

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
6	VISCOELASTICITÀ	25
III	FLUIDI NON NEWTONIANI	27
7	FLUIDI NON NEWTONIANI	29
7.1	Condizioni di flusso	29
7.2	Equazioni di modellazione dei materiali polimerici	30
7.2.1	Legge di potenza	30
7.2.2	Modello di Carreau-Yasuda	31
7.2.3	Modello di Cross	32
7.3	Effetti di sforzo normale e viscoelasticità	32
7.3.1	Sforzo normale	32
7.3.2	Viscoelasticità	32
7.4	Effetti di plasticità	33
7.5	Tissotropia	33
7.6	Flusso di un fluido non newtoniano	34
8	REOLOGIA (O REOMETRIA)	39
8.1	La legge della viscosità	39
8.1.1	La legge di Newton	39
8.2	Le curve di flusso e di viscosità	40
8.3	Fluidi pseudo-plastici	40
9	MISURE DI VISCOSITÀ	41
9.1	Viscosimetri rotazionali	41

9.2	Viscosimetro di Couette	41
9.3	Reometro Piatto-Cono	42
9.4	Reometro Piatto-Piatto	44
9.5	Viscosimetro capillare	45
9.5.1	Correzione di Rabinowitsch	47
9.5.2	Correzione di Mooney	48
9.5.3	Correzione di Bagley	50
IV	APPENDIX	53
A	ESERCIZI PESO MOLECOLARE	55
B	TAVOLA PERIODICA	57
	BIBLIOGRAPHY	59

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 7.1	Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi	30
Figure 7.2	Comportamento di un fluido polimerico	30
Figure 7.3	Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfi- amento dell'estruso	32
Figure 7.4	Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico	33
Figure 7.5	Caratteristica della viscosità in funzione del tempo	33
Figure 7.6	Schematizzazione del flusso di un fluido al in- terno di un tubo rigido	34
Figure 7.7	Profili di velocità per diversi fluidi	37
Figure 9.1	Funzionamento di un viscosimetro	42
Figure 9.2	Schematizzazione dei test eseguiti tramite sis- tema Reometro Piatto-Cono (PK)	43
Figure 9.3	Schema del rotore per uno strumento piatto piatto	44
Figure 9.4	Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare	46
Figure 9.5	Descrizione del viscosimetro capillare con le cor- rezioni per i fluidi non newtoniani	48
Figure 9.6	Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente	50
Figure 9.7	Rette di Bagley	51

LIST OF TABLES

Table a.1	Distribuzione della media dei pesi molecolari delle frazioni polimeriche	56
-----------	--	----

LISTINGS

ELENCO DELLE COSE DA FARE

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
PM	Peso molecolare
PK	Reometro Piatto-Cono
MFI	<i>Melt Flow Index</i>

Part I

INTRODUZIONE AI MATERIALI POLIMERICI

Accenni alla morfologia dei materiali polimerici

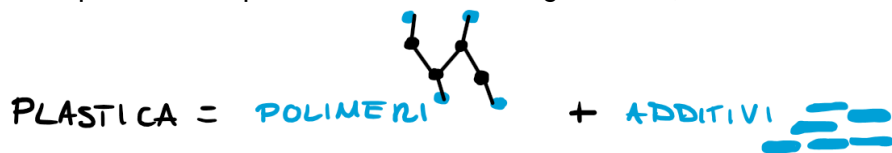
MORFOLOGIA DEI MATERIALI POLIMERICI

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

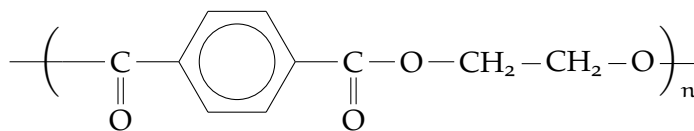


Figure 2.1: Monomero del Polietilene tereftalato

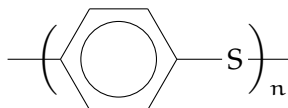


Figure 2.2: Monomero del Polifenilen solfuro

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.

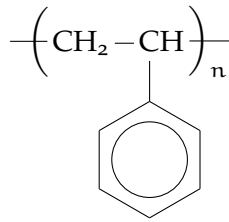


Figure 2.3: Irrigidimento dei sostituenti laterali

- 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**:

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

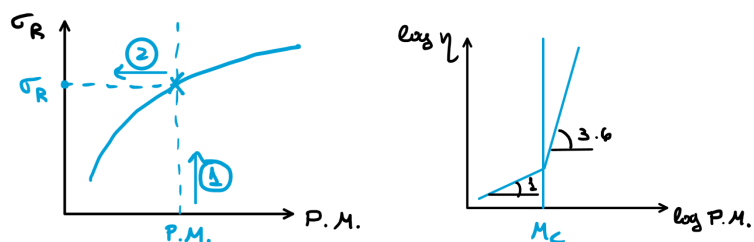
Aumentando il grado di polimerizzazione, le caratteristiche meccaniche aumentano, come si vede in figura 2.4a.

...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

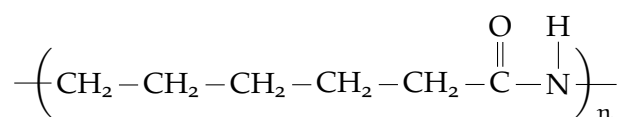


Figure 2.5: Poliammide 6

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

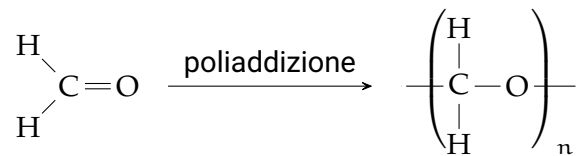


Figure 3.1: Esempio di poliaddizione

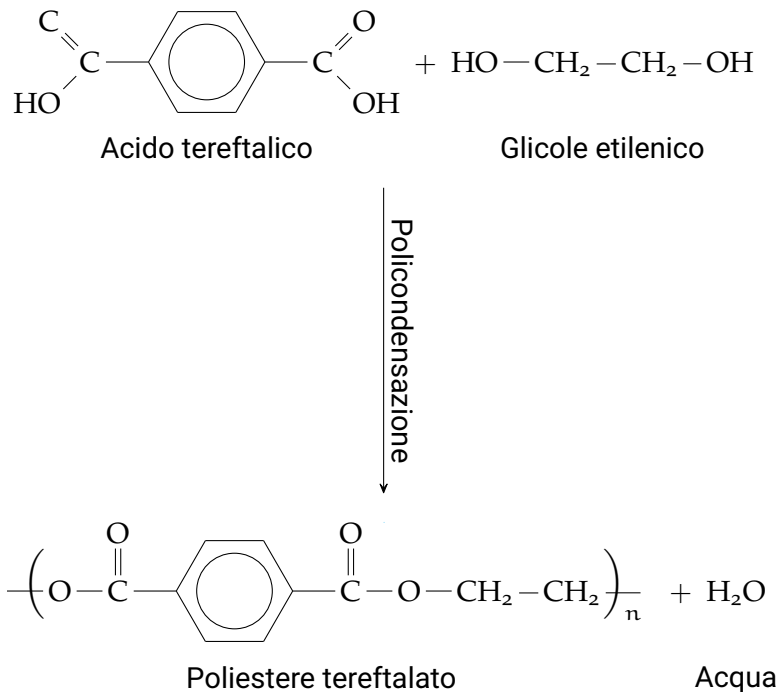


Figure 3.2: Policondensazione del PET

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.

