

LORENZO NICOLÈ  
MATERIALI POLIMERICI





**DE** Department of  
Engineering  
Ferrara

# MATERIALI POLIMERICI

## Appunti

LORENZO NICOLÈ

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

2022 - 2023 – version 1.0

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

PROFESSORS:  
Francesco Mollica  
Valentina Mazzanti

LOCATION:  
Ferrara

TIME FRAME:  
2022 - 2023

---

## CONTENTS

---

<b>I</b>	<b>INTRODUZIONE AI MATERIALI POLIMERICI</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>MORFOLOGIA DEI MATERIALI POLIMERICI</b>	<b>3</b>
1.1	Legami atomici . . . . .	3
1.1.1	Legame covalente . . . . .	4
1.1.2	Legami deboli . . . . .	5
1.2	Idrocarburi . . . . .	5
1.2.1	Alcani . . . . .	6
1.2.2	Alcheni . . . . .	7
1.2.3	Alchimi . . . . .	9
1.2.4	Dieni . . . . .	9
<b>2</b>	<b>PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIMERI</b>	<b>11</b>
2.0.1	Vincolo geometrico . . . . .	11
2.0.2	Vincolo chimico . . . . .	12
2.0.3	Vincolo intermolecolare . . . . .	13
<b>3</b>	<b>CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI</b>	<b>15</b>
3.1	Omopolimeri e copolimeri . . . . .	17
<b>II</b>	<b>PESI MOLECOLARI</b>	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>PESO MOLECOLARE MEDIO</b>	<b>21</b>
4.1	Peso molecolare medio numerico . . . . .	21
4.2	Peso molecolare medio ponderale . . . . .	22
4.3	Peso molecolare medio in viscosità . . . . .	22
<b>5</b>	<b>METODI DI MISURA DEI PESI MOLECOLARI</b>	<b>25</b>
5.1	Melt Flow Index . . . . .	25
5.2	La GPC . . . . .	27
<b>6</b>	<b>CRISTALLIZZAZIONE</b>	<b>29</b>
6.1	Requisiti per la cristallizzazione . . . . .	31
6.2	Misure di cristallinità . . . . .	33
6.2.1	Dilatometria . . . . .	33
6.2.2	DSC . . . . .	34
6.2.3	Diffrattometria a raggi X . . . . .	36
6.2.4	TGA . . . . .	36
6.2.5	Spettroscopia in infrarosso in trasformata di Fourier	37
<b>III</b>	<b>COMPORTAMENTI TERMICI E MECCANICI</b>	<b>39</b>
<b>7</b>	<b>COMPORTAMENTO TERMICO</b>	<b>41</b>
7.1	Fattori che influenzano la transizione . . . . .	43
<b>8</b>	<b>VISCOELASTICITÀ</b>	<b>47</b>
8.1	Viscoelasticità lineare . . . . .	48
8.1.1	Test per la valutazione se il materiale è lineare . . . . .	49
8.2	Prova di trazione per materiali viscoelastici lineari . . . . .	51

8.3	Fluidi e solidi viscoelastici . . . . .	52
9	LEGAME TRA MODULO DI RILASSAMENTO E CEDEVOLZZA DI <i>CREEP</i> . . . . .	53
9.1	Prova di <i>creep</i> . . . . .	53
9.2	Prova di rilassamento . . . . .	55
10	MODELLI DEI FLUIDI VISCOELASTICI . . . . .	59
10.1	Fluido di Maxwell . . . . .	59
10.1.1	Prova di <i>creep</i> . . . . .	62
10.2	Modello di Kelvin-Voigt . . . . .	62
10.2.1	Prova di <i>creep</i> . . . . .	63
10.3	Modello <i>Zener</i> , solido a tre parametri . . . . .	64
10.3.1	Prova di <i>creep</i> . . . . .	64
10.3.2	Prova di rilassamento . . . . .	66
11	PROVE DINAMICO-MECCANICHE . . . . .	67
11.1	Come viene realizzata la prova? . . . . .	69
12	SOVRAPPOSIZIONE TEMPO-TEMPERATURA . . . . .	73
12.1	Teoria di <i>Williams-Landel-Ferry</i> (WLF) . . . . .	75
12.2	<i>Dynamic-Mechanical Termic Analysis</i> . . . . .	75
IV	CENNI SUGLI ELASTOMERI . . . . .	77
13	L'ELASTICITÀ DELLA GOMMA . . . . .	79
13.1	Cos'è l'elasticità? . . . . .	79
13.2	Definizione dello stato delle macromolecole . . . . .	81
13.3	Ulteriori ragionamenti . . . . .	83
V	FLUIDI NON NEWTONIANI . . . . .	85
14	FLUIDI NON NEWTONIANI . . . . .	87
14.1	Condizioni di flusso . . . . .	87
14.2	Equazioni di modellazione dei materiali polimerici . . . . .	88
14.2.1	Legge di potenza . . . . .	88
14.2.2	Modello di Carreau-Yasuda . . . . .	89
14.2.3	Modello di Cross . . . . .	90
14.3	Effetti di sforzo normale e viscoelasticità . . . . .	90
14.3.1	Sforzo normale . . . . .	90
14.3.2	Viscoelasticità . . . . .	90
14.4	Effetti di plasticità . . . . .	91
14.5	Tissotropia . . . . .	91
14.6	Flusso di un fluido non newtoniano . . . . .	92
15	REOLOGIA (O REOMETRIA) . . . . .	97
15.1	La legge della viscosità . . . . .	97
15.1.1	La legge di Newton . . . . .	97
15.2	Le curve di flusso e di viscosità . . . . .	98
15.3	Fluidi pseudo-plastici . . . . .	98
16	MISURE DI VISCOSITÀ . . . . .	99
16.1	Viscosimetro capillare . . . . .	99
16.1.1	Correzione di Bagley . . . . .	101

16.1.2	Correzione di Rabinowitsch . . . . .	102
16.1.3	Correzione di Mooney . . . . .	104
16.2	Viscosimetri rotazionali . . . . .	104
16.2.1	Viscosimetro di Couette . . . . .	105
16.2.2	Reometro Piatto-Cono . . . . .	106
16.2.3	Reometro Piatto-Piatto . . . . .	108
VI	APPENDIX	111
A	ESERCIZI PESO MOLECOLARE	113
B	ESERCIZI SULLA VISCOELASTICITÀ LINEARE	115
B.1	Esercizio . . . . .	115
B.2	Esercizio . . . . .	116
B.3	Esercizio . . . . .	117
C	TAVOLA PERIODICA	121
	BIBLIOGRAPHY	123

---

## LIST OF FIGURES

---

Figure 1.1	Molecole degli alