

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
II	PESI MOLECOLARI	5
2	PESI MOLECOLARI	7
3	VISCOELASTICITÀ	9
III	FLUIDI NON NEWTONIANI	11
4	FLUIDI NON NEWTONIANI	13
4.1	Condizioni di flusso	13
4.2	Equazioni di modellazione dei materiali polimerici	14
4.2.1	Legge di potenza	14
4.2.2	Modello di Carreau-Yasuda	15
4.2.3	Modello di Cross	16
4.3	Effetti di sforzo normale e viscoelasticità	16
4.3.1	Sforzo normale	16
4.3.2	Viscoelasticità	16
4.4	Effetti di plasticità	17
4.5	Tissotropia	17
4.6	Flusso di un fluido non newtoniano	18
5	REOLOGIA (O REOMETRIA)	23
5.1	La legge della viscosità	23
5.1.1	La legge di Newton	23
5.2	Le curve di flusso e di viscosità	24
5.3	Fluidi pseudo-plastici	24
6	MISURE DI VISCOSITÀ	25
6.1	Viscosimetri rotazionali	25
6.2	Viscosimetro di Couette	25
6.3	Reometro Piatto-Cono	26
6.4	Reometro Piatto-Piatto	28
6.5	Viscosimetro capillare	29
6.5.1	Correzione di Rabinowitsch	31
6.5.2	Correzione di Mooney	32
6.5.3	Correzione di Bagley	34
IV	APPENDIX	37
A	APPENDIX TEST	39
A.1	Appendix Section Test	39
A.2	Another Appendix Section Test	39
	BIBLIOGRAPHY	41

LIST OF FIGURES

Figure 4.1	Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi	14
Figure 4.2	Comportamento di un fluido polimerico	14
Figure 4.3	Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfiamento dell'estruso	16
Figure 4.4	Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico	17
Figure 4.5	Caratteristica della viscosità in funzione del tempo	17
Figure 4.6	Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido	18
Figure 4.7	Profili di velocità per diversi fluidi	21
Figure 6.1	Funzionamento di un viscosimetro	26
Figure 6.2	Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema Reometro Piatto-Cono (PK)	27
Figure 6.3	Schema del rotore per uno strumento piatto piatto	28
Figure 6.4	Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare	30
Figure 6.5	Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani	32
Figure 6.6	Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente	34
Figure 6.7	Rette di Bagley	35

LIST OF TABLES

Table A.1	Autem usu id	39
-----------	------------------------	----

LISTINGS

Listing A.1	A floating example (listings manual)	40
-------------	--	----

ELENCO DELLE COSE DA FARE

ACRONYMS

PVC	Polivinilcloruro
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

Part II

PESI MOLECOLARI

PESI MOLECOLARI

3

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*:

$$\eta = \eta_t e^{\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} e^{\beta(p-p_0)} \quad (4.1)$$

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**.

4.1 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:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (4.2)$$

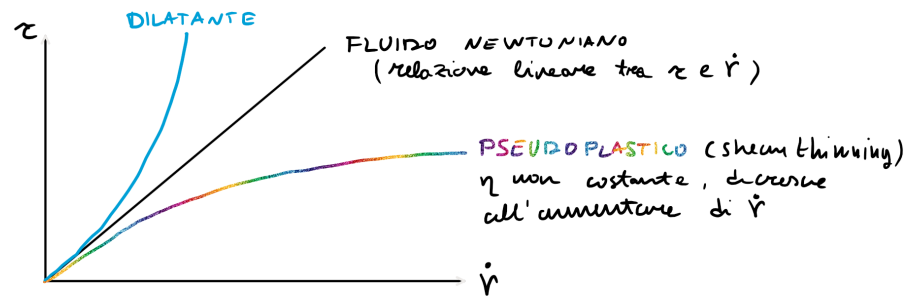


Figure 4.1: Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi

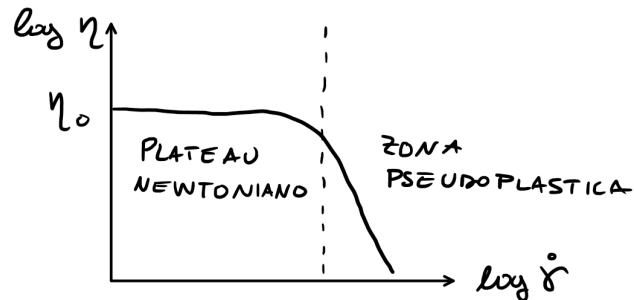


Figure 4.2: Comportamento di un fluido polimerico

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

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4.3)$$

Da cui, sostituendo la (4.2) alla (4.3) ne risulta:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (4.4)$$

