

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
5	VISCOELASTICITÀ	17
III	FLUIDI NON NEWTONIANI	19
6	FLUIDI NON NEWTONIANI	21
6.1	Condizioni di flusso	21
6.2	Equazioni di modellazione dei materiali polimerici	22
6.2.1	Legge di potenza	22
6.2.2	Modello di Carreau-Yasuda	23
6.2.3	Modello di Cross	24
6.3	Effetti di sforzo normale e viscoelasticità	24
6.3.1	Sforzo normale	24
6.3.2	Viscoelasticità	24
6.4	Effetti di plasticità	25
6.5	Tissotropia	25
6.6	Flusso di un fluido non newtoniano	26
7	REOLOGIA (O REOMETRIA)	31
7.1	La legge della viscosità	31
7.1.1	La legge di Newton	31
7.2	Le curve di flusso e di viscosità	32
7.3	Fluidi pseudo-plastici	32
8	MISURE DI VISCOSITÀ	33
8.1	Viscosimetri rotazionali	33
8.2	Viscosimetro di Couette	33
8.3	Reometro Piatto-Cono	34
8.4	Reometro Piatto-Piatto	36
8.5	Viscosimetro capillare	37
8.5.1	Correzione di Rabinowitsch	39

8.5.2	Correzione di Mooney	40
8.5.3	Correzione di Bagley	42
IV	APPENDIX	45
A	ESERCIZI PESO MOLECOLARE	47
B	TAVOLA PERIODICA	49
	BIBLIOGRAPHY	51

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 6.1	Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi	22
Figure 6.2	Comportamento di un fluido polimerico	22
Figure 6.3	Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfi- amento dell'estruso	24
Figure 6.4	Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico	25
Figure 6.5	Caratteristica della viscosità in funzione del tempo	25
Figure 6.6	Schematizzazione del flusso di un fluido al in- terno di un tubo rigido	26
Figure 6.7	Profili di velocità per diversi fluidi	29
Figure 8.1	Funzionamento di un viscosimetro	34
Figure 8.2	Schematizzazione dei test eseguiti tramite sis- tema Reometro Piatto-Cono (PK)	35
Figure 8.3	Schema del rotore per uno strumento piatto piatto	36
Figure 8.4	Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare	38
Figure 8.5	Descrizione del viscosimetro capillare con le cor- rezioni per i fluidi non newtoniani	40
Figure 8.6	Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente	42
Figure 8.7	Rette di Bagley	43

LIST OF TABLES

Table a.1	Distribuzione della media dei pesi molecolari delle frazioni polimeriche	48
-----------	--	----

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
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

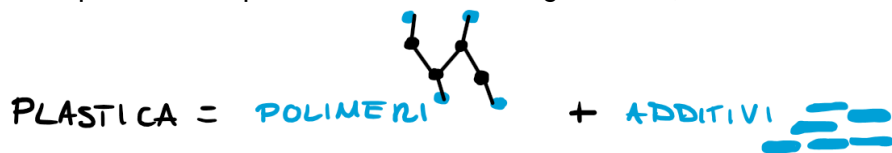
MORFOLOGIA DEI MATERIALI POLIMERICI

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

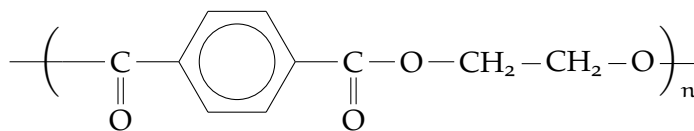


Figure 2.1: Monomero del Polietilene tereftalato

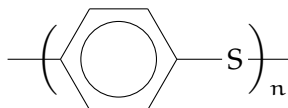


Figure 2.2: Monomero del Polifenilen solfuro

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.

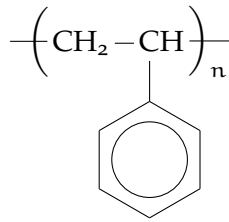


Figure 2.3: Irrigidimento dei sostituenti laterali

- 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**:

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

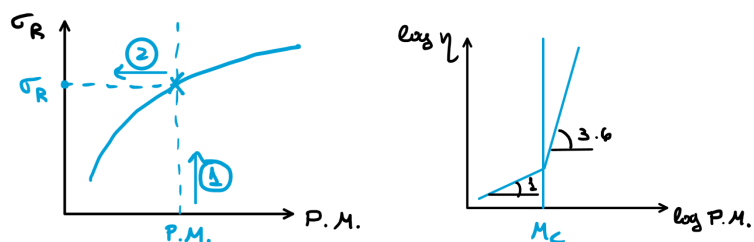
Aumentando il grado di polimerizzazione, le caratteristiche meccaniche aumentano, come si vede in figura 2.4a.