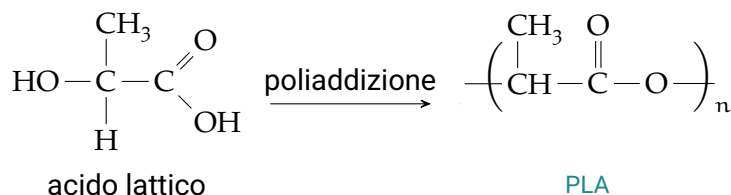


Figure 3.3: Poliaddizione del PLA

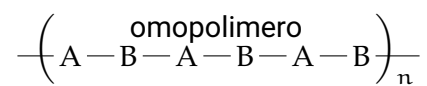
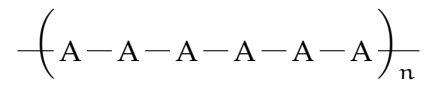
Prendiamo ora in esame la realizzazione della catena polimerica più utilizzata oggi: giorno:

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.

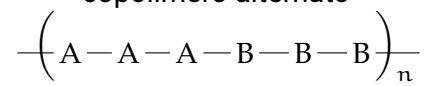
Le molecole non sono uguali ma speculari (anche se non si vede dalla figura 3.3). C'è un problema di simmetria per via dell'ibridazione sp^3 del carbonio. Se durante la sintesi si mescolano diversi tipi di acidi polilattici ne esce un polimero poco regolare. Questo, si vedrà in seguito, determina la 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

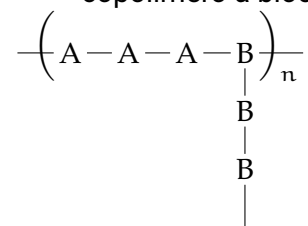
La condizione di omopolimeri e copolimeri dipende dalla conformazione della catena principale del polimero. ipotizzando due monomeri A e B di una qualsiasi molecola, le possibili conformazioni sono quelli mostrati



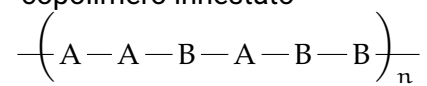
copolimero alternato



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 [57](#). 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

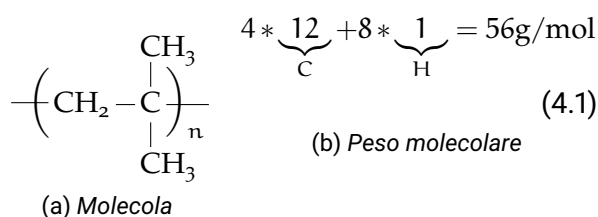
N := numero totale di moli nel campione

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

ϕ_i := Frazione molecolare

(4.3)

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



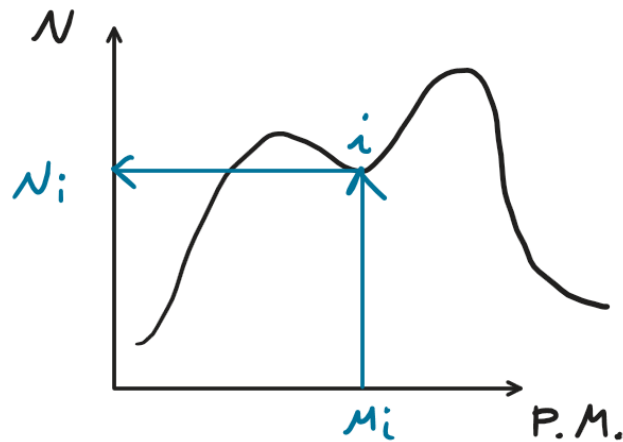


Figure 4.1: Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli

4.2 PESO MOLECOLARE MEDIO PONDERALE

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

ψ_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 9 a pagina 41, 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

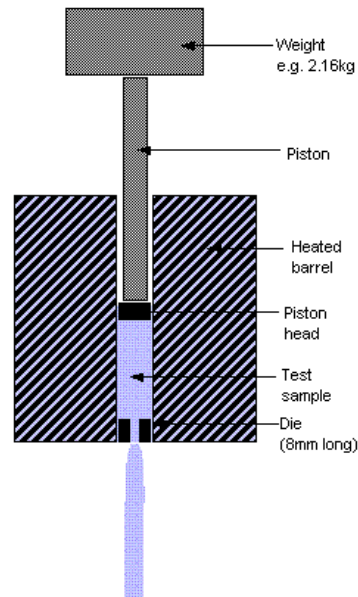


Figure 4.2: Schematizzazione misura MFI by Miladfarhani - Own work, CC BY-SA 3.0

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 α 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.

