

LORENZO NICOLÈ
MATERIALI POLIMERICI



DE Department of
Engineering
Ferrara

MATERIALI POLIMERICI

Appunti

LORENZO NICOLÈ

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

2022 - 2023 – version 1.0

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

PROFESSORS:
Francesco Mollica
Valentina Mazzanti

LOCATION:
Ferrara

TIME FRAME:
2022 - 2023

CONTENTS

I	INTRODUZIONE AI MATERIALI POLIMERICI	1
1	MORFOLOGIA DEI MATERIALI POLIMERICI	3
2	PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIMERI	5
2.0.1	Vincolo geometrico	5
2.0.2	Vincolo chimico	6
2.0.3	Vincolo intermolecolare	7
3	CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI	9
3.1	Omopolimeri e copolimeri	11
II	PESI MOLECOLARI	13
4	PESO MOLECOLARE MEDIO	15
4.1	Peso molecolare medio numerico	15
4.2	Peso molecolare medio ponderale	16
4.3	Metodi di misura dei pesi molecolari	16
4.3.1	Melt Flow Index	17
4.4	Peso molecolare medio in viscosità	18
4.4.1	La GPC	19
5	CRISTALLIZZAZIONE	21
5.1	Requisiti per la cristallizzazione	23
5.2	Misure di cristallinità	25
5.2.1	Dilatometria	25
5.2.2	DSC	26
5.2.3	Diffrattometria a raggi X	28
5.2.4	TGA	28
5.2.5	Spettroscopia in infrarosso in trasformata di Fourier	29
III	COMPORTAMENTI TERMICI E MECCANICI	31
6	COMPORTAMENTO TERMICO	33
6.1	Fattori che influenzano la transizione	35
7	VISCOELASTICITÀ	39
IV	FLUIDI NON NEWTONIANI	41
8	FLUIDI NON NEWTONIANI	43
8.1	Condizioni di flusso	43
8.2	Equazioni di modellazione dei materiali polimerici	44
8.2.1	Legge di potenza	44
8.2.2	Modello di Carreau-Yasuda	45
8.2.3	Modello di Cross	46
8.3	Effetti di sforzo normale e viscoelasticità	46
8.3.1	Sforzo normale	46
8.3.2	Viscoelasticità	46

8.4	Effetti di plasticità	47
8.5	Tissotropia	47
8.6	Flusso di un fluido non newtoniano	48
9	REOLOGIA (O REOMETRIA)	53
9.1	La legge della viscosità	53
9.1.1	La legge di Newton	53
9.2	Le curve di flusso e di viscosità	54
9.3	Fluidi pseudo-plastici	54
10	MISURE DI VISCOSITÀ	55
10.1	Viscosimetri rotazionali	55
10.2	Viscosimetro di Couette	55
10.3	Reometro Piatto-Cono	56
10.4	Reometro Piatto-Piatto	58
10.5	Viscosimetro capillare	59
10.5.1	Correzione di Rabinowitsch	61
10.5.2	Correzione di Mooney	62
10.5.3	Correzione di Bagley	64
V	APPENDIX	67
A	ESERCIZI PESO MOLECOLARE	69
B	TAVOLA PERIODICA	71
	BIBLIOGRAPHY	73

LIST OF FIGURES

Figure 2.1	Monomero del Polietilene tereftalato	6
Figure 2.2	Monomero del Polifenilen solfuro	6
Figure 2.3	Irrigidimento dei sostituenti laterali	7
Figure 2.4	Confronto sull'aumento di Peso molecolare (PM) con le caratteristiche meccaniche e viscosità . .	8
Figure 2.5	Poliammide 6	8
Figure 3.1	Esempio di poliaddizione	10
Figure 3.2	Policondensazione del Polietilene tereftalato (PET) .	10
Figure 3.3	Poliaddizione del <i>Polylactic Acid</i> (PLA)	11
Figure 3.4	Esempi di omopolimero e copolimero	12
Figure 4.1	Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli	16
Figure 4.2	Schematizzazione misura <i>Melt Flow Index</i> (MFI) by Miladfarhani - Own work, CC BY-SA 3.0	18
Figure 4.3	Calcolo della viscosità specifica del polimero . .	19
Figure 5.1	Esempio di materiale semi-cristallino	22
Figure 5.2	Monomero del policarbonato	23
Figure 5.3	Esempio di dilatometria	25
Figure 5.4	Esempio di misura DSC	27
Figure 6.1	Comportamento termico di un materiale amorfo	34
Figure 6.2	In termini di volume specifico si vedono in com- portamenti per un materiale amorfo e uno semi- cristallino	34
Figure 6.3	Comportamento termico di un materiale semi- cristallino	35
Figure 6.4	Effetto di abbassamento della transizione per via dell'umidità	36
Figure 6.5	Confronto tra i monomeri di polipropilene e poli- stirene	37
Figure 8.1	Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi	44
Figure 8.2	Comportamento di un fluido polimerico	44
Figure 8.3	Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfi- amento dell'estruso	46
Figure 8.4	Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico	47
Figure 8.5	Caratteristica della viscosità in funzione del tempo	47
Figure 8.6	Schematizzazione del flusso di un fluido al in- terno di un tubo rigido	48
Figure 8.7	Profili di velocità per diversi fluidi	51
Figure 10.1	Funzionamento di un viscosimetro	56

Figure 10.2	Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema Reometro Piatto-Cono (PK)	57
Figure 10.3	Schema del rotore per uno strumento piatto piatto	58
Figure 10.4	Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare	60
Figure 10.5	Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani	62
Figure 10.6	Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente	64
Figure 10.7	Rette di Bagley	65

LIST OF TABLES

Table a.1	Distribuzione della media dei pesi molecolari delle frazioni polimeriche	70
-----------	--	----

ACRONYMS

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

PP	Polipropilene
PS	Polistirene
PM	Peso molecolare
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
TGA	<i>Termo Gravimetric Analysis</i>
DTGA	<i>Differential Termo Gravimetric Analysis</i>
PK	Reometro Piatto-Cono
MFI	<i>Melt Flow Index</i>

Part I

INTRODUZIONE AI MATERIALI POLIMERICI

Accenni alla morfologia dei materiali polimerici

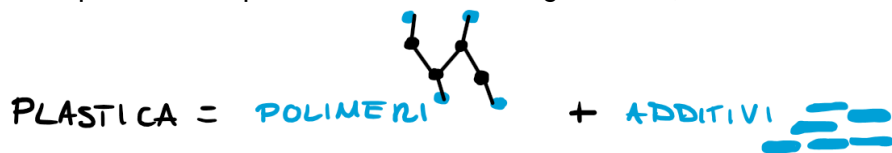
MORFOLOGIA DEI MATERIALI POLIMERICI

PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIMERI

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

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

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



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

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

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

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

VINCOLO DI LEGAME Agire sulla qualità dei legami intermolecolari.

2.0.1 Vincolo geometrico

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

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

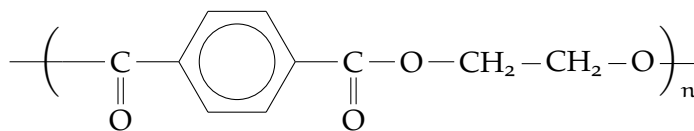


Figure 2.1: Monomero del Polietilene tereftalato

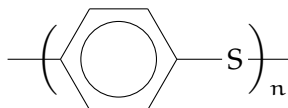


Figure 2.2: Monomero del Polifenilen solfuro

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

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

2.0.2 Vincolo chimico

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

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

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

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

Ma:

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

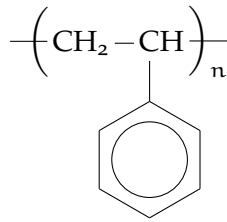


Figure 2.3: Irrigidimento dei sostituenti laterali

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

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

2.0.3 Vincolo intermolecolare

Le possibilità in questo caso sono due:

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

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

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

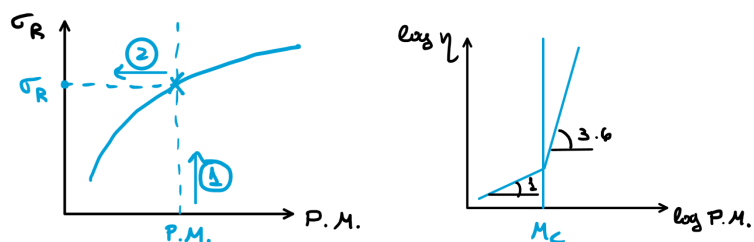
Aumentando il grado di polimerizzazione, le caratteristiche meccaniche aumentano, come si vede in figura 2.4a.