...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

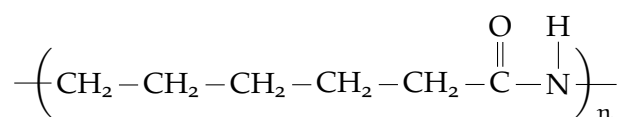


Figure 2.5: Poliammide 6

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

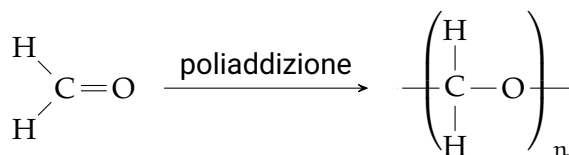


Figure 3.1: Esempio di poliaddizione

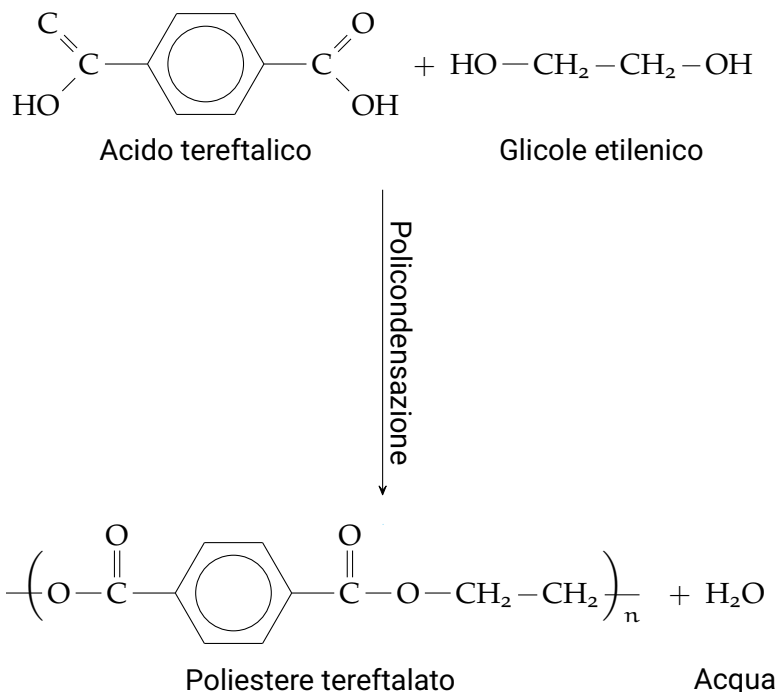


Figure 3.2: Policondensazione del PET

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 acetaleica. 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.

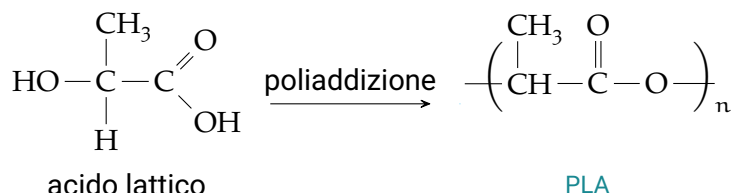


Figure 3.3: Poliaddizione del PLA

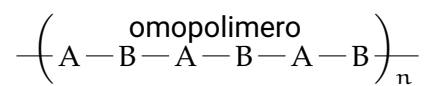
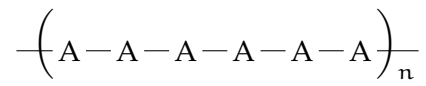
Prendiamo ora in esame la realizzazione della catena polimerica più utilizzata oggi giorno:

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

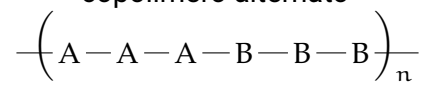
Le molecole non sono uguali ma speculari (anche se non si vede dalla figura 3.3). C'è un problema di simmetria per via dell'ibridazione sp^3 del carbonio. Se durante la sintesi si mescolano diversi tipi di acidi polilattici ne esce un polimero poco regolare. Questo, si vedrà in seguito, determina la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

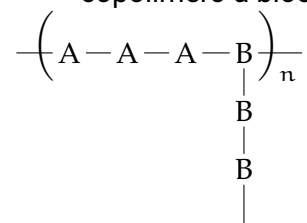


omopolimero

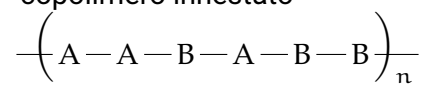


copolimero alternato

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 [49](#). 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

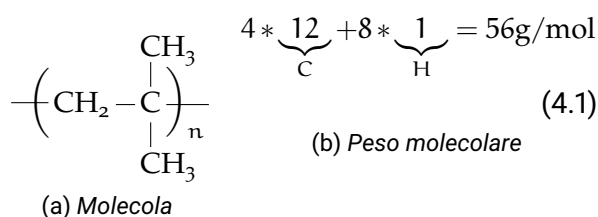
N := numero totale di moli nel campione

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

ϕ_i := Frazione molecolare

(4.3)

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



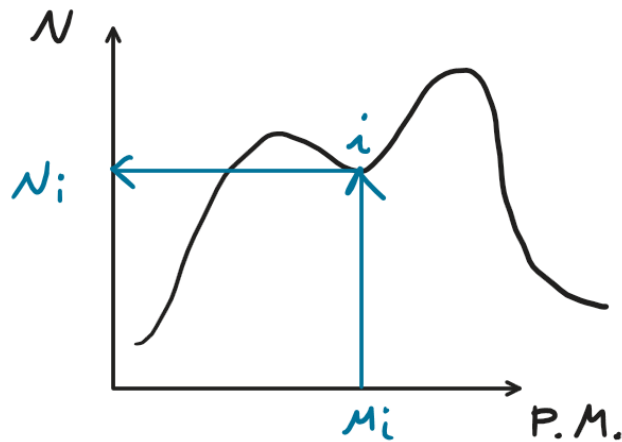


Figure 4.1: Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli

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.

5

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*:

$$\eta = \eta_t e^{\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} e^{\beta(p-p_0)} \quad (6.1)$$

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**.

6.1 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:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (6.2)$$

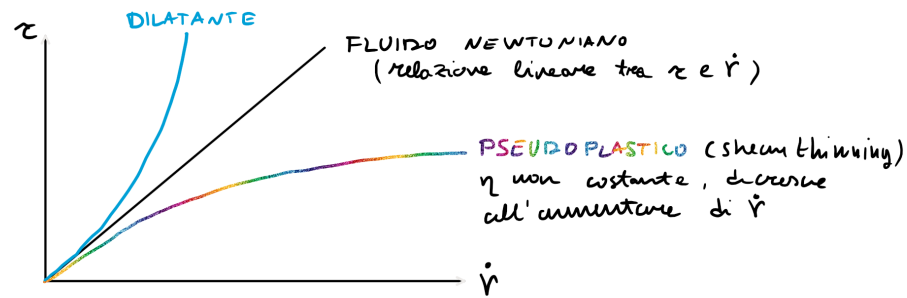


Figure 6.1: Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi

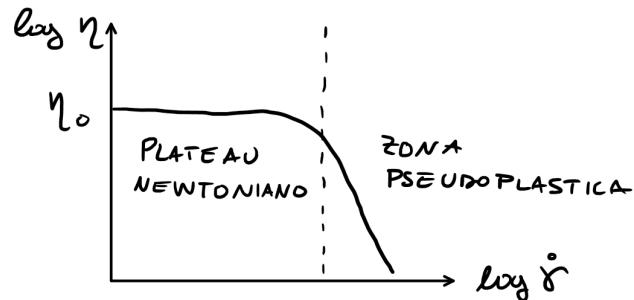


Figure 6.2: Comportamento di un fluido polimerico

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

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (6.3)$$

Da cui, sostituendo la (6.2) alla (6.3) ne risulta:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (6.4)$$

Dal grafico 6.1 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 6.2. Il comportamento dilatante invece si ha per tutti i fluidi, come amidi e vernici in cui si inspessisce aumentando la velocità di deformazione.

6.2 EQUAZIONI DI MODELLAZIONE DEI MATERIALI POLIMERICI

6.2.1 Legge di potenza

Attraverso la legge di potenza si può definire:

$$\tau = K |\dot{\gamma}|^{-(n-1)} |\dot{\gamma}| \quad (6.5)$$

dove:

K coefficiente di consistenza

n indice di pseudo-plasticità

Il modello appena descritto dalla (6.5), 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:

$$\begin{aligned}\log \eta &= \log (K\dot{\gamma}^{n-1}) \\ &= \log K + (n-1) \log \dot{\gamma}\end{aligned}\quad (6.6)$$

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.