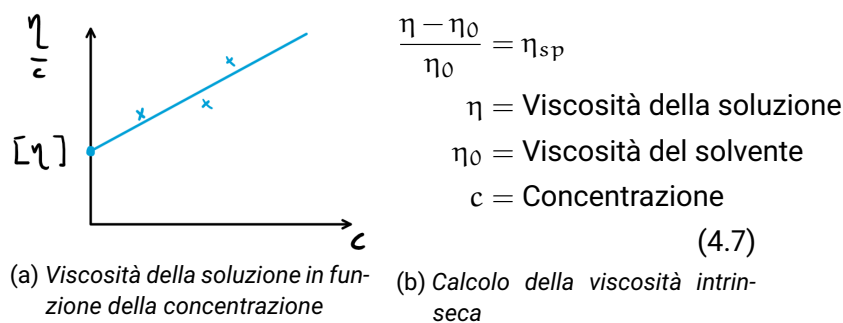


Figure 4.3: Calcolo della viscosità specifica del polimero

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

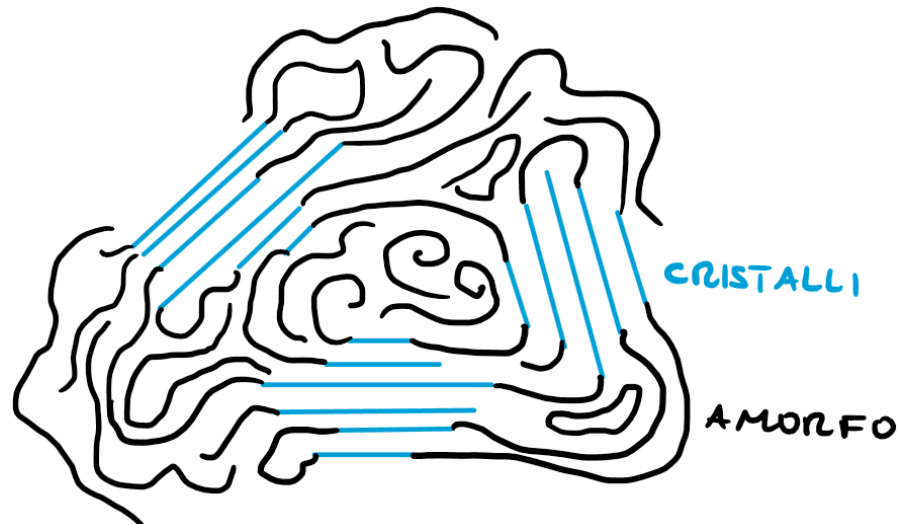


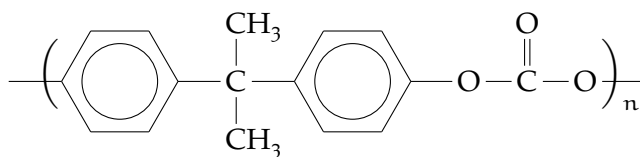
Figure 5.1: Esempio di materiale semi-cristallino

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



Polycarbonato

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**.

6

VISCOELASTICITÀ

Part III

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*:

$$\eta = \eta_t e^{\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} e^{\beta(p-p_0)} \quad (7.1)$$

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**.

7.1 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:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (7.2)$$

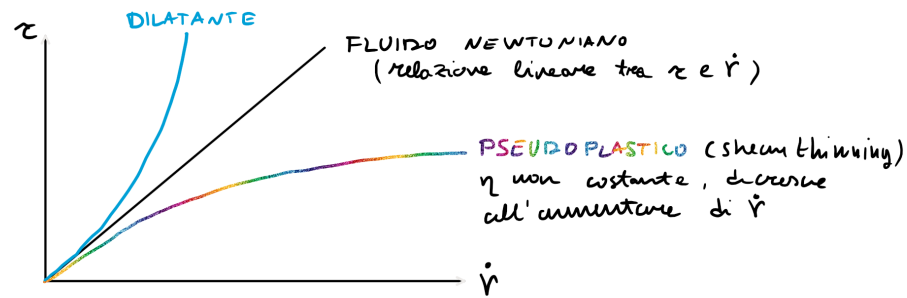


Figure 7.1: Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi

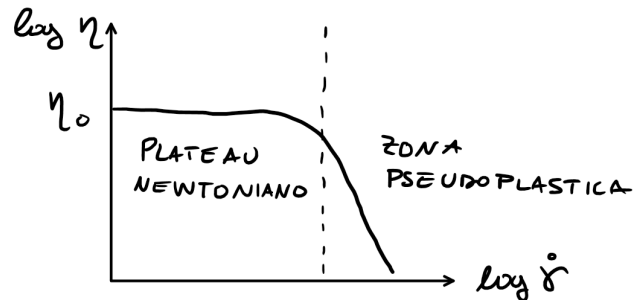


Figure 7.2: Comportamento di un fluido polimerico

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

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (7.3)$$

Da cui, sostituendo la (7.2) alla (7.3) ne risulta:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (7.4)$$

Dal grafico 7.1 si può dedurre che: all'aumentare dello sforzo di taglio il fluido si assottiglia (cioè ha comportamento **pseudo-plastico** e η diminuisce). Quasi tutti i materiali plastici hanno comportamento pseudo-plastico. Con η 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 7.2. Il comportamento dilatante invece si ha per tutti i fluidi, come amidi e vernici in cui si inspessisce aumentando la velocità di deformazione.

7.2 EQUAZIONI DI MODELLAZIONE DEI MATERIALI POLIMERICI

7.2.1 Legge di potenza

Attraverso la legge di potenza si può definire:

$$\tau = K |\dot{\gamma}|^{-(n-1)} |\dot{\gamma}| \quad (7.5)$$

dove:

K coefficiente di consistenza

n indice di pseudo-plasticità

Il modello appena descritto dalla (7.5), 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:

$$\begin{aligned}\log \eta &= \log (K\dot{\gamma}^{n-1}) \\ &= \log K + (n-1) \log \dot{\gamma}\end{aligned}\quad (7.6)$$

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.

7.2.2 Modello di Carreau-Yasuda

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (7.7)$$

dove:

η_0 Primo plateau newtoniano

η_{∞} Secondo plateau newtoniano

λ 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

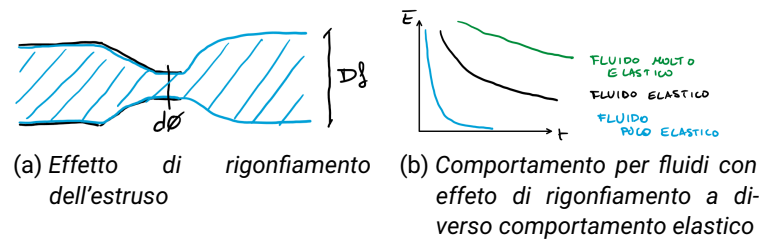


Figure 7.3: Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfiamento dell'estruso

7.2.3 Modello di Cross

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (7.8)$$

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

7.3 EFFETTI DI SFORZO NORMALE E VISCOELASTICITÀ

7.3.1 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**.

7.3.2 Viscoelasticità

Viene detto **effetto Barus** o di **rigonfiamento dell'estruso**. Vengono rappresentati nei grafici 7.3.

Si definisce che l'effetto di rigonfiamento:

$$De = \frac{\tau_r}{\tau_p} = \frac{\text{Tempo di rilassamento}}{\text{Tempo caratteristico del processo}} \quad (7.9)$$

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 7.3b.

$\tau_r \approx \tau_p$ allora $De \approx 1$ allora si dice che il fluido è più elastico. Sempre evidenziato al grafico 7.3b.

