

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

---

<b>I</b>	<b>INTRODUZIONE AI MATERIALI POLIMERICI</b>	<b>1</b>
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
<b>II</b>	<b>PESI MOLECOLARI</b>	<b>13</b>
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
5	VISCOELASTICITÀ	19
<b>III</b>	<b>FLUIDI NON NEWTONIANI</b>	<b>21</b>
6	FLUIDI NON NEWTONIANI	23
6.1	Condizioni di flusso . . . . .	23
6.2	Equazioni di modellazione dei materiali polimerici . . . . .	24
6.2.1	Legge di potenza . . . . .	24
6.2.2	Modello di Carreau-Yasuda . . . . .	25
6.2.3	Modello di Cross . . . . .	26
6.3	Effetti di sforzo normale e viscoelasticità . . . . .	26
6.3.1	Sforzo normale . . . . .	26
6.3.2	Viscoelasticità . . . . .	26
6.4	Effetti di plasticità . . . . .	27
6.5	Tissotropia . . . . .	27
6.6	Flusso di un fluido non newtoniano . . . . .	28
7	REOLOGIA (O REOMETRIA)	33
7.1	La legge della viscosità . . . . .	33
7.1.1	La legge di Newton . . . . .	33
7.2	Le curve di flusso e di viscosità . . . . .	34
7.3	Fluidi pseudo-plastici . . . . .	34
8	MISURE DI VISCOSITÀ	35
8.1	Viscosimetri rotazionali . . . . .	35
8.2	Viscosimetro di Couette . . . . .	35
8.3	Reometro Piatto-Cono . . . . .	36
8.4	Reometro Piatto-Piatto . . . . .	38
8.5	Viscosimetro capillare . . . . .	39

8.5.1	Correzione di Rabinowitsch . . . . .	41
8.5.2	Correzione di Mooney . . . . .	42
8.5.3	Correzione di Bagley . . . . .	44
IV	APPENDIX	47
A	ESERCIZI PESO MOLECOLARE	49
B	TAVOLA PERIODICA	51
	BIBLIOGRAPHY	53

---

## 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	24
Figure 6.2	Comportamento di un fluido polimerico . . . . .	24
Figure 6.3	Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfi- amento dell'estruso . . . . .	26
Figure 6.4	Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico . . . . .	27
Figure 6.5	Caratteristica della viscosità in funzione del tempo	27
Figure 6.6	Schematizzazione del flusso di un fluido al in- terno di un tubo rigido . . . . .	28
Figure 6.7	Profili di velocità per diversi fluidi . . . . .	31
Figure 8.1	Funzionamento di un viscosimetro . . . . .	36
Figure 8.2	Schematizzazione dei test eseguiti tramite sis- tema Reometro Piatto-Cono (PK) . . . . .	37
Figure 8.3	Schema del rotore per uno strumento piatto piatto	38
Figure 8.4	Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare . . . . .	40
Figure 8.5	Descrizione del viscosimetro capillare con le cor- rezioni per i fluidi non newtoniani . . . . .	42
Figure 8.6	Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente . . . . .	44
Figure 8.7	Rette di Bagley . . . . .	45

---

## LIST OF TABLES

---

Table a.1	Distribuzione della media dei pesi molecolari delle frazioni polimeriche . . . . .	50
-----------	--	----

---

## 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

---



---

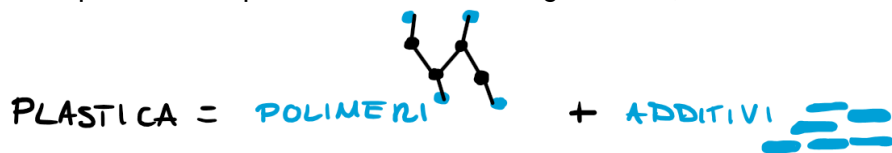
## PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIMERI

---

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

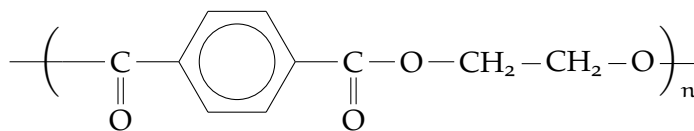


Figure 2.1: Monomero del Polietilene tereftalato

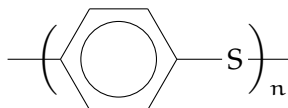


Figure 2.2: Monomero del Polifenilen solfuro

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.



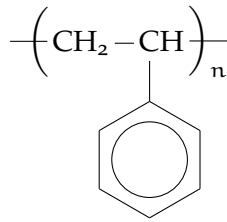


Figure 2.3: Irrigidimento dei sostituenti laterali

- 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**:

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

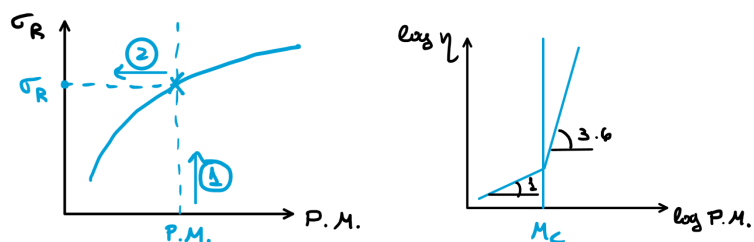
Aumentando il grado di polimerizzazione, le caratteristiche meccaniche aumentano, come si vede in figura 2.4a.