6.2.2 Modello di Carreau-Yasuda

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (6.7)$$

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

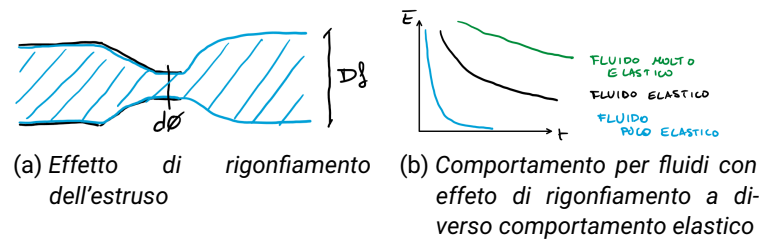


Figure 6.3: Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfiamento dell'estruso

6.2.3 Modello di Cross

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (6.8)$$

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

6.3 EFFETTI DI SFORZO NORMALE E VISCOELASTICITÀ

6.3.1 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**.

6.3.2 Viscoelasticità

Viene detto **effetto Barus** o di **rigonfiamento dell'estruso**. Vengono rappresentati nei grafici 6.3.

Si definisce che l'effetto di rigonfiamento:

$$De = \frac{\tau_r}{\tau_p} = \frac{\text{Tempo di rilassamento}}{\text{Tempo caratteristico del processo}} \quad (6.9)$$

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 6.3b.

$\tau_r \approx \tau_p$ allora $De \approx 1$ allora si dice che il fluido è più elastico. Sempre evidenziato al grafico 6.3b.

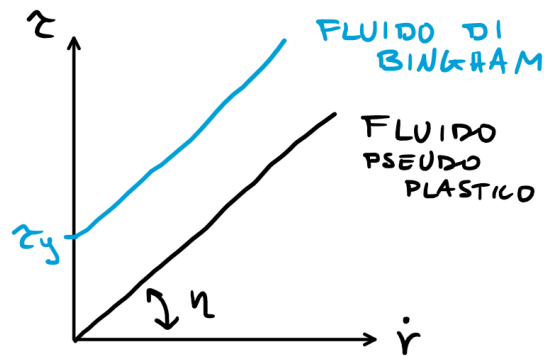


Figure 6.4: Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico

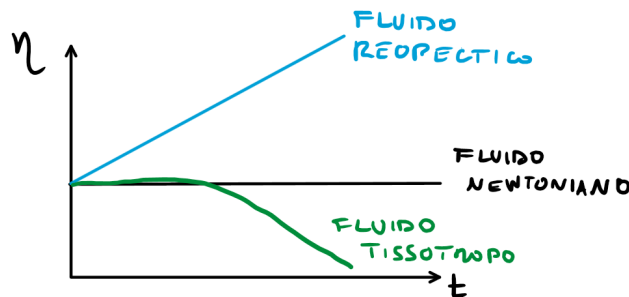


Figure 6.5: Caratteristica della viscosità in funzione del tempo

6.4 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 6.4 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 $\tau = \eta \dot{\gamma}$

6.5 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.

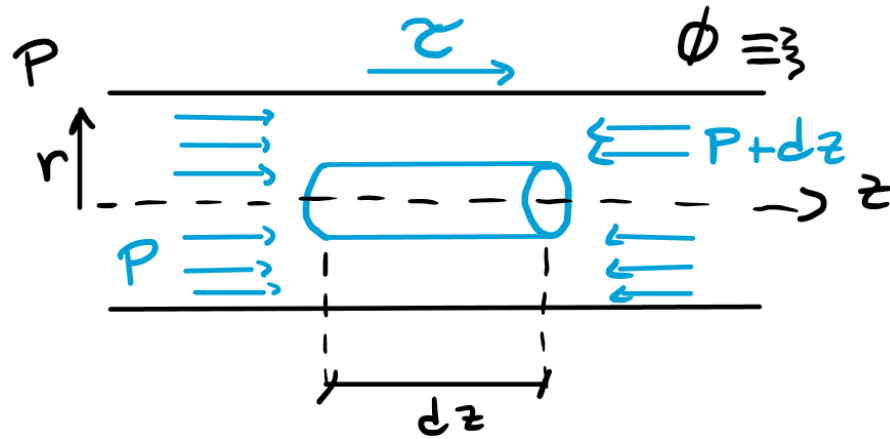


Figure 6.6: Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido

6.6 FLUSSO DI UN FLUIDO NON NEWTONIANO

Considerando un tubo a pareti rigide come quello del disegno 6.6. 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 :

$$p\pi r^2 - (p - dp)\pi r^2 + \tau \cdot 2\pi r dz = 0 \quad (6.10)$$

Con:

$$\tau = \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \quad \frac{dp}{dz} = \text{cost.} \quad (6.11)$$