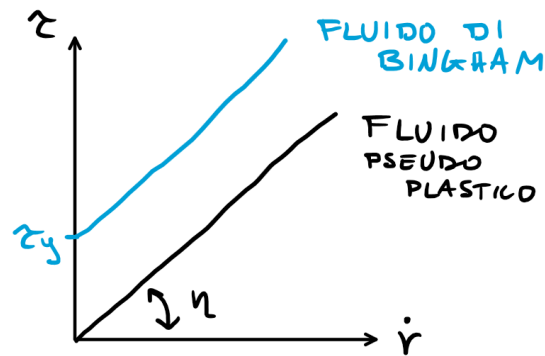


Figure 7.4: Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico

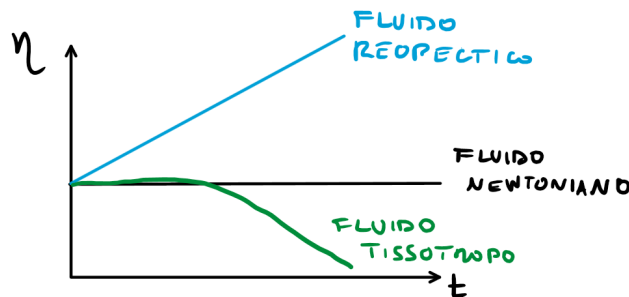


Figure 7.5: Caratteristica della viscosità in funzione del tempo

7.4 EFFETTI DI PLASTICITÀ

Un fluido pseudo-plastico possiede forze interne (intermolecolari) che che gli conferiscono il moto al di sotto di un certo valore τ , 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 7.4 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 $\tau = \eta \dot{\gamma}$

7.5 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.

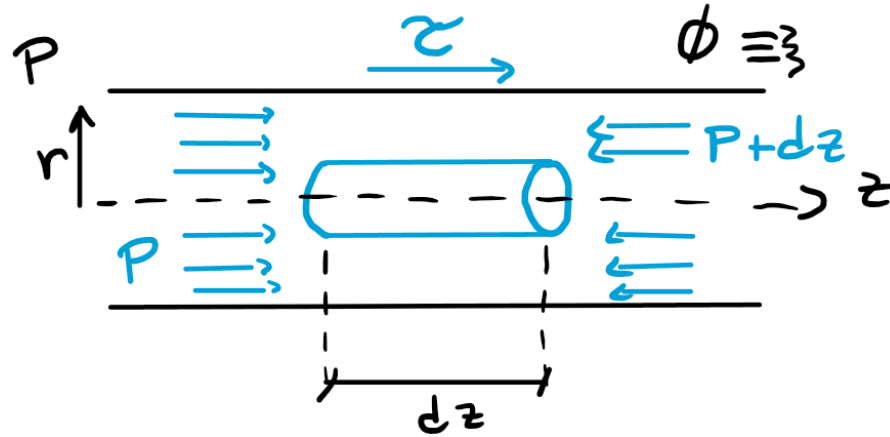


Figure 7.6: Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido

7.6 FLUSSO DI UN FLUIDO NON NEWTONIANO

Considerando un tubo a pareti rigide come quello del disegno 7.6. Possiamo considerare le seguenti ipotesi:

- Il flusso è un componente simmetrico
- Velocità del fluido indipendente da θ : $dv/d\theta = 0$
- 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 :

$$p\pi r^2 - (p - dp)\pi r^2 + \tau \cdot 2\pi r dz = 0 \quad (7.10)$$

Con:

$$\tau = \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \quad \frac{dp}{dz} = \text{cost.} \quad (7.11)$$

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:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \\ 0 &= \frac{d\tau}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \right) = \\ &= \frac{r}{2} \underbrace{\frac{d^2 p}{dz^2}}_{\frac{dp}{dz} = \text{cost.}} = 0 \end{aligned} \quad (7.12)$$

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

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (7.13)$$

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

$$\tau_W = -\frac{p}{l} \frac{R}{2} \Rightarrow \tau = -\tau_W \frac{r}{R} \quad (7.14)$$

Dalla velocità di deformazione:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (7.15)$$

Allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{\tau}{\eta} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \quad (7.16)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \\ v(R) = 0 := \text{condizione di aderenza} \end{cases} \quad (7.17)$$

Allora la soluzione sarà:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + C \Rightarrow \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \left(\frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{2} \right) = \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \end{aligned} \quad (7.18)$$

Calcoliamo ora la portata del fluido Q:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R 2\pi \frac{p}{4\eta l} r(R^2 - r^2) dr = \\ &= \frac{\pi}{2\eta l} \frac{p}{l} \left[R^2 \cdot \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^R = \\ &= \frac{\pi}{2\eta l} \frac{p}{l} \left[\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right] = \\ &= \frac{\pi R^4}{8 l} \left(\frac{1}{\eta} \right) (p) \end{aligned} \quad (7.19)$$

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.

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (7.20)$$

Ricordando che:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \tau = K|\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} \quad (7.21)$$

Sostituendo:

$$\underbrace{K \left| \frac{dv}{dr} \right|^{n-1} \frac{dv}{dr}}_{\tau} = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (7.22)$$

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

$$\begin{aligned} K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^{n-1} \left(-\frac{dv}{dr} \right) &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \\ K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \end{aligned} \quad (7.23)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = - \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} r^{1/n} \\ v(R) = 0 \quad \text{Aderenza a parete} \end{cases} \quad (7.24)$$

Da cui

$$v(r) = - \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{r^{\frac{1}{n}+1}}{\frac{1}{n}+1} + C \quad (7.25)$$

Da cui imponendo la condizione iniziale si ottiene

$$v(r) = \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left(R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) \quad (7.26)$$

Sostituendo con $n = 1$ si dovrebbe riottenere la legge per il fluido newtoniano. Alla figura 7.7, sono rappresentati i principali profili di velocità per fluidi descrivibili tramite legge di potenza.

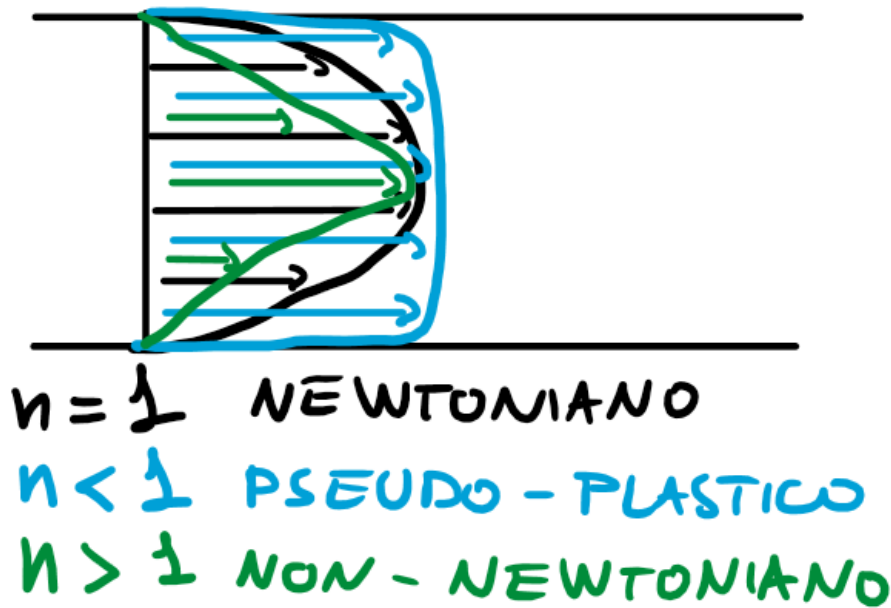


Figure 7.7: Profili di velocità per diversi fluidi

Calcoliamo la portata del fluido nel caso del tubo.

$$\begin{aligned}
 Q &= \int_A v(r) \, dA = 2\pi \int_0^R v(r) \, r \, dr \\
 &= \int_0^R \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left(R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) r \, dr = \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[R^{1+\frac{1}{n}} \frac{r^2}{2} - \frac{r^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right]_0^R = \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[\frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{2} - \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right] = \quad (7.27) \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{3+\frac{1}{n}-2}{2\left(3+\frac{1}{n}\right)} = \\
 &= \pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{1+\frac{1}{n}}{3+\frac{1}{n}} = \\
 &= \frac{\pi}{2^{1/n}} \left(\frac{1}{K} \right)^{1/n} \frac{n}{3n+1} \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{l^{1/n}} p^{1/n}
 \end{aligned}$$

Dove:

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

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.

