolarmente rigido in quanto non sono permesse le rotazioni delle molecole componenti l'anello per via della risonanza.

Altro esempio di miglioramento del materiale grazie a vincoli chimici è quello del Polifenilen solfuro (PPS). Le caratteristiche così interessanti sono donate dal fatto che il monomero è praticamente un anello benzenico. In entrambi i casi si parla di **Irrigidimento della catena principale**.

Non è l'unica soluzione: si possono aggiungere elementi rinforzanti come sostituenti laterali. In genere si usano elementi pesanti o ingombranti. In questo caso viene limitato lo scorrimento relativo delle molecole per via dell'ingombro degli anelli benzenici, ad esempio. Vengono limitate le rotazioni e gli scorrimenti relativi delle molecole per effetto degli ingombri dei sostituenti laterali

Ma:

- non si arriva al livello di irrigidimento che si ottiene tramite rinforzo in catena principale.



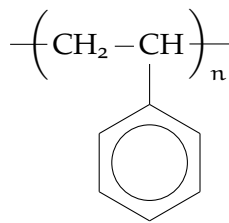


Figure 2.3: Irrigidimento dei sostituenti laterali

- Il materiale ne risulta più fragile (per effetto dei vincoli dati dai sostituenti).

Questa tecnica viene detta di **irrigidimento dei sostituenti laterali**.

### 2.0.3 Vincolo intermolecolare

Le possibilità in questo caso sono due:

1. incrementare il numero di legami intermolecolari;
2. incrementare la qualità dei legami intermolecolari;

**INCREMENTO NUMERO DEI LEGAMI** Prendendo il caso del **PE**: i legami intermolecolari sono di pessima qualità, principalmente Forze/azioni di van Der Waals (**FdW**). Aumentandone il numero risulta in una sommatoria "più lunga" di legami intermolecolari, permettendo un numero di vincoli maggiori. Vengono realizzate delle catene principali estremamente lunghe. In questo modo aumentano i "grovigli" che bloccano le catene rispettivamente. Sempre nel **PE**, si realizzano materiali ad alto grado di polimerizzazione  $n \uparrow\uparrow$ . Però aumenta, contemporaneamente, il **PM**:

$$P.M. = P_{\text{monomero}} * n \quad (2.1)$$

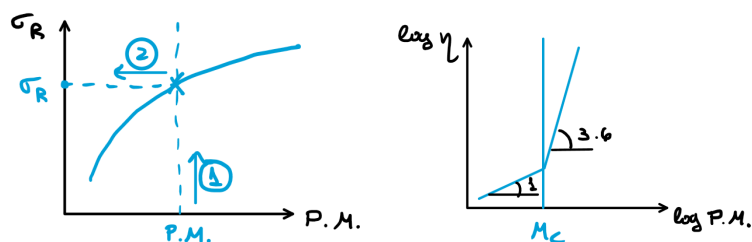
Aumentando il grado di polimerizzazione, le caratteristiche meccaniche aumentano, come si vede in figura 2.4a.

...Però...

Come si vede dalla figura 2.4b, contemporaneamente aumenta anche la viscosità del fluido.

Nella pratica si fa una scelta in base alla viscosità che serve del polimero, da cui derivano determinate caratteristiche meccaniche. Ciò è dovuto al fatto che le tecnologie con cui si lavorano i polimeri, necessitano di determinate viscosità per funzionare correttamente. Ad esempio: nello stampaggio ad iniezione serve una viscosità bassa (per garantire il riempimento dello stampo) altrimenti il fluido non entra. Mentre per l'estrusione serve una viscosità più alta.

Riassumendo, si sceglie la viscosità sulla base della lavorazione, da quella viscosità si ottengono determinate caratteristiche meccaniche.



(a) Andamento delle caratteristiche meccaniche in funzione del PM

(b) Andamento della viscosità in funzione del PM

Figure 2.4: Confronto sull'aumento di PM con le caratteristiche meccaniche e viscosità

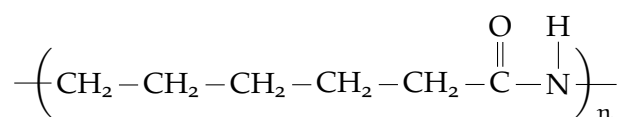


Figure 2.5: Poliammide 6

**INCREMENTO QUALITÀ DEI LEGAMI** Il concetto è di sfruttare dei legami intermolecolari a più alta energia, ad esempio passando da FdW a legami idrogeno. Oppure sfruttare una maggiore elettronegatività per rafforzare le FdW. Questo è il caso del Polivinilcloruro (PVC): risulta un maggiore "attrito" tra le molecole data la presenza del cloro. Ciò è dovuta alla differente elettronegatività tra cloro e idrogeno, per cui ne risulta FdW di miglior qualità.

Altro esempio di questo genere sono le Poliammide (PA)6 in confronto alle PA12. Nel PA6 è più frequente il gruppo ammidico  $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{H}}{\text{N}}$  il quale è il responsabile della creazione del legame idrogeno.

---

## CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI

---

Una prima classificazione dei materiali polimerici può essere fatta in base al loro comportamento di fluidificazione e/o indurimento:

**MATERIALI TERMOPLASTICI** sono tutti quei materiali che vengono scaldati per tornare allo stato fluido (anche se ad ogni ciclo si ha un degrado delle caratteristiche meccaniche)

**MATERIALI TERMOINDURENTI** sono materiali reticolati che necessitano di un processo di riscaldamento per poter ottenere il prodotto definitivo (ad esempio gli pneumatici). I legami dei reticoli sono di tipo covalente, infatti sono materiali dalle caratteristiche meccaniche interessanti.

Sebbene le caratteristiche meccaniche dei materiali termoindurenti siano di gran lunga superiori rispetto a quelli dei termoplastici, la loro produzione è più lenta per il fatto che la reticolazione chiede tempo.

Altra classificazione è basata sulla morfologia della catena principale:

**LINEARI** la catena principale non presenta ramificazioni o reticolazioni

**RAMIFICATI** la catena principale si sviluppa su diverse linee. Bisogna considerare che la differenza tra sostituyente laterale e ramificazione sta nella lunghezza dell'aggiunta laterale alla principale. Ad esempio un singolo anello benzenico non è una ramificazione ma solo un sostituyente laterale.

**RETICOLATO** tutti i materiali termoindurenti presentano questa classificazione

Anche il metodo con cui si sintetizzano i polimeri ne classifica la specie:

**POLIADDIZIONE** detta anche polimerizzazione a catena

**POLICONDENSAZIONE** detta anche polimerizzazione a stadi

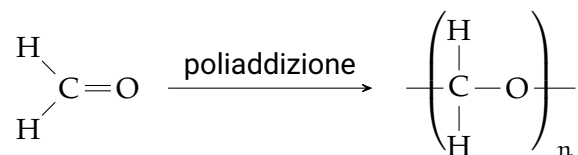


Figure 3.1: Esempio di poliaddizione

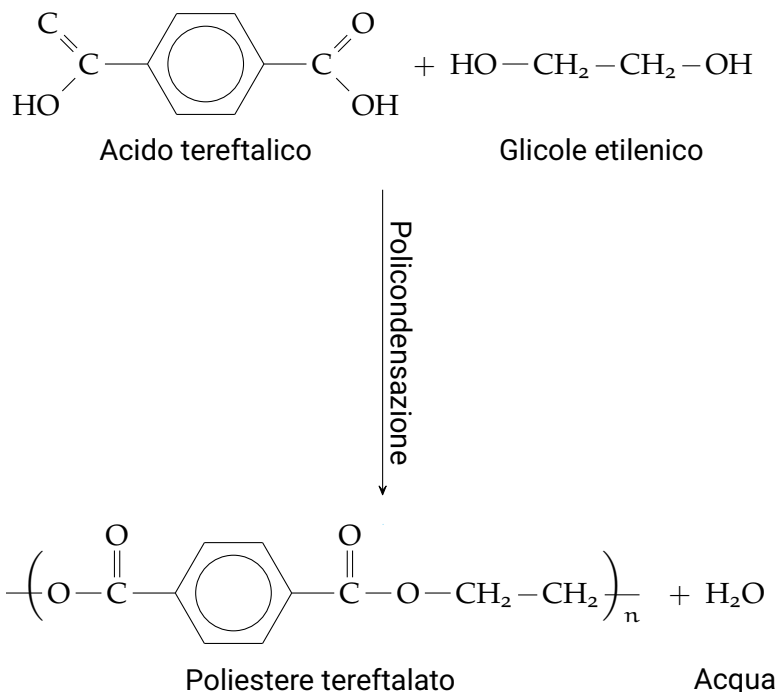


Figure 3.2: Policondensazione del PET

**POLIADDIZIONE** Tipicamente si apre un doppio legame della molecola da polimerizzare che legherà con molecole vicine, realizzando la catena principale. È un processo tipico dei **vinili**. Ad esempio la formaldeide crea delle catene di formaldeide aprendo il doppio legame tra metilene e l'ossigeno creando una catena di Poliossimetilene (**POM**). Il processo viene evidenziato in figura 3.1. Viene anche chiamata resina acetale. Non più ampiamente utilizzata per via della tossicità della formaldeide.

Ci sono delle variazioni sul processo di poliaddizione, ad esempio i **poliuretani** sono realizzati tramite l'incrocio delle due tecniche.

**POLICONDENSAZIONE** Spesso non c'è una sola specie polimerica ma anche più. Allora si creano dei polimeri, anche di specie diversa, in più si ottengono altri prodotti a basso peso molecolare dalla condensazione dei reagenti. Per esempio dalla condensazione del **PET** si ottiene acqua. Vedi figura 3.2.

Il limite di tale processo è che le catene polimeriche non possono essere ad altissimo grado polimerico per via del fatto che del materiale viene impiegato come scarto.

Anche il **PA6** e **PA66** vengono realizzati tramite policondensazione.

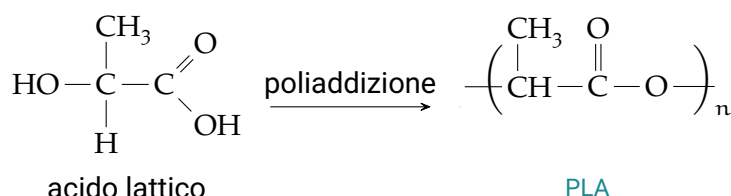


Figure 3.3: Poliaddizione del PLA

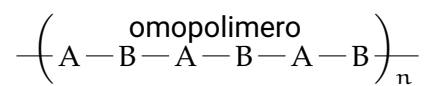
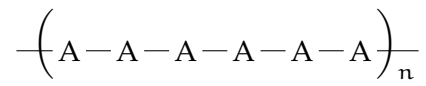
Prendiamo ora in esame la realizzazione della catena polimerica più utilizzata oggi:

**POLIADDIZIONE DEL PLA** Il PLA è una plastica utilizzatissima oggi per via del fatto che è compostabile. Attenzione: non è disperdibile in ambiente, necessita di determinate condizioni per poter essere elaborato in compost.

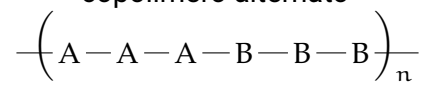
Le molecole non sono uguali ma speculari (anche se non si vede dalla figura 3.3). C'è un problema di simmetria per via dell'ibridazione  $sp^3$  del carbonio. Se durante la sintesi si mescolano diversi tipi di acidi polilattici ne esce un polimero poco regolare. Questo, si vedrà in seguito, determina la possibilità se il polimero potrà cristallizzare o meno. In generale, un materiale polimerico può cristallizzare se, e soltanto se, è regolare. Questa è una **condizione necessaria ma non sufficiente**. Il PLLA e PDLA sono conformazioni del PLA che possono cristallizzare perché regolari. Il PLDLA no, questo è il PLA irregolare, di più bassa qualità.

### 3.1 OMOPOLIMERI E COPOLIMERI

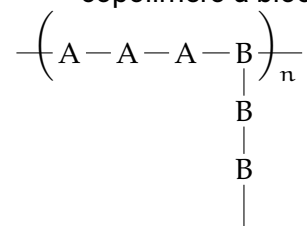
La condizione di omopolimeri e copolimeri dipende dalla conformazione della catena principale del polimero. ipotizzando due monomeri A e B di una qualsiasi molecola, le possibili conformazioni sono quelli mostrati



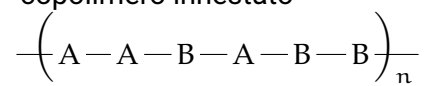
copolimero alternato



copolimero a blocchi



copolimero innestato



copolimero random

Figure 3.4: Esempi di omopolimero e copolimero

## Part II

### PESI MOLECOLARI





## PESO MOLECOLARE MEDIO

Per ottenere il peso molecolare di una molecola bisogna vedere la tavola periodica [b](#) a pagina [79](#). Ad esempio:

Dunque in generale si può scrivere la regola:

$$P.M. = P.M. * n \quad (4.2)$$

Nella realtà però, non è possibile descrivere il [PM](#) in quanto non è detto che le catene polimeriche siano ideali e composte sempre allo stesso modo. Dunque si stima il Peso molecolare medio ([PMM](#)).

In generale la curva che descrive il [PMM](#) per un materiale polimerico non è descritta come gaussiana ma come una curva del tipo

$N$  rappresenta il numero di moli con il dato peso molecolare. In genere si hanno due massimi nella distribuzione del peso molecolare. Le frazioni a peso molecolare più basso servono a dare al materiale delle proprietà viscose basse. Quelle a peso molecolare alto per dare le caratteristiche meccaniche.

### 4.1 PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO

Un primo parametro di caratterizzazione del polimero può essere il peso molecolare medio. Se

$W$  := Peso del campione

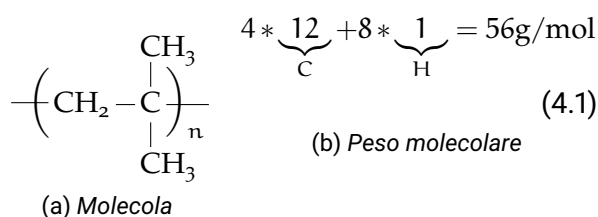
$N$  := numero totale di moli nel campione

$\bar{M}_n$  := Peso molecolare medio numerico

$\phi_i$  := Frazione molecolare

(4.3)

$$\bar{M}_n = \sum_i \frac{W_i}{N} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N} = \sum_i \frac{N_i}{N} M_i = \sum_i \phi_i M_i$$



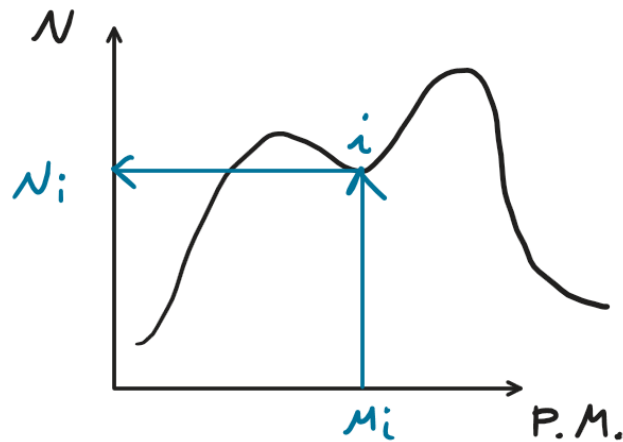


Figure 4.1: Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli

#### 4.2 PESO MOLECOLARE MEDIO PONDERALE

$\bar{M}_w$  := peso molecolare medio ponderale

$\psi_i$  := Frazione ponderale

$$\bar{M}_w = \sum_i \frac{W_i}{W} M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{W} = \sum_i \frac{N_i M_i^2}{N_i M_i} \quad (4.4)$$

Si può dimostrare che il peso medio ponderale è maggiore del peso medio numerico. I due pesi medi molecolari sono uguali nel momento in cui entrambi sono uguali a un certo valore  $M$ . Si può allora definire un Indice di Poli Dispersione (**IPD**) detto anche poli-dispersità.

$$\text{IDP} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1 \quad (4.5)$$

Dalla definizione si osserva che vale 1 quando il polimero è mono-disperso, poli-disperso altrimenti.

Il peso molecolare medio ponderale è sensibile alle variazioni di frazioni molecolare ad alto peso molecolare. Il peso molecolare medio numerico sensibile alle variazioni di frazioni molecolari a basso peso molecolare.

#### 4.3 METODI DI MISURA DEI PESI MOLECOLARI

Per la misura del peso molecolare di un campione, si scruta la dipendenza della viscosità dal peso molecolare. se ne estrae, tramite prove di viscosità, un peso molecolare medio. Si può ottenere un'ulteriore misura che permette non solo di valutare i pesi molecolari medi, consentendoci di ottenere direttamente la distribuzione dei pesi molecolari.