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:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \\ 0 &= \frac{d\tau}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \right) = \\ &= \frac{r}{2} \underbrace{\frac{d^2 p}{dz^2}}_{\frac{dp}{dz} = \text{cost.}} = 0 \end{aligned} \quad (6.12)$$

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

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (6.13)$$

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

$$\tau_W = -\frac{p}{l} \frac{R}{2} \Rightarrow \tau = -\tau_W \frac{r}{R} \quad (6.14)$$

Dalla velocità di deformazione:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (6.15)$$

Allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{\tau}{\eta} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \quad (6.16)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \\ v(R) = 0 := \text{condizione di aderenza} \end{cases} \quad (6.17)$$

Allora la soluzione sarà:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + C \Rightarrow \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \left(\frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{2} \right) = \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Calcoliamo ora la portata del fluido Q:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R 2\pi \frac{p}{4\eta l} r(R^2 - r^2) dr = \\ &= \frac{\pi p}{2\eta l} \left[R^2 \cdot \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^R = \\ &= \frac{\pi p}{2\eta l} \left[\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right] = \\ &= \frac{\pi R^4}{8 l} \left(\frac{1}{\eta} \right) (p) \end{aligned} \quad (6.19)$$

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.

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (6.20)$$

Ricordando che:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \tau = K|\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} \quad (6.21)$$

Sostituendo:

$$\underbrace{K \left| \frac{dv}{dr} \right|^{n-1} \frac{dv}{dr}}_{\tau} = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (6.22)$$

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

$$\begin{aligned} K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^{n-1} \left(-\frac{dv}{dr} \right) &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \\ K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \end{aligned} \quad (6.23)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = - \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} r^{1/n} \\ v(R) = 0 \quad \text{Aderenza a parete} \end{cases} \quad (6.24)$$

Da cui

$$v(r) = - \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{r^{\frac{1}{n}+1}}{\frac{1}{n}+1} + C \quad (6.25)$$

Da cui imponendo la condizione iniziale si ottiene

$$v(r) = \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left(R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) \quad (6.26)$$

Sostituendo con $n = 1$ si dovrebbe riottenere la legge per il fluido newtoniano. Alla figura 6.7, sono rappresentati i principali profili di velocità per fluidi descrivibili tramite legge di potenza.

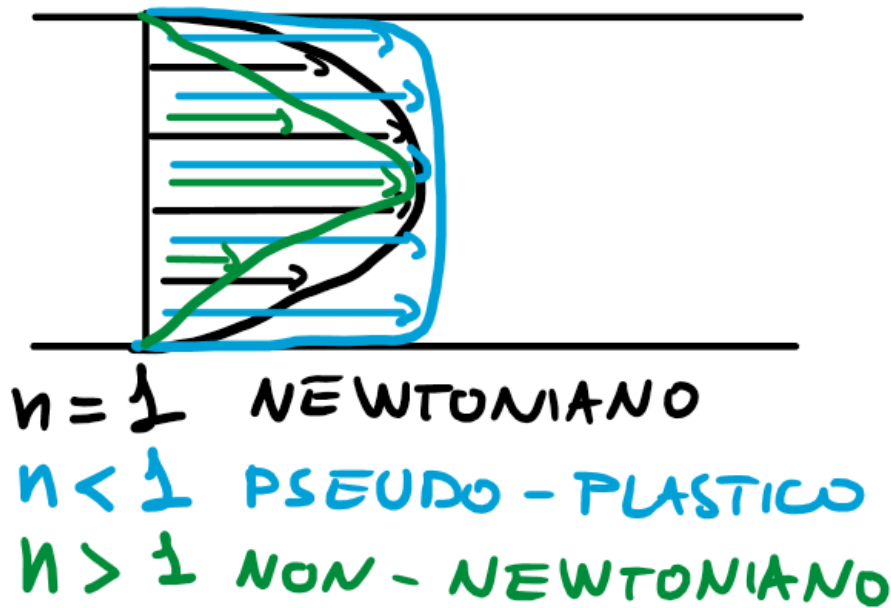


Figure 6.7: Profili di velocità per diversi fluidi

Calcoliamo la portata del fluido nel caso del tubo.

$$\begin{aligned}
 Q &= \int_A v(r) dA = 2\pi \int_0^R v(r) dr \\
 &= \int_0^R \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left(R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) r dr = \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[R^{1+\frac{1}{n}} \frac{r^2}{2} - \frac{r^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right]_0^R = \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[\frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{2} - \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right] = \quad (6.27) \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{3+\frac{1}{n}-2}{2(3+\frac{1}{n})} = \\
 &= \pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{1+\frac{1}{n}}{3+\frac{1}{n}} = \\
 &= \frac{\pi}{2^{1/n}} \left(\frac{1}{K} \right)^{1/n} \frac{n}{3n+1} \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{l^{1/n}} p^{1/n}
 \end{aligned}$$

Dove:

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

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.