...Però...

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

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

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



(a) Andamento delle caratteristiche meccaniche in funzione del PM

(b) Andamento della viscosità in funzione del PM

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

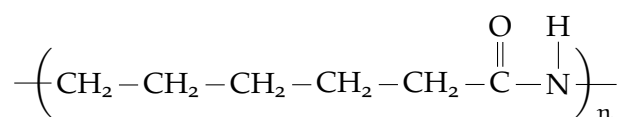


Figure 2.5: Poliammide 6

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

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

CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI

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

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

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

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

Altra classificazione è basata sulla morfologia della catena principale:

LINEARI la catena principale non presenta ramificazioni o reticolazioni

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

RETICOLATO tutti i materiali termoindurenti presentano questa classificazione

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

POLIADDIZIONE detta anche polimerizzazione a catena

POLICONDENSAZIONE detta anche polimerizzazione a stadi

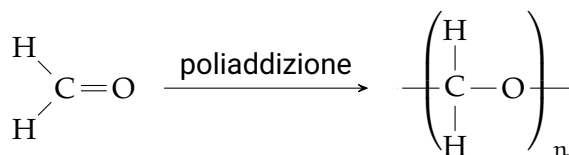


Figure 3.1: Esempio di poliaddizione

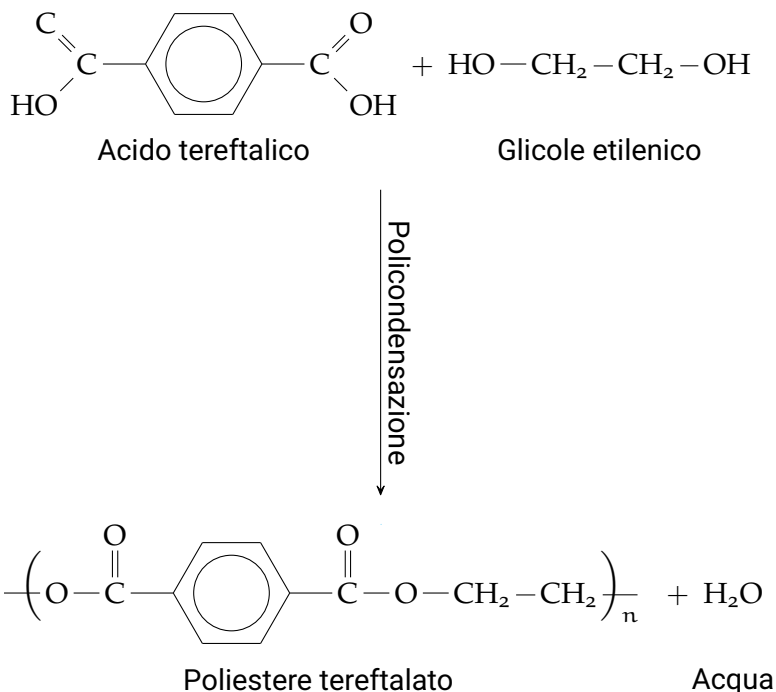


Figure 3.2: Policondensazione del PET

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

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

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

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

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

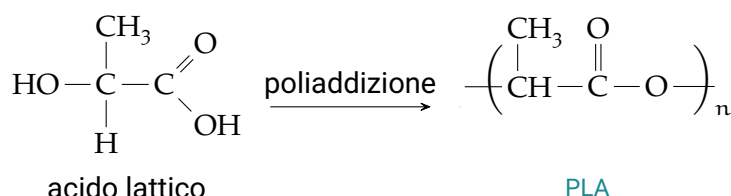


Figure 3.3: Poliaddizione del PLA

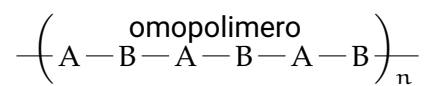
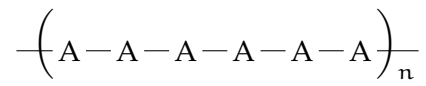
Prendiamo ora in esame la realizzazione della catena polimerica più utilizzata oggi giorno:

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

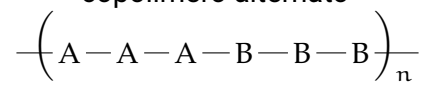
Le molecole non sono uguali ma speculari (anche se non si vede dalla figura 3.3). C'è un problema di simmetria per via dell'ibridazione sp^3 del carbonio. Se durante la sintesi si mescolano diversi tipi di acidi polilattici ne esce un polimero poco regolare. Questo, si vedrà in seguito, determina la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

3.1 OMOPOLIMERI E COPOLIMERI

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

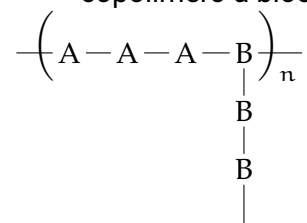


omopolimero

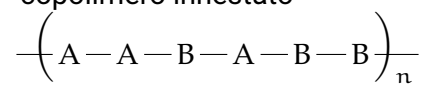


copolimero alternato

copolimero a blocchi



copolimero innestato



copolimero random

Figure 3.4: Esempi di omopolimero e copolimero

Part II

PESI MOLECOLARI

PESO MOLECOLARE MEDIO

Per ottenere il peso molecolare di una molecola bisogna vedere la tavola periodica [b](#) a pagina [71](#). 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 viscosive basse. Quelle a peso molecolare alto per dare le caratteristiche meccaniche.

4.1 PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO

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

W := Peso del campione

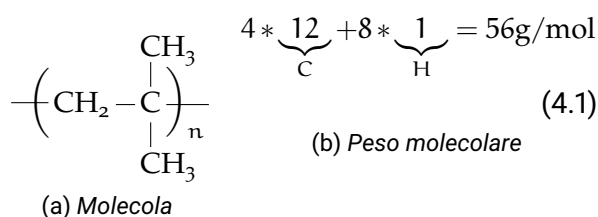
N := numero totale di moli nel campione

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

ϕ_i := Frazione molecolare

(4.3)

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



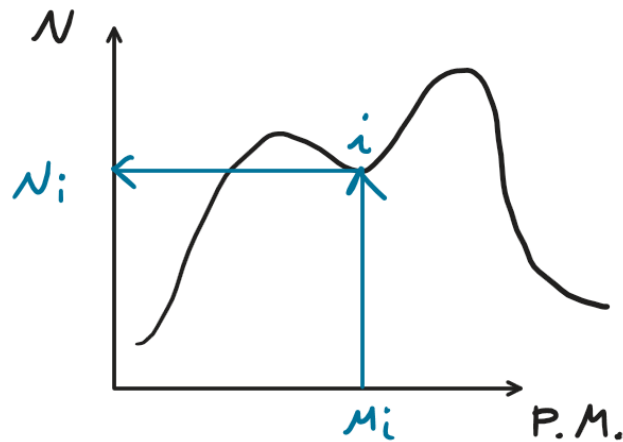


Figure 4.1: Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli

4.2 PESO MOLECOLARE MEDIO PONDERALE

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

ψ_i := Frazione ponderale

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

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

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

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

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

4.3 METODI DI MISURA DEI PESI MOLECOLARI

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

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

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

4.3.1 *Melt Flow Index*

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

Questo tipo di misura non è ottima in quanto i dati che se ne ottengono sono molto marginali e poco caratteristici. Oltre al fatto che sono molto sporchi per via dello strumento di misurazione. Nei fluidi polimerici la viscosità, vedi capitolo 10 a pagina 55, non può essere rappresentata solo dalla pressione e dalla temperatura. Dimostra che la misura è decisamente limitata nelle sue opportunità.