Non si possono ricavare con delle misure dirette i pesi molecolari, infatti le misure si realizzano sulla viscosità. Si parla di due tipi di viscosità:

- viscosità a caldo, dove il materiale viene portato a fusione e ne misura la viscosità
- viscosità in soluzione, dove si scioglie il materiale in un solvente con viscosità nota e si misura quella del composto misto.

#### 4.3.1 *Melt Flow Index*

Il **MFI** È una misura che viene realizzata attraverso lo stato fluido del materiale di test. Siccome c'è una relazione tra la pressione esercitata e la portata del materiale estruso, si può misurare la viscosità del materiale.

Questo tipo di misura non è ottima in quanto i dati che se ne ottengono sono molto marginali e poco caratteristici. Oltre al fatto che sono molto sporchi per via dello strumento di misurazione. Nei fluidi polimerici la viscosità, vedi capitolo 11 a pagina 63, non può essere rappresentata solo dalla pressione e dalla temperatura. Dimostra che la misura è decisamente limitata nelle sue opportunità.

In generale per un polimero che deve essere stampato ad iniezione la viscosità deve essere abbastanza bassa, dunque il peso molecolare basso e il grado di polimerizzazione basso conseguentemente. Ci si aggira attorno a  $10 \div 20\text{MFI}$ . Bisogna considerare che l'unità di misura per la misurazione **MFI** è espressa come rapporto tra la massa ogni 10 minuti  $[\text{g}/10\text{ min}]$ .

Questo denota anche la natura della misura ovvero si fa fluire il materiale polimerico all'interno di un capillare, applicando una ben determinata pressione e misurandone la massa caduta su un piatto sotto il capillare. Esistono alcune normative che prevedono delle indicazioni su come viene eseguita questo tipo di prova.

Altre tipologie di produzione di materiali plastici chiedono un **MFI** più alto oppure più basso a seconda della tecnologia utilizzata.

Il produttore di materiali plastici sono obbligati a fornire le loro misure **MFI** e qualche temperatura di processo caratteristica del polimero.

Resta evidente come questo tipo di misura non dà alcuna idea sul peso molecolare, se ne dà solo un'indicazione. Questo indice viene spesso utilizzato come controllo qualità sia in ingresso che in uscita. Si usa anche per controllare se il processo di trasformazione è stato eseguito regolarmente. Questo perché variazioni di temperatura durante il processo di produzione possono causare dei cambiamenti nello stato dei polimeri comportando così una perdita di qualità nel prodotto.

##### 4.3.1.1 *Controllo qualità*

Per il controllo del processo produttivo: sappiamo che il riscaldamento e il raffreddamento del materiale fanno decadere le proprietà meccaniche di quest'ultimo accorciando le catene polimeriche. Ciò vuol dire che col decadimento delle catene polimeriche calerà anche il peso

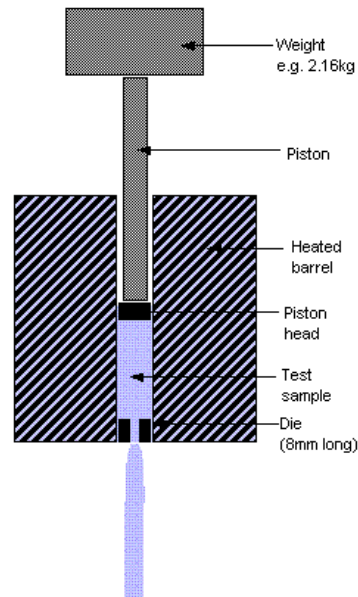


Figure 4.2: Schematizzazione misura MFI by Miladfarhani - Own work, CC BY-SA 3.0

molecolare medio, quindi anche la viscosità e per l'appunto le caratteristiche meccaniche. Allora aumenterà MFI indicando appunto un erroneo processo di lavorazione. Stesso concetto che si utilizza quando si vuole aggiungere a della plastica vergine della plastica riciclata. In questo caso allora si parla di **rimacinaggio** ovvero il processo di recupero dei materiali plastici riciclati. Ovviamente il materiale che si riutilizza perderà di caratteristiche meccaniche in generale non bisognerebbe superare una percentuale del 20% anche se in pratica si arriva anche al 50%.

#### 4.4 PESO MOLECOLARE MEDIO IN VISCOSITÀ

$$\bar{M}_v \quad (4.6)$$

Si prende un solvente di tipo organico costituendo una soluzione. Il metodo consiste nella misurazione della viscosità della soluzione.

In letteratura questa viene chiamata sia a viscosità specifica che viscosità intrinseca del polimero. Da cui si definisce la **formula di Mark-Houwink**.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (4.8)$$

Noto il polimero di partenza si possono ricavare K ed  $\alpha$  dalla letteratura. Siccome la viscosità intrinseca si riesce a misurare allora si può ottenere il suo valore  $\bar{M}_v$ . Tra l'altro risulta che il peso medio in viscosità risulta essere intermedio tra il peso molecolare numerico e il peso molecolare ponderale.

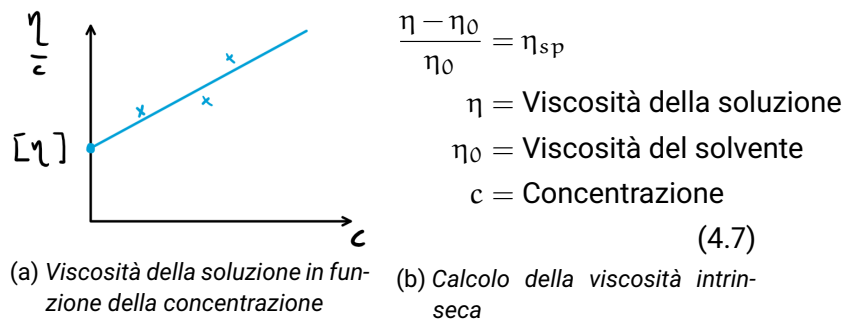


Figure 4.3: Calcolo della viscosità specifica del polimero

Per la misurazione delle moli si può ottenere una stima tramite dei gruppi terminali se si sanno quali sono i gruppi terminali, mediante analisi chimiche, si possono stimare i numeri delle molecole partendo proprio dalla conta dei terminali. Per la misura del peso molecolare medio ponderale. Non esiste una misura precisa. Si possono fare delle prove di diffusività della luce: perché le molecole a più alto peso impediscono il passaggio della luce.

#### 4.4.1 La GPC

La *Gel Permeation Chromatography* (GPC) È una misura di tipo viscoso e non legato a pressione e temperatura come la precedente MFI. Nella pratica si scioglie il polimero in un solvente, dopodiché la soluzione viene pompata in delle colonne di separazione. Nelle colonne di separazione sono presenti nel gel con alcune sfere porose. Le sfere porose separeranno le molecole ad alto peso molecolare da quelle a basso peso molecolare. Dunque, le molecole a più alto peso molecolare percorreranno le colonne in minor tempo. Questo perché non entrano all'interno della porosità delle sfere contenute nel gel. Mentre le molecole a più basso peso molecolare vengono "intrappolate" all'interno delle sfere per cui impiegano molto più tempo a percorrere il gel. La misura Lega il tempo percorso della soluzione. Prima verranno le molecole ad alto peso molecolare e poi le molecole via via più piccole, andando così a descrivere una vera e propria distribuzione di pesi molecolari.



---

## CRISTALLIZZAZIONE

---

I cristalli sono materiali solidi i cui elementi costituenti hanno una posizione ben definita.

I materiali polimerici hanno sempre una parte amorfa:

- Se il materiale cristallizza: una parte di materiale resta amorfa e una parte cristallizza.
- Se il materiale non cristallizza, tutto il materiale si presenta in forma amorfa.

La cristallinità è il rapporto tra il materiale che ha cristallizzato rispetto alla totalità del materiale.

$$\alpha = \frac{M_c}{M} \quad (5.1)$$

I materiali molto cristallini hanno in genere  $\alpha \approx 50 \div 60\%$ . Fa eccezione il poliossimetilene che è praticamente tutto cristallino  $\approx 90\%$  da cui derivano le sue proprietà meccaniche molto importanti. Addirittura troppo importanti, nel senso che spesso il poliossimetilene viene addizionato per evitare la sua totale cristallizzazione in modo tale che sia più tenace agli sforzi.

La restante parte dei materiali, coloro che cristallizzano solo parzialmente, vengono chiamati in gergo **semi-cristallini**.

I cristalli donano particolari caratteristiche meccaniche perché la molecola resta dritta quindi direzionabile rispetto allo sforzo. Inoltre, la stessa molecola può formare sia più parti cristalline che parti amorfe. Addirittura una stessa catena polimerica può far parte più volte dello stesso cristallo e collegare le parti cristalline tramite zone amorfe.

Uno stesso materiale polimerico può o non può cristallizzare. Ad esempio il *Low Density Polyetilen* (**LDPE**) è un polietilene poco cristallino. Mentre il *High Density Polyetilen* (**HDPE**) è un polietilene ad alta densità da cui ne derivano caratteristiche meccaniche molto interessanti.

I materiali cristallini tendono ad avere una densità più alta per via del maggiore impaccamento delle molecole. Da ciò derivano anche le caratteristiche meccaniche più sviluppate.

La maggiore resistenza dei materiali cristallini è data dal fatto che se si applica uno sforzo nel senso del cristallo, allora si va ad agire direttamente sui legami principali, di più alta qualità. Evidentemente ci sono

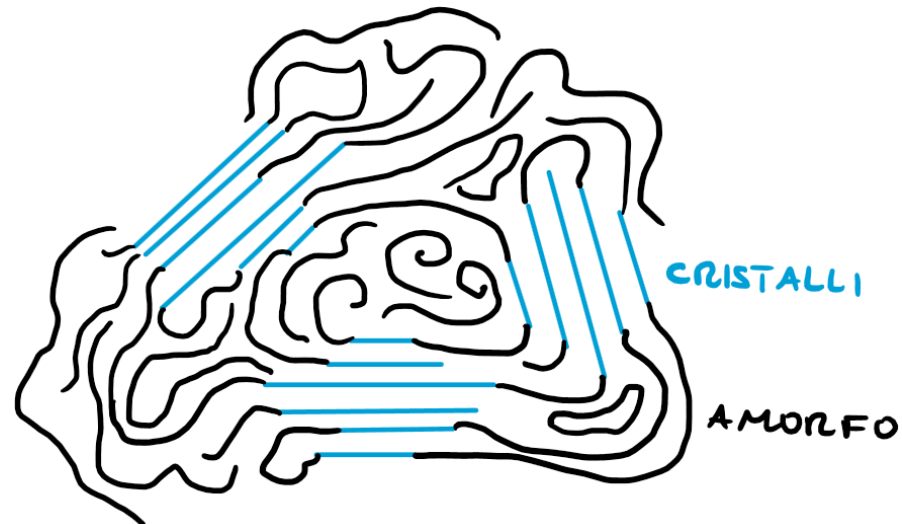


Figure 5.1: Esempio di materiale semi-cristallino

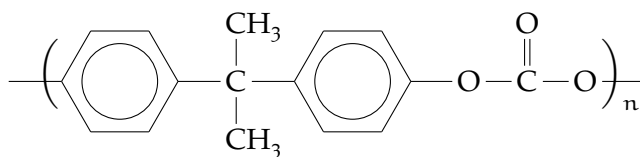
dei problemi di anisotropia nel materiale. Idealmente, si potrebbero migliorare le performance dei cristalli se tra di loro fossero tutti allineati in un'unica direzione. Allora, nonostante il problema di anisotropia, si può pensare di applicare al materiale uno sforzo parallelo alla direzione dei cristalli e quindi riscontrare una resistenza più alta. La realtà ci dice tutt'altro, infatti essendo che i materiali polimerici non possono cristallizzare totalmente, una quota parte di materiale resta amorfo. Dunque: sebbene esistano i cristalli, gli sforzi esterni tendono ad essere condivisi tra la parte cristallina e la parte amorfa. In questo modo si limitano le caratteristiche meccaniche del materiale. Nello specifico un materiale particolarmente disorganizzato: ovvero a basso contenuto cristallino; avrà proprietà meccaniche più basse. Invece un materiale più alto grado cristallino risulterà più duro.

Le parti amorse non sono da eliminare infatti la presenza permette al materiale di risultare più tenace che non un materiale duro ma fragile in questo modo può sopportare determinati tipi di stress in maniera più agevole. Ciò vale solamente nel caso in cui le parti amorse hanno un'interfaccia con le parti cristalline.

I cristalli nello specifico presentano delle catene polimeriche particolarmente dritte ed organizzate questo è dovuto all'alta stabilità termodinamica. Dunque è più difficile che le molecole ruotino tra di loro. Siccome tra l'altro c'è una convenienza dal punto di vista energetico allora la zona cristallina risulta più rigida bloccando in maniera diritta le molecole.

Resta il fatto che essendo il materiale termoplastico se scaldato sufficientemente le reticolazioni possono essere sciolte





### Policarbonato

Figure 5.2: Monomero del policarbonato

## 5.1 REQUISITI PER LA CRISTALLIZZAZIONE

Com'era già stato anticipato, capitolo 3 a pagina 9: il requisito fondamentale è dato dalla regolarità della macromolecola che deve essere sintetizzata senza errori. Si ricorda che però questa condizione è necessaria ma non sufficiente.

Prendendo il caso del PE, con un grado di polimerizzazione che in genere si attesta attorno a  $n \approx 1000 \div 10000$ . Le possibili tipologie di errore sono:

**IMPUREZZE** Se nel relatore oltre all'etilene si presenta qualsiasi altro alcheno a basso peso molecolare si formano degli errori in catena principale.

**RAMIFICAZIONI** Il LDPE presenta parecchie ramificazioni in catena principale mentre il HDPE si riesce a sintetizzare particolarmente lineare. Infatti quest'ultimo ne presenta in numero molto limitato e riesce a cristallizzare. Il HDPE viene sintetizzato con dei catalizzatori che permettono di abbassare la temperatura di reazione rendendo la reazione più controllabile.

**CONCATENAMENTI** Affinché un polimero sia regolare ci deve essere un concatenamento testa-coda regolare. Può succedere che durante la sintesi si abbiano degli errori di sequenza testa-coda.

**STEREO-ISOMETRIA** errore comune per i vinili. Questo tipo di errore prevede che nella catena polimerica l'ordine dei sostituenti laterali sia irregolare nel ordine, dovuto principalmente all'ibridazione del carbonio. Allora si parla di polimero **isotattico** quando la catena è perfettamente regolare. Se alterna il legame frontale con quello posteriore allora si parla di polimero **sindiotattico**, altrimenti si dice **atattico** nel caso sia irregolare. È palese che per la regola della regolarità solo i primi due possono reticolare mentre l'ultimo no.

Esistono comunque dei materiali che nonostante siano regolari non cristallizzano. Ad esempio il Policarbonato (PC) (figura 5.2) è un materiale regolare ma presenta problemi di tipo **cinetico**. Perché durante il

raffreddamento il materiale non ha il tempo per: potersi spostare e raddrizzarsi per poter formare i cristalli a causa della catena troppo rigida. Anche il PET presenta un problema analogo. Infatti durante la solidificazione la catena principale non ha tempo di organizzarsi in cristalli. Ciò viene sfruttato a vantaggio per realizzare le bottiglie di plastica. Infatti viene forzato a cristallizzare durante il soffiaggio per ottenere la bottiglia di plastica. Il fenomeno è dato dal fatto che durante il soffiaggio il materiale viene scaldato e poi stirato. Per cui le molecole hanno tutta l'energia necessaria per adattarsi alla forma data dallo stampo. Questa viene detta **cristallizzazione sotto stiro**.

Un'ulteriore struttura cristallina si chiama **sferulite** ed è costituita da strati di lamelle cristalline e lamelle di strati amorfi. Il materiale che presenta tale cristallinità presenta anche un'alta fragilità che può essere uno svantaggio considerando il campo di applicazione di tali materiali. Un materiale molto cristallino tende a perdere di trasparenza, diventano opalescenti. Perché la luce non filtra attraverso la parte cristallina ma solo attraverso la parte amorfa dunque si ha una ben definita trasparenza in base al materiale.

#### *Si può controllare la cristallinità?*

Si può controllare la cristallinità, o il grado di cristallinità, tramite il controllo del raffreddamento del materiale una volta prodotto. Infatti, per anche per un materiale che cristallizza, se il raffreddamento è troppo rapido le molecole non hanno il tempo di organizzarsi in cristallo dunque rimane amorfo.

Dopo il raffreddamento possono sussistere due problematiche:

1. Siccome la temperatura ambiente è sufficiente a permettere la mobilità delle molecole allora queste tenderanno ad avvicinarsi e ad impacciarsi formando i cristalli. Dunque si ha una deformazione del materiale per cui si perde qualità in tolleranza
2. Per lo stesso motivo: tentando di bloccare la deformazione del materiale si hanno comunque delle tensioni residue interne a questo.