7.1 LA LEGGE DELLA VISCOSITÀ

7.1.1 *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.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (7.1)$$

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.

$$p = \frac{F}{A} = \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad (7.2)$$

7.2 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**.

7.3 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

8.1 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 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 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.

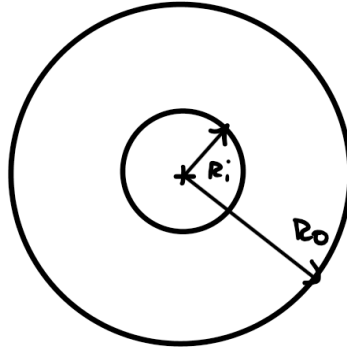
8.2 VISCOSIMETRO DI COUETTE

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:

$$\begin{aligned} M_{\text{torc}} &= \tau 2\pi R_i \cdot \underbrace{l \cdot r_i}_{\text{azione di } \tau} = \\ &= \tau 2\pi \cdot l \cdot R_i^2 \\ \Rightarrow \tau &= \frac{M_{\text{torc}}}{2\pi l R_i^2} \end{aligned}$$

(b) Relazioni calcolate dal viscosimetro

Figure 8.1: Funzionamento di un viscosimetro

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

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{V}{H} \Rightarrow \tau = \eta \frac{V}{H} \quad (8.1)$$

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.

8.3 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

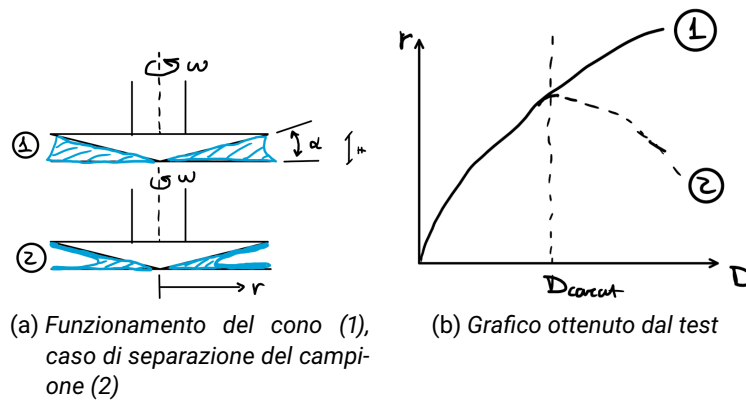


Figure 8.2: Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema PK

- 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.

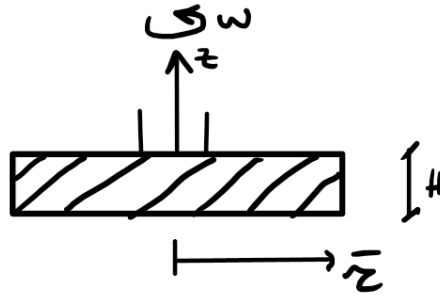


Figure 8.3: Schema del rotore per uno strumento piatto piatto

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

$$v = \omega r \frac{z}{\alpha r} \quad (8.2)$$

$$= \frac{\omega z}{\alpha} \quad (8.3)$$

$$\Rightarrow \dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega}{\alpha} \text{ cost.} \quad (8.4)$$

Dunque:

$$\tau = \eta \frac{\omega}{\alpha} \quad (8.5)$$

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr = \quad (8.6)$$

$$= 2\pi\eta \frac{\omega}{\alpha} \frac{R^3}{3} \quad (8.7)$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{3M_t}{2\pi R^3} \quad (8.8)$$

Da cui in fine si ottiene la viscosità sostituendo in

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (8.9)$$

8.4 REOMETRO PIATTO-PIATTO

Nella figura 8.3 viene rappresentato il rotore dello strumento per la misura della viscosità. La relazione che ci permetterà di ottenere la viscosità sarà:

$$v(r, z) = \omega r \frac{z}{H} = \begin{cases} \omega r & \text{se } z = H \\ 0 & \text{se } z = 0 \end{cases} \quad (8.10)$$

Da cui allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega r}{H} \quad (8.11)$$

$$\dot{\gamma}_R = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega R}{H} \quad (8.12)$$