Dal grafico 4.1 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 4.2. Il comportamento dilatante invece si ha per tutti i fluidi, come amidi e vernici in cui si inspessisce aumentando la velocità di deformazione.

4.2 EQUAZIONI DI MODELLAZIONE DEI MATERIALI POLIMERICI

4.2.1 Legge di potenza

Attraverso la legge di potenza si può definire:

$$\tau = K |\dot{\gamma}|^{-(n-1)} |\dot{\gamma}| \quad (4.5)$$

dove:

K coefficiente di consistenza

n indice di pseudo-plasticità

Il modello appena descritto dalla (4.5), 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 Polivinilcloruro (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:

$$\begin{aligned}\log \eta &= \log (K\dot{\gamma}^{n-1}) \\ &= \log K + (n-1) \log \dot{\gamma}\end{aligned}\quad (4.6)$$

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.

4.2.2 Modello di Carreau-Yasuda

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4.7)$$

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

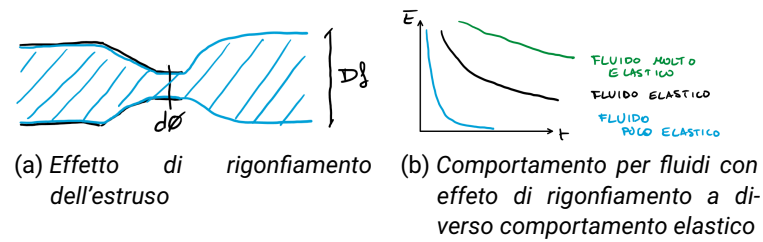


Figure 4.3: Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfiamento dell'estruso

4.2.3 Modello di Cross

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (4.8)$$

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

4.3 EFFETTI DI SFORZO NORMALE E VISCOELASTICITÀ

4.3.1 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**.

4.3.2 Viscoelasticità

Viene detto **effetto Barus** o di **rigonfiamento dell'estruso**. Vengono rappresentati nei grafici 4.3.

Si definisce che l'effetto di rigonfiamento:

$$De = \frac{\tau_r}{\tau_p} = \frac{\text{Tempo di rilassamento}}{\text{Tempo caratteristico del processo}} \quad (4.9)$$

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 4.3b.

$\tau_r \approx \tau_p$ allora $De \approx 1$ allora si dice che il fluido è più elastico. Sempre evidenziato al grafico 4.3b.

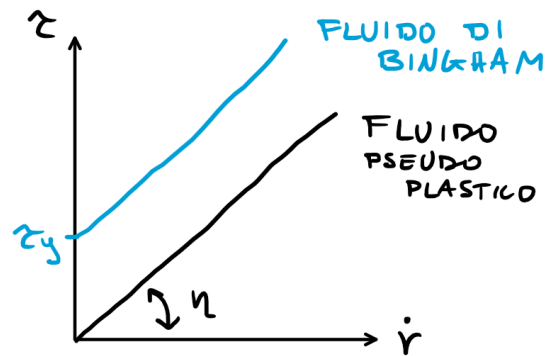


Figure 4.4: Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico

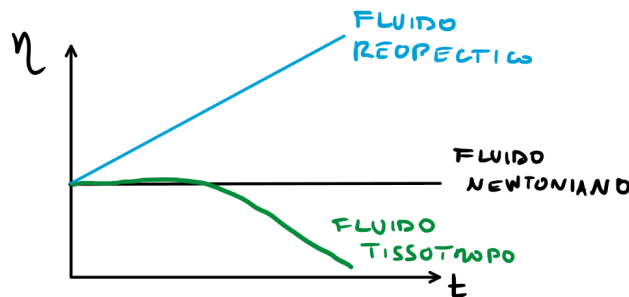


Figure 4.5: Caratteristica della viscosità in funzione del tempo

4.4 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 4.4 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 $\tau = \eta \dot{\gamma}$

4.5 TISSOTROPIA

La tissetropia 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.