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

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

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

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

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

4.3.1.1 *Controllo qualità*

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

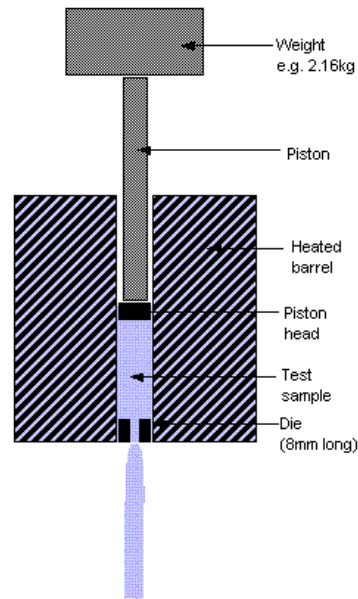


Figure 4.2: Schematizzazione misura MFI by Miladfarhani - Own work, CC BY-SA 3.0

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

4.4 PESO MOLECOLARE MEDIO IN VISCOSITÀ

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

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

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

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

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

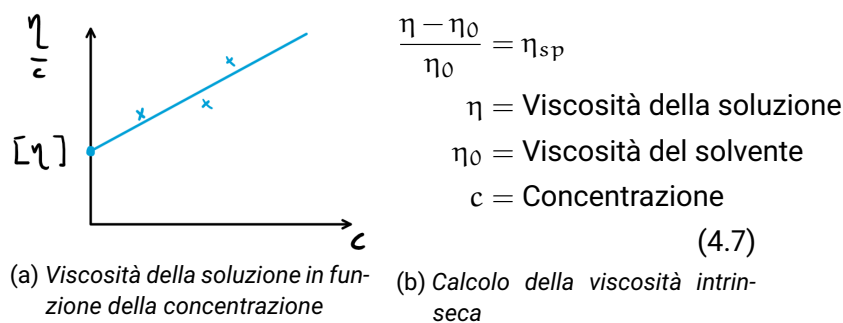


Figure 4.3: Calcolo della viscosità specifica del polimero

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

4.4.1 La GPC

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

CRISTALLIZZAZIONE

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

I materiali polimerici hanno sempre una parte amorfa:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

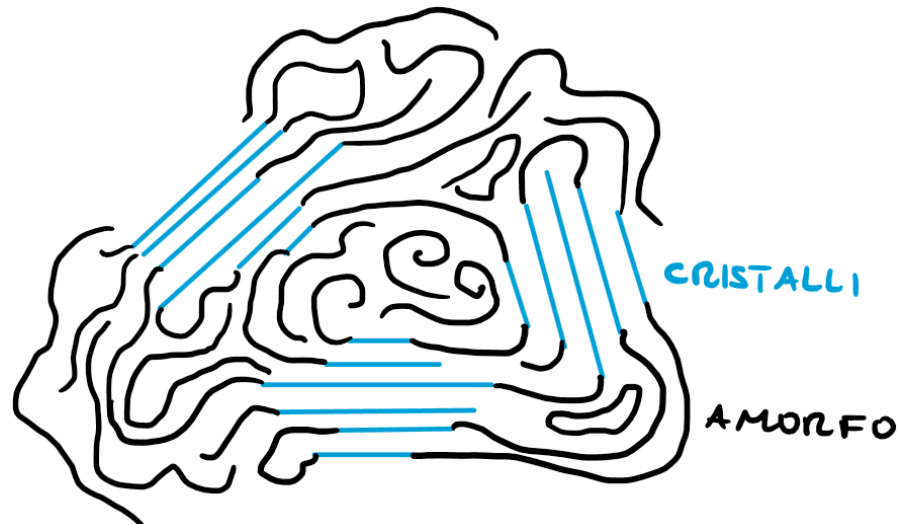


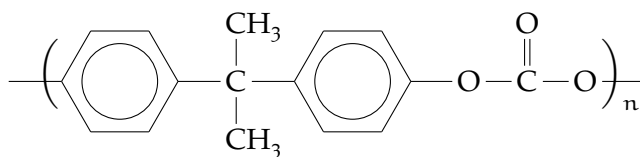
Figure 5.1: Esempio di materiale semi-cristallino

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

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

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

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



Polycarbonato

Figure 5.2: Monomero del policarbonato

5.1 REQUISITI PER LA CRISTALLIZZAZIONE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Si può controllare la cristallinità?

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

Dopo il raffreddamento possono sussistere due problematiche:

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

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

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

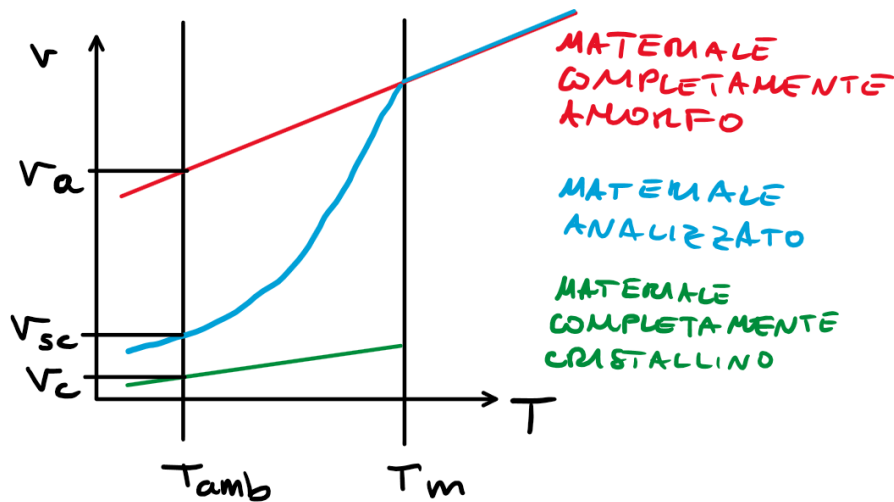


Figure 5.3: Esempio di dilatometria

5.2 MISURE DI CRISTALLINITÀ

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

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

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

5.2.1 Dilatometria

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

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

Allora si può definire la cristallinità come:

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

5.2.2 DSC

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

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

Si può ridefinire il calore latente per un materiale semicristallino:

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

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

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

Dunque:

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

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

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

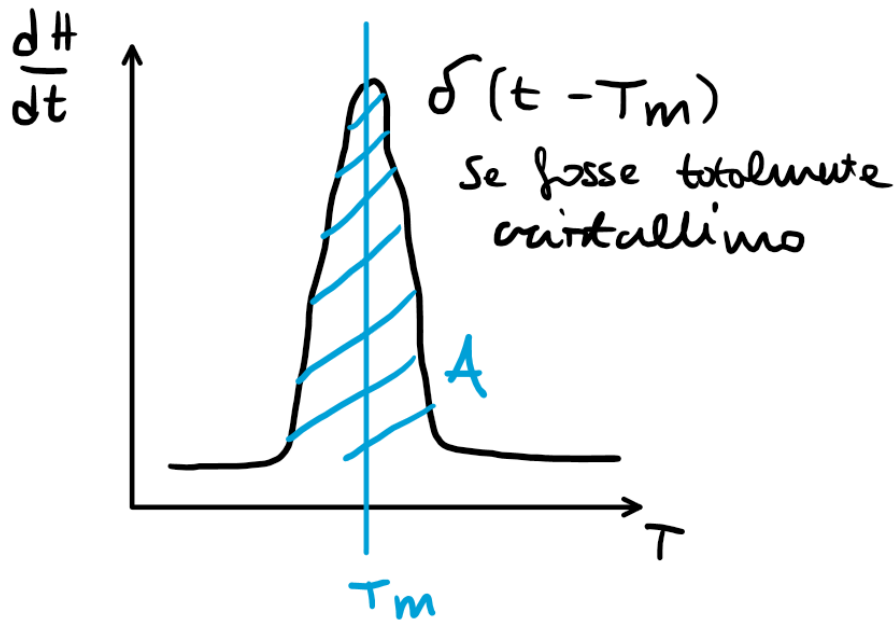


Figure 5.4: Esempio di misura DSC

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

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

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

Da cui:

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

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

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

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

Se si presentano più picchi endotermici, possono rappresentare:

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

Durante il raffreddamento possono presentarsi più picchi esotermici di cristallizzazione.