8.1 LA LEGGE DELLA VISCOSITÀ

8.1.1 *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.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (8.1)$$

LO SFORZO DI TAGLIO Una forza F applicata ad un'area A (interfaccia tra il piatto superiore e 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.

$$p = \frac{F}{A} = \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad (8.2)$$

8.2 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 τ/D . Il diagramma prende il nome di **curva di flusso**. Altro diagramma assai comune è quello che riporta η in funzione di D (velocità). Questo diagramma è detto **Curva di viscosità**.

8.3 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 η 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

9.1 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 al 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 τ 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 τ . Uno dei cilindro 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.

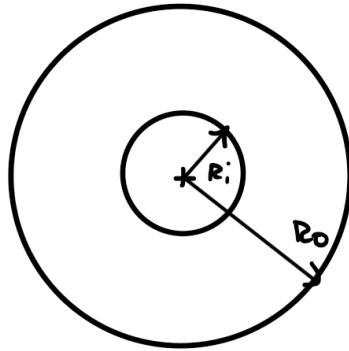
9.2 VISCOSIMETRO DI COUETTE

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 τ 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 9.1: Funzionamento di un viscosimetro

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

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{V}{H} \Rightarrow \tau = \eta \frac{V}{H} \quad (9.1)$$

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.

9.3 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 pulire¹. 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**:

¹ Soprattutto dopo aver fatto dei test su dei pigmenti

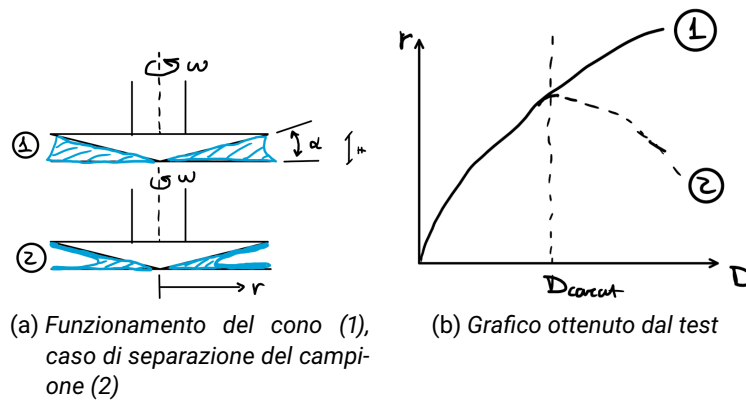


Figure 9.2: Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema PK

- 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.

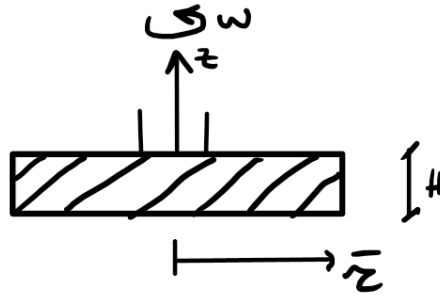


Figure 9.3: Schema del rotore per uno strumento piatto piatto

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

$$v = \omega r \frac{z}{\alpha r} \quad (9.2)$$

$$= \frac{\omega z}{\alpha} \quad (9.3)$$

$$\Rightarrow \dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega}{\alpha} \text{ cost.} \quad (9.4)$$

Dunque:

$$\tau = \eta \frac{\omega}{\alpha} \quad (9.5)$$

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr = \quad (9.6)$$

$$= 2\pi\eta \frac{\omega}{\alpha} \frac{R^3}{3} \quad (9.7)$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{3M_t}{2\pi R^3} \quad (9.8)$$

Da cui in fine si ottiene la viscosità sostituendo in

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (9.9)$$

9.4 REOMETRO PIATTO-PIATTO

Nella figura 9.3 viene rappresentato il rotore dello strumento per la misura della viscosità. La relazione che ci permetterà di ottenere la viscosità sarà:

$$v(r, z) = \omega r \frac{z}{H} = \begin{cases} \omega r & \text{se } z = H \\ 0 & \text{se } z = 0 \end{cases} \quad (9.10)$$

Da cui allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega r}{H} \quad (9.11)$$

$$\dot{\gamma}_R = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega R}{H} \quad (9.12)$$

Calcoliamo il momento torcente

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr \quad (9.13)$$

Ipotizzando che si sita analizzando un fluido newtoniano.

$$\eta \frac{\omega}{H} 2\pi \int_0^R r^3 dr = 2\pi \eta \frac{\omega}{H} \frac{R^4}{4} \quad (9.14)$$

Da cui

$$\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega}{H} R^4 \quad (9.15)$$

Notiamo che

$$\underbrace{\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega R}{H}}_{\tau} R^3 = \frac{\pi}{2} \tau_R R^3 \quad (9.16)$$

Invertendo l'equazione di definizione del momento torcente:

$$\tau_R = \frac{M_t 2}{\pi R^3} \quad (9.17)$$

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

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} \quad (9.18)$$

9.5 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.

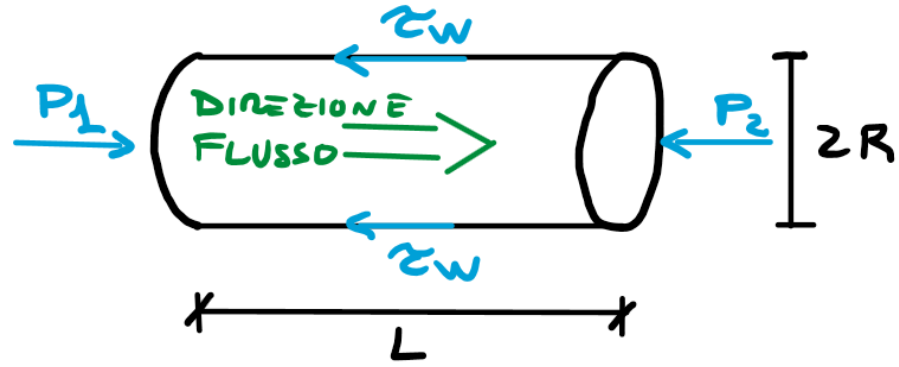


Figure 9.4: Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare

La misura avviene grazie ad una cella di carico che lavora in un 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 9.4, si può scrivere il bilancio delle forze sul cilindro di fluido di raggio R e lunghezza L

$$(P_1 - P_2)\pi R^2 = 2\pi RL\tau_w \quad (9.19)$$

da cui

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (9.20)$$

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

$$\tau = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (9.21)$$

Per poter determinare le relazioni tra le varie grandezze, l'approccio conveniente è quello di introdurre un'equazione costitutiva semplice² 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:

$$\eta \frac{dV_z}{dr} = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (9.22)$$