Calcoliamo il momento torcente

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr \quad (8.13)$$

Ipotizzando che si sita analizzando un fluido newtoniano.

$$\eta \frac{\omega}{H} 2\pi \int_0^R r^3 dr = 2\pi \eta \frac{\omega}{H} \frac{R^4}{4} \quad (8.14)$$

Da cui

$$\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega}{H} R^4 \quad (8.15)$$

Notiamo che

$$\underbrace{\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega R}{H}}_{\tau} R^3 = \frac{\pi}{2} \tau_R R^3 \quad (8.16)$$

Invertendo l'equazione di definizione del momento torcente:

$$\tau_R = \frac{M_t 2}{\pi R^3} \quad (8.17)$$

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

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} \quad (8.18)$$

8.5 VISCOSIMETRO CAPILLARE

L'utilità di questo tipo di misuratore, di fatto è la controparte del *Melt Flow Index* (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.

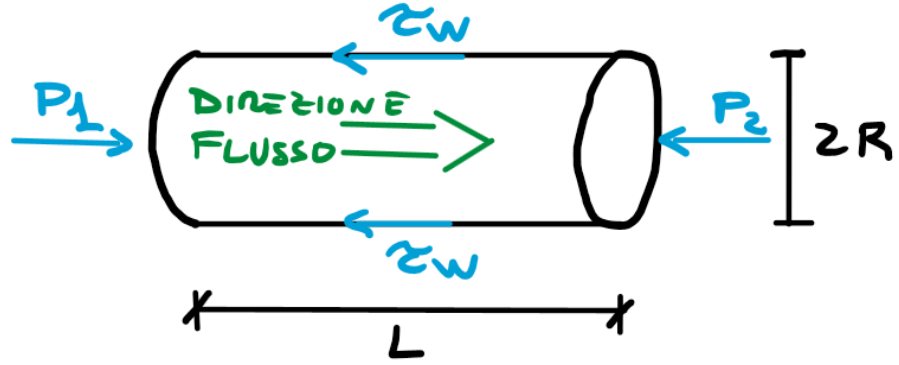


Figure 8.4: Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare

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 8.4, si può scrivere il bilancio delle forze sul cilindro di fluido di raggio R e lunghezza L

$$(P_1 - P_2)\pi R^2 = 2\pi RL\tau_w \quad (8.19)$$

da cui

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (8.20)$$

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

$$\tau = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (8.21)$$

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:

$$\eta \frac{dV_z}{dr} = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (8.22)$$

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 $V_z(R) = 0$:

$$\int_0^{V_z(r)} \frac{2\eta L}{\Delta P} dV_z = \int_R^r r dr \quad (8.23)$$

2 Ad esempio quella dei fluidi newtoniani.

da cui:

$$V_z(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} R^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (8.24)$$

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

$$Q = \frac{\Delta P \pi R^4}{8\eta L} \Leftarrow \frac{\pi R^3}{4\eta} \tau_w = \frac{\pi R^3}{4\eta} \overbrace{\frac{PR}{2L}}^{\tau_w} \quad (8.25)$$

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

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (8.26)$$

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

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (8.27)$$

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.

$$\text{Portata} = \frac{\text{Pressione}}{A} \quad (8.28)$$

con:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (8.29)$$

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 $\text{MFI} \approx 0.5 \div 5 \text{g}/10 \text{min}$

8.5.1 Correzione di Rabinowitsch

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} + \dots \quad (8.30)$$

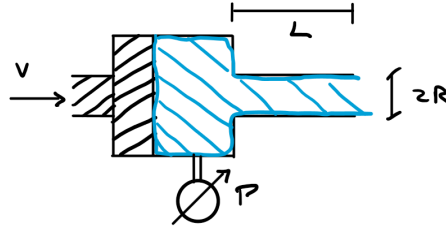


Figure 8.5: Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani

8.5.2 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:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_N \quad (8.31)$$

Sapendo che:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma}_W = \left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=R} \quad (8.32)$$