...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

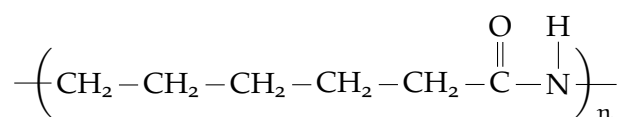


Figure 2.5: Poliammide 6

**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

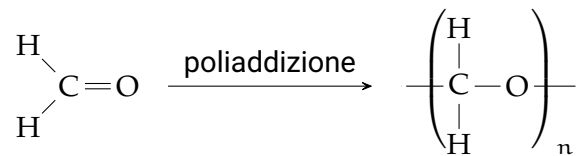


Figure 3.1: Esempio di poliaddizione

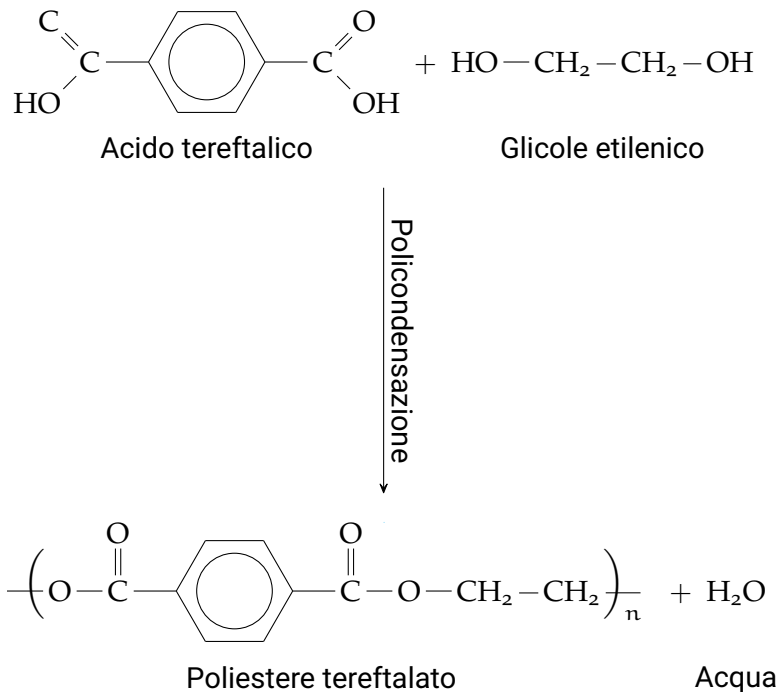


Figure 3.2: Policondensazione del PET

**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 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.

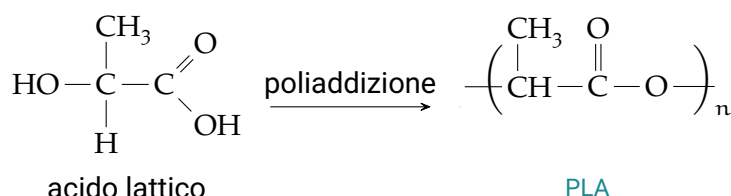


Figure 3.3: Poliaddizione del PLA

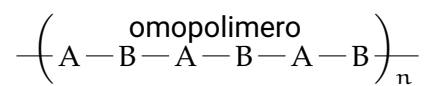
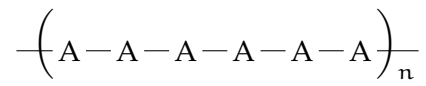
Prendiamo ora in esame la realizzazione della catena polimerica più utilizzata oggi giorno:

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

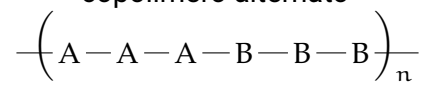
Le molecole non sono uguali ma speculari (anche se non si vede dalla figura 3.3). C'è un problema di simmetria per via dell'ibridazione  $sp^3$  del carbonio. Se durante la sintesi si mescolano diversi tipi di acidi polilattici ne esce un polimero poco regolare. Questo, si vedrà in seguito, determina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

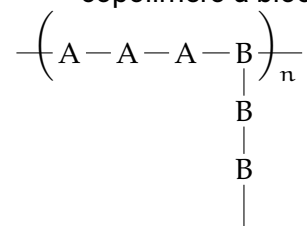
La condizione di omopolimeri e copolimeri dipende dalla conformazione della catena principale del polimero. ipotizzando due monomeri A e B di una qualsiasi molecola, le possibili conformazioni sono quelli mostrati



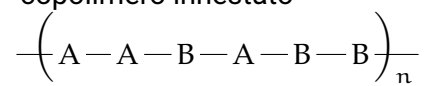
copolimero alternato



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 [51](#). Ad esempio:

Dunque in generale si può scrivere la regola:

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

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

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

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

### 4.1 PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO

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

$W$  := Peso del campione

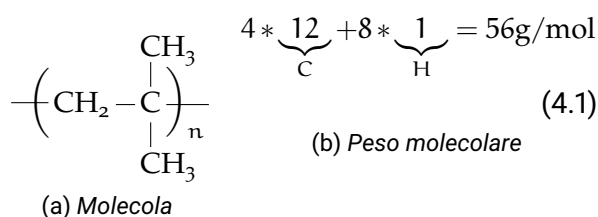
$N$  := numero totale di moli nel campione

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

$\phi_i$  := Frazione molecolare

(4.3)

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



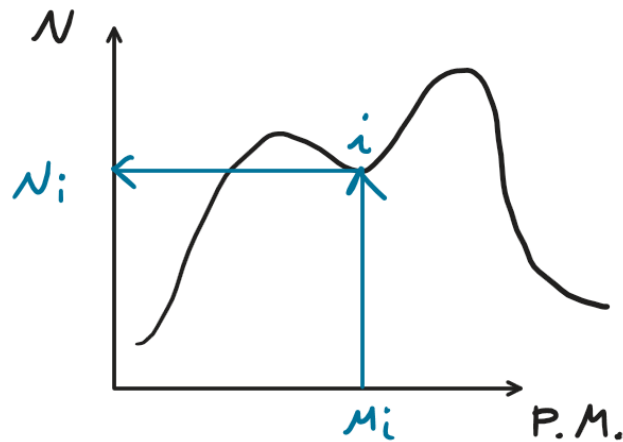


Figure 4.1: Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli

#### 4.2 PESO MOLECOLARE MEDIO PONDERALE

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

$\psi_i$  := Frazione ponderale

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

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

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

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

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

#### 4.3 METODI DI MISURA DEI PESI MOLECOLARI

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

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

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

#### 4.3.1 *Melt Flow Index*

Il *Melt Flow Index* (MFI)



# 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:

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

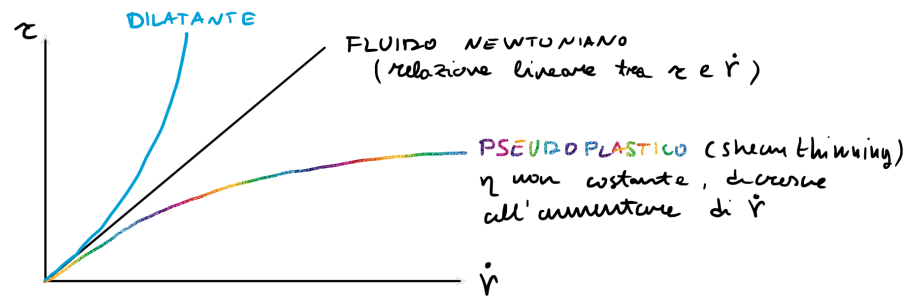


Figure 6.1: Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi

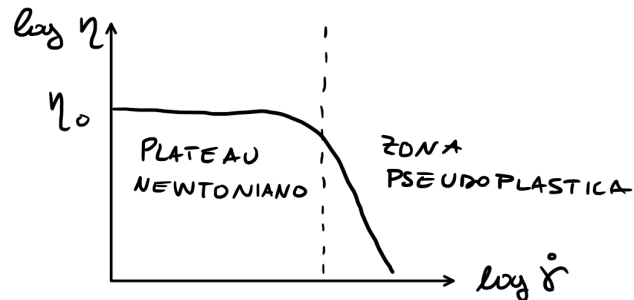


Figure 6.2: Comportamento di un fluido polimerico

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  $\eta$  diminuisce). Quasi tutti i materiali plastici hanno comportamento pseudo-plastico. Con  $\eta$  indipendente dal tempo. Se  $\dot{\gamma}$  aumenta, significa che il fluido si assottiglia sempre di più perché viene speso molto sforzo di taglio per deformare l'oggetto. In generale viene considerato un vantaggio.

Per un fluido polimerico, si può tracciare un comportamento del tipo 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:

$\eta_0$  Primo plateau newtoniano

$\eta_{\infty}$  Secondo plateau newtoniano

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

$n$  Indice di pseudo-plasticità

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

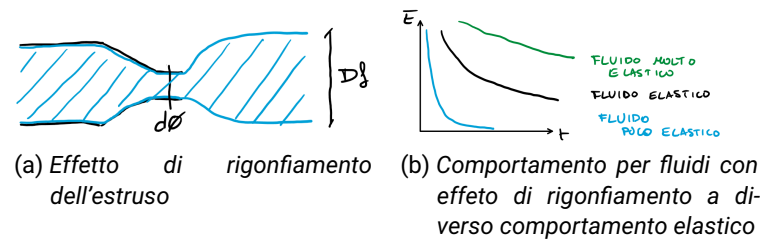


Figure 6.3: Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfiamento dell'estruso