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

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

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

5.2.3 Difrattometria a raggi X

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

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

5.2.4 TGA

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

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

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

5.2.5 Spettroscopia in infrarosso in trasformata di Fourier

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

Part III

COMPORTAMENTI TERMICI E MECCANICI

COMPORTAMENTO TERMICO

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

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

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

Per un materiale semicristallino?

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

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

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

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

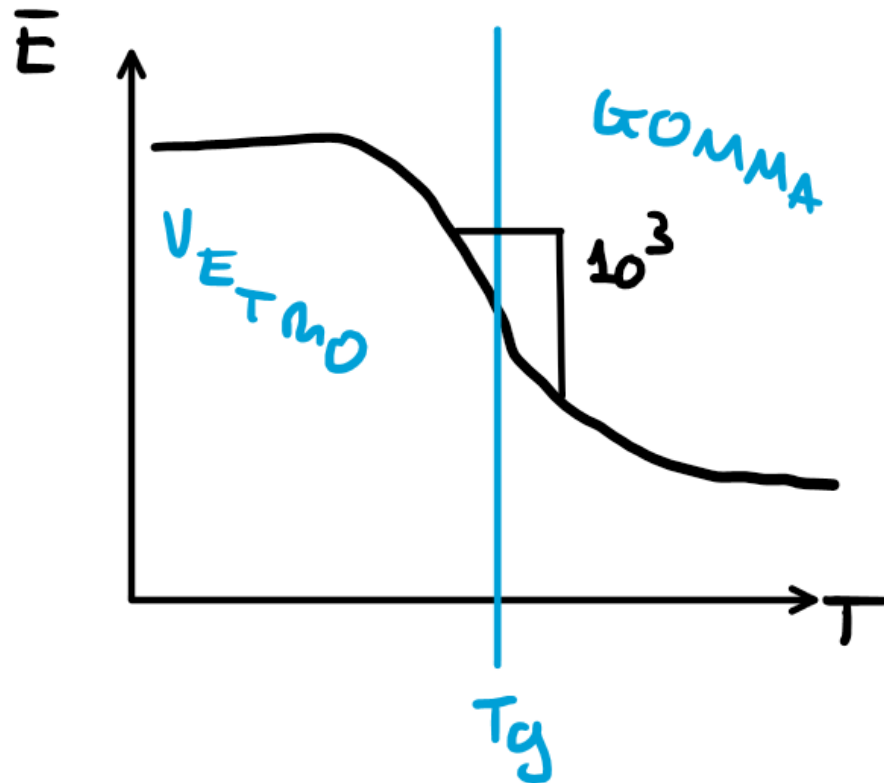


Figure 6.1: Comportamento termico di un materiale amorfo

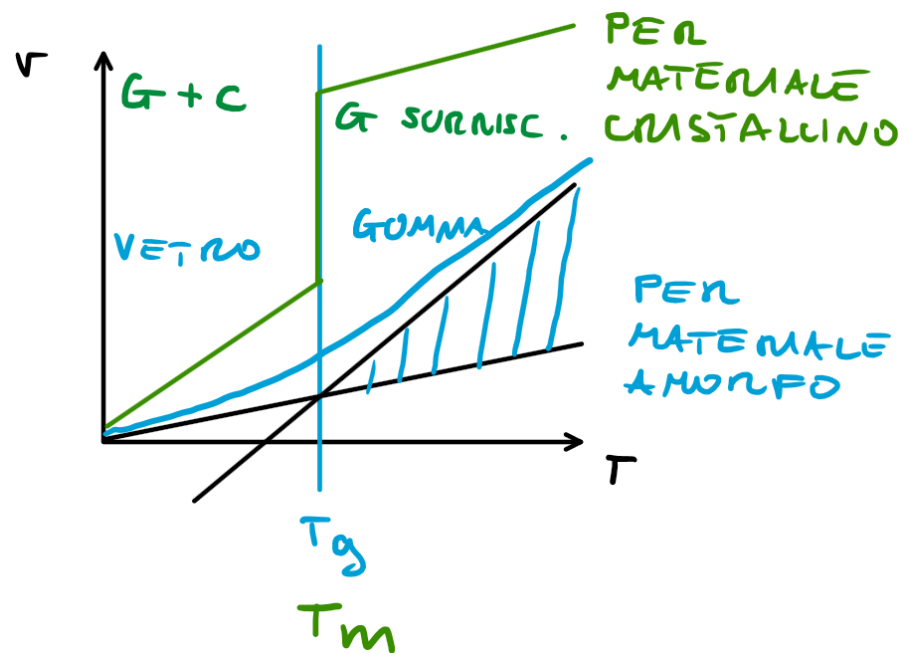


Figure 6.2: In termini di volume specifico si vedono in comportamenti per un materiale amorfo e uno semicristallino

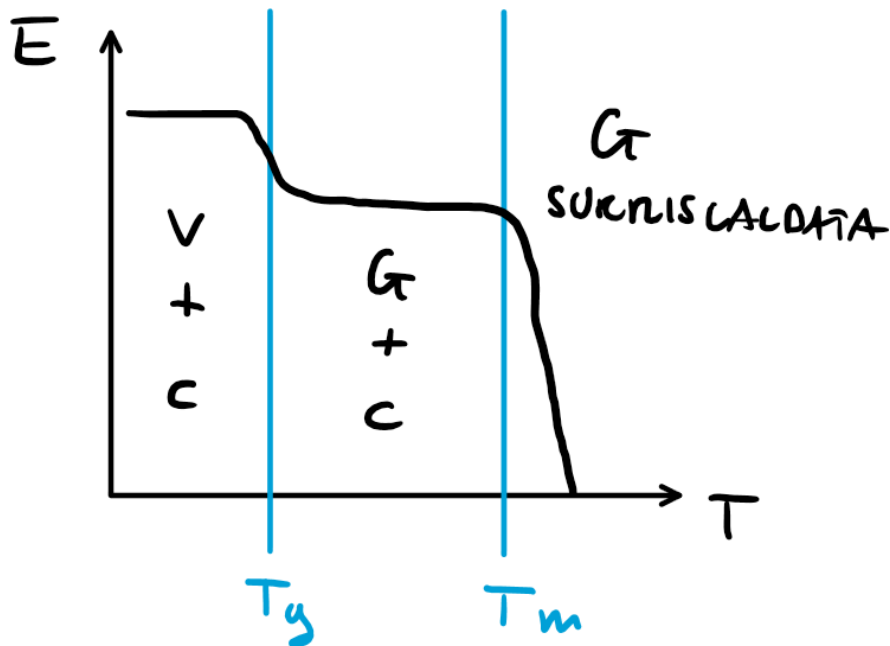


Figure 6.3: Comportamento termico di un materiale semicristallino

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

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

6.1 FATTORI CHE INFLUENZANO LA TRANSIZIONE

La transizione vetrosa è influenzata da:

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

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

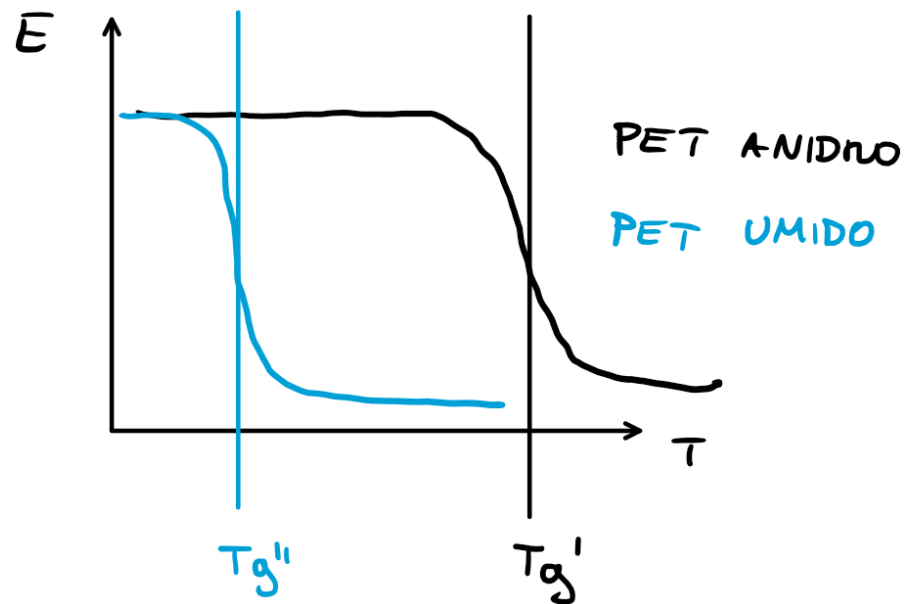


Figure 6.4: Effetto di abbassamento della transizione per via dell'umidità

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

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

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

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

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

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

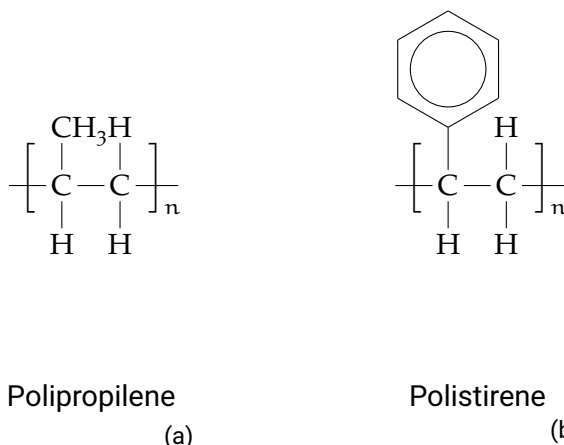


Figure 6.5: Confronto tra i monomeri di polipropilene e polistirene

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

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

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

VISCOELASTICITÀ

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

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

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

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

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

Si preferisce caratterizzarli in altro modo:

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

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

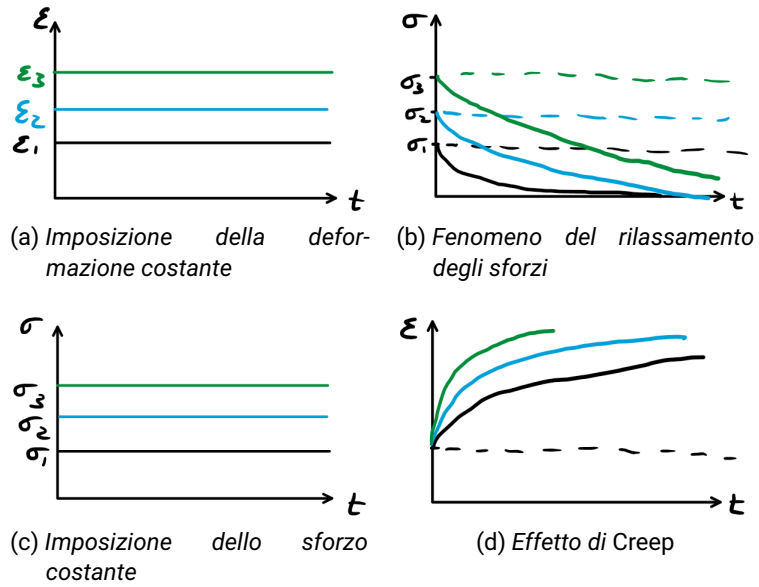
Allora per caratterizzare il materiale è opportuno misurare proprio le deviazioni dal comportamento elastico:

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

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

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

Allora il comportamento che si osserva per tale prova è quello delle figure 7.1a e 7.1b.



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

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

Affinché una funzione sia lineare deve soddisfare entrambe le seguenti:

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

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

Part IV

FLUIDI NON NEWTONIANI

Parte delle lezioni svolte dalla professoressa Valentina Maz-
zanti

FLUIDI NON NEWTONIANI

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

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

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

$$\eta = \eta_t e^{\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} e^{\beta(p-p_0)} \quad (8.1)$$

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**.

8.1 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:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (8.2)$$

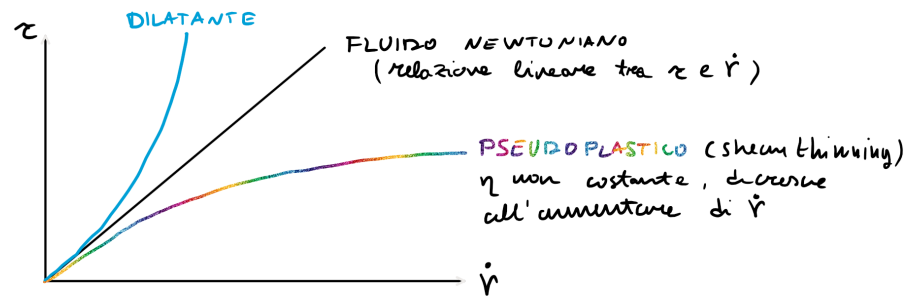


Figure 8.1: Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi

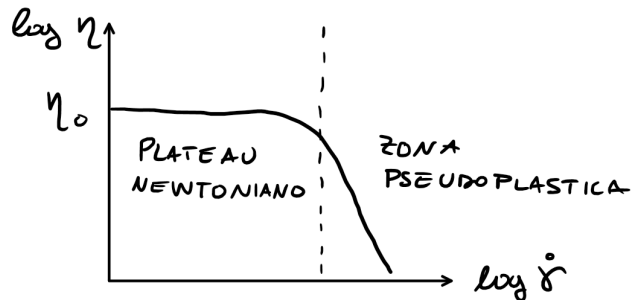


Figure 8.2: Comportamento di un fluido polimerico

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

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (8.3)$$

Da cui, sostituendo la (8.2) alla (8.3) ne risulta:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (8.4)$$

Dal grafico 8.1 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 8.2. Il comportamento dilatante invece si ha per tutti i fluidi, come amidi e vernici in cui si inspessisce aumentando la velocità di deformazione.

8.2 EQUAZIONI DI MODELLAZIONE DEI MATERIALI POLIMERICI

8.2.1 Legge di potenza

Attraverso la legge di potenza si può definire:

$$\tau = K |\dot{\gamma}|^{-(n-1)} |\dot{\gamma}| \quad (8.5)$$

dove:

K coefficiente di consistenza

n indice di pseudo-plasticità

Il modello appena descritto dalla (8.5), 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:

$$\begin{aligned}\log \eta &= \log (K\dot{\gamma}^{n-1}) \\ &= \log K + (n-1) \log \dot{\gamma}\end{aligned}\quad (8.6)$$

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.