Altro metodo per evitare una cristallizzazione eccessiva è sfruttare la **copolimerizzazione** un processo per evitare che il polimero sia troppo regolare e quindi cristallizzi eccessivamente.

- Ad esempio si può copolimerizzare il Polipropilene (PP) con il PE si forma una plastica che ha delle proprietà meccaniche calanti rispetto ai due puri, ma non è completamente cristallino per cui è abbastanza trasparente.
- Il poliossimetilene viene limitato nella sua cristallinità proprio grazie alla copolimerizzazione, viene polimerizzato con l'ossido di etilene.

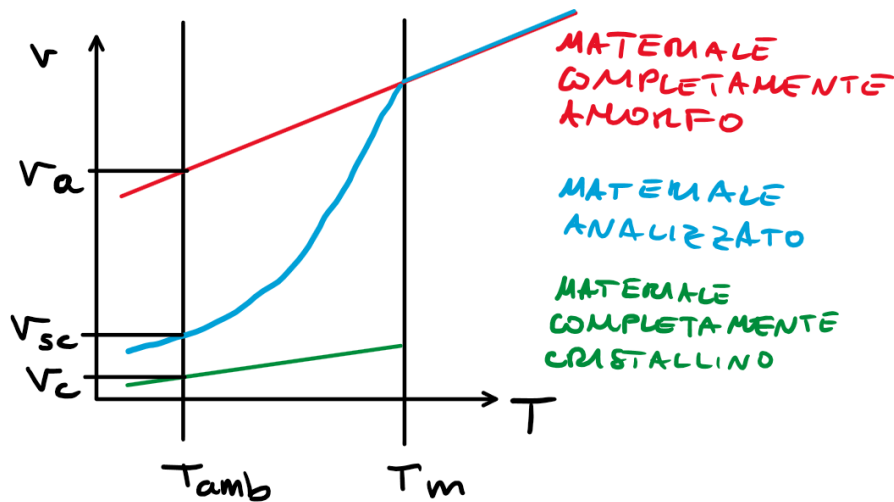


Figure 5.3: Esempio di dilatometria

## 5.2 MISURE DI CRISTALLINITÀ

Ora si vedranno quali sono le misure che permettono di valutare il grado di cristallinità di un materiale polimerico.

Le prime tre che vedremo permettono di conoscere la conformazione di quale tipo di polimero sia ciò dovuto al fatto che la temperatura di fusione è ben caratteristica del singolo polimero.

In generale per conoscere la tipologia di polimero che si sta utilizzando si utilizzano delle analisi termiche.

### 5.2.1 Dilatometria

Determinare la temperatura di transizione vetrosa è molto complicato tramite la misura della dilatazione della plastica, perché la variazione di comportamento è poco significativa e poco percettibile.

Per realizzare una dilatometria di un materiale cristallino è necessario conoscere a prescindere: il suo comportamento come se fosse completamente cristallino e il suo comportamento come se fosse completamente amorfo. Allora la dilatometria si realizza tramite lo spostamento della curva del materiale completamente cristallino verso la temperatura ambientale mentre si collega in maniera continua al comportamento del materiale completamente amorfo.

Allora si può definire la cristallinità come:

$$\alpha = \frac{v_a - v_{sc}}{v_a - v_c} \quad (5.2)$$

## 5.2.2 DSC

La *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) è una prova che si basa su due contenitori con applicati dei riscaldatori: su uno viene messo il materiale di prova; sull'altro si ha il riferimento, che in genere è un gas inerte o che almeno non interagisca col polimero. Si impone una velocità di riscaldamento nota  $10^{\circ}\text{C}/\text{min} \div 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  se ne misura la potenza termica a cui si sottopone il test. A questo punto si fa la differenza tra i due riscaldatori. Dunque si ottiene la differenza di potenza termica assorbita dal materiale sotto esame. Siccome a pressione costante si considera che l'entalpia sia pari ad una variazione di calore ceduta al sistema. Questo dal primo principio della termodinamica. Allora dalla curva tipica della DSC in figura 5.4, vale:

$$\begin{aligned} A &= \int_{\text{picco}} \frac{dH}{dt} dT \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left[ \frac{dT}{dt} = \text{cost.} = \dot{T} \right] \Rightarrow \\ &= \dot{T} \int_{\text{picco}} dH = \dot{T} H_f \end{aligned} \quad (5.3)$$

Si può ridefinire il calore latente per un materiale semicristallino:

$$\lambda = \frac{H_f}{M_c} [\text{J/g}] \quad (5.4)$$

Siccome il grado di cristallinità vale  $\alpha = M_c/M$ , allora:

$$M_c = \frac{H_f}{\lambda} = \frac{A}{\dot{T}\lambda} \quad (5.5)$$

Dunque:

$$\alpha = \frac{A}{\dot{T}\lambda M} \quad (5.6)$$

In genere il grado di cristallizzazione viene calcolato direttamente dallo strumento. Sempre grazie a questo tipo di misura si può avere una stima della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  non è un valore esatto. Altro parametro che si può ottenere da questo tipo di misura è la temperatura di cristallizzazione: basti pensare al comportamento che presenta il PET ovvero una cristallizzazione sotto stiro.

L'area di calore latente è in genere più grande dell'area di cristallizzazione forzata se si vuole sapere quanto fosse la cristallizzazione prima di questo processo, col materiale vetroso, basta fare la differenza tra le due aree. Questo permette di ottenere delle informazioni su come il materiale è stato prodotto: se il materiale presenta una cristallizzazione residua dopo il processo allora il raffreddamento non è stato eseguito correttamente e non ha cristallizzato a dovere. LA procedura consiste in due riscaldamenti:

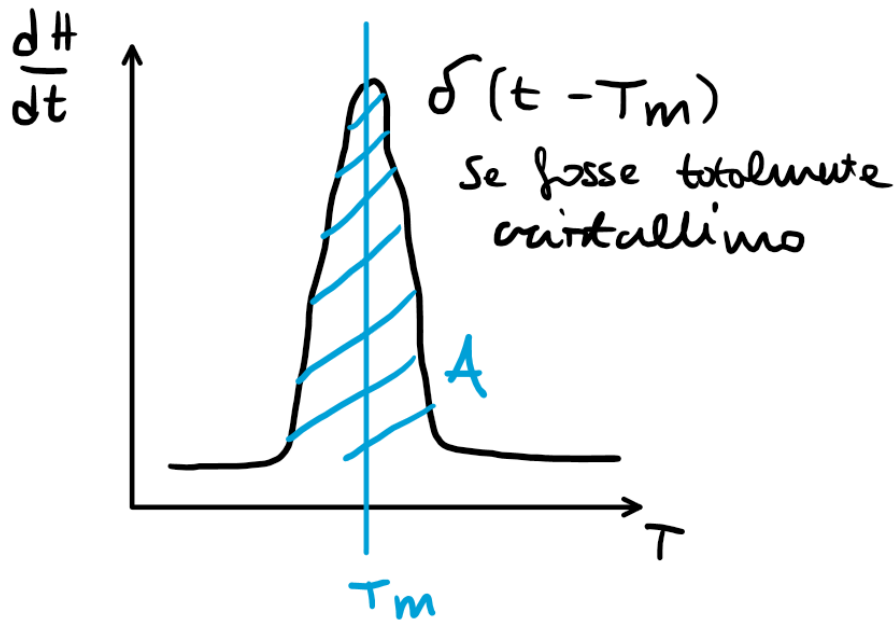


Figure 5.4: Esempio di misura DSC

1. Nel primo riscaldamento si valuta la storia termica del materiale. Quindi si ha una misura di tipo tecnologico. Se si vede una cristallizzazione che si presenta durante la prova, ciò indica che il ciclo tecnologico non è stato effettuato correttamente. Poi si raffredda il materiale con la stessa velocità con cui lo si è scaldato per azzerare la sua storia termica.
2. Nel secondo riscaldamento, si valutano le caratteristiche del materiale perché dopo il primo riscaldamento si è azzerata la storia termica: per cui si possono valutare le caratteristiche del materiale come se fosse "vergine". Se non si presenta più cristallizzazione allora vuol dire che il materiale ha subito una cristallizzazione forzata. Altrimenti è un materiale che cristallizza per motivi cinetici più che termodinamici.

Confrontando le tue caratteristiche si ottengono le informazioni definitive sul materiale.

$$\frac{dH}{dt} \rightarrow \frac{\frac{dH}{dt}}{\dot{T}} = \frac{\frac{dH}{dt}}{\frac{dT}{dt}} = \frac{dH}{dT} \quad (5.7)$$

Da cui:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \rightarrow c_p = \frac{1}{M} \frac{dH}{dT} \quad (5.8)$$

Quello che si vede dalla calorimetria non è altro che la variazione di calore specifico in funzione della temperatura.

Si osserva che il calore specifico quando attraversa la transizione vetrosa, aumenta con discontinuità. Resta più o meno invariato (aumenta leggermente) nel caso della fluidificazione del materiale.

Alcuni strumenti mostrano le termografie in funzione del calore assorbito o rilasciato. In genere si riconoscono perché hanno una dicitura **EXO** o **ENDO** per indicare cosa viene considerato come convenzione positiva. Di fatto, la termografia ha comunque lo stesso comportamento. Alle volte viene normalizzata la potenza termica sul peso, mostrando così il calore specifico.

Se si presentano più picchi endotermici, possono rappresentare:

- Due materiali miscibili l'uno dentro l'altro. Quindi prima fonde un polimero poi il secondo. Di solito succede quando viene aggiunto il colorante, in forma di polveri di tipo ceramico che viene *portata dentro* tramite l'aggiunta di un ulteriore polimero detto **polimero trasportatore**. Di solito si tratta di una resina ad alta densità.
- Se si ha un copolimero a blocchi, a patto che i due blocchi siano sufficientemente grandi.

Durante il raffreddamento possono presentarsi più picchi esotermici di cristallizzazione.

Da cui si può vedere che la DSC è una misura estremamente versatile.

Se si presentano dei picchi, verso il basso, dopo la il fenomeno della fusione dei cristalli, questi indicano dei processi di degradazione del materiale.

Ad esempio il Teflon ha una temperatura di degradazione più bassa di quella di fusione. Infatti il Teflon non può essere processato per fusione.

### 5.2.3 Difrattometria a raggi X

Anche questa è una misura che serve per misurare il grado di cristallinità del materiale plastico.

Funziona tramite irraggiamento a raggi X: i cristalli del materiale rifletteranno le emissioni, per cui si può misurare la quantità di raggi deviati. Si ottiene uno spettro, in quanto non solo si misura la quantità di raggi deviati ma anche l'angolo di riflessione. Infatti, ogni cristallizzazione ha il suo tipico grado di riflessione. Quindi, con un'analisi abbastanza approfondita dello spettro dei raggi riflessi, non solo si valuta il grado di cristallizzazione, si valuta anche la qualità della cristallinità.

### 5.2.4 TGA

Si va a misurare il peso del materiale man mano che aumenta la temperatura. Sicuramente si perderà una quota parte di materiale (qualche

mg). Si mette in un crogiolo, si misura il peso tramite una microbilancia. Come accade per la DSC si impone una rampa di riscaldamento. In questo caso si misura la perdita di peso. Una prima perdita, attorno ai 100°C sarà per via dell'acqua contenuta nel materiale, nel caso questo sia idrofilo. Continuando con l'aumento della temperatura si avrà un completo decadimento delle molecole che resteranno come residuo sul crogiolo. Eseguendo delle analisi chimiche sui residui, si possono capire quali fossero gli additivi all'interno del materiale.

Esiste una versione più avanzata della *Thermo Gravimetric Analysis* (TGA) detta *Differential Thermo Gravimetric Analysis* (DTGA). Permette di visualizzare dove sono state le perdite maggiori.

#### 5.2.5 Spettroscopia in infrarosso in trasformata di Fourier

Permette di capire il polimero di cui la plastica è fatta. Non permette di determinare gli additivi però se ne comprendono i costituenti.





### Part III

## COMPORTAMENTI TERMICI E MECCANICI



---

## COMPORTAMENTO TERMICO

---

Per andare ad analizzare il comportamento termico di un materiale polimerico consideriamo uno completamente amorfo, per il momento. Alla figura 6.1, viene rappresentato il suo comportamento termico. Dal grafico si rilevano due zone separate dalla temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ . La prima zona si chiama di **vetro** ed è la zona in cui il materiale polimerico amorfo presenta il suo massimo modulo elastico. Nella seconda zona invece si definisce a comportamento **gomma** in cui il materiale perde la sua caratteristica di modulo elastico, fino ad arrivare alla condizione di fluido ad alta viscosità.

Nella realtà, la transizione vetrosa avviene all'interno di un determinato range di temperature. Per convenzione viene fissato la temperatura intermedia a tale range. A livello microstrutturale non c'è un vero e proprio cambio di struttura nel materiale perché il materiale amorfo era e amorfo rimane.

Il grafico mostrato in figura 6.2, presenta la variazione del volume specifico in funzione della temperatura sia per un materiale amorfo che per un materiale semi cristallino. Ciò che accade è che al passaggio attraverso la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  aumenta lo spazio libero tra una molecola e l'altra. Determinando, così, una maggiore capacità delle molecole di vibrare attorno ad un punto di equilibrio. Ciò determina anche la repentina diminuzione del modulo elastico. Modificando la pressione esterna il comportamento viene traslato verso temperature maggiori, questo perché la pressione limita la vibrazione delle molecole quindi serve più energia per poter ottenere lo stesso comportamento.

### *Per un materiale semicristallino?*

Nei materiali semicristallini si ha una vera e propria trasformazione di fase in questo caso si ha una temperatura specifica di trasformazione.

La temperatura di fusione  $T_m$  è un unico valore per cui il materiale può essere tranquillamente lavorabile. A differenza dei materiali amorfi, la transizione tra materiale cristallino e fluido non risente della pressione in quanto i cristalli sono già compatti. Dunque, non presentano gli stessi fenomeni evidenziati precedentemente.

Per gli amorfi si preferisce oltrepassare il plateau di stato di gomma e avere un materiale molto fluido. I materiali amorfi vengono utilizzati

*All'aumentare della temperatura, dopo la transizione vetrosa, il materiale abbasserà ulteriormente il suo modulo elastico fino ad arrivare alla condizione di fluido ad alta viscosità*

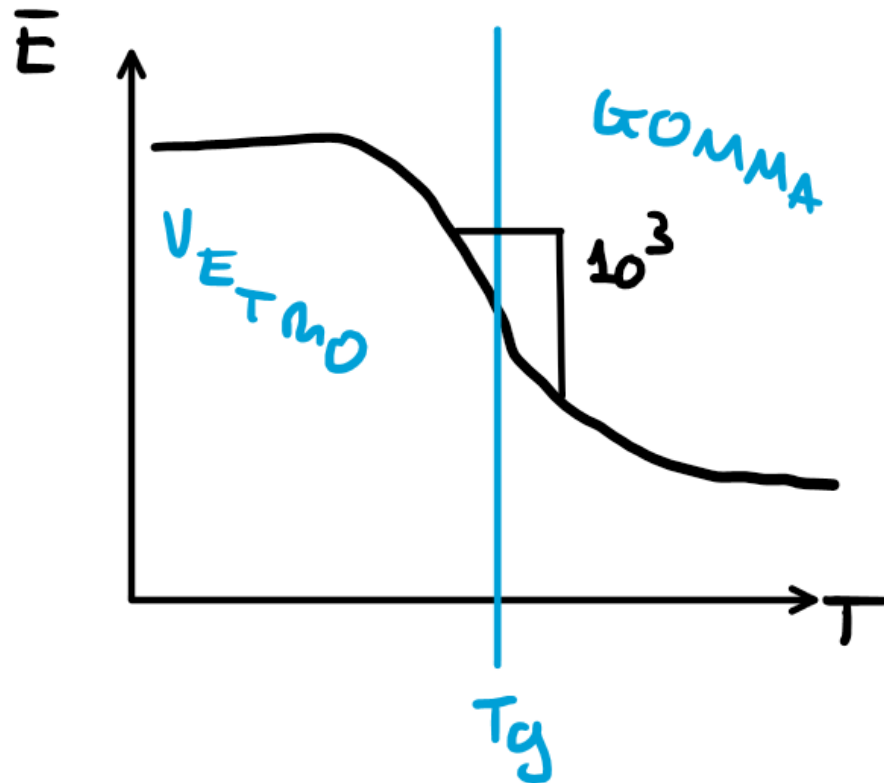


Figure 6.1: Comportamento termico di un materiale amorfo

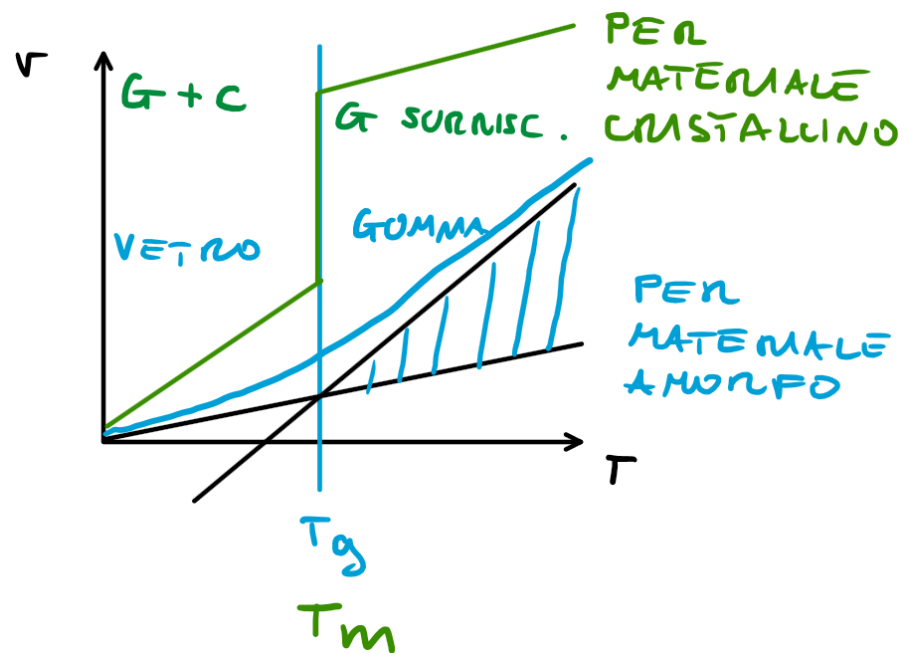


Figure 6.2: In termini di volume specifico si vedono in comportamenti per un materiale amorfo e uno semicristallino