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 $V_z(R) = 0$:

$$\int_0^{V_z(r)} \frac{2\eta L}{\Delta P} dV_z = \int_R^r r dr \quad (9.23)$$

² Ad esempio quella dei fluidi newtoniani.

da cui:

$$V_z(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} R^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (9.24)$$

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

$$Q = \frac{\Delta P \pi R^4}{8\eta L} \Leftarrow \frac{\pi R^3}{4\eta} \tau_w = \frac{\pi R^3}{4\eta} \overbrace{\frac{PR}{2L}}^{\tau_w} \quad (9.25)$$

Dall'equazione dello sforzo di taglio alla parete τ_w è possibile calcolare lo sforzo di taglio alla parete:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{\Delta PR}{2L} \quad (9.26)$$

Sostituendo in questa, l'equazione di ΔP ricavabile dalla definizione della portata:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (9.27)$$

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.

$$\text{Portata} = \frac{\text{Pressione}}{A} \quad (9.28)$$

con:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (9.29)$$

Si considera allora:

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

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

9.5.1 Correzione di Rabinowitsch

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} + \dots \quad (9.30)$$

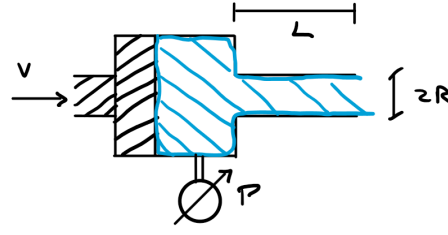


Figure 9.5: Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani

9.5.2 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:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_N \quad (9.31)$$

Sapendo che:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma}_W = \left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=R} \quad (9.32)$$

Dal moto di Poiseville si può descrivere:

$$\tau = -\frac{r}{R}\tau_W \quad \tau_W = \frac{PR}{2L} \quad (9.33)$$

allora si può andare a definire la portata per la figura 9.5:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \underbrace{2\pi r dr}_{dA} = 2\pi \int_0^R v(r) r dr = \\ &= 2\pi \left[v(r) \frac{r^2}{2} \right]_0^R - \int_0^R \frac{dv}{dr} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= 2\pi \left[v(R) \frac{R^2}{2} - v(0) \frac{0^2}{2} \right] - \int_0^R \dot{\gamma} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= -\pi \int_0^R \dot{\gamma} r^2 dr \Rightarrow \left[r = \frac{\tau}{\tau_W} R \right] \Rightarrow \\ &\quad \text{cambio variabili} \\ &\Rightarrow \pi \int_{0|r=0}^{-\tau_W|r=R \Rightarrow \tau=-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \frac{\tau^2}{\tau_W^2} R^2 \frac{R}{\tau_W} d\tau = \\ &= \pi \frac{R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \end{aligned} \quad (9.34)$$

Da cui

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3}{\tau_W^4} \pi R^3 \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau - \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \dot{\gamma}(-\tau_W) \tau_W^3 \\ &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma} \tau^2 d\tau + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (9.35)$$

Per cui:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (9.36)$$

Svolgendo l'integrale si arriva ad ottenere:

$$\frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} \quad (9.37)$$

Allora:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \\ \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (9.38)$$

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

$$\frac{4}{\pi R^3} \frac{dQ}{d\tau_W} = \left[-\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \right] \frac{4}{\pi R^3} \quad (9.39)$$

Inoltre

$$\frac{\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} = -\frac{3Q \dot{\gamma}_N}{\tau_W} + \frac{4 \dot{\gamma}_W}{\tau_W} \quad (9.40)$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}_W &= \frac{\tau_W}{4} \left[\frac{3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W + \frac{d\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} \right] \\ \dot{\gamma}_W &= \dot{\gamma}_N \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_W} \right] \end{aligned} \quad (9.41)$$

Piccola nota sull'ultimo termine dell'equazione precedente:

$$\frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_W} = \frac{\frac{d\dot{\gamma}_N}{\dot{\gamma}_N}}{\frac{d\tau_W}{\tau_W}} = \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} \quad (9.42)$$

Dunque:

$$\dot{\gamma}_W = \dot{\gamma}_N \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} \right] \quad (9.43)$$

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

$$\frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} = \frac{1}{n} \Rightarrow \text{Fattore di Rabinowitch} \Rightarrow \frac{3n+1}{4n} \quad (9.44)$$

In fine:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n} \quad (9.45)$$

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 9.6.

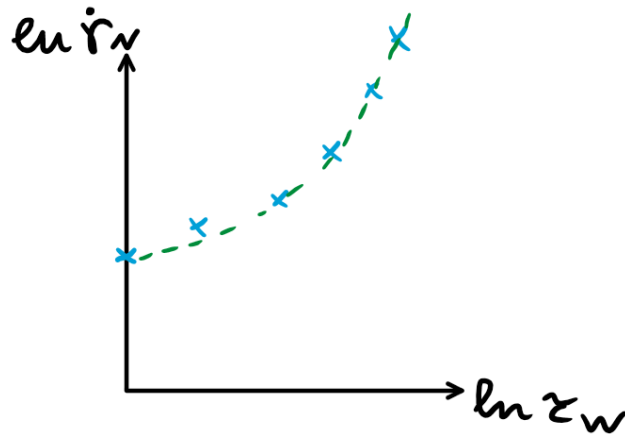


Figure 9.6: Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente

9.5.3 Correzione di Bagley

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

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad \tau_w = \frac{PR}{2L} \quad (9.46)$$

Dove con ΔP 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 9.7 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 per ogni gradiente di velocità, ottenendo così un vettore di perdite di carico.