### 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.

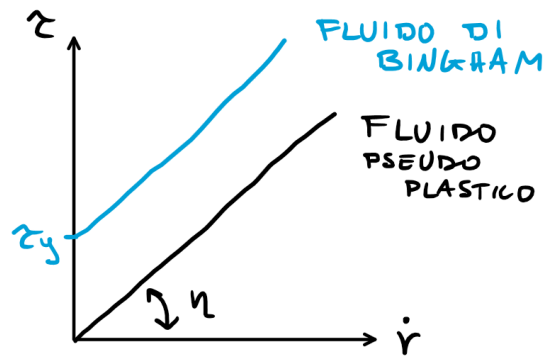


Figure 6.4: Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico

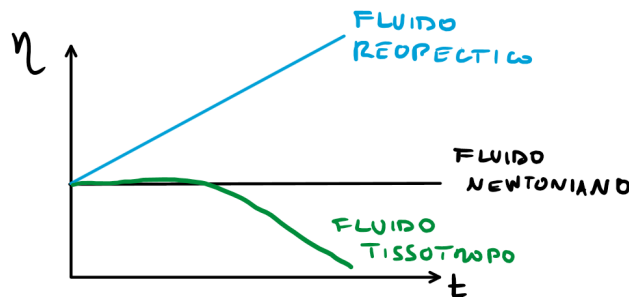


Figure 6.5: Caratteristica della viscosità in funzione del tempo

#### 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  $\tau$ , il fluido non muoverà fino a quando tale valore non verrà superato (Comportamento del fluido di **Bingham**). Sotto lo *Yield stress* il fluido si comporta come solido. Sopra lo *Yield stress*, lo sforzo cresce con  $\dot{\gamma}$ .

Il grafico 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.

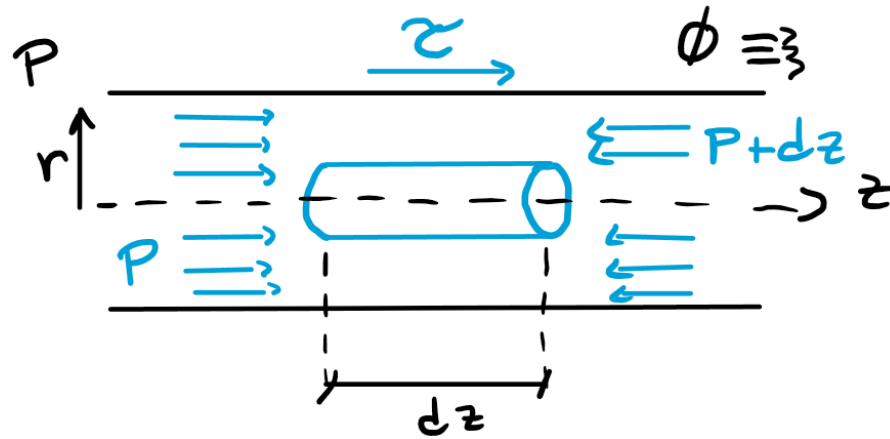


Figure 6.6: Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido

### 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  $\theta$ :  $dv/d\theta = 0$
- Velocità puramente in direzione assiale:  $\mathbf{v} = v_z \mathbf{e}_z$
- Flusso completamente sviluppato  $v_z = v_z(r)$
- Accelerazione trascurabile

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

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

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  $\tau$ :

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

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:

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

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.



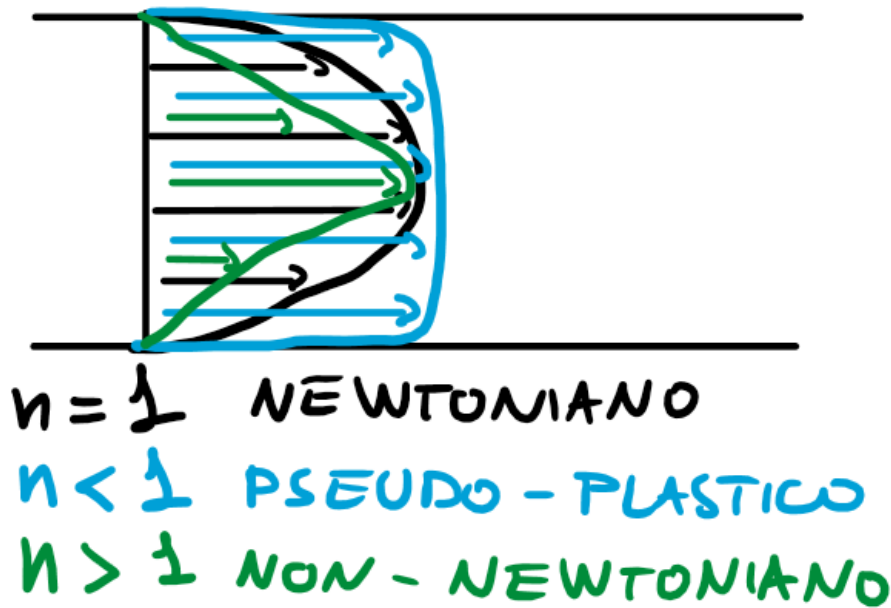


Figure 6.7: Profili di velocità per diversi fluidi

Calcoliamo la portata del fluido nel caso del tubo.