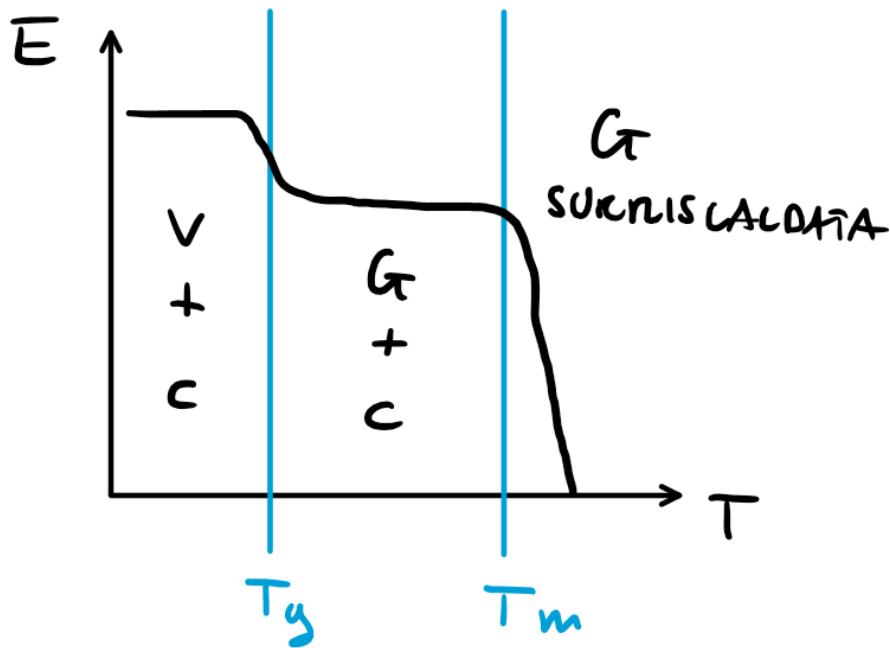


Figure 6.3: Comportamento termico di un materiale semicristallino

sempre allo stato vetroso mai gommoso. Sono, tendenzialmente, rigidi e abbastanza resistenti ma fragili. La gomma invece è tendenzialmente duttile e lavorabile. I materiali cristallini, invece, se utilizzati sotto la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  sarebbero materiali eccessivamente fragili. Risulta più conveniente usare all'interno della temperatura di transizione vetrosa e quella di fusione  $T_g < T < T_m$ . Si ha una gomma rinforzata da cristalli la parte amorfa conferisce tenacità, mentre i cristalli le proprietà meccaniche.

In generale le plastiche trasparenti sono sempre allo stato vetroso, infatti sono amorphe e di conseguenza fragili. Fa eccezione il **PC** che è amorfo ma non è fragile. Gli elastomeri sono delle gomme reticolate, per cui conservano le loro proprietà per un buon tratto oltre la temperatura di fusione per via della reticolazione quindi non fondono.

## 6.1 FATTORI CHE INFLUENZANO LA TRANSIZIONE

La transizione vetrosa è influenzata da:

- Mobilità della catena principale,
- Sostituenti laterali: ingombro e mobilità propria,
- Legami intermolecolari,
- Peso molecolare.

**MOBILITÀ DELLA CATENA PRINCIPALE** La transizione vetrosa dipende dalla vibrazione delle molecole attorno alla loro posizione di equilibrio:

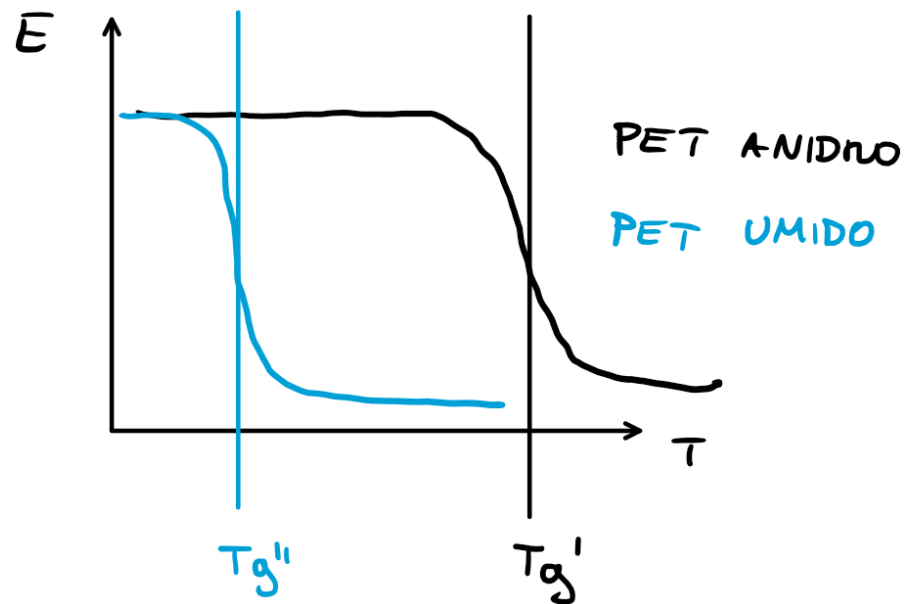


Figure 6.4: Effetto di abbassamento della transizione per via dell'umidità

dunque per catene molto mobili si ha una temperatura di transizione vetrosa più bassa. Per esempio il **PE** ha una transizione vetrosa a  $-100^{\circ}\text{C}$ , decisamente bassa. Incrementando la rigidità della catena polimerica la temperatura di transizione vetrosa aumenta. Altri materiali:

- il **PET** ha  $T_g = 60^{\circ}\text{C}$ ,
- il **PC** ha  $T_g = 120^{\circ}\text{C}$ .

*Come mai il **PET** lo usiamo a temperatura ambiente anche se risulterebbe vetroso?*

In questo caso è molto importante il fattore acqua contenuta nell'umidità ambientale. Tale comportamento, figura 6.4, è dovuto ai legami intermolecolari deboli tra le varie catene in cui l'acqua si va ad inserire in mezzo ai legami intermolecolari realizzando una specie di "lubrificazione" tra le molecole. Viene detto **effetto plastificante**. L'acqua plastifica il polimero, di fatto spezza i legami intermolecolari. Diminuendo il numero di legami intermolecolari ancora in atto si va a diminuire la temperatura di transizione vetrosa permettendo alle molecole di essere libere a minore energia.

**SOSTITUENTI LATERALI** Un sostituto particolarmente ingombrante porta un incremento notevole della  $T_g$ . Se, per esempio, consideriamo un anello benzenico la temperatura viene aumentata da  $-100^{\circ}\text{C}$  del **PP** a  $100^{\circ}\text{C}$  del Polistirene (**PS**). Mostrati in figura 6.5.

Si può osservare che pur aumentando l'ingombro, se la catena sostitutiva è molto mobile allora gli effetti si sovrappongono. Il punto è che la mobilità crea molto più volume libero. Dunque l'effetto diventa

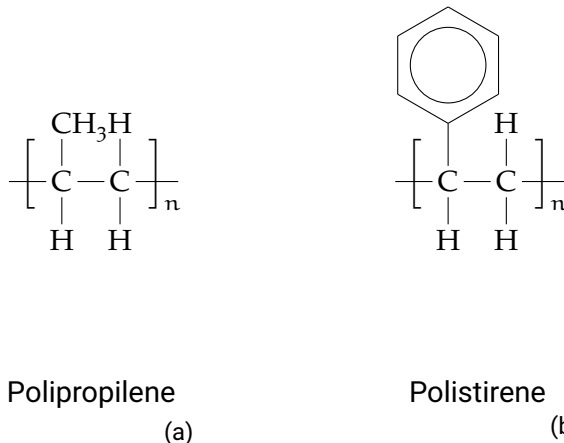


Figure 6.5: Confronto tra i monomeri di polipropilene e polistirene

contrario rispetto a mettere un semplice sostituito. Questo perché bisogna considerare sia il fattore di ingombro che il fattore di mobilità del sostituito in cui la mobilità del sostituito gioca un ruolo più importante.

**LEGAMI INTERMOLECOLARI** I legami intermolecolari più aumentano in termini di forza e frequenza più la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  aumenterà. Ad esempio il **PVC**, questo genera dei legami intermolecolari più forti. Infatti ha una transizione vetrosa più alta rispetto al polipropilene nonostante siano entrambi materiali vinilici.

**PESO MOLECOLARE** Come era stato anticipato precedentemente, il peso molecolare influisce molto sulla temperatura di transizione vetrosa. Infatti molecole ad alto grado di polimerizzazione avranno sicuramente un peso molecolare più alto ma necessitano di maggiore energia cinetica per potersi muovere. Siccome necessitano di maggiore energia vuol dire che la temperatura di transizione vetrosa verrà spostata verso valori più alti rispetto a molecole che avendo un grado di polimerizzazione più basso necessiteranno di minore energia per agitarsi. Risulta essere tutta una questione cinetica.





---

## VISCOELASTICITÀ

---

Si tratta della caratterizzazione del comportamento meccanico delle plastiche allo stato solido.

Ipotizzando un materiale solido di cui non si conoscono le caratteristiche meccaniche, la prima prova che si fa è la prova di trazione: si tira e si vede cosa succede.

*Si, ma.....non funziona come per i metalli*

Infatti si presenta uno sforzo dipendente, si dal carico, anche dalla velocità di deformazione. In generale, i materiali plastici hanno una forte **sensibilità alla velocità di deformazione**. Non è l'unica deviazione dal comportamento dai solidi metallici.

Se un materiale è elastico, allora determinato il modulo elastico, o modulo di Young, si conosce il materiale. Per le plastiche vale diversamente: se il materiale è completamente amorfo, allora effettivamente l'analisi del modulo elastico è molto significativa per il materiale. Questo però è un caso limite, da non prendere come regola generale. Dunque, questo tipo di prova non è significativa per i materiali polimerici.

Si preferisce caratterizzarli in altro modo:

$$\sigma = \sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}) \quad (7.1)$$

ovvero lo sforzo non è determinato solo dalla deformazione ma anche dalla **velocità di deformazione**.

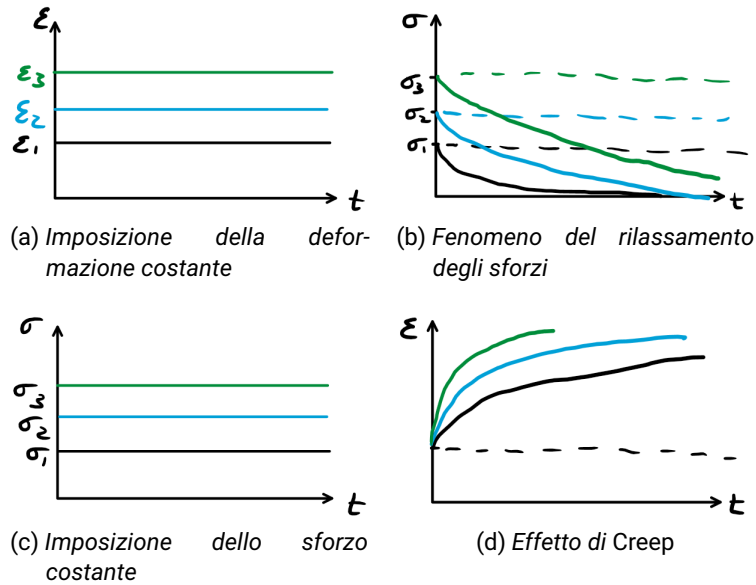
Allora per caratterizzare il materiale è opportuno misurare proprio le deviazioni dal comportamento elastico:

- Scorrimento viscoso **Creep**,
- Rilassamento degli sforzi.

**RILASSAMENTO DEGLI SFORZI** Viene imposta una deformazione costante nel tempo. Va ricordato che:

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \sigma = e(\dot{\epsilon}, t) \quad (7.2)$$

Allora il comportamento che si osserva per tale prova è quello delle figure [7.1a](#) e [7.1b](#).



**SCORRIMENTO VISCOSO (CREEP)** Imponendo uno sforzo costante, si osserva l'andamento della deformazione del materiale.

Se la risposta del materiale è lineare, in una delle due variabili, allora la caratterizzazione del materiale può essere più semplice. Soprattutto de il primo degli argomenti di  $\bar{\epsilon}$  o  $\bar{\sigma}$ .

Affinché una funzione sia lineare deve soddisfare entrambe le seguenti:

$$f(k * x) = kf(x) := \text{Condizione di funzione omogenea} \quad (7.3)$$

$$f(x_1 + x_2) = f(x_1) + f(x_2) := \text{Principio di sovrapposizione degli effetti} \quad (7.4)$$

## 7.1 VISCOELASTICITÀ LINEARE

Ricordando che:

$$\begin{aligned} \sigma &= e(\bar{\epsilon}, t) = \text{Rilassamento} \\ \epsilon &= d(\bar{\sigma}, t) = \text{Creep} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Ipotizzando che  $e$  sia lineare in  $\bar{\epsilon}$ :

$$e(\bar{\epsilon}, t) \rightarrow \bar{\epsilon} * E(t) \quad (7.6)$$

Dove si può definire  $E(t)$  come **Modulo di rilassamento**. Lo si può ottenere sostituendo nella (7.5) la definizione appena trovata (7.6), ottenendo:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\bar{\epsilon}} \quad (7.7)$$

Ciò vale solamente in cui il materiale sia linearmente dipendente dalla deformazione. D'altra parte si può definire un comportamento analogo nel caso:

$$\epsilon(t) = d(\bar{\sigma}, t) = \bar{\sigma} * D(t) \quad (7.8)$$

Allora si può definire  $D(t)$  come **Cedevolezza di creep**. Definito, in maniera analoga al modulo di rilassamento:

$$D(t) = \frac{\epsilon(t)}{\bar{\sigma}} \quad (7.9)$$

Sempre a patto che il materiale presenti una dipendenza lineare allo sforzo applicato.

Valgono anche le seguenti:

1. Se il materiale è lineare in rilassamento, allora lo è anche in *creep*.  
Se il materiale è lineare in *creep* allora lo è anche in rilassamento.
2.  $E(t)$  e  $D(t)$  non sono indipendenti tra loro: misurandone una si ottiene di conseguenza l'altra. Il problema sta nella complessità della relazione tra le due.
3. Misurando tutte e due, si può ottenere il comportamento del materiale anche quando una delle due "costanti" è funzione del tempo. Dunque considerando una storia sforzo/carico arbitraria.

Quindi: il materiale o è lineare o non lo è e non c'è modo di linearizzarlo.

Con le ipotesi di linearità con risposta viscoelastica del materiale, le equazioni che abbiamo trovato sono:

$$\sigma(t) = E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s)\dot{\epsilon}(s) ds \quad (7.10)$$

$$\epsilon(t) = D(t)\sigma_0 + \int_0^t D(t-s)\dot{\sigma}(s) ds \quad (7.11)$$

### 7.1.1 Test per la valutazione se il materiale è lineare

Le equazioni viste precedentemente evidenziano come il materiale si deformi in maniera lineare, ma il contributo totale è rappresentato da un primo contributo iniziale e poi la storia di deformazione del materiale.