Dal moto di Poiseville si può descrivere:

$$\tau = -\frac{r}{R}\tau_W \quad \tau_W = \frac{PR}{2L} \quad (8.33)$$

allora si può andare a definire la portata per la figura 8.5:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \underbrace{2\pi r dr}_{dA} = 2\pi \int_0^R v(r) r dr = \\ &= 2\pi \left[v(r) \frac{r^2}{2} \right]_0^R - \int_0^R \frac{dv}{dr} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= 2\pi \left[v(R) \frac{R^2}{2} - v(0) \frac{0^2}{2} \right] - \int_0^R \dot{\gamma} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= -\pi \int_0^R \dot{\gamma} r^2 dr \Rightarrow \left[r = \frac{\tau}{\tau_W} R \right] \Rightarrow \\ &\quad \text{cambio variabili} \\ &\Rightarrow \pi \int_{0|r=0}^{-\tau_W|r=R \Rightarrow \tau=-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \frac{\tau^2}{\tau_W^2} R^2 \frac{R}{\tau_W} d\tau = \\ &= \pi \frac{R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \end{aligned} \quad (8.34)$$

Da cui

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3}{\tau_W^4} \pi R^3 \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau - \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \dot{\gamma}(-\tau_W) \tau_W^3 \\ &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma} \tau^2 d\tau + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (8.35)$$

Per cui:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (8.36)$$

Svolgendo l'integrale si arriva ad ottenere:

$$\frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} \quad (8.37)$$

Allora:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \\ \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (8.38)$$

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

$$\frac{4}{\pi R^3} \frac{dQ}{d\tau_W} = \left[-\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \right] \frac{4}{\pi R^3} \quad (8.39)$$

Inoltre

$$\frac{\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} = -\frac{3Q \dot{\gamma}_W}{\tau_W} + \frac{4 \dot{\gamma}_W}{\tau_W} \quad (8.40)$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}_W &= \frac{\tau_W}{4} \left[\frac{3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W + \frac{d\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} \right] \\ \dot{\gamma}_W &= \dot{\gamma}_N \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_W} \right] \end{aligned} \quad (8.41)$$

Piccola nota sull'ultimo termine dell'equazione precedente:

$$\frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_W} = \frac{\frac{d\dot{\gamma}_N}{\dot{\gamma}_N}}{\frac{d\tau_W}{\tau_W}} = \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} \quad (8.42)$$

Dunque:

$$\dot{\gamma}_W = \dot{\gamma}_N \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} \right] \quad (8.43)$$

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

$$\frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} = \frac{1}{n} \Rightarrow \text{Fattore di Rabinowitch} \Rightarrow \frac{3n+1}{4n} \quad (8.44)$$

In fine:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n} \quad (8.45)$$

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 8.6.

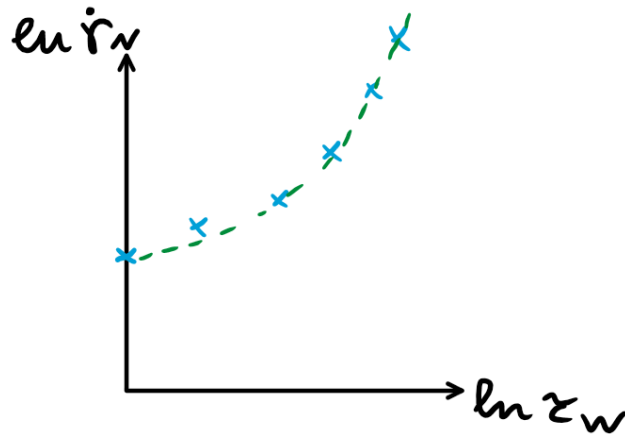


Figure 8.6: Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente

8.5.3 Correzione di Bagley

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

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad \tau_w = \frac{PR}{2L} \quad (8.46)$$

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 8.7 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

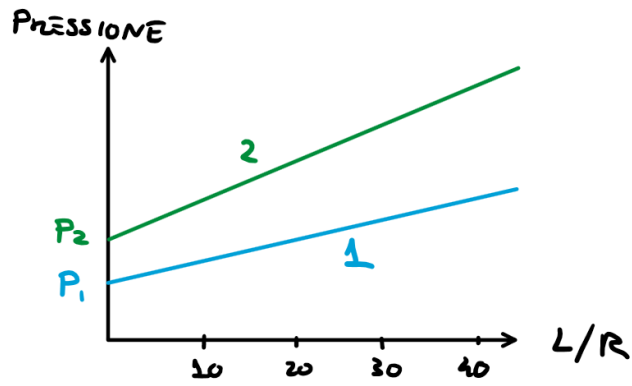


Figure 8.7: Rette di Bagley

Allora il valore dello sforzo di taglio:

$$\tau_W = \frac{PR}{2(L + L^*)} = \frac{PR}{2(L + eR)} \quad (8.47)$$

Le perdite saranno:

$$P = \frac{\tau_W 2(L + eR)}{R} \quad (8.48)$$

Allora ne risulta

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (8.49)$$

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

[illegible]

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).