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

Dove:

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



---

## 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.

### 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 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.

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

## 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  $\tau/D$ . Il diagramma prende il nome di **curva di flusso**. Altro diagramma assai comune è quello che riporta  $\eta$  in funzione di  $D$  (velocità). Questo diagramma è detto **Curva di viscosità**.

## 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  $\eta$  al crescere di  $D$  è irreversibile, magari dopo un certo lasso di tempo, cioè il liquido riacquista la sua elevata viscosità originale per cessazione dello sforzo applicato.

---

## MISURE DI VISCOSITÀ

---

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

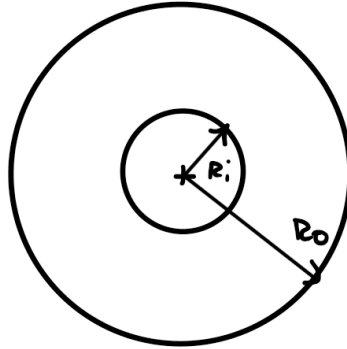
### 8.2 VISCOSIMETRO DI COUETTE

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  $\tau$  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 pulire<sup>1</sup>. alle volte vengono eseguite delle prove su dei campioni contenenti materiali preziosi (in campo dell'elettronica) ed è fondamentale che venga recuperato tutto il campione. In generale la quantità di campione richiesta per eseguire prove su **PK** è molto inferiore rispetto al sistema a cilindri coassiali. per la maggior parte dei **PK** sono sufficienti poche gocce di liquido. I sistemi di misura **PK** trovano la loro principale applicazione nei campi degli alti gradienti di velocità.

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

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

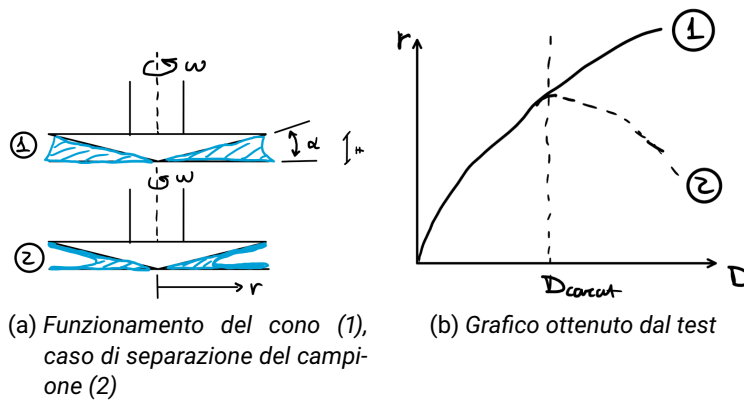


Figure 8.2: Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema PK

- 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.

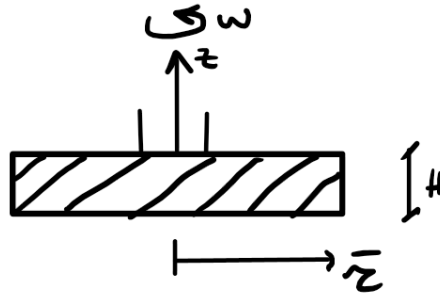


Figure 8.3: Schema del rotore per uno strumento piatto piatto

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 **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.

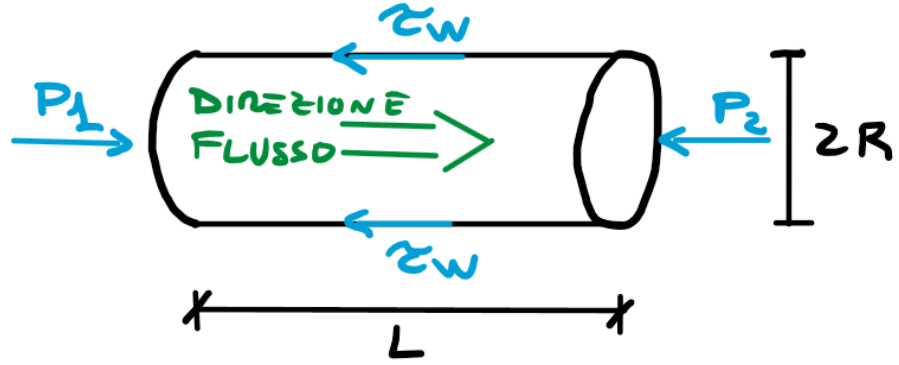


Figure 8.4: Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare

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 semplice<sup>2</sup> cercando poi una correzione che permetta di estendere le equazioni trovate a qualunque tipo di fluido.