8.2.2 Modello di Carreau-Yasuda

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (8.7)$$

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

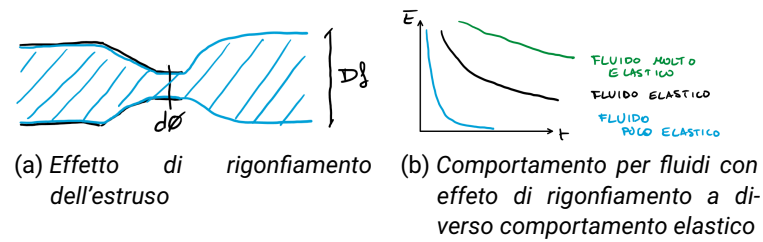


Figure 8.3: Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfiamento dell'estruso

8.2.3 Modello di Cross

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (8.8)$$

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

8.3 EFFETTI DI SFORZO NORMALE E VISCOELASTICITÀ

8.3.1 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**.

8.3.2 Viscoelasticità

Viene detto **effetto Barus** o di **rigonfiamento dell'estruso**. Vengono rappresentati nei grafici 8.3.

Si definisce che l'effetto di rigonfiamento:

$$De = \frac{\tau_r}{\tau_p} = \frac{\text{Tempo di rilassamento}}{\text{Tempo caratteristico del processo}} \quad (8.9)$$

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 8.3b.

$\tau_r \approx \tau_p$ allora $De \approx 1$ allora si dice che il fluido è più elastico. Sempre evidenziato al grafico 8.3b.

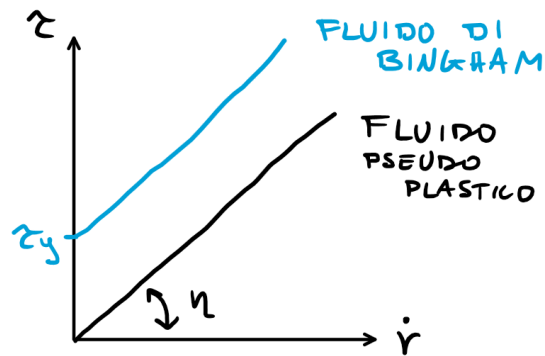


Figure 8.4: Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico

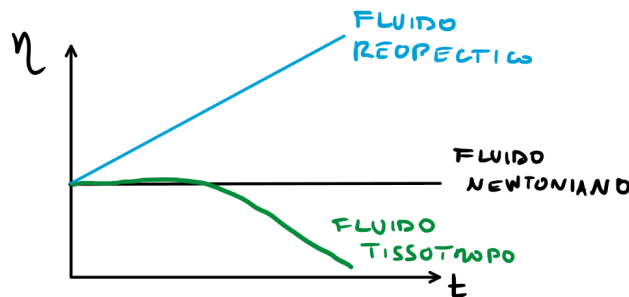


Figure 8.5: Caratteristica della viscosità in funzione del tempo

8.4 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 8.4 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 $\tau = \eta \dot{\gamma}$

8.5 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.

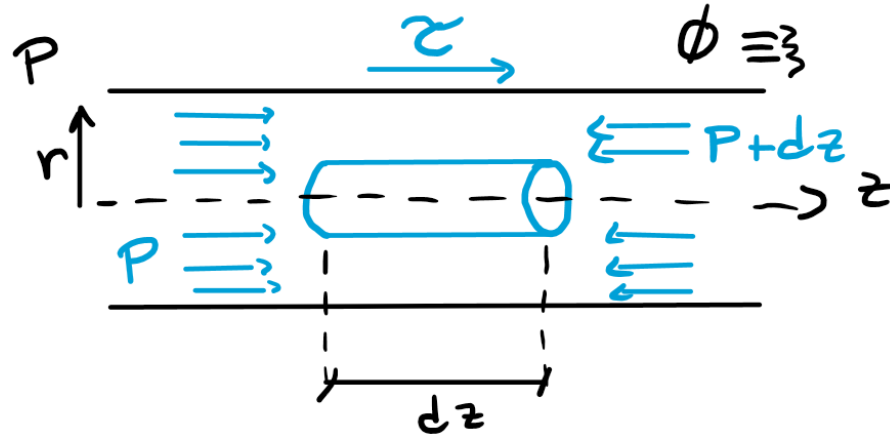


Figure 8.6: Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido

8.6 FLUSSO DI UN FLUIDO NON NEWTONIANO

Considerando un tubo a pareti rigide come quello del disegno 8.6. 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 :

$$p\pi r^2 - (p - dp)\pi r^2 + \tau \cdot 2\pi r dz = 0 \quad (8.10)$$

Con:

$$\tau = \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \quad \frac{dp}{dz} = \text{cost.} \quad (8.11)$$

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:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \\ 0 &= \frac{d\tau}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \right) = \\ &= \frac{r}{2} \underbrace{\frac{d^2 p}{dz^2}}_{\frac{dp}{dz} = \text{cost.}} = 0 \end{aligned} \quad (8.12)$$

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

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (8.13)$$

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

$$\tau_W = -\frac{p}{l} \frac{R}{2} \Rightarrow \tau = -\tau_W \frac{r}{R} \quad (8.14)$$

Dalla velocità di deformazione:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (8.15)$$

Allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{\tau}{\eta} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \quad (8.16)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \\ v(R) = 0 := \text{condizione di aderenza} \end{cases} \quad (8.17)$$

Allora la soluzione sarà:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + C \Rightarrow \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \left(\frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{2} \right) = \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \end{aligned} \quad (8.18)$$

Calcoliamo ora la portata del fluido Q:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R 2\pi \frac{p}{4\eta l} r(R^2 - r^2) dr = \\ &= \frac{\pi p}{2\eta l} \left[R^2 \cdot \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^R = \\ &= \frac{\pi p}{2\eta l} \left[\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right] = \\ &= \frac{\pi R^4}{8 l} \left(\frac{1}{\eta} \right) (p) \end{aligned} \quad (8.19)$$

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.

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (8.20)$$

Ricordando che:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \tau = K |\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} \quad (8.21)$$

Sostituendo:

$$\underbrace{K \left| \frac{dv}{dr} \right|^{n-1} \frac{dv}{dr}}_{\tau} = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (8.22)$$

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

$$\begin{aligned} K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^{n-1} \left(-\frac{dv}{dr} \right) &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \\ K \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \end{aligned} \quad (8.23)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = - \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} r^{1/n} \\ v(R) = 0 \quad \text{Aderenza a parete} \end{cases} \quad (8.24)$$

Da cui

$$v(r) = - \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{r^{\frac{1}{n}+1}}{\frac{1}{n}+1} + C \quad (8.25)$$

Da cui imponendo la condizione iniziale si ottiene

$$v(r) = \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left(R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) \quad (8.26)$$

Sostituendo con $n = 1$ si dovrebbe riottenere la legge per il fluido newtoniano. Alla figura 8.7, sono rappresentati i principali profili di velocità per fluidi descrivibili tramite legge di potenza.