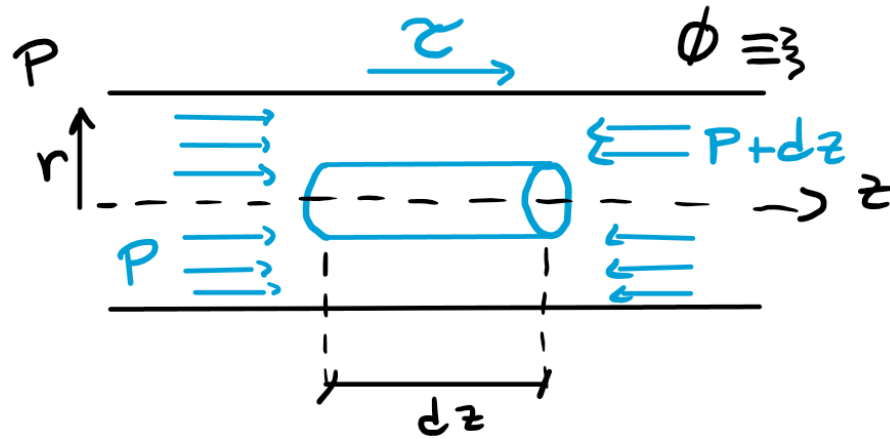


Figure 4.6: Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido

4.6 FLUSSO DI UN FLUIDO NON NEWTONIANO

Considerando un tubo a pareti rigide come quello del disegno 4.6. 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 :

$$p\pi r^2 - (p - dp)\pi r^2 + \tau \cdot 2\pi r dz = 0 \quad (4.10)$$

Con:

$$\tau = \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \quad \frac{dp}{dz} = \text{cost.} \quad (4.11)$$

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:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \\ 0 &= \frac{d\tau}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \right) = \\ &= \frac{r}{2} \underbrace{\frac{d^2 p}{dz^2}}_{\frac{dp}{dz} = \text{cost.}} = 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

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

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (4.13)$$

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

$$\tau_W = -\frac{p}{l} \frac{R}{2} \Rightarrow \tau = -\tau_W \frac{r}{R} \quad (4.14)$$

Dalla velocità di deformazione:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (4.15)$$

Allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{\tau}{\eta} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \quad (4.16)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \\ v(R) = 0 := \text{condizione di aderenza} \end{cases} \quad (4.17)$$

Allora la soluzione sarà:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + C \Rightarrow \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \left(\frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{2} \right) = \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \end{aligned} \quad (4.18)$$

Calcoliamo ora la portata del fluido Q:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R 2\pi \frac{p}{4\eta l} r(R^2 - r^2) dr = \\ &= \frac{\pi}{2\eta l} \frac{p}{l} \left[R^2 \cdot \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^R = \\ &= \frac{\pi}{2\eta l} \frac{p}{l} \left[\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right] = \\ &= \frac{\pi R^4}{8 l} \left(\frac{1}{\eta} \right) (p) \end{aligned} \quad (4.19)$$

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.

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (4.20)$$

Ricordando che:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \tau = K|\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} \quad (4.21)$$

Sostituendo:

$$\underbrace{K \left| \frac{dv}{dr} \right|^{n-1} \frac{dv}{dr}}_{\tau} = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (4.22)$$

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

$$\begin{aligned} K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^{n-1} \left(-\frac{dv}{dr} \right) &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \\ K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \end{aligned} \quad (4.23)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = - \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} r^{1/n} \\ v(R) = 0 \quad \text{Aderenza a parete} \end{cases} \quad (4.24)$$

Da cui

$$v(r) = - \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{r^{\frac{1}{n}+1}}{\frac{1}{n}+1} + C \quad (4.25)$$

Da cui imponendo la condizione iniziale si ottiene

$$v(r) = \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left(R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) \quad (4.26)$$

Sostituendo con $n = 1$ si dovrebbe riottenere la legge per il fluido newtoniano. Alla figura 4.7, sono rappresentati i principali profili di velocità per fluidi descrivibili tramite legge di potenza.