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

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

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  $\tau_w$  è possibile calcolare lo sforzo di taglio alla parete:

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

Sostituendo in questa, l'equazione di  $\Delta P$  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

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

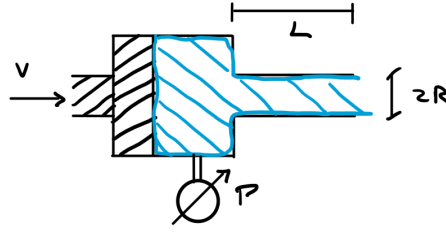


Figure 8.5: Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani

### 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.

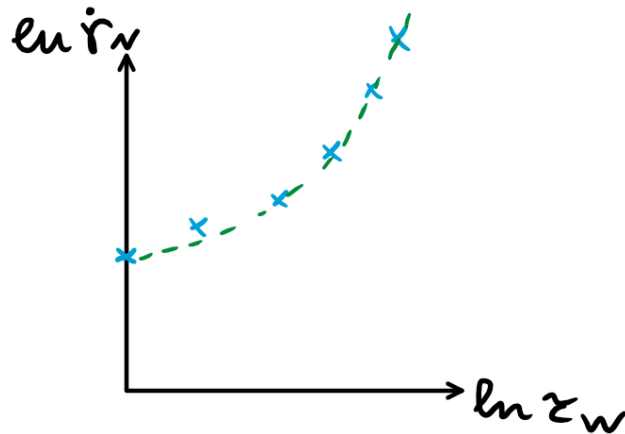


Figure 8.6: Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente

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

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

Mentre i primi tre contributi sono senz'altro trascurabili, altrettanto non si può dire per gli ultimi due. Per tener conto di questi effetti, viene introdotta la correzione di *Bagley*. Si tratta di valutare le perdite di carico totali per ugelli con diversi rapporti  $L/R$  ad un determinato valore di gradiente di velocità. Riportando su un grafico 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

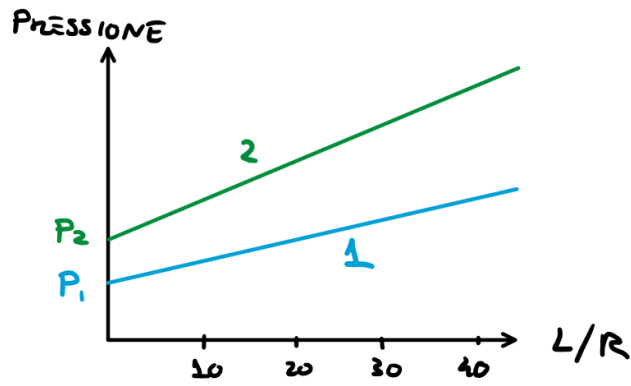


Figure 8.7: Rette di Bagley

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  $\tau_W$  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	$\phi_i$
14	0.05
26	0.15
38	0.21
50	0.28
62	0.15
74	0.10
86	0.03