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

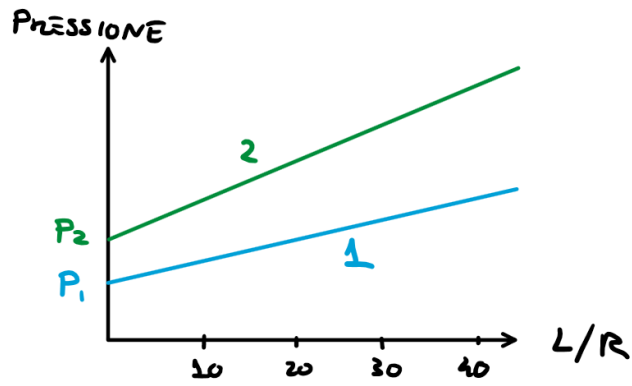


Figure 9.7: Rette di Bagley

Allora il valore dello sforzo di taglio:

$$\tau_W = \frac{PR}{2(L + L^*)} = \frac{PR}{2(L + eR)} \quad (9.47)$$

Le perdite saranno:

$$P = \frac{\tau_W 2(L + eR)}{R} \quad (9.48)$$

Allora ne risulta

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (9.49)$$

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 τ_W sarà costante.

Part IV

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	ϕ_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

(Mendeleeev's) Periodic Table of Chemical Elements via TikZ

1

IA

1

1.0079

H

Hydrogen

2

IIA

3

6.941

Li

Lithium

4

9.0122

Be

Beryllium

5

22.990

Na

Sodium

6

24.305

Mg

Magnesium

7

39.098

K

Potassium

8

40.078

Ca

Calcium

9

87.62

Sr

Strontium

10

88.906

Y

Yttrium

11

132.91

Cs

Cesium

12

137.33

Ba

Barium

13

223

Fr

Francium

14

226

Ra

Radium

15

85.468

Rb

Rubidium

16

87.62

Sr

Strontium

17

88.906

Y

Yttrium

18

91.224

Zr

Zirconium

19

92.906

Nb

Niobium

20

95.94

Mo

Molybdenum

21

98.906

Tc

Technetium

22

101.07

Ru

Ruthenium

23

106.42

Rh

Rhodium

24

107.87

Ag

Silver

25

112.41

Cd

Cadmium

26

118.71

In

Indium

27

121.76

Sb

Antimony

28

126.9

Te

Tellurium

29

131.29

Xe

Xenon

30

132.91

Cs

Cesium

31

137.33

Ba

Barium

32

223

Fr

Francium

33

226

Ra

Radium

34

85.468

Rb

Rubidium

35

87.62

Sr

Strontium

36

88.906

Y

Yttrium

37

91.224

Zr

Zirconium

38

92.906

Nb

Niobium

39

95.94

Mo

Molybdenum

40

98.906

Tc

Technetium

41

101.07

Ru

Ruthenium

42

106.42

Rh

Rhodium

43

107.87

Ag

Silver

44

112.41

Cd

Cadmium

45

118.71

In

Indium

46

121.76

Sb

Antimony

47

126.9

Te

Tellurium

48

131.29

Xe

Xenon

49

132.91

Cs

Cesium

50

137.33

Ba

Barium

51

223

Fr

Francium

52

226

Ra

Radium

53

85.468

Rb

Rubidium

54

87.62

Sr

Strontium

55

88.906

Y

Yttrium

56

91.224

Zr

Zirconium

57

92.906

Nb

Niobium

58

95.94

Mo

Molybdenum

59

98.906

Tc

Technetium

60

101.07

Ru

Ruthenium

61

106.42

Rh

Rhodium

62

107.87

Ag

Silver

63

112.41

Cd

Cadmium

64

118.71

In

Indium

65

121.76

Sb

Antimony

66

126.9

Te

Tellurium

67

131.29

Xe

Xenon

68

132.91

Cs

Cesium

69

137.33

Ba

Barium

70

223

Fr

Francium

71

226

Ra

Radium

72

85.468

Rb

Rubidium

73

87.62

Sr

Strontium

74

88.906

Y

Yttrium

75

91.224

Zr

Zirconium

76

92.906

Nb

Niobium

77

95.94

Mo

Molybdenum

78

98.906

Tc

Technetium

79

101.07

Ru

Ruthenium

80

106.42

Rh

Rhodium

81

107.87

Ag

Silver

82

112.41

Cd

Cadmium

83

118.71

In

Indium

84

121.76

Sb

Antimony

85

126.9

Te

Tellurium

86

131.29

Xe

Xenon

87

132.91

Cs

Cesium

88

137.33

Ba

Barium

89

223

Fr

Francium

90

226

Ra

Radium

91

85.468

Rb

Rubidium

92

87.62

Sr

Strontium

93

88.906

Y

Yttrium

94

91.224

Zr

Zirconium

95

92.906

Nb

Niobium

96

95.94

Mo

Molybdenum

97

98.906

Tc

Technetium

98

101.07

Ru

Ruthenium

99

106.42

Rh

Rhodium

100

107.87

Ag

Silver

101

112.41

Cd

Cadmium

102

118.71

In

Indium

103

121.76

Sb

Antimony

104

126.9

Te

Tellurium

105

131.29

Xe

Xenon

106

132.91

Cs

Cesium

107

137.33

Ba

Barium

108

223

Fr

Francium

109

226

Ra

Radium

110

85.468

Rb

Rubidium

111

87.62

Sr

Strontium

112

88.906

Y

Yttrium

113

91.224

Zr

Zirconium

114

92.906

Nb

Niobium

115

95.94

Mo

Molybdenum

116

98.906

Tc

Technetium

117

101.07

Ru

Ruthenium

118

106.42

Rh

Rhodium

119

107.87

Ag

Silver

120

112.41

Cd

Cadmium

121

118.71

In

Indium

122

121.76

Sb

Antimony

123

126.9

Te

Tellurium

124

131.29

Xe

Xenon

125

132.91

Cs

Cesium

126

137.33

Ba

Barium

127

223

Fr

Francium

128

226

Ra

Radium

129

85.468

Rb

Rubidium

130

87.62

Sr

Strontium

131

88.906

Y

Yttrium

132

91.224

Zr

Zirconium

133

92.906

Nb

Niobium

134

95.94

Mo

Molybdenum

135

98.906

Tc

Technetium

136

101.07

Ru

Ruthenium

137

106.42

Rh

Rhodium

138

107.87

Ag

Silver

139

112.41

Cd

Cadmium

140

118.71

In

Indium

141

121.76

Sb

Antimony

142

126.9

Te

Tellurium

143

131.29

Xe

Xenon

144

132.91

Cs

Cesium

145

137.33

Ba

Barium

146

223

Fr

Francium

147

226

Ra

Radium

148

85.468

Rb

Rubidium

149

87.62

Sr

Strontium

150

88.906

Y

Yttrium

151

91.224

Zr

Zirconium

152

92.906

Nb

Niobium

153

95.94

Mo

Molybdenum

154

98.906

Tc

Technetium

155

101.07

Ru

Ruthenium

156

106.42

Rh

Rhodium

157

107.87

Ag

Silver

158

112.41

Cd

Cadmium

159

118.71

In

Indium

160

121.76

Sb

Antimony

161

126.9

Te

Tellurium

162

131.29

Xe

Xenon

163

132.91

Cs

Cesium

164

137.33

Ba

Barium

165

223

Fr

Francium

166

226

Ra

Radium

167

85.468

Rb

Rubidium

168

87.62

Sr

Strontium

169

88.906

Y

Yttrium

170

91.224

Zr

Zirconium

171

92.906

Nb

Niobium

172

95.94

Mo

Molybdenum

173

98.906

Tc

Technetium

174

101.07

Ru

Ruthenium

175

106.42

Rh

Rhodium

176

107.87

Ag

Silver

177

112.41

Cd

Cadmium

178

118.71

In

Indium

179

121.76

Sb

Antimony

180

126.9

Te

Tellurium

181

131.29

Xe

Xenon

182

132.91

Cs

Cesium

183

137.33

Ba

Barium

184

223

Fr

Francium

185

226

Ra

Radium

186

85.468

Rb

Rubidium

187

87.62

Sr

Strontium

188

88.906

Y

Yttrium

189

91.224

Zr

Zirconium

190

92.906

Nb

Niobium

191

95.94

Mo

Molybdenum

192

98.906

Tc

Technetium

193

101.07

Ru

Ruthenium

194

106.42

Rh

Rhodium

195

107.87

Ag

Silver

196

112.41

Cd

Cadmium

197

118.71

In

Indium

198

121.76

Sb

Antimony

199

126.9

Te

Tellurium

200

131.29

Xe

Xenon

201

132.91

Cs

Cesium

202

137.33

Ba

Barium

203

223

Fr

Francium

204

226

Ra

Radium

205

85.468

Rb

Rubidium

206

87.62

Sr

Strontium

207

88.906

Y

Yttrium

208

91.224

Zr

Zirconium

209

92.906

Nb

Niobium

210

95.94

Mo

Molybdenum

211

98.906

Tc

Technetium

212

101.07

Ru

Ruthenium

213

106.42

Rh

Rhodium

214

107.87

Ag

Silver

215

112.41

Cd

Cadmium

216

118.71

In

Indium

217

121.76

Sb

Antimony

218

126.9

Te

Tellurium

219

131.29

Xe

Xenon

220

132.91

Cs

Cesium

221

137.33

Ba

Barium

222

223

Fr

Francium

223

226

Ra

Radium

224

85.468

Rb

Rubidium

225

87.62

Sr

Strontium

226

88.906

Y

Yttrium

227

91.224

Zr

Zirconium

228

92.906

Nb

Niobium

229

95.94

Mo

Molybdenum

230

98.906

Tc

Technetium

231

101.07

Ru

Ruthenium

232

106.42

Rh

Rhodium

233

107.87

Ag

Silver

234

112.41

Cd

Cadmium

235

118.71

In

Indium

236

121.76

Sb

Antimony

237

126.9

Te

Tellurium

238

131.29

Xe

Xenon

239

132.91

Cs

Cesium

240

137.33

Ba

Barium

241

223

Fr

Francium

242

226

Ra

Radium

243

85.468

Rb

Rubidium

244

87.62

Sr

Strontium

245

88.906

Y

Yttrium

246

91.224

Zr

Zirconium

247

92.906

Nb

Niobium

248

95.94

Mo

Molybdenum

249

98.906

Tc

Technetium

250

101.07

Ru

Ruthenium

251

106.42

Rh

Rhodium

252

107.87

Ag

Silver

253

112.41

Cd

Cadmium

254

118.71

In

Indium

255

121.76

Sb

Antimony

256

126.9

Te

Tellurium

257

131.29

Xe

Xenon

258

132.91

Cs

Cesium

259

137.33

Ba

Barium

260

223

Fr

Francium

261

226

Ra

Radium

262

85.468

Rb

Rubidium

263

87.62

Sr

Strontium

264

88.906

Y

Yttrium

265

91.224

Zr

Zirconium

266

92.906

Nb

Niobium

267

95.94

Mo

Molybdenum

268

98.906

Tc

Technetium

269

101.07

Ru

Ruthenium

270

106.42

Rh

Rhodium

271

107.87

Ag

Silver

272

112.41

Cd

Cadmium

273

118.71

In

Indium

274

121.76

Sb

Antimony

275

126.9

Te

Tellurium

276

131.29

Xe

Xenon

277

132.91

Cs

Cesium

278

137.33

Ba

Barium

279

223

Fr

Francium

280

226

Ra

Radium

281

85.468

Rb

Rubidium

282

87.62

Sr

Strontium

283

88.906

Y

Yttrium

284

91.224

Zr

Zirconium

285

92.906

Nb

Niobium

286

95.94

Mo

Molybdenum

287

98.906

Tc

Technetium

288

101.07

Ru

Ruthenium

289

106.42

Rh

Rhodium

290

107.87

Ag

Silver

291

112.41

Cd

Cadmium

292

118.71

In

Indium

293

121.76

Sb

Antimony

294

126.9

Te

Tellurium

295

131.29

Xe

Xenon

296

132.91

Cs

Cesium

297

137.33

Ba

Barium

298

223

Fr

Francium

299

226

Ra

Radium

300

85.468

Rb

Rubidium

301

87.62

Sr

Strontium

302

88.906

Y

Yttrium

303

91.224

Zr

Zirconium

304

92.906

Nb

Niobium

305

95.94

Mo

Molybdenum

306

98.906

Tc

Technetium

307

101.07

Ru

Ruthenium

308

106.42

Rh

Rhodium

309

107.87

Ag

Silver

310

112.41

Cd

Cadmium

311

118.71

In

Indium

312

121.76

Sb

Antimony

313

126.9

Te

Tellurium

314

131.29

Xe

Xenon

315

132.91

Cs

Cesium

316

137.33

Ba

Barium

317

223

Fr

Francium

318

226

Ra

Radium

319

85.468

Rb

Rubidium

320

87.62

Sr

Strontium

321

88.906

Y

Yttrium

322

91.224

Zr

Zirconium

323

92.906

Nb

Niobium

324

95.94

Mo

Molybdenum

325

98.906

Tc

Technetium

326

101.07

Ru

Ruthenium

327

106.42

Rh

Rhodium

328

107.87

Ag

Silver

329

112.41

Cd

Cadmium

330

118.71

In

Indium

331

121.76

Sb

Antimony

332

126.9

Te

Tellurium

333

131.29

Xe

Xenon

334

132.91

Cs

Cesium

335

137.33

Ba

Barium

336

223

Fr

Francium

337

226

Ra

Radium

338

85.468

Rb

Rubidium

339

87.62

Sr

Strontium

340

88.906

Y

Yttrium

341

91.224

Zr

Zirconium

342

92.906

Nb

Niobium

343

95.94

Mo

Molybdenum

344

98.906

Tc

Technetium

345

101.07

Ru

Ruthenium

346

106.42

Rh

Rhodium

347

107.87

Ag

Silver

348

112.41

Cd

Cadmium

349

118.71

In

<

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 \LaTeX and \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 23, 2023 (`classicthesis` version 1.0).