Per valutare la linearità della risposta viscoelastica si va a valutare solamente l'omogeneità della funzione.

Per ipotesi immaginiamo un test di *creep*. Allora per verificare la linearità si fruttano le curve **isocrone**. Si considera un determinato tempo  $\bar{t}$  al quale corrisponderà sia un certo carico (costante), sia una certa deformazione che si ottiene tramite le curve di deformazione al *creep*. Si prendono quei valori e li si graficano in una coppia d'assi  $\epsilon - \sigma$  come in figura 7.1.

#### OSSERVAZIONI

- Si sarebbe tentati di considerarle delle prove di trazione: ovviamente non lo sono, la modalità di realizzazione è completamente diversa da una mera prova di trazione.

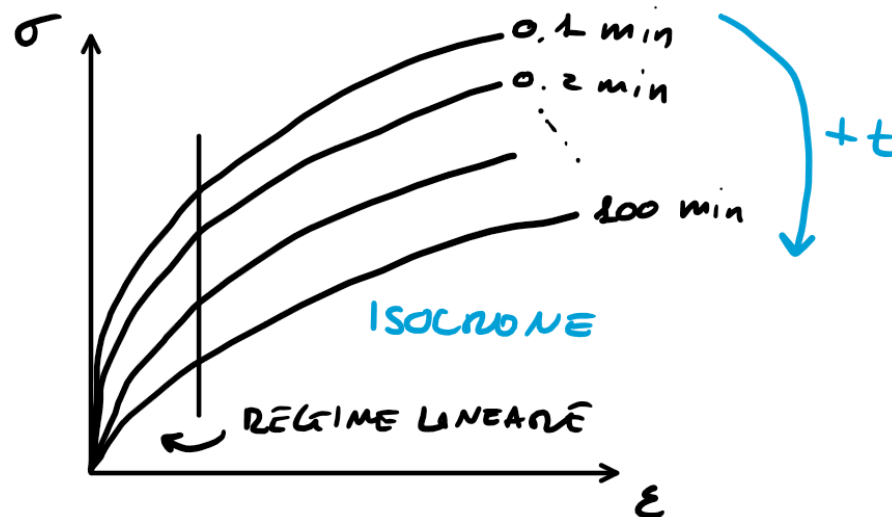


Figure 7.1: Schematizzazione delle curve isocrone prese a partire da una prova di creep

- Siccome vale:

$$\epsilon(t) = \sigma_i D(t) \rightarrow \epsilon(\bar{t}) = \sigma_i D(\bar{t}) \quad (7.12)$$

In più

$$\frac{\sigma_i}{\epsilon(\bar{t})} = \frac{1}{D(\bar{t})} \quad (7.13)$$

evidenziando come la funzione di effettivamente lineare. Dunque, rappresentabile tramite semirette.

- Inoltre, come approssimazione ingegneristica, le isocrone ottenute tramite *creep* o come rilassamento siano le stesse. In realtà non è propriamente vero.

Come si vede dal grafico 7.1, effettivamente le isocrone non sono propriamente lineari: per deformazioni/sforzi molto alti ci si rende conto del comportamento meno che lineare. Allora, di solito, si considera che ad una deformazione del 1% ÷ 1.5% se le isocrone sono approssimativamente rettilinee, allora il materiale ha comportamento viscoelastico lineare.

Nel caso si vogliano le isocrone a partire da una prova di rilassamento:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \epsilon_i E(t) \rightarrow \sigma(\bar{t}) = \epsilon_i E(\bar{t}) \\ \frac{\sigma(\bar{t})}{\epsilon_i} &= E(\bar{t}) = \text{cost.} \end{aligned} \quad (7.14)$$

## 7.2 PROVA DI TRAZIONE PER MATERIALI VISCOELASTICI LINEARI

Si impone una deformazione a velocità costante, si misura lo sforzo:  $\epsilon(t) = \alpha t$ . In cui  $\alpha$  è la **velocità di deformazione** imposta. ricordando che:

$$\begin{aligned}
 \sigma(t) &= E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s) * \dot{\epsilon}(s) ds \\
 &= E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s) * \alpha ds = E(t)\epsilon_0 + \alpha \int_0^t E(t-s) ds \\
 &\Rightarrow \underbrace{[t-s=\tau]}_{\text{Cambio variabile}} \Rightarrow \\
 &= E(t)\epsilon_0 + \alpha \int_t^0 E(\tau) (-d\tau) = E(t)\epsilon_0 + \alpha \int_0^t E(\tau) d\tau \\
 &= E(t)\epsilon_0 + \alpha \int_0^t E(s) ds \\
 \sigma &= \sigma(t) \rightarrow \sigma = \sigma(\epsilon)
 \end{aligned} \tag{7.15}$$

Dunque, per ottenere lo sforzo in funzione della deformazione:

$$\begin{aligned}
 \epsilon &= \alpha * t \rightarrow t = \epsilon/\alpha \\
 \sigma &= \sigma\left(\frac{\epsilon}{\alpha}\right) \\
 \sigma &= \alpha \int_0^t E(s) ds
 \end{aligned} \tag{7.16}$$

Per sapere, indicativamente l'andamento dello sforzo:

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \alpha \frac{d\int}{dE} = \alpha \frac{d\int}{d\frac{\epsilon}{\alpha}} * \frac{d\frac{\epsilon}{\alpha}}{dE} \tag{7.17}$$

Per un materiale viscoelastico lineare presenta un grafico sforzo-deformazione crescente lineare non rettilineo, molto simile alle isocrone senza che lo sia. la curva di può parametrizzare si  $\alpha$  che, in un certo senso, rappresenta il tempo nel caso delle isocrone. In realtà, aumentando la velocità di deformazione il materiale presenta un comportamento più rigido.

$$E_y = \left. \frac{d\sigma}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} = E(0) \tag{7.18}$$

Ci dice che la rigidità rimane sempre la stessa al variare della velocità di deformazione.

$$\begin{aligned}
 E_y &= \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{\bar{\epsilon}} \int_0^{\bar{\epsilon}/\alpha} E(s) ds \\
 &= \int_0^{\bar{\epsilon}/\alpha} E(s) ds - E(\bar{\epsilon}/\alpha) * \bar{\epsilon}/\alpha
 \end{aligned} \tag{7.19}$$

Materiali che sono viscoelastici hanno un comportamento intermedio tra quello di un fluido e quello di un solido. Il comportamento è tipico delle plastiche allo stato solido.

### 7.3 FLUIDI E SOLIDI VISCOELASTICI

Un fluido viscoelastico ha un modulo di rilassamento pari a 0. Per cui dato uno sforzo, il fluido andrà a deformazione permanente. Un solido viscoelastico, al contrario, ha modulo di rilassamento finale strettamente positivo.

$D_0$  è legato all'elasticità istantanea che si verifica per tempi relativamente brevi. Se il materiale è un solido viscoelastico, la risposta sarà vincolata ad un asintoto orizzontale. Se invece è un fluido visco elastico, la sua risposta non è limitata, per cui la cedevolezza di *creep* non è limitata superiormente.

---

## LEGAME TRA MODULO DI RILASSAMENTO E CEDEVOLZZA DI *CREEP*

---

### 8.1 PROVA DI *CREEP*

Da un punto di vista dimensionale sono l'uno il reciproco dell'altro.

$$\sigma(t) = E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s) * \dot{\epsilon}(s) ds \quad (8.1)$$

Questa vale anche nel caso della prova di *creep*: lo sforzo sarà costante:

$$\sigma(t) = \bar{\sigma} \quad \epsilon(t) = \bar{\sigma}D(t) \quad (8.2)$$

Dunque:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= E(t) * \bar{\sigma} * D(0) + \int_0^t E(t-s) \bar{\sigma} \dot{D}(s) ds \\ 1 &= E(t) * D(0) + \int_0^t E(t-s) \dot{D}(s) ds \end{aligned} \quad (8.3)$$

Eventuali approssimazioni:

$$t \rightarrow 0 \quad (8.4)$$

Allora:

$$1 = E(0) * D(0) \rightarrow E(0) = \frac{1}{D(0)} \quad (8.5)$$

Il comportamento di questo materiale è elastico: prevale la componente conservativa che non quella dissipativa. per tempi molto piccoli. Ipotizzando un tempo generico, allora:  $E(t-s) > E(t)$  perché la funzione modulo di rilassamento è una funzione decrescente.

$$\begin{aligned} 1 &= E(t)D(0) + \int_0^t E(t-s)\dot{D}(s) ds \\ 1 &> E(t)D(0) + \int_0^t E(t)\dot{D}(s) ds \\ &= E(t)D(0) + E(t)[D(t) - D(0)] = E(t) * D(t) \rightarrow D(t) \leq \frac{1}{E(t)} \end{aligned} \quad (8.6)$$

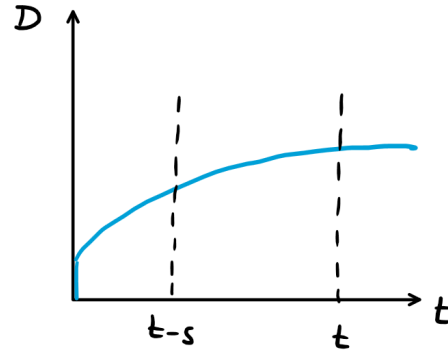


Figure 8.1: Approssimazione dell'andamento del creep per un materiale viscoelastico

Tale conferma anche la condizione precedente, infatti per tempi prossimi a 0 si ha una maggior componente elastica che no dissipativa.

Ora ipotizzando che:  $\epsilon(t) = \alpha t$  allora:

$$\begin{aligned} \alpha t &= D(t) * 0 + \int_0^t D(t-s) * \alpha * E(s) ds \\ t &= \int_0^t D(t-s) E(s) ds \end{aligned} \quad (8.7)$$

Siccome  $D(t-s) \leq D(t)$  perché è una funzione crescente come si vede in figura 8.1 Allora resta valido:

$$t = \int_0^t D(t-s) E(s) ds \leq \int_0^t D(t) E(s) ds = D(t) \int_0^t E(s) ds \quad (8.8)$$

Da cui

$$D(t) \geq \frac{t}{\int_0^t E(s) ds} \quad (8.9)$$

Lo si può anche scrivere come:

$$D(t) \geq \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{t} \int_0^t E(s) ds}_{\text{è un valore medio}}} \quad (8.10)$$

Dunque:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\frac{1}{t} \int_0^t E(s) ds} &\leq D(t) \leq \frac{1}{E(t)} \\ \frac{1}{\bar{E}} &\leq D(t) \leq \frac{1}{E(t)} \end{aligned} \quad (8.11)$$

Per cui possiamo dire che

$$D(t) \approx \frac{1}{\bar{E}(t)} \quad (8.12)$$



Considerando ora  $t \rightarrow \infty$ : se il materiale è un solido viscoelastico, allora il materiale presenta un asintoto diverso da zero:

$$\exists D_{\infty} < \infty \quad \exists E_{\infty} \neq 0 \quad (8.13)$$

Ricordando:

$$\frac{1}{\frac{1}{t} \int_0^t E(s) ds} \leq D(t) \leq \frac{1}{E(t)} \quad (8.14)$$

Portandolo verso tempi molto lunghi possiamo scrivere che:

$$\frac{\int_0^t E(s) ds}{t} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{E(t)}{1} \rightarrow E_{\infty} \quad (8.15)$$

Allora:

$$1 \leq D_{\infty} \leq \frac{1}{E_{\infty}} \quad (8.16)$$

**RIASSUMENDO** Per tempi piccoli il materiale si comporta come se fosse completamente elastico, in quanto cedevolezza e modulo di rilassamento sono l'uno il reciproco dell'altro. Per tempi intermedi di sforzo ha comportamento viscoelastico. Per tempi molto più lunghi il materiale si comporterà nuovamente a carattere elastico

**TEMPI BREVI Comportamento elastico**

**TEMPI INTERMEDI Comportamento viscoelastico** ovvero ha componente sia elastica che dissipativa.

**TEMPI LUNGI Comportamento elastico**



## Part IV

### FLUIDI NON NEWTONIANI

Parte delle lezioni svolte dalla professoressa Valentina Maz-  
zanti



---

## FLUIDI NON NEWTONIANI

---

I materiali polimerici non possiedono comportamento newtoniano. Possiamo definire come "newtoniano" un fluido per il quale:

**FLUIDO NEWTONIANO** la viscosità dipende unicamente da temperatura e pressione:  $\eta = \eta(T, p)$

Una prima relazione che lega la viscosità a temperatura e pressione può essere quella di *Arrhenius*:

$$\eta = \eta_t e^{\frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} e^{\beta(p-p_0)} \quad (9.1)$$

Resta evidente come:

- Se  $p \uparrow \uparrow$  allora  $\eta \uparrow \uparrow$ .
- Se  $T \uparrow \uparrow$  allora  $\eta \downarrow \downarrow$ .

Nello specifico, i fluidi non newtoniani presentano delle così dette **deviazioni** dal comportamento del fluido newtoniano. Ora verranno elencate e poi approfondite nello stesso ordine.

1. La viscosità dipende dalle condizioni di flusso, in particolare dalla velocità di deformazione.
2. Possono esserci effetti di sforzo normale.
3. Possono esserci effetti di viscoelasticità.
4. Possono esserci effetti di plasticità: ovvero fenomeni di snervamento.
5. Gli effetti sono conseguenze del tempo: **tissotropia**.

### 9.1 CONDIZIONI DI FLUSSO

Come accennato in precedenza, una deviazione dal comportamento di fluido newtoniano può essere quella della dipendenza dalle condizioni di flusso alle quali il fluido viene sottoposto. In particolare i fluidi non newtoniani dipendono fortemente dalla velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$ . Perciò, vale:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (9.2)$$

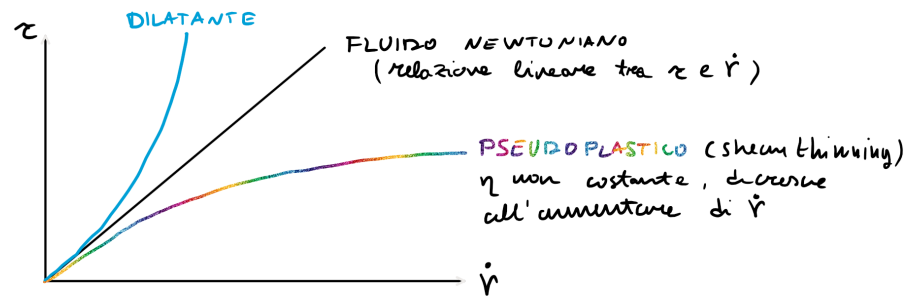


Figure 9.1: Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi

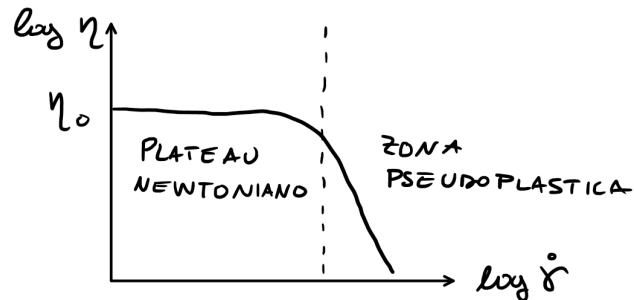


Figure 9.2: Comportamento di un fluido polimerico

Funzione che lega la viscosità con la velocità di deformazione. Siccome lo **sforzo di taglio** vale, sia per fluidi newtoniani che non:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (9.3)$$

Da cui, sostituendo la (9.2) alla (9.3) ne risulta:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (9.4)$$

Dal grafico 9.1 si può dedurre che: all'aumentare dello sforzo di taglio il fluido si assottiglia (cioè ha comportamento **pseudo-plastico** e  $\eta$  diminuisce). Quasi tutti i materiali plastici hanno comportamento pseudo-plastico. Con  $\eta$  indipendente dal tempo. Se  $\dot{\gamma}$  aumenta, significa che il fluido si assottiglia sempre di più perché viene speso molto sforzo di taglio per deformare l'oggetto. In generale viene considerato un vantaggio.

Per un fluido polimerico, si può tracciare un comportamento del tipo 9.2. Il comportamento dilatante invece si ha per tutti i fluidi, come amidi e vernici in cui si inspessisce aumentando la velocità di deformazione.