b

---

TAVOLA PERIODICA

---

(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

39.098

Ca

Calcium

9

85.468

Rb

Rubidium

10

87.62

Sr

Strontium

11

132.91

Cs

Cesium

12

223

Fr

Francium

13 IIIA

13

26.982

Al

Aluminium

14

28.086

Si

Silicon

15

30.974

P

Phosphorus

16

32.065

S

Sulphur

17

35.453

Cl

Chlorine

18

39.948

Ar

Argon

19

69.723

Ga

Gallium

20

72.64

Ge

Germanium

21

74.922

As

Arsenic

22

78.96

Se

Selenium

23

79.904

Br

Bromine

24

83.8

Kr

Krypton

25

85.46

In

Indium

26

118.71

Sn

Tin

27

121.76

Sb

Antimony

28

127.6

Te

Tellurium

29

126.9

I

Iodine

30

131.29

Xe

Xenon

31

132.91

Cs

Cesium

32

137.33

Ba

Barium

33

223

Fr

Francium

34

226

Ra

Radium

35

226

Ac-Lr

Actinide

36

226

La-Lu

Lanthanide

37

87.62

Y

Yttrium

38

88.906

Zr

Zirconium

39

91.224

Nb

Niobium

40

92.906

Mo

Molybdenum

41

95.94

Tc

Technetium

42

95.94

Ru

Ruthenium

43

101.07

Rh

Rhodium

44

106.42

Pd

Palladium

45

107.87

Ag

Silver

46

112.41

Cd

Cadmium

47

114.82

In

Indium

48

118.71

Sn

Tin

49

121.76

Sb

Antimony

50

127.6

Te

Tellurium

51

126.9

I

Iodine

52

131.29

Xe

Xenon

53

132.91

Cs

Cesium

54

137.33

Ba

Barium

55

223

Fr

Francium

56

226

Ra

Radium

57

226

Ac-Lr

Actinide

58

87.62

Y

Yttrium

59

88.906

Zr

Zirconium

60

91.224

Nb

Niobium

61

92.906

Mo

Molybdenum

62

95.94

Tc

Technetium

63

95.94

Ru

Ruthenium

64

101.07

Rh

Rhodium

65

106.42

Pd

Palladium

66

107.87

Ag

Silver

67

112.41

Cd

Cadmium

68

114.82

In

Indium

69

118.71

Sn

Tin

70

121.76

Sb

Antimony

71

127.6

Te

Tellurium

72

126.9

I

Iodine

73

131.29

Xe

Xenon

74

132.91

Cs

Cesium

75

137.33

Ba

Barium

76

223

Fr

Francium

77

226

Ra

Radium

78

226

Ac-Lr

Actinide

79

87.62

Y

Yttrium

80

88.906

Zr

Zirconium

81

91.224

Nb

Niobium

82

92.906

Mo

Molybdenum

83

95.94

Tc

Technetium

84

95.94

Ru

Ruthenium

85

101.07

Rh

Rhodium

86

106.42

Pd

Palladium

87

107.87

Ag

Silver

88

112.41

Cd

Cadmium

89

114.82

In

Indium

90

118.71

Sn

Tin

91

121.76

Sb

Antimony

92

127.6

Te

Tellurium

93

126.9

I

Iodine

94

131.29

Xe

Xenon

95

132.91

Cs

Cesium

96

137.33

Ba

Barium

97

223

Fr

Francium

98

226

Ra

Radium

99

226

Ac-Lr

Actinide

100

87.62

Y

Yttrium

101

88.906

Zr

Zirconium

102

91.224

Nb

Niobium

103

92.906

Mo

Molybdenum

104

95.94

Tc

Technetium

105

95.94

Ru

Ruthenium

106

101.07

Rh

Rhodium

107

106.42

Pd

Palladium

108

107.87

Ag

Silver

109

112.41

Cd

Cadmium

110

114.82

In

Indium

111

118.71

Sn

Tin

112

121.76

Sb

Antimony

113

127.6

Te

Tellurium

114

126.9

I

Iodine

115

131.29

Xe

Xenon

116

132.91

Cs

Cesium

117

137.33

Ba

Barium

118

223

Fr

Francium

119

226

Ra

Radium

120

226

Ac-Lr

Actinide

121

87.62

Y

Yttrium

122

88.906

Zr

Zirconium

123

91.224

Nb

Niobium

124

92.906

Mo

Molybdenum

125

95.94

Tc

Technetium

126

95.94

Ru

Ruthenium

127

101.07

Rh

Rhodium

128

106.42

Pd

Palladium

129

107.87

Ag

Silver

130

112.41

Cd

Cadmium

131

114.82

In

Indium

132

118.71

Sn

Tin

133

121.76

Sb

Antimony

134

127.6

Te

Tellurium

135

126.9

I

Iodine

136

131.29

Xe

Xenon

137

132.91

Cs

Cesium

138

137.33

Ba

Barium

139

223

Fr

Francium

140

226

Ra

Radium

141

226

Ac-Lr

Actinide

142

87.62

Y

Yttrium

143

88.906

Zr

Zirconium

144

91.224

Nb

Niobium

145

92.906

Mo

Molybdenum

146

95.94

Tc

Technetium

147

95.94

Ru

Ruthenium

148

101.07

Rh

Rhodium

149

106.42

Pd

Palladium

150

107.87

Ag

Silver

151

112.41

Cd

Cadmium

152

114.82

In

Indium

153

118.71

Sn

Tin

154

121.76

Sb

Antimony

155

127.6

Te

Tellurium

156

126.9

I

Iodine

157

131.29

Xe

Xenon

158

132.91

Cs

Cesium

159

137.33

Ba

Barium

160

223

Fr

Francium

161

226

Ra

Radium

162

226

Ac-Lr

Actinide

163

87.62

Y

Yttrium

164

88.906

Zr

Zirconium

165

91.224

Nb

Niobium

166

92.906

Mo

Molybdenum

167

95.94

Tc

Technetium

168

95.94

Ru

Ruthenium

169

101.07

Rh

Rhodium

170

106.42

Pd

Palladium

171

107.87

Ag

Silver

172

112.41

Cd

Cadmium

173

114.82

In

Indium

174

118.71

Sn

Tin

175

121.76

Sb

Antimony

176

127.6

Te

Tellurium

177

126.9

I

Iodine

178

131.29

Xe

Xenon

179

132.91

Cs

Cesium

180

137.33

Ba

Barium

181

223

Fr

Francium

182

226

Ra

Radium

183

226

Ac-Lr

Actinide

184

87.62

Y

Yttrium

185

88.906

Zr

Zirconium

186

91.224

Nb

Niobium

187

92.906

Mo

Molybdenum