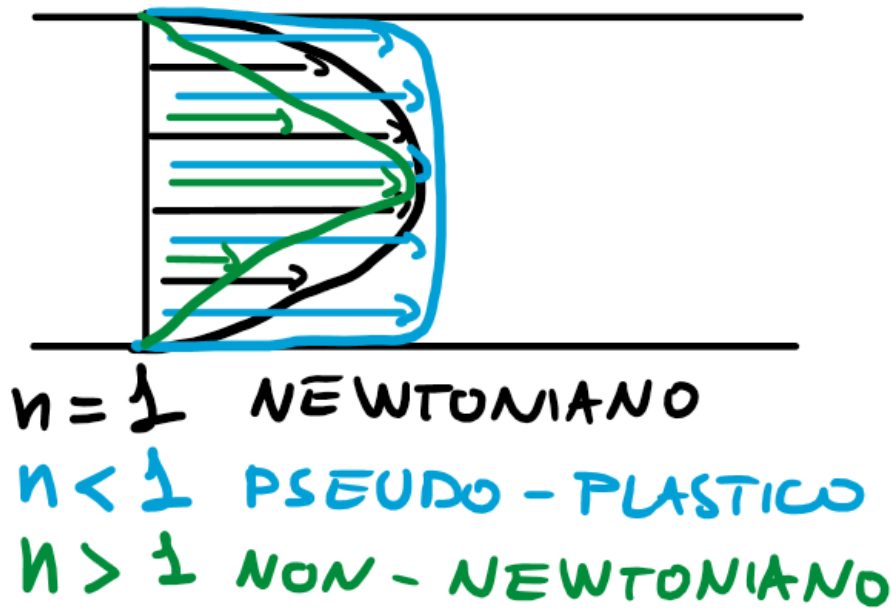


Figure 4.7: Profili di velocità per diversi fluidi

Calcoliamo la portata del fluido nel caso del tubo.

$$\begin{aligned}
 Q &= \int_A v(r) dA = 2\pi \int_0^R v(r) dr \\
 &= \int_0^R \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left(R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) r dr = \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{n}{n+1} \left[R^{1+\frac{1}{n}} \frac{r^2}{2} - \frac{r^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right]_0^R = \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[\frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{2} - \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right] = \quad (4.27) \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{3+\frac{1}{n}-2}{2(3+\frac{1}{n})} = \\
 &= \pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{1+\frac{1}{n}}{3+\frac{1}{n}} = \\
 &= \frac{\pi}{2^{1/n}} \left(\frac{1}{K} \right)^{1/n} \frac{n}{3n+1} \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{l^{1/n}} p^{1/n}
 \end{aligned}$$

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.

5.1 LA LEGGE DELLA VISCOSITÀ

5.1.1 *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.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5.1)$$

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.

$$p = \frac{F}{A} = \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad (5.2)$$

5.2 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**.

5.3 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

6.1 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.

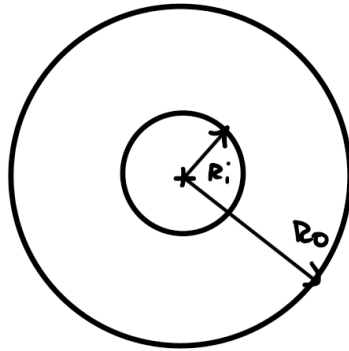
6.2 VISCOSIMETRO DI COUETTE

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

$$H = R_o - R_i$$

$$V = \omega R_i$$

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



(a) Schema viscosimetro

Per ottenere τ devo trovare il momento torcente:

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

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

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

(b) Relazioni calcolate dal viscosimetro

Figure 6.1: Funzionamento di un viscosimetro

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

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{V}{H} \Rightarrow \tau = \eta \frac{V}{H} \quad (6.1)$$

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.