## 9.2 EQUAZIONI DI MODELLAZIONE DEI MATERIALI POLIMERICI

### 9.2.1 Legge di potenza

Attraverso la legge di potenza si può definire:

$$\tau = K |\dot{\gamma}|^{-(n-1)} |\dot{\gamma}| \quad (9.5)$$

dove:

$K$  coefficiente di consistenza

$n$  indice di pseudo-plasticità

Il modello appena descritto dalla (9.5), va bene per materiali pseudo-plastici e dilatanti, d'altronde basta modificare  $n$  per ottenere il comportamento corretto.

$n \geq 1$  descrive il comportamento dei fluidi dilatanti.

$n \approx 1$  descrive il comportamento dei fluidi newtoniani.

$n \leq 1$  descrive il comportamento dei fluidi pseudo-plastici.

In generale i materiali polimerici presentano un indice di pseudo-plasticità:  $0.4 \leq n \leq 0.9$  ad eccezione del PVC che presenta  $n \approx 0.2$ .

Se il materiale è caratterizzato da  $n < 0.4$  in genere è indice che il modello adottato non è perfettamente adatto. Si possono nascondere degli snervamenti che alzerebbero  $n$ . Lo snervamento è difficile da misurare per cui è difficile descriverlo analiticamente. Per osservarlo bisognerebbe imporre  $\dot{\gamma}$  molto basse. Però sarebbero necessari degli strumenti molto particolare ed accurati.

Se  $\dot{\gamma} > 0$  allora  $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$  Da cui:

$$\begin{aligned} \log \eta &= \log (K\dot{\gamma}^{n-1}) \\ &= \log K + (n-1) \log \dot{\gamma} \end{aligned} \quad (9.6)$$

Se  $0 \leq n \leq 1$ : la legge di potenza è semplificazione perché manca il plateau newtoniano. Funziona, come approssimazione, per lo stampaggio ad iniezione in cui si hanno velocità di deformazione che sta nel range utile della legge di potenza.

Con l'estrusione si lavora a velocità di deformazione più basse, per cui serve un modello più accurato.

### 9.2.2 Modello di Carreau-Yasuda

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (9.7)$$

dove:

$\eta_0$  Primo plateau newtoniano

$\eta_{\infty}$  Secondo plateau newtoniano

$\lambda$  parametro che sposta l'inclinazione del ginocchio tra plateau newtoniano e comportamento pseudo-plastico

$n$  Indice di pseudo-plasticità

$a$  Indice che modifica i nasi della curva. Se  $n = 2$  è il modello di Carreau

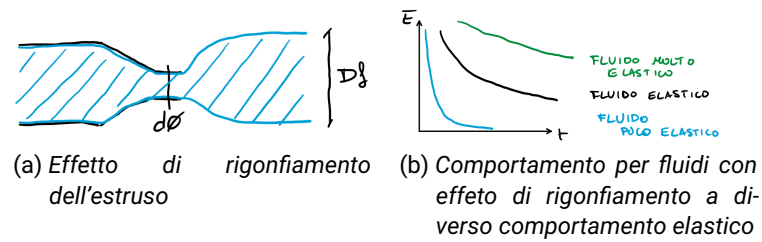


Figure 9.3: Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfiamento dell'estruso

### 9.2.3 Modello di Cross

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (9.8)$$

la scelta del modello dipende dall'applicazione per cui si sta studiando il fluido, per cui i parametri si adeguano meglio.

## 9.3 EFFETTI DI SFORZO NORMALE E VISCOELASTICITÀ

### 9.3.1 Sforzo normale

Se al fluido, all'interno di un qualsiasi contenitore, viene applicato uno sforzo esterno, questo risale grazie ad un movimento di rotazione circonferenziale provocato dall'aderenza. A livello circonferenziale, le catene polimeriche sono sollecitate a trazione. Tuttavia, nel corso del tempo esse tenderanno a ritornare allo stadio iniziale di gomitollo statistico, esercitando una pressione sull'elemento rotante. Creando così aderenza. Questo viene anche chiamato **effetto Poisson**.

### 9.3.2 Viscoelasticità

Viene detto **effetto Barus** o di **rigonfiamento dell'estruso**. Vengono rappresentati nei grafici 9.3.

Si definisce che l'effetto di rigonfiamento:

$$De = \frac{\tau_r}{\tau_p} = \frac{\text{Tempo di rilassamento}}{\text{Tempo caratteristico del processo}} \quad (9.9)$$

Da cui ne deriva:

$\tau_r \ll \tau_p$  allora  $De \approx 0$  allora si dice che il fluido è poco elastico. Comportamento evidenziato al grafico 9.3b.

$\tau_r \approx \tau_p$  allora  $De \approx 1$  allora si dice che il fluido è più elastico. Sempre evidenziato al grafico 9.3b.



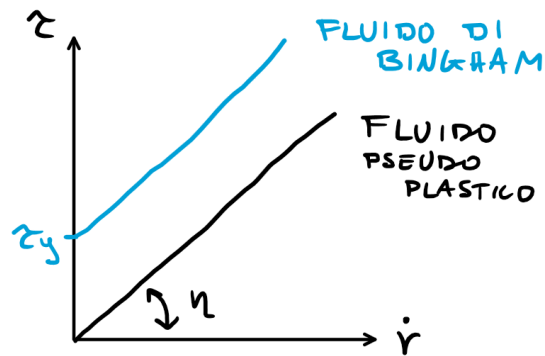


Figure 9.4: Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico

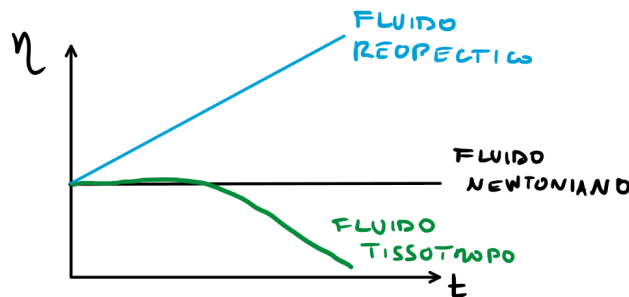


Figure 9.5: Caratteristica della viscosità in funzione del tempo

#### 9.4 EFFETTI DI PLASTICITÀ

Un fluido pseudo-plastico possiede forze interne (intermolecolari) che che gli conferiscono il moto al di sotto di un certo valore  $\tau$ , il fluido non muoverà fino a quando tale valore non verrà superato (Comportamento del fluido di **Bingham**). Sotto lo *Yield stress* il fluido si comporta come solido. Sopra lo *Yield stress*, lo sforzo cresce con  $\dot{\gamma}$ .

Il grafico 9.4 rappresenta i comportamenti di un fluido puramente pseudo-plastico e il fluido di Bingham. Entrambi hanno una legge del tipo:

FLUIDO DI BINGHAM  $\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma}$

FLUIDO PSEUDO-PLASTICO  $\tau = \eta \dot{\gamma}$

#### 9.5 TISSOTROPIA

La tissotropia si può presentare in due forme particolari:

**FLUIDO REOPECTICO** sono quei (pochi) fluidi che aumentano la loro viscosità all'aumentare del tempo.

**FLUIDO TISSOTROPICO** sono i fluidi, non newtoniani che diminuiscono la loro viscosità all'aumentare del tempo.

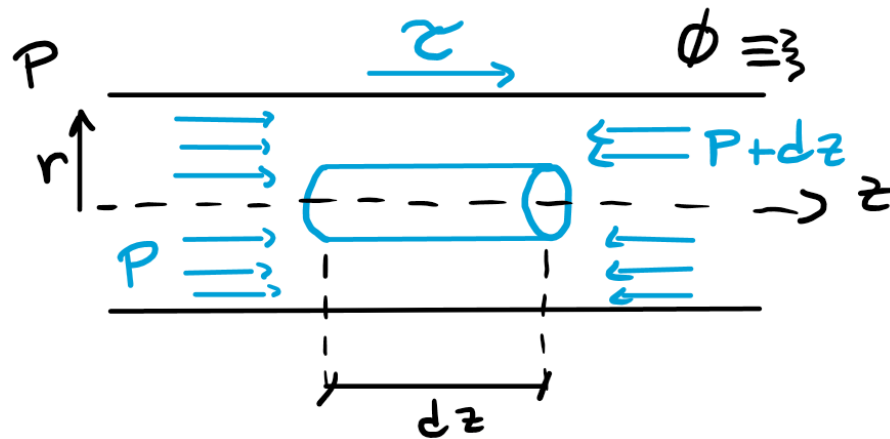


Figure 9.6: Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido

### 9.6 FLUSSO DI UN FLUIDO NON NEWTONIANO

Considerando un tubo a pareti rigide come quello del disegno 9.6. Possiamo considerare le seguenti ipotesi:

- Il flusso è un componente simmetrico
- Velocità del fluido indipendente da  $\theta$ :  $dv/d\theta = 0$
- Velocità puramente in direzione assiale:  $\mathbf{v} = v_z \mathbf{e}_z$
- Flusso completamente sviluppato  $v_z = v_z(r)$
- Accelerazione trascurabile

Allora si può scrivere l'equazione di equilibrio in  $z$ :

$$p\pi r^2 - (p - dp)\pi r^2 + \tau \cdot 2\pi r dz = 0 \quad (9.10)$$

Con:

$$\tau = \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \quad \frac{dp}{dz} = \text{cost.} \quad (9.11)$$

Se il fluido fosse newtoniano allora:  $\tau = \eta \dot{\gamma}$  con  $\eta = \text{cost.}$  Per un fluido non newtoniano:  $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \Rightarrow \dot{\gamma} = \dot{\gamma}(r)$ . Dunque:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \\ 0 &= \frac{d\tau}{dz} = \frac{d}{dz} \left( \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \right) = \\ &= \frac{r}{2} \underbrace{\frac{d^2 p}{dz^2}}_{\frac{dp}{dz} = \text{cost.}} = 0 \end{aligned} \quad (9.12)$$

Dunque, imponendo  $p$  e assumendo che  $l$  sia la lunghezza del tubo, possiamo ricavare  $\tau$ :

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (9.13)$$

da cui, imponendo  $r = R$  ovvero il raggio del tubo:

$$\tau_W = -\frac{p}{l} \frac{R}{2} \Rightarrow \tau = -\tau_W \frac{r}{R} \quad (9.14)$$

Dalla velocità di deformazione:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (9.15)$$

Allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{\tau}{\eta} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \quad (9.16)$$

Si deve risolvere un sistema differenziali del primo ordine a variabili separabili:

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \\ v(R) = 0 := \text{condizione di aderenza} \end{cases} \quad (9.17)$$

Allora la soluzione sarà:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + C \Rightarrow \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \left( \frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{2} \right) = \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \end{aligned} \quad (9.18)$$

Calcoliamo ora la portata del fluido Q:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R 2\pi \frac{p}{4\eta l} r(R^2 - r^2) dr = \\ &= \frac{\pi}{2\eta} \frac{p}{l} \left[ R^2 \cdot \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^R = \\ &= \frac{\pi}{2\eta} \frac{p}{l} \left[ \frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right] = \\ &= \frac{\pi R^4}{8} \frac{1}{l} \left( \frac{1}{\eta} \right) (p) \end{aligned} \quad (9.19)$$

Dove il termine  $\frac{R^4}{l}$  descrive la dipendenza della portata dalla geometria del tubo, risulta essere il termine preponderante nell'equazione. Mentre, il termine  $\frac{1}{\eta}$  mostra la dipendenza della portata dal comportamento viscoso del fluido.

Applichiamo ora la legge di potenza, che descrive il comportamento della maggior parte dei fluidi.

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (9.20)$$

Ricordando che:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \tau = K|\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} \quad (9.21)$$

Sostituendo:

$$\underbrace{K \left| \frac{dv}{dr} \right|^{n-1} \frac{dv}{dr}}_{\tau} = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (9.22)$$

Tra l'altro vale che: se  $\tau \leq 0$  allora  $\frac{dv}{dr} \leq 0$ .

$$\begin{aligned} K \left( -\frac{dv}{dr} \right)^{n-1} \left( -\frac{dv}{dr} \right) &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \\ K \left( -\frac{dv}{dr} \right)^n &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \end{aligned} \quad (9.23)$$

Allora, si può scrivere un sistema differenziale a variabili separabili.

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = - \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} r^{1/n} \\ v(R) = 0 \quad \text{Aderenza a parete} \end{cases} \quad (9.24)$$

Da cui

$$v(r) = - \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{r^{\frac{1}{n}+1}}{\frac{1}{n}+1} + C \quad (9.25)$$

Da cui imponendo la condizione iniziale si ottiene

$$v(r) = \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left( R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) \quad (9.26)$$

Sostituendo con  $n = 1$  si dovrebbe riottenere la legge per il fluido newtoniano. Alla figura 9.7, sono rappresentati i principali profili di velocità per fluidi descrivibili tramite legge di potenza.

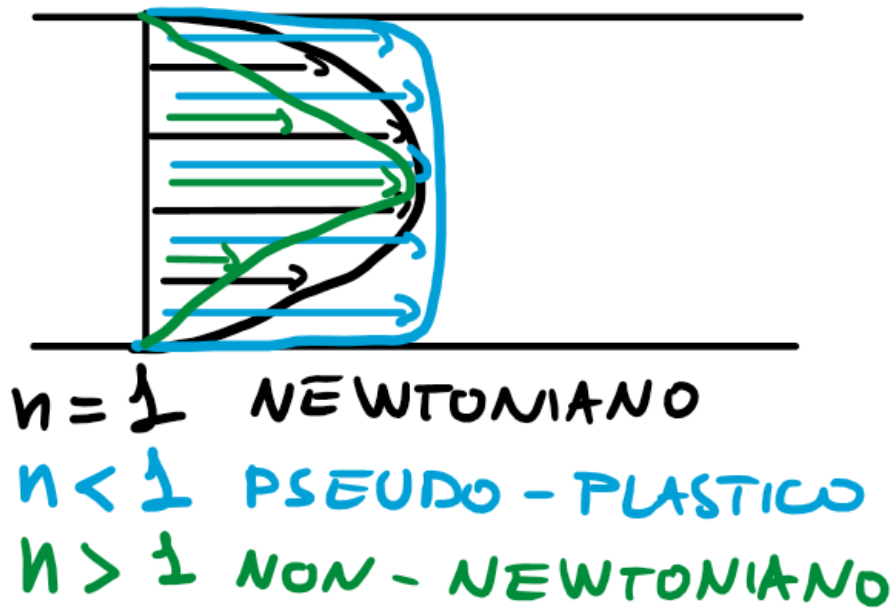


Figure 9.7: Profili di velocità per diversi fluidi

Calcoliamo la portata del fluido nel caso del tubo.

$$\begin{aligned}
 Q &= \int_A v(r) dA = 2\pi \int_0^R v(r) dr \\
 &= \int_0^R \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left( R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) r dr = \\
 &= 2\pi \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[ R^{1+\frac{1}{n}} \frac{r^2}{2} - \frac{r^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right]_0^R = \\
 &= 2\pi \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[ \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{2} - \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right] = \quad (9.27) \\
 &= 2\pi \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{3+\frac{1}{n}-2}{2(3+\frac{1}{n})} = \\
 &= \pi \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{1+\frac{1}{n}}{3+\frac{1}{n}} = \\
 &= \frac{\pi}{2^{1/n}} \left( \frac{1}{K} \right)^{1/n} \frac{n}{3n+1} \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{l^{1/n}} p^{1/n}
 \end{aligned}$$

Dove:

$\frac{\pi}{2^{1/n}} \left( \frac{1}{K} \right)^{1/n} \frac{n}{3n+1}$	Lega la portata alla tipologia del materiale
$\frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{l^{1/n}}$	Lega la portata alla geometria del tubo
$p^{1/n}$	Lega portata e pressione



---

## REOLOGIA (O REOMETRIA)

---

La reologia studia la deformazione di un corpo sotto l'azione di uno sforzo. I fluidi ideali, liquidi o gassosi che siano, si deformano irreversibilmente. L'energia di deformazione viene dissipata all'interno del fluido sotto forma di calore, non può essere recuperata alla cessazione dello sforzo. Nella realtà non si trovano né fluidi ideali, né solidi ideali. Solo pochi liquidi si avvicinano, come comportamento a quello dei liquidi ideali. La maggior parte dei liquidi mostrano reologicamente un comportamento che li classifica nella regione tra i liquidi e solidi: essi sono sia elastici che viscosi e possono perciò essere definiti "viscoelastici", che possono subire solo sforzi di taglio.

La resistenza di un fluido rispetto ad ogni cambiamento irreversibile dei suoi elementi di volume viene detta viscosità.