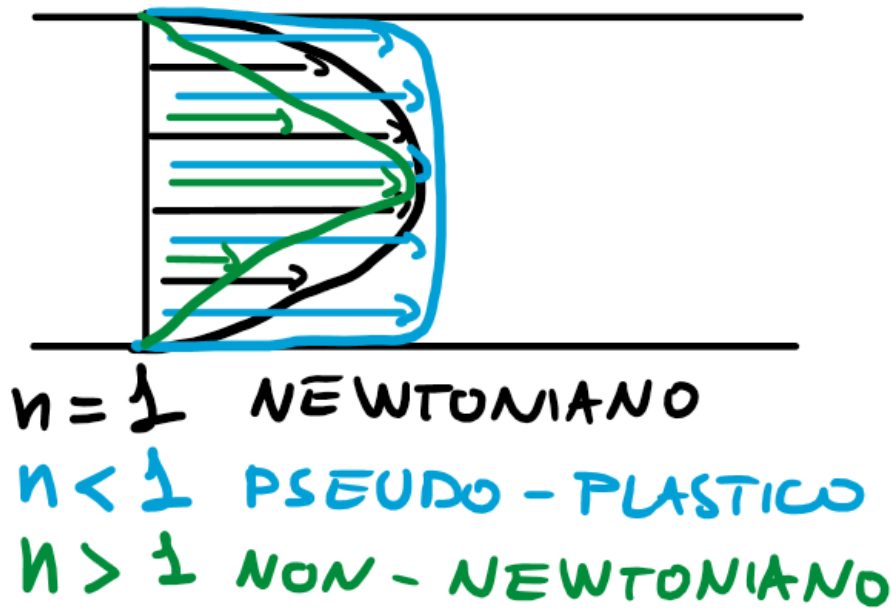


Figure 8.7: Profili di velocità per diversi fluidi

Calcoliamo la portata del fluido nel caso del tubo.

$$\begin{aligned}
 Q &= \int_A v(r) dA = 2\pi \int_0^r v(r) dr \\
 &= \int_0^r \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left(R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) r dr = \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{n}{n+1} \left[R^{1+\frac{1}{n}} \frac{r^2}{2} - \frac{r^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right]_0^r = \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[\frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{2} - \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right] = \quad (8.27) \\
 &= 2\pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{3+\frac{1}{n}-2}{2(3+\frac{1}{n})} = \\
 &= \pi \left(\frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{1+\frac{1}{n}}{3+\frac{1}{n}} = \\
 &= \frac{\pi}{2^{1/n}} \left(\frac{1}{K} \right)^{1/n} \frac{n}{3n+1} \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{l^{1/n}} p^{1/n}
 \end{aligned}$$

Dove:

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

REOLOGIA (O REOMETRIA)

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

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

9.1 LA LEGGE DELLA VISCOSITÀ

9.1.1 *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.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (9.1)$$

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.

$$p = \frac{F}{A} = \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad (9.2)$$

9.2 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**.

9.3 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

10.1 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.

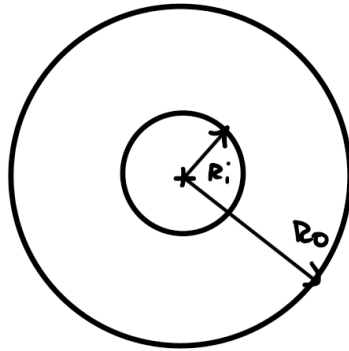
10.2 VISCOSIMETRO DI COUETTE

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 10.1: Funzionamento di un viscosimetro

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

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{V}{H} \Rightarrow \tau = \eta \frac{V}{H} \quad (10.1)$$

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.

10.3 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

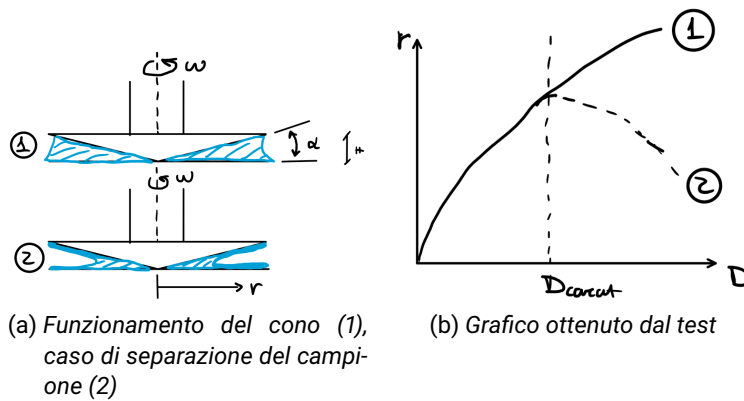


Figure 10.2: Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema PK

- 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.

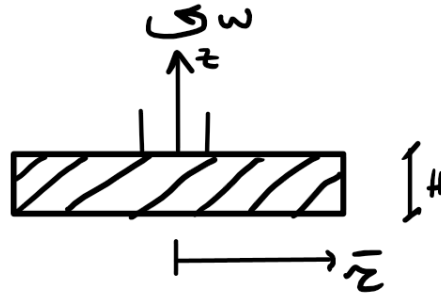


Figure 10.3: Schema del rotore per uno strumento piatto piatto

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

$$v = \omega r \frac{z}{\alpha r} \quad (10.2)$$

$$= \frac{\omega z}{\alpha} \quad (10.3)$$

$$\Rightarrow \dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega}{\alpha} \text{ cost.} \quad (10.4)$$

Dunque:

$$\tau = \eta \frac{\omega}{\alpha} \quad (10.5)$$

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr = \quad (10.6)$$

$$= 2\pi\eta \frac{\omega}{\alpha} \frac{R^3}{3} \quad (10.7)$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{3M_t}{2\pi R^3} \quad (10.8)$$

Da cui in fine si ottiene la viscosità sostituendo in

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (10.9)$$

10.4 REOMETRO PIATTO-PIATTO

Nella figura 10.3 viene rappresentato il rotore dello strumento per la misura della viscosità. La relazione che ci permetterà di ottenere la viscosità sarà:

$$v(r, z) = \omega r \frac{z}{H} = \begin{cases} \omega r & \text{se } z = H \\ 0 & \text{se } z = 0 \end{cases} \quad (10.10)$$

Da cui allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega r}{H} \quad (10.11)$$

$$\dot{\gamma}_R = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega R}{H} \quad (10.12)$$

Calcoliamo il momento torcente

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr \quad (10.13)$$

Ipotizzando che si sia analizzando un fluido newtoniano.

$$\eta \frac{\omega}{H} 2\pi \int_0^R r^3 dr = 2\pi \eta \frac{\omega}{H} \frac{R^4}{4} \quad (10.14)$$

Da cui

$$\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega}{H} R^4 \quad (10.15)$$

Notiamo che

$$\frac{\pi}{2} \underbrace{\eta \frac{\omega R}{H}}_{\tau} R^3 = \frac{\pi}{2} \tau_R R^3 \quad (10.16)$$

Invertendo l'equazione di definizione del momento torcente:

$$\tau_R = \frac{M_t 2}{\pi R^3} \quad (10.17)$$

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

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} \quad (10.18)$$

10.5 VISCOSIMETRO CAPILLARE

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

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

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

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

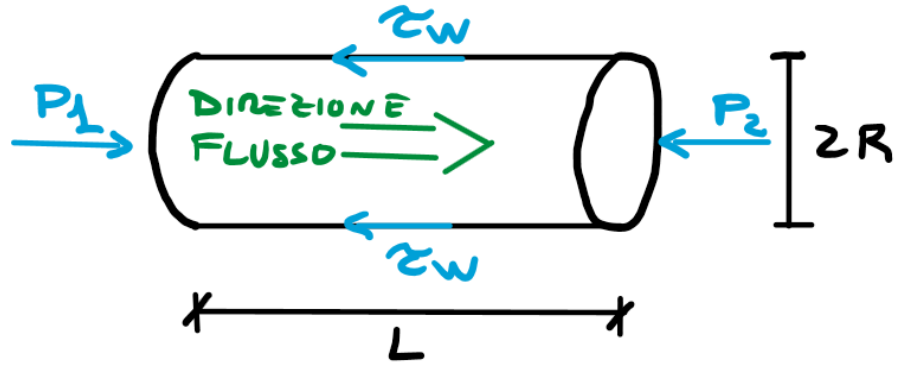


Figure 10.4: Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare

range $0 \div 2000\text{N}$, alloggiata nella testa del pistone. Al fine di determinare le relazioni che legano: lo sforzo di taglio, il gradiente di velocità e le grandezze misurabili nel sistema, è necessario studiare il flusso in un capillare. Partendo dalla figura 10.4, si può scrivere il bilancio delle forze sul cilindro di fluido di raggio R e lunghezza L

$$(P_1 - P_2)\pi R^2 = 2\pi RL\tau_w \quad (10.19)$$

da cui

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (10.20)$$

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

$$\tau = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (10.21)$$

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:

$$\eta \frac{dV_z}{dr} = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (10.22)$$