6.3 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

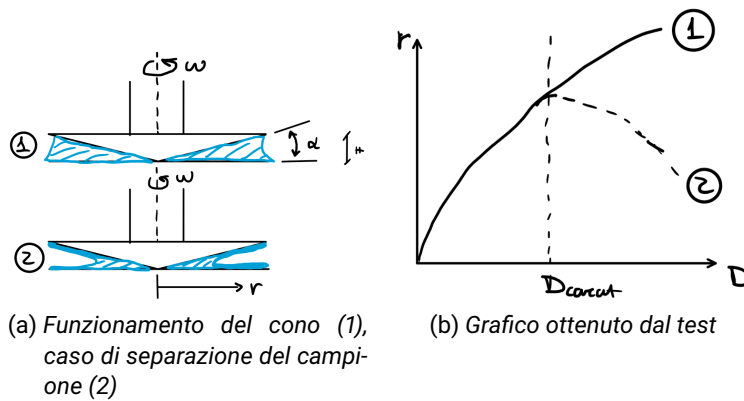


Figure 6.2: Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema PK

- 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.

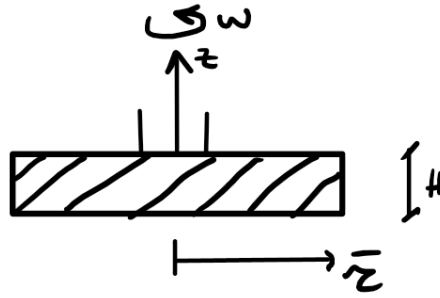


Figure 6.3: Schema del rotore per uno strumento piatto piatto

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

$$v = \omega r \frac{z}{\alpha r} \quad (6.2)$$

$$= \frac{\omega z}{\alpha} \quad (6.3)$$

$$\Rightarrow \dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega}{\alpha} \text{ cost.} \quad (6.4)$$

Dunque:

$$\tau = \eta \frac{\omega}{\alpha} \quad (6.5)$$

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr = \quad (6.6)$$

$$= 2\pi\eta \frac{\omega}{\alpha} \frac{R^3}{3} \quad (6.7)$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{3M_t}{2\pi R^3} \quad (6.8)$$

Da cui in fine si ottiene la viscosità sostituendo in

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (6.9)$$

6.4 REOMETRO PIATTO-PIATTO

Nella figura 6.3 viene rappresentato il rotore dello strumento per la misura della viscosità. La relazione che ci permetterà di ottenere la viscosità sarà:

$$v(r, z) = \omega r \frac{z}{H} = \begin{cases} \omega r & \text{se } z = H \\ 0 & \text{se } z = 0 \end{cases} \quad (6.10)$$

Da cui allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega r}{H} \quad (6.11)$$

$$\dot{\gamma}_R = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega R}{H} \quad (6.12)$$

Calcoliamo il momento torcente

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr \quad (6.13)$$

Ipotizzando che si sita analizzando un fluido newtoniano.

$$\eta \frac{\omega}{H} 2\pi \int_0^R r^3 dr = 2\pi \eta \frac{\omega}{H} \frac{R^4}{4} \quad (6.14)$$

Da cui

$$\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega}{H} R^4 \quad (6.15)$$

Notiamo che

$$\underbrace{\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega R}{H}}_{\tau} R^3 = \frac{\pi}{2} \tau_R R^3 \quad (6.16)$$

Invertendo l'equazione di definizione del momento torcente:

$$\tau_R = \frac{M_t 2}{\pi R^3} \quad (6.17)$$

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

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} \quad (6.18)$$

6.5 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.

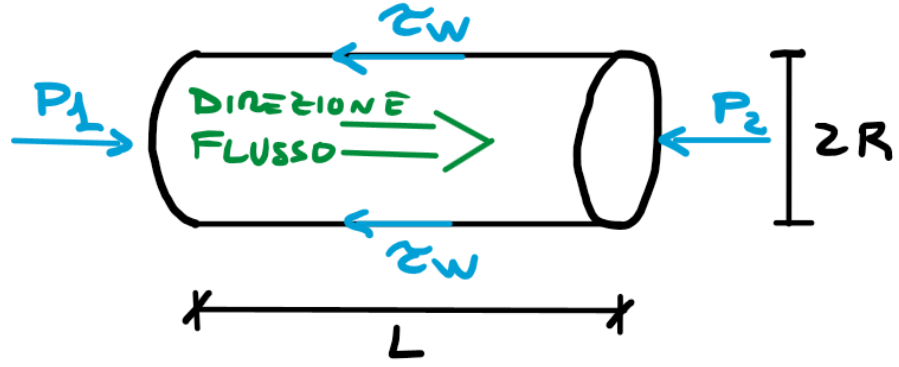


Figure 6.4: Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare

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

$$(P_1 - P_2)\pi R^2 = 2\pi RL\tau_w \quad (6.19)$$

da cui

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (6.20)$$

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

$$\tau = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (6.21)$$

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:

$$\eta \frac{dV_z}{dr} = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (6.22)$$