### 10.1 LA LEGGE DELLA VISCOSITÀ

#### 10.1.1 *La legge di Newton*

La misura della viscosità dei liquidi richiede dapprima la definizione dei parametri che riguardano il flusso. Si potranno poi trovare opportune condizioni per l'esecuzione dei test che consentono la misurazione delle grandezze in modo obiettivo e riproducibile. Newton fu il primo a formulare la legge fondamentale della viscometria che descrive il comportamento di flusso di un liquido ideale.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (10.1)$$

**LO SFORZO DI TAGLIO** Una forza  $F$  applicata ad un'area  $A$  (interfaccia tra il piatto superiore il liquido sottostante) provoca un movimento di scorrimento nello strato liquido. la velocità di flusso che può essere mantenuta per una data forza sarà determinata dalla resistenza interna del liquido, cioè dalla sua viscosità.

$$p = \frac{F}{A} = \left[ \frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad (10.2)$$

## 10.2 LE CURVE DI FLUSSO E DI VISCOSITÀ

la correlazione tra lo sforzo di taglio e gradiente di velocità che definisce il comportamento reologico di un liquido può essere graficamente riportato in un diagramma  $\tau/D$ . Il diagramma prende il nome di **curva di flusso**. Altro diagramma assai comune è quello che riporta  $\eta$  in funzione di  $D$  (velocità). Questo diagramma è detto **Curva di viscosità**.

## 10.3 FLUIDI PSEUDO-PLASTICI

Molti liquidi mostrano una drastica diminuzione della viscosità quando il gradiente di velocità passa da bassi valori ad alti. In altre parole: quanto più veloce i prodotti farmaceutici vengono spinti, attraverso tubi, o capillari, quanto più velocemente i le vernici vengono spruzzate o pennellate, tanto più diminuisce la viscosità di questi materiali. Tecnicamente questo significa che sotto l'azione di una determinata forza (o pressione) una maggiore quantità di materiale può essere soggetta allo scorrimento o che può essere ridotto il lavoro meccanico necessario a mantenere una determinata portata. I materiali che subiscono una fluidificazione dovuta all'aumento del gradiente di velocità sono detti **pseudo-plastici**. All'aumentare del gradiente di velocità le particelle allungate sospese nel liquido si orientano nella direzione del moto. Le macromolecole di un fuso o di una soluzione possono disintecarsi, allungarsi e orientarsi parallelamente alla direzione della forza impressa. L'allineamento delle particelle o delle molecole consente loro di scivolare le une sulle altre e questo comporta una diminuzione della viscosità. Per la maggior parte dei liquidi la diminuzione di  $\eta$  al crescere di  $D$  è irreversibile, magari dopo un certo lasso di tempo, cioè il liquido riacquista la sua elevata viscosità originale per cessazione dello sforzo applicato.



---

## MISURE DI VISCOSITÀ

---

### 11.1 VISCOSIMETRI ROTAZIONALI

Il principio di funzionamento dei viscosimetri rotazionali con sistema di misura a cilindri coassiali o a piatto cono consente la progettazione di viscosimetri assoluti estremamente versatili. Nel mercato se ne trovano molti, di vari modelli con alta varietà di prezzo. Si può pensare al sistema di misura a cilindri coassiali per i viscosimetri rotazionali come derivante dal modello a piatti paralleli di Newton, con la semplice incurvatura dei piatti in due cilindri, l'uno all'interno dell'altro. Il campione di liquido riempie l'intercapedine anulare (in viscosimetria molto spesso indicata come *gap*) tra i due cilindri può essere sottoposto a taglio. Il moto deve essere laminare al fine di consentire la trattazione matematica del problema. Si può:

- Fissare  $\tau$  e valutare  $D(\dot{\gamma})$ : Il cilindro interno, o esterno, impone un definito sforzo di taglio (o momento torcente) mentre l'altro è fermo. Si può misurare la velocità di rotazione o il gradiente di velocità risultante. Si basano su questo principio i viscosimetri tipo *Krebs-Stormer*.
- Fissare  $\dot{\gamma}$  e trovare  $\tau$ . Uno dei cilindri ruota a velocità costante, mentre l'altro è fermo. Si può misurare lo sforzo di taglio risultante o il momento torcente. La maggior parte dei viscosimetri in commercio sfruttano tale principio.

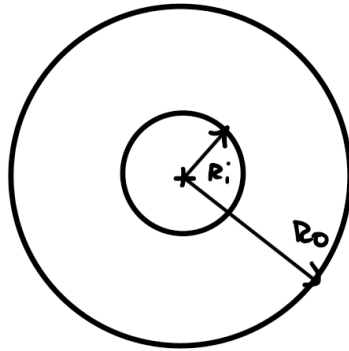
### 11.2 VISCOSIMETRO DI COUETTE

In questo tipo, il cilindro ruota a velocità prefissata mentre la coppia viene misurata da quello interno, attraverso un elemento simile a quello descritto precedentemente (ad esempio una molla). I viscosimetri di *Couette* sono più stabili di quelli *Searle* per quanto riguarda le forze centrifughe. Naturalmente le misure fatte con viscosimetri di tipo diverso danno gli stessi valori di viscosità assoluta per uno stesso fluido. Se i due viscosimetri sono equipaggiati con cilindri coassiali di raggio poco diverso, cioè se l'intercapedine in cui sta il fluido è molto sottile, il

$$H = R_o - R_i$$

$$V = \omega R_i$$

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{H} = \frac{\omega R_i}{R_o - R_i}$$



(a) Schema viscosimetro

Per ottenere  $\tau$  devo trovare il momento torcente:

$$M_{\text{torc}} = \tau 2\pi R_i \cdot \underbrace{l \cdot r_i}_{\text{azione di } \tau} =$$

$$= \tau 2\pi \cdot l \cdot R_i^2$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{M_{\text{torc}}}{2\pi l R_i^2}$$

(b) Relazioni calcolate dal viscosimetro

Figure 11.1: Funzionamento di un viscosimetro

gradiente  $D$  è costante all'interno del fluido, così la viscosità del fluido stesso.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{V}{H} \Rightarrow \tau = \eta \frac{V}{H} \quad (11.1)$$

Per effettuare la misura, si inserisce un cilindro dentro l'altro. Fissato il cilindro esterno, mentre quello interno viene mosso con velocità costante.

Siccome deve valere che  $\eta = \tau/\dot{\gamma}$  se si vuole  $\dot{\gamma}$  elevata, bisogna muovere il cilindro interno generando forze centrifughe. Tuttavia se si accelera troppo il fluido, esso sarà soggetto a instabilità.

### 11.3 REOMETRO PIATTO-CONO

Nei sistemi di misura piatto-cono (detti **PK**), il problema fondamentale risulta la pulizia. In certi casi, la pulizia del rotore e della campana dopo aver eseguito dei test è talmente complicata da far orientare la scelta sul sistema piatto-cono, assai più facile da pulire<sup>1</sup>. alle volte vengono eseguite delle prove su dei campioni contenenti materiali preziosi (in campo dell'elettronica) ed è fondamentale che venga recuperato tutto il campione. In generale la quantità di campione richiesta per eseguire prove su **PK** è molto inferiore rispetto al sistema a cilindri coassiali. per la maggior parte dei **PK** sono sufficienti poche gocce di liquido. I sistemi di misura **PK** trovano la loro principale applicazione nei campi degli alti gradienti di velocità.

Vi sono però alcune importanti limitazioni nell'uso dei sistemi di misura **PK**:

<sup>1</sup> Soprattutto dopo aver fatto dei test su dei pigmenti

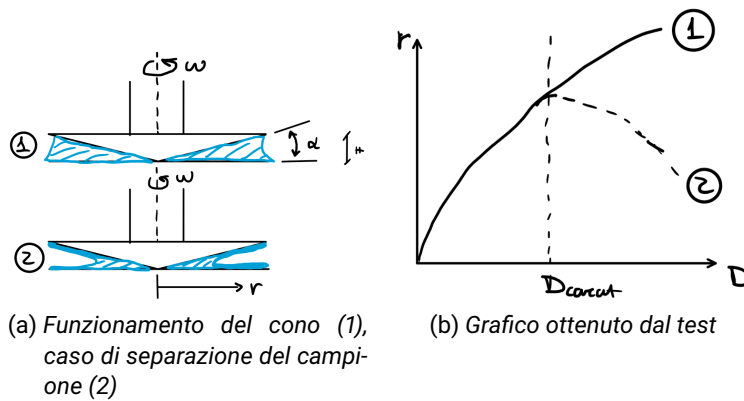


Figure 11.2: Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema PK

- L'angolo del cono (in genere si usano angoli variabili tra  $0.3^\circ \div 1.0^\circ$ ) fa sì che l'intercapedine tra il piatto e cono varia da zero in punta al cono al valore massimo al raggio  $R_0$ . Le dispersioni con particelle, anche le più piccole possibili, non sono adatte per la zona vicina alla punta del cono.
- Le particelle vengono spinte dalla zona della punta verso l'esterno e questo può accadere prima ancora dell'inizio della prova, quando il piano viene avvicinato al cono fino al contatto. Durante la prova, si ha un flusso secondario di particelle in direzione radiale che si sovrappone al flusso principale (circolare). Influenzando negativamente il moto laminare. Una simile situazione tende a rendere ancora di più eterogenei i campioni, falsando la prova.
- Le particelle più grandi richiedono l'uso di angoli maggiori  $1^\circ \div 3^\circ$  con conseguenti maggiori effetti negativi del flusso secondario sui risultati del test.
- I sistemi PK sono influenzati dalle forze normali che sono il risultato della risposta elastica dei campioni viscoelastici soggetti a taglio. Queste forze normali possono trascinare elementi di volume fuori del gap angolare e farli arrampicare sul bordo esterno del cono. In tale situazione si ha spaccamento del campione verso la metà del gap angolare. Ciò è un problema che disturba fortemente la misura. Un'indicazione della presenza di questo inconveniente è il formarsi di una cresta sempre più grande sul bordo del cono. Spesso si arriva addirittura a vedere la spaccatura del campione guardando da vicino la rotazione del cono.

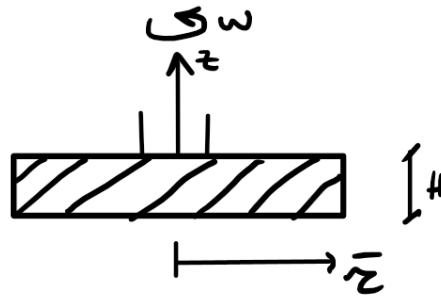


Figure 11.3: Schema del rotore per uno strumento piatto piatto

Allora i calcoli che permettono di ottenere una valutazione della viscosità diventano:

$$v = \omega r \frac{z}{\alpha r} \quad (11.2)$$

$$= \frac{\omega z}{\alpha} \quad (11.3)$$

$$\Rightarrow \dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega}{\alpha} \text{ cost.} \quad (11.4)$$

Dunque:

$$\tau = \eta \frac{\omega}{\alpha} \quad (11.5)$$

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr = \quad (11.6)$$

$$= 2\pi\eta \frac{\omega}{\alpha} \frac{R^3}{3} \quad (11.7)$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{3M_t}{2\pi R^3} \quad (11.8)$$

Da cui in fine si ottiene la viscosità sostituendo in

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (11.9)$$

#### 11.4 REOMETRO PIATTO-PIATTO

Nella figura 11.3 viene rappresentato il rotore dello strumento per la misura della viscosità. La relazione che ci permetterà di ottenere la viscosità sarà:

$$v(r, z) = \omega r \frac{z}{H} = \begin{cases} \omega r & \text{se } z = H \\ 0 & \text{se } z = 0 \end{cases} \quad (11.10)$$

Da cui allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega r}{H} \quad (11.11)$$

$$\dot{\gamma}_R = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega R}{H} \quad (11.12)$$

Calcoliamo il momento torcente

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr \quad (11.13)$$

Ipotizzando che si sia analizzando un fluido newtoniano.

$$\eta \frac{\omega}{H} 2\pi \int_0^R r^3 dr = 2\pi \eta \frac{\omega}{H} \frac{R^4}{4} \quad (11.14)$$

Da cui

$$\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega}{H} R^4 \quad (11.15)$$

Notiamo che

$$\frac{\pi}{2} \underbrace{\eta \frac{\omega R}{H}}_{\tau} R^3 = \frac{\pi}{2} \tau_R R^3 \quad (11.16)$$

Invertendo l'equazione di definizione del momento torcente:

$$\tau_R = \frac{M_t 2}{\pi R^3} \quad (11.17)$$

Da cui finalmente si ottiene la densità, sempre ricordando che tutti questi ragionamenti valgono per un fluido newtoniano:

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} \quad (11.18)$$

## 11.5 VISCOSIMETRO CAPILLARE

L'utilità di questo tipo di misuratore, di fatto è la controparte del **MFI**. In quanto in termini di:

**PRESSIONE** **MFI** controllando la pressione da cui si misura la portata di fluido;

**PORTATA DI FLUSSO** Viscosimetria capillare: si controlla la portata e si misura la pressione.

Il reometro è costituito da una camera cilindrica in cui viene caricato il materiale che successivamente viene estruso attraverso l'ugello. Viene spinto da un pistone che scorre verso il basso. Il materiale viene tenuto fuso grazie ad un forno che circonda la camera, mantenendola ad una temperatura  $T$  impostata. Durante la misura, il pistone scende secondo velocità impostata e, contemporaneamente, ad intervalli prestabiliti misura il valore della forza necessaria all'estrusione del materiale. La misura avviene grazie ad una cella di carico che lavora in un

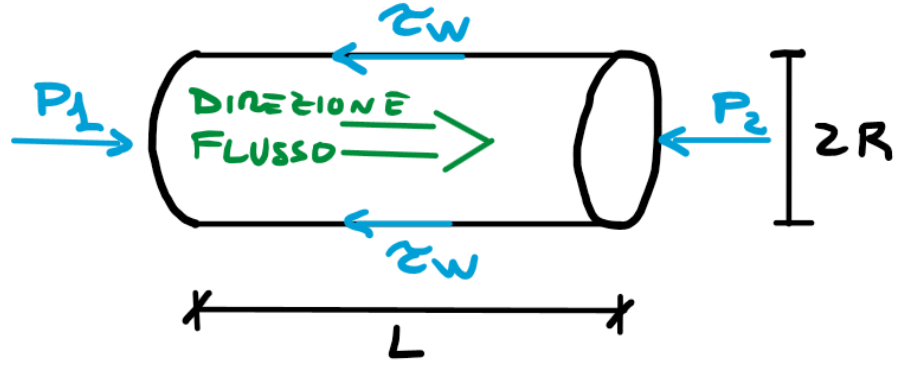


Figure 11.4: Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare

range  $0 \div 2000\text{N}$ , alloggiata nella testa del pistone. Al fine di determinare le relazioni che legano: lo sforzo di taglio, il gradiente di velocità e le grandezze misurabili nel sistema, è necessario studiare il flusso in un capillare. Partendo dalla figura 11.4, si può scrivere il bilancio delle forze sul cilindro di fluido di raggio  $R$  e lunghezza  $L$

$$(P_1 - P_2)\pi R^2 = 2\pi RL\tau_w \quad (11.19)$$

da cui

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (11.20)$$

Nel caso che il bilancio venga scritto in corrispondenza di un raggio generico, si avrebbe:

$$\tau = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (11.21)$$

Per poter determinare le relazioni tra le varie grandezze, l'approccio conveniente è quello di introdurre un'equazione costitutiva semplice<sup>2</sup> cercando poi una correzione che permetta di estendere le equazioni trovate a qualunque tipo di fluido.