188

95.94

Tc

Technetium

189

95.94

Ru

Ruthenium

190

101.07

Rh

Rhodium

191

106.42

Pd

Palladium

192

107.87

Ag

Silver

193

112.41

Cd

Cadmium

194

114.82

In

Indium

195

118.71

Sn

Tin

196

121.76

Sb

Antimony

197

127.6

Te

Tellurium

198

126.9

I

Iodine

199

131.29

Xe

Xenon

200

132.91

Cs

Cesium

201

137.33

Ba

Barium

202

223

Fr

Francium

203

226

Ra

Radium

204

226

Ac-Lr

Actinide

205

87.62

Y

Yttrium

206

88.906

Zr

Zirconium

207

91.224

Nb

Niobium

208

92.906

Mo

Molybdenum

209

95.94

Tc

Technetium

210

95.94

Ru

Ruthenium

211

101.07

Rh

Rhodium

212

106.42

Pd

Palladium

213

107.87

Ag

Silver

214

112.41

Cd

Cadmium

215

114.82

In

Indium

216

118.71

Sn

Tin

217

121.76

Sb

Antimony

218

127.6

Te

Tellurium

219

126.9

I

Iodine

220

131.29

Xe

Xenon

221

132.91

Cs

Cesium

222

137.33

Ba

Barium

223

223

Fr

Francium

224

226

Ra

Radium

225

226

Ac-Lr

Actinide

226

87.62

Y

Yttrium

227

88.906

Zr

Zirconium

228

91.224

Nb

Niobium

229

92.906

Mo

Molybdenum

230

95.94

Tc

Technetium

231

95.94

Ru

Ruthenium

232

101.07

Rh

Rhodium

233

106.42

Pd

Palladium

234

107.87

Ag

Silver

235

112.41

Cd

Cadmium

236

114.82

In

Indium

237

118.71

Sn

Tin

238

121.76

Sb

Antimony

239

127.6

Te

Tellurium

240

126.9

I

Iodine

241

131.29

Xe

Xenon

242

132.91

Cs

Cesium

243

137.33

Ba

Barium

244

223

Fr

Francium

245

226

Ra

Radium

246

226

Ac-Lr

Actinide

247

87.62

Y

Yttrium

248

88.906

Zr

Zirconium

249

91.224

Nb

Niobium

250

92.906

Mo

Molybdenum

251

95.94

Tc

Technetium

252

95.94

Ru

Ruthenium

253

101.07

Rh

Rhodium

254

106.42

Pd

Palladium

255

107.87

Ag

Silver

256

112.41

Cd

Cadmium

257

114.82

In

Indium

258

118.71

Sn

Tin

259

121.76

Sb

Antimony

260

127.6

Te

Tellurium

261

126.9

I

Iodine

262

131.29

Xe

Xenon

263

132.91

Cs

Cesium

264

137.33

Ba

Barium

265

223

Fr

Francium

266

226

Ra

Radium

267

226

Ac-Lr

Actinide

268

87.62

Y

Yttrium

269

88.906

Zr

Zirconium

270

91.224

Nb

Niobium

271

92.906

Mo

Molybdenum

272

95.94

Tc

Technetium

273

95.94

Ru

Ruthenium

274

101.07

Rh

Rhodium

275

106.42

Pd

Palladium

276

107.87

Ag

Silver

277

112.41

Cd

Cadmium

278

114.82

In

Indium

279

118.71

Sn

Tin

280

121.76

Sb

Antimony

281

127.6

Te

Tellurium

282

126.9

I

Iodine

283

131.29

Xe

Xenon

284

132.91

Cs

Cesium

285

137.33

Ba

Barium

286

223

Fr

Francium

287

226

Ra

Radium

288

226

Ac-Lr

Actinide

289

87.62

Y

Yttrium

290

88.906

Zr

Zirconium

291

91.224

Nb

Niobium

292

92.906

Mo

Molybdenum

293

95.94

Tc

Technetium

294

95.94

Ru

Ruthenium

295

101.07

Rh

Rhodium

296

106.42

Pd

Palladium

297

107.87

Ag

Silver

298

112.41

Cd

Cadmium

299

114.82

In

Indium

300

118.71

Sn

Tin

301

121.76

Sb

Antimony

302

127.6

Te

Tellurium

303

126.9

I

Iodine

304

131.29

Xe

Xenon

305

132.91

Cs

Cesium

306

137.33

Ba

Barium

307

223

Fr

Francium

308

226

Ra

Radium

309

226

Ac-Lr

Actinide

310

87.62

Y

Yttrium

311

88.906

Zr

Zirconium

312

91.224

Nb

Niobium

313

92.906

Mo

Molybdenum

314

95.94

Tc

Technetium

315

95.94

Ru

Ruthenium

316

101.07

Rh

Rhodium

317

106.42

Pd

Palladium

318

107.87

Ag

Silver

319

112.41

Cd

Cadmium

320

114.82

In

Indium

321

118.71

Sn

Tin

322

121.76

Sb

Antimony

323

127.6

Te

Tellurium

324

126.9

I

Iodine

325

131.29

Xe

Xenon

326

132.91

Cs

Cesium

327

137.33

Ba

Barium

328

223

Fr

Francium

329

226

Ra

Radium

330

226

Ac-Lr

Actinide

331

87.62

Y

Yttrium

332

88.906

Zr

Zirconium

333

91.224

Nb

Niobium

334

92.906

Mo

Molybdenum

335

95.94

Tc

Technetium

336

95.94

Ru

Ruthenium

337

101.07

Rh

Rhodium

338

106.42

Pd

Palladium

339

107.87

Ag

Silver

340

112.41

Cd

Cadmium

341

114.82

In

Indium

342

118.71

Sn

Tin

343

121.76

Sb

Antimony

344

127.6

Te

Tellurium

345

126.9

I

Iodine

346

131.29

Xe

Xenon

347

132.91

Cs

Cesium

348

137.33

Ba

Barium

349

223

Fr

Francium

350

226

Ra

Radium

351

226

Ac-Lr

Actinide

352

87.

---

## DECLARATION

---

Put your declaration here.

*Ferrara, 2022 - 2023*

---

Lorenzo Nicolè





## COLOPHON

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

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

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

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

*Final Version* as of August 23, 2023 (`classicthesis` version 1.0).