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 $V_z(R) = 0$:

$$\int_0^{V_z(r)} \frac{2\eta L}{\Delta P} dV_z = \int_R^r r dr \quad (6.23)$$

2 Ad esempio quella dei fluidi newtoniani.

da cui:

$$V_z(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} R^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (6.24)$$

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

$$Q = \frac{\Delta P \pi R^4}{8\eta L} \Leftarrow \frac{\pi R^3}{4\eta} \tau_w = \frac{\pi R^3}{4\eta} \overbrace{\frac{PR}{2L}}^{\tau_w} \quad (6.25)$$

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

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{\Delta PR}{2L} \quad (6.26)$$

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

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (6.27)$$

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.

$$\text{Portata} = \frac{\text{Pressione}}{A} \quad (6.28)$$

con:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (6.29)$$

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

6.5.1 Correzione di Rabinowitsch

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} + \dots \quad (6.30)$$

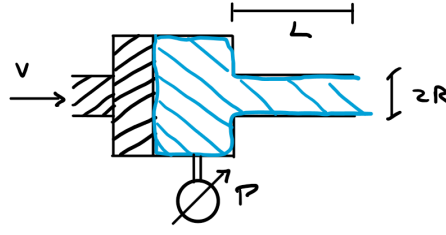


Figure 6.5: Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani

6.5.2 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:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_N \quad (6.31)$$

Sapendo che:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma}_W = \left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=R} \quad (6.32)$$

Dal moto di Poiseville si può descrivere:

$$\tau = -\frac{r}{R}\tau_W \quad \tau_W = \frac{PR}{2L} \quad (6.33)$$

allora si può andare a definire la portata per la figura 6.5:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \underbrace{2\pi r dr}_{dA} = 2\pi \int_0^R v(r) r dr = \\ &= 2\pi \left[v(r) \frac{r^2}{2} \right]_0^R - \int_0^R \frac{dv}{dr} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= 2\pi \left[v(R) \frac{R^2}{2} - v(0) \frac{0^2}{2} \right] - \int_0^R \dot{\gamma} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= -\pi \int_0^R \dot{\gamma} r^2 dr \Rightarrow \left[r = \frac{\tau}{\tau_W} R \right] \Rightarrow \\ &\quad \text{cambio variabili} \\ &\Rightarrow \pi \int_{0|r=0}^{-\tau_W|r=R \Rightarrow \tau=-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \frac{\tau^2}{\tau_W^2} R^2 \frac{R}{\tau_W} d\tau = \\ &= \pi \frac{R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \end{aligned} \quad (6.34)$$

Da cui

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3}{\tau_W^4} \pi R^3 \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau - \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \dot{\gamma}(-\tau_W) \tau_W^3 \\ &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma} \tau^2 d\tau + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (6.35)$$

Per cui:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (6.36)$$

Svolgendo l'integrale si arriva ad ottenere:

$$\frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} \quad (6.37)$$

Allora:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \\ \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (6.38)$$

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

$$\frac{4}{\pi R^3} \frac{dQ}{d\tau_W} = \left[-\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \right] \frac{4}{\pi R^3} \quad (6.39)$$

Inoltre

$$\frac{\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} = -\frac{3Q \dot{\gamma}_N}{\tau_W} + \frac{4 \dot{\gamma}_W}{\tau_W} \quad (6.40)$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}_W &= \frac{\tau_W}{4} \left[\frac{3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W + \frac{d\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} \right] \\ \dot{\gamma}_W &= \dot{\gamma}_N \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_W} \right] \end{aligned} \quad (6.41)$$

Piccola nota sull'ultimo termine dell'equazione precedente:

$$\frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_W} = \frac{\frac{d\dot{\gamma}_N}{\dot{\gamma}_N}}{\frac{d\tau_W}{\tau_W}} = \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} \quad (6.42)$$

Dunque:

$$\dot{\gamma}_W = \dot{\gamma}_N \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} \right] \quad (6.43)$$

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

$$\frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_W} = \frac{1}{n} \Rightarrow \text{Fattore di Rabinowitch} \Rightarrow \frac{3n+1}{4n} \quad (6.44)$$

In fine:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n} \quad (6.45)$$

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 6.6.