Introduciamo l'equazione costitutiva relativa ad un fluido newtoniano sostituendola allo sforzo di taglio:

$$\eta \frac{dV_z}{dr} = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (11.22)$$

questa equazione differenziale a variabili separabili ci permette di determinare l'espressione del profilo di velocità in funzione del raggio. Separando le variabili e considerando che in  $V_z(R) = 0$ :

$$\int_0^{V_z(r)} \frac{2\eta L}{\Delta P} dV_z = \int_R^r r dr \quad (11.23)$$

2 Ad esempio quella dei fluidi newtoniani.

da cui:

$$V_z(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} R^2 \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (11.24)$$

La portata  $Q$  può essere ottenuta integrando il profilo di velocità sull'area della sezione di passaggio è data da:

$$Q = \frac{\Delta P \pi R^4}{8\eta L} \Leftarrow \frac{\pi R^3}{4\eta} \tau_w = \frac{\pi R^3}{4\eta} \overbrace{PR}^{\tau_w} \quad (11.25)$$

Dall'equazione dello sforzo di taglio alla parete  $\tau_w$  è possibile calcolare lo sforzo di taglio alla parete:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (11.26)$$

Sostituendo in questa, l'equazione di  $\Delta P$  ricavabile dalla definizione della portata:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (11.27)$$

Quando il fluido ha comportamento non newtoniano, è necessario introdurre due correzioni:

1. Correzione di Rabinowitsch;
2. Correzione di Bagley.

**MELT FLOW INDEX** Riprendendo ciò che era già stato visto al capitolo dedicato.

$$\text{Portata} = \frac{\text{Pressione}}{A} \quad (11.28)$$

con:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (11.29)$$

Si considera allora:

**MFI ALTO** allora  $\mu \downarrow$  con circa  $\text{MFI} \approx 25 \div 50 \text{ g/10 min}$

**MFI BASSO** allora  $\mu \uparrow$  con circa  $\text{MFI} \approx 0.5 \div 5 \text{ g/10 min}$

### 11.5.1 Correzione di Rabinowitsch

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} + \dots \quad (11.30)$$

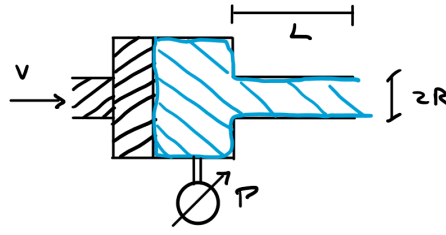


Figure 11.5: Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani

### 11.5.2 Correzione di Mooney

Corregge lo scorrimento per adesione alle pareti che non veniva considerato nella correzione di Rabinowitsch. Per eseguire più velocemente nell'esecuzione della prova si può usare un lubrificante. Saranno però necessarie più misure per raggi diversi. Allora:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_N \quad (11.31)$$

Sapendo che:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma}_W = \left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=R} \quad (11.32)$$

Dal moto di Poiseville si può descrivere:

$$\tau = -\frac{r}{R}\tau_W \quad \tau_W = \frac{PR}{2L} \quad (11.33)$$

allora si può andare a definire la portata per la figura 11.5:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \underbrace{2\pi r dr}_{dA} = 2\pi \int_0^R v(r) r dr = \\ &= 2\pi \left[ v(r) \frac{r^2}{2} \right]_0^R - \int_0^R \frac{dv}{dr} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= 2\pi \left[ v(R) \frac{R^2}{2} - v(0) \frac{0^2}{2} \right] - \int_0^R \dot{\gamma} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= -\pi \int_0^R \dot{\gamma} r^2 dr \Rightarrow \left[ r = \frac{\tau}{\tau_W} R \right] \Rightarrow \\ &\quad \text{cambio variabili} \\ &\Rightarrow \pi \int_{0|r=0}^{-\tau_W|r=R \Rightarrow \tau=-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \frac{\tau^2}{\tau_W^2} R^2 \frac{R}{\tau_W} d\tau = \\ &= \pi \frac{R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \end{aligned} \quad (11.34)$$

Da cui

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3}{\tau_W^4} \pi R^3 \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau - \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \dot{\gamma}(-\tau_W) \tau_W^3 \\ &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma} \tau^2 d\tau + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (11.35)$$



Per cui:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (11.36)$$

Svolgendo l'integrale si arriva ad ottenere:

$$\frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} \quad (11.37)$$

Allora:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \\ \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (11.38)$$

Imponiamo la pre-moltiplicazione per  $4/\pi R^3$  :

$$\frac{4}{\pi R^3} \frac{dQ}{d\tau_W} = \left[ -\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \right] \frac{4}{\pi R^3} \quad (11.39)$$

Inoltre

$$\frac{\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} = -\frac{3Q \dot{\gamma}_W}{\tau_W} + \frac{4 \dot{\gamma}_W}{\tau_W} \quad (11.40)$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}_W &= \frac{\tau_W}{4} \left[ \frac{3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W + \frac{d\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} \right] \\ \dot{\gamma}_W &= \dot{\gamma}_N \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_W} \right] \end{aligned} \quad (11.41)$$

Piccola nota sull'ultimo termine dell'equazione precedente:

$$\frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_W} = \frac{\frac{d\dot{\gamma}_N}{\dot{\gamma}_N}}{\frac{d\tau_W}{\tau_W}} = \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} \quad (11.42)$$

Dunque:

$$\dot{\gamma}_W = \dot{\gamma}_N \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} \right] \quad (11.43)$$

Seguendo la **legge di potenza** si può scrivere:

$$\frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} = \frac{1}{n} \Rightarrow \text{Fattore di Rabinowitch} \Rightarrow \frac{3n+1}{4n} \quad (11.44)$$

In fine:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n} \quad (11.45)$$

Per definire correttamente il rapporto  $\frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W}$  si può ottenere in maniera sperimentale per singoli punti. Da cui poi si osserva un comportamento descritto come:  $\frac{3n+1}{4n}$  come in figura 11.6.

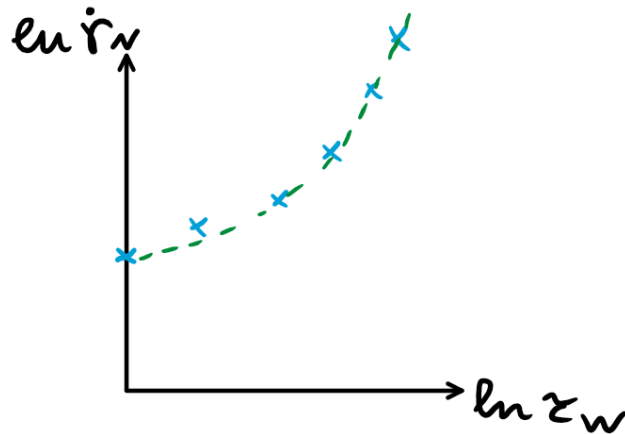


Figure 11.6: Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente

### 11.5.3 Correzione di Bagley

Come già visto, l'equazione dello sforzo di taglio è la seguente:

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad \tau_w = \frac{P R}{2L} \quad (11.46)$$

Dove con  $\Delta P$  sono le perdite di carico totali relative al processo di estrusione. Alla base di questa equazione, c'è l'ipotesi di poter trascurare i seguenti fenomeni:

- La possibilità di un non perfetto accoppiamento tra pistone matrice.
- Gli attriti derivanti dal moto nella camera.
- Le perdite di carico in ingresso, dovute al riarrangiamento del profilo di velocità che si ha all'entrata dell'ugello. Tale riarrangiamento è dovuto al restringimento del filetto fluido delle dimensioni della matrice a quelle del capillare.
- Altro contributo a tali perdite è il gradiente di pressione maggiore che si ha nella prima parte del capillare, derivante da un flusso non ancora perfettamente sviluppato.

Mentre i primi tre contributi sono senz'altro trascurabili, altrettanto non si può dire per gli ultimi due. Per tener conto di questi effetti, viene introdotta la correzione di *Bagley*. Si tratta di valutare le perdite di carico totali per ugelli con diversi rapporti  $L/R$  ad un determinato valore di gradiente di velocità. Riportando su un grafico 11.7 i valori trovati, si estrapola il valore delle perdite di carico per  $L/R = 0^3$ , assumendo che questo coincida con la somma delle perdite di carico in entrata ed in uscita a quel determinato gradiente di velocità. L'operazione viene poi ripetuta

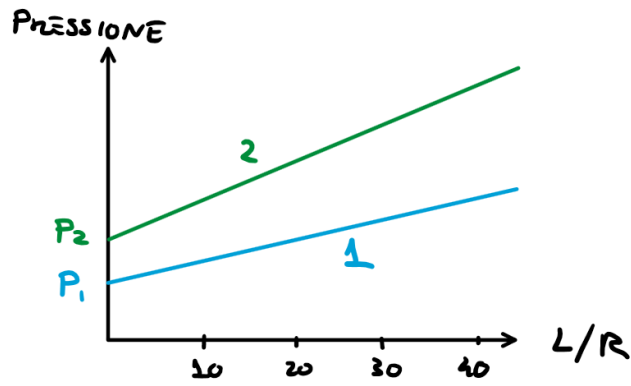


Figure 11.7: Rette di Bagley

per ogni gradiente di velocità, ottenendo così un vettore di perdite di carico.

Allora il valore dello sforzo di taglio:

$$\tau_W = \frac{PR}{2(L + L^*)} = \frac{PR}{2(L + eR)} \quad (11.47)$$

Le perdite saranno:

$$P = \frac{\tau_W 2(L + eR)}{R} \quad (11.48)$$

Allora ne risulta

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (11.49)$$

Ipotizzando che  $Q$  e  $R$  siano costanti allora anche  $\dot{\gamma}_N$  sarà costante. Dato che  $\tau_W = \eta \cdot \dot{\gamma}_N$ , allora anche  $\tau_W$  sarà costante.

3 Ovvero il punto di incontro della retta con l'asse delle ordinate



## Part V

### APPENDIX



---

## ESERCIZI PESO MOLECOLARE

---

Data la distribuzione delle frazioni molecolari, tabella [a.1](#):

1. calcolare il peso molecolare medio e il peso molecolare ponderale.
2. Se il peso molecolare del monomero è 56, calcolare il grado di polimerizzazione .

Allora:

$$\bar{M}_n = \sum_i \phi_i M_i = 47.9 \text{ kg/mol} \quad (\text{a.1})$$

Per calcolare la frazione ponderale a partire dalla frazione molecolare

$$\begin{aligned} W_j &= N_j M_j \\ \frac{\psi_j}{\phi_j} &= \frac{\frac{W_j}{W}}{\frac{N_j}{N}} = \frac{\frac{W_j}{N_j}}{\frac{W}{N}} \\ &= \frac{M_j}{\bar{M}_n} \end{aligned} \quad (\text{a.2})$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \psi_i &= \frac{\phi_i M_i}{\bar{M}_n} \\ \bar{M}_w &= \sum_i \psi_i M_i = 53.4 \text{ kg/mol} \end{aligned} \quad (\text{a.3})$$

Conviene calcolare [IPD](#) per arrivare al grado di polimerizzazione:

$$\text{IPD} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1.1 \text{ monodisperso} \quad (\text{a.4})$$

In fine:

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{W}{N} = \frac{W}{\sum_j N_j} = \frac{W}{\sum_j \frac{W_j}{M_j}} = \\ &= \frac{1}{\sum_j \frac{W_j}{W} \frac{1}{M_j}} = \frac{1}{\sum_j \frac{\psi_j}{M_j}} \end{aligned} \quad (\text{a.5})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{M}_n} &= \sum_j \frac{\psi_j}{M_j} \\ \bar{n} &= \frac{\bar{M}_n}{PM_{\text{monomero}}} = \frac{53400 \text{ g/mol}}{56 \text{ g/mol}} = 851 \end{aligned} \quad (\text{a.6})$$

Table a.1: Distribuzione della media dei pesi molecolari delle frazioni polimeriche

$M_i$ kg/mol	$\phi_i$
14	0.05
26	0.15
38	0.21
50	0.28
62	0.15
74	0.10
86	0.03



b

---

TAVOLA PERIODICA

---

1 IA

2 IIA

3 IIIA

4 IVB

5 VB

6 VIB

7 VIIB

8 VIIIB

9 VIIIB

10 VIIIB

11 IB

12 IIB

13 IIIA

14 IVA

15 VA

16 VIA

17 VIIA

18 VIIIA

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1.0079	4.0026	6.941	9.0122	10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180	22.990	24.305	26.982	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948
H Hydrogen	He Helium	Li Lithium	Be Beryllium	B Boron	C Carbon	N Nitrogen	O Oxygen	F Fluorine	Ne Neon	Na Sodium	Mg Magnesium	Al Aluminium	Si Silicon	P Phosphorus	S Sulphur	Cl Chlorine	Ar Argon
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K Potassium	Ca Calcium	Sc Scandium	Ti Titanium	V Vanadium	Cr Chromium	Mn Manganese	Fe Iron	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Copper	Zn Zinc	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Selenium	Br Bromine	Kr Krypton
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb Rubidium	Sr Strontium	Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdenum	Tc Technetium	Ru Ruthenium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Silver	Cd Cadmium	In Indium	Sn Tin	Sb Antimony	Te Tellurium	I Iodine	Xe Xenon
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs Caesium	Ba Barium	La-Lu Lanthanide	Hf Hafnium	Ta Tantalum	W Tungsten	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platinum	Au Gold	Hg Mercury	Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatine	Rn Radon
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr Francium	Ra Radium	Ac-Lr Actinide	Rf Rutherfordium	Db Dubnium	Sg Seaborgium	Bh Bohrium	Hs Hassium	Mt Meitnerium	Ds Darmstadtium	Rg Roentgenium	Cn Copernicium	Nh Nihonium	Fl Flerovium	Mc Moscovium	Lv Livermorium	Ts Tennessine	Og Oganesson

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

La Lanthanum	Ce Cerium	Pr Praseodymium	Nd Neodymium	Pm Promethium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium
-----------------	--------------	--------------------	-----------------	------------------	----------------	----------------	------------------	---------------	------------------

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

Ac Actinium	Th Thorium	Pa Protactinium	U Uranium	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Americium	Cm Curium	Bk Berkelium	Cf Californium
----------------	---------------	--------------------	--------------	-----------------	-----------------	-----------------	--------------	-----------------	-------------------

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

No Nobelium	Lr Lawrencium	Md Mendelevium	101	102	103	104	105	106	107
----------------	------------------	-------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

Lu Lutetium	Yb Ytterbium	Tm Thulium	Er Erbium	Hf Holmium	Ho Holmium	Yb Ytterbium	Lu Lutetium	109	110
----------------	-----------------	---------------	--------------	---------------	---------------	-----------------	----------------	-----	-----

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

119	120	121	122	123	124	125	126	127	128
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

129	130	131	132	133	134	135	136	137	138
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

139	140	141	142	143	144	145	146	147	148
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

149	150	151	152	153	154	155	156	157	158
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

159	160	161	162	163	164	165	166	167	168
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

169	170	171	172	173	174	175	176	177	178
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

179	180	181	182	183	184	185	186	187	188
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

189	190	191	192	193	194	195	196	197	198
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

199	200	201	202	203	204	205	206	207	208
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

209	210	211	212	213	214	215	216	217	218
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

219	220	221	222	223	224	225	226	227	228
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

229	230	231	232	233	234	235	236	237	238
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

239	240	241	242	243	244	245	246	247	248
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

249	250	251	252	253	254	255	256	257	258
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

259	260	261	262	263	264	265	266	267	268
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

269	270	271	272	273	274	275	276	277	278
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

279	280	281	282	283	284	285	286	287	288
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

289	290	291	292	293	294	295	296	297	298
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

299	300	301	302	303	304	305	306	307	308
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

309	310	311	312	313	314	315	316	317	318
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

319	320	321	322	323	324	325	326	327	328
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

329	330	331	332	333	334	335	336	337	338
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

339	340	341	342	343	344	345	346	347	348
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

349	350	351	352	353	354	355	356	357	358
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

359	360	361	362	363	364	365	366	367	368
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

369	370	371	372	373	374	375	376	377	378
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

379	380	381	382	383	384	385	386	387	388
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

389	390	391	392	393	394	395	396	397	398
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

399	400	401	402	403	404	405	406	407	408
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

409	410	411	412	413	414	415	416	417	418
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

419	420	421	422	423	424	425	426	427	428
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

429	430	431	432	433	434	435	436	437	438
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

439	440	441	442	443	444	445	446	447	448
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

449	450	451	452	453	454	455	456	457	458
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

459	460	461	462	463	464	465	466	467	468
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

469	470	471	472	473	474	475	476	477	478
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

479	480	481	482	483	484	485	486	487	488
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

489	490	491	492	493	494	495	496	497	498
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

499	500	501	502	503	504	505	506	507	508
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

509	510	511	512	513	514	515	516	517	518
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

519	520	521	522	523	524	525	526	527	528
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

529	530	531	532	533	534	535	536	537	538
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

539	540	541	542	543	544	545	546	547	548
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

549	550	551	552	553	554	555	556	557	558
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

559	560	561	562	563	564	565	566	567	568
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

569	570	571	572	573	574	575	576	577	578
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

579	580	581	582	583	584	585	586	587	588
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

589	590	591	592	593	594	595	596	597	598
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

599	600	601	602	603	604	605	606	607	608
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

609	610	611	612	613	614	615	616	617	618
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

619	620	621	622	623	624	625	626	627	628
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

629	630	631	632	633	634	635	636	637	638
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

639	640	641	642	643	644	645	646	647	648
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

649	650	651	652	653	654	655	656	657	658
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

659	660	661	662	663	664	665	666	667	668
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

669	670
-----	-----

---

## DECLARATION

---

Put your declaration here.

*Ferrara, 2022 - 2023*

---

Lorenzo Nicolè



## COLOPHON

This document was typeset using the typographical look-and-feel `classicthesis` developed by André Miede. The style was inspired by Robert Bringhurst's seminal book on typography "*The Elements of Typographic Style*". `classicthesis` is available for both  $\text{\LaTeX}$  and  $\text{\LyX}$ :

<https://bitbucket.org/amiede/classicthesis/>

Happy users of `classicthesis` usually send a real postcard to the author, a collection of postcards received so far is featured here:

<http://postcards.miede.de/>

*Final Version* as of August 28, 2023 (`classicthesis` version 1.0).