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 $V_z(R) = 0$:

$$\int_0^{V_z(r)} \frac{2\eta L}{\Delta P} dV_z = \int_R^r r dr \quad (10.23)$$

² Ad esempio quella dei fluidi newtoniani.

da cui:

$$V_z(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} R^2 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (10.24)$$

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

$$Q = \frac{\Delta P \pi R^4}{8\eta L} \Leftarrow \frac{\pi R^3}{4\eta} \tau_w = \frac{\pi R^3}{4\eta} \overbrace{\frac{PR}{2L}}^{\tau_w} \quad (10.25)$$

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

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{\Delta PR}{2L} \quad (10.26)$$

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

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (10.27)$$

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.

$$\text{Portata} = \frac{\text{Pressione}}{A} \quad (10.28)$$

con:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (10.29)$$

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

10.5.1 Correzione di Rabinowitsch

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} + \dots \quad (10.30)$$

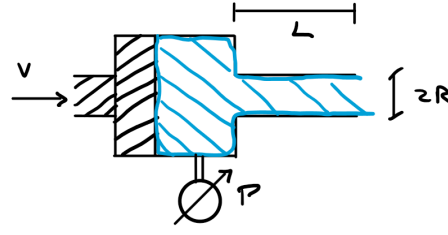


Figure 10.5: Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani

10.5.2 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:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_N \quad (10.31)$$

Sapendo che:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma}_W = \left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=R} \quad (10.32)$$

Dal moto di Poiseville si può descrivere:

$$\tau = -\frac{r}{R}\tau_W \quad \tau_W = \frac{PR}{2L} \quad (10.33)$$

allora si può andare a definire la portata per la figura 10.5:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \underbrace{2\pi r dr}_{dA} = 2\pi \int_0^R v(r) r dr = \\ &= 2\pi \left[v(r) \frac{r^2}{2} \right]_0^R - \int_0^R \frac{dv}{dr} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= 2\pi \left[v(R) \frac{R^2}{2} - v(0) \frac{0^2}{2} \right] - \int_0^R \dot{\gamma} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= -\pi \int_0^R \dot{\gamma} r^2 dr \Rightarrow \left[r = \frac{\tau}{\tau_W} R \right] \Rightarrow \\ &\quad \text{cambio variabili} \\ &\Rightarrow \pi \int_{0|r=0}^{-\tau_W|r=R \Rightarrow \tau=-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \frac{\tau^2}{\tau_W^2} R^2 \frac{R}{\tau_W} d\tau = \\ &= \pi \frac{R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \end{aligned} \quad (10.34)$$

Da cui

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3}{\tau_W^4} \pi R^3 \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau - \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \dot{\gamma}(-\tau_W) \tau_W^3 \\ &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma} \tau^2 d\tau + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (10.35)$$

Per cui:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (10.36)$$

Svolgendo l'integrale si arriva ad ottenere:

$$\frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} \quad (10.37)$$

Allora:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \frac{Q \tau_W^3}{\pi R^3} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \\ \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (10.38)$$

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

$$\frac{4}{\pi R^3} \frac{dQ}{d\tau_W} = \left[-\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \right] \frac{4}{\pi R^3} \quad (10.39)$$

Inoltre

$$\frac{\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} = -\frac{3Q \dot{\gamma}_W}{\tau_W} + \frac{4 \dot{\gamma}_W}{\tau_W} \quad (10.40)$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}_W &= \frac{\tau_W}{4} \left[\frac{3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W + \frac{d\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} \right] \\ \dot{\gamma}_W &= \dot{\gamma}_W \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_W} \frac{d\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} \right] \end{aligned} \quad (10.41)$$

Piccola nota sull'ultimo termine dell'equazione precedente:

$$\frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_W} \frac{d\dot{\gamma}_W}{d\tau_W} = \frac{\frac{d\dot{\gamma}_W}{\dot{\gamma}_W}}{\frac{d\tau_W}{\tau_W}} = \frac{d \ln \dot{\gamma}_W}{d \ln \tau_W} \quad (10.42)$$

Dunque:

$$\dot{\gamma}_W = \dot{\gamma}_W \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln \dot{\gamma}_W}{d \ln \tau_W} \right] \quad (10.43)$$

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

$$\frac{d \ln \dot{\gamma}_W}{d \ln \tau_W} = \frac{1}{n} \Rightarrow \text{Fattore di Rabinowitch} \Rightarrow \frac{3n+1}{4n} \quad (10.44)$$

In fine:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n} \quad (10.45)$$

Per definire correttamente il rapporto $\frac{d \ln \dot{\gamma}_W}{d \ln \tau_W}$ 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 10.6.

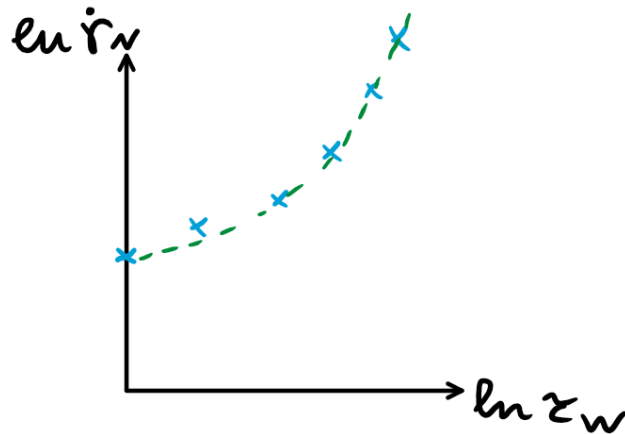


Figure 10.6: Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente

10.5.3 Correzione di Bagley

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

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad \tau_w = \frac{P R}{2L} \quad (10.46)$$

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 10.7 i valori trovati, si estrapola il valore delle perdite di carico per $L/R = 0^3$, assumendo che questo coincida con la somma delle perdite di carico in entrata ed in uscita a quel determinato gradiente di velocità. L'operazione viene poi ripetuta

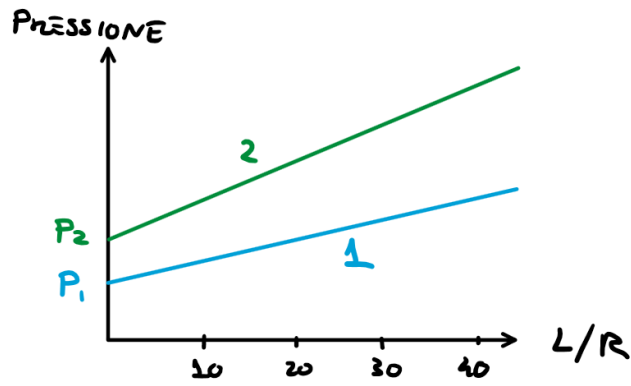


Figure 10.7: Rette di Bagley

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

Allora il valore dello sforzo di taglio:

$$\tau_W = \frac{PR}{2(L + L^*)} = \frac{PR}{2(L + eR)} \quad (10.47)$$

Le perdite saranno:

$$P = \frac{\tau_W 2(L + eR)}{R} \quad (10.48)$$

Allora ne risulta

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (10.49)$$

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.

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

Part V

APPENDIX

ESERCIZI PESO MOLECOLARE

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

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

Allora:

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

Per calcolare la frazione ponderale a partire dalla frazione molecolare

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

Da cui:

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

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

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

In fine:

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

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

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

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

b

TAVOLA PERIODICA

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

[illegible]

DECLARATION

Put your declaration here.

Ferrara, 2022 - 2023

Lorenzo Nicolè

COLOPHON

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

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

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

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

Final Version as of August 26, 2023 (`classicthesis` version 1.0).