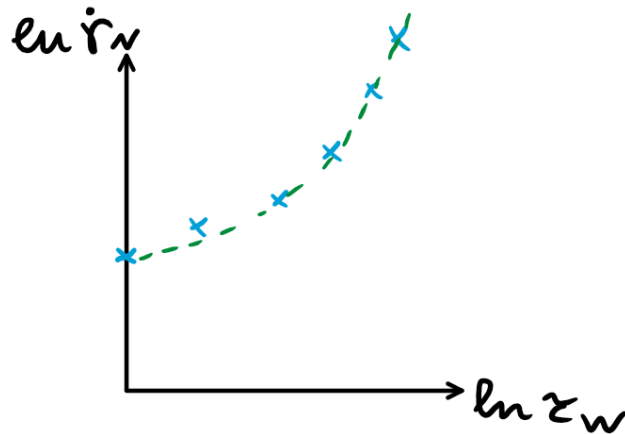


Figure 6.6: Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente

6.5.3 Correzione di Bagley

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

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad \tau_w = \frac{PR}{2L} \quad (6.46)$$

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 6.7 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

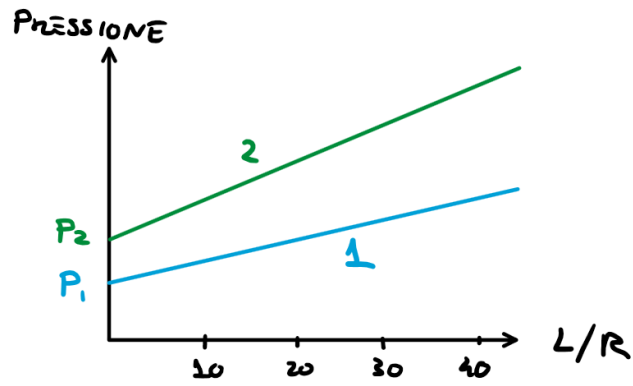


Figure 6.7: Rette di Bagley

Allora il valore dello sforzo di taglio:

$$\tau_W = \frac{PR}{2(L + L^*)} = \frac{PR}{2(L + eR)} \quad (6.47)$$

Le perdite saranno:

$$P = \frac{\tau_W 2(L + eR)}{R} \quad (6.48)$$

Allora ne risulta

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (6.49)$$

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



APPENDIX TEST

Lorem ipsum at nusquam appellantur his, ut eos erant homero concludaturque. Albucius appellantur deterruisset id eam, vivendum partiendo dissentiet ei ius. Vis melius facilisis ea, sea id convenire referrentur, takimata adolescens ex duo. Ei harum argumentum per. Eam vidit exerci appetere ad, ut vel zzril intellegam interpretaris.

More dummy text.

A.1 APPENDIX SECTION TEST

Test: [Table A.1](#) (This reference should have a lowercase, small caps A if the option `floatperchapter` is activated, just as in the table itself → however, this does not work at the moment.)

LABITUR BONORUM PRI NO	QUE VISTA	HUMAN
fastidii ea ius	germano	demonstratea
suscipit instructor	titulo	personas
quaestio philosophia	facto	demonstrated

Table A.1: Autem usu id.

A.2 ANOTHER APPENDIX SECTION TEST

Equidem detraxit cu nam, vix eu delenit periculis. Eos ut vero constituto, no vidit propriae complectitur sea. Diceret nonummy in has, no qui eligendi recteque consetetur. Mel eu dictas suscipiantur, et sed placerat oporteat. At ipsum electram mei, ad aequae atomorum mea. There is also a useless Pascal listing below: [Listing A.1](#).

Listing A.1: A floating example (listings manual)

```
for i:=maxint downto 0 do  
begin  
  { do nothing }  
end;
```

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 17, 2023 (`classicthesis` version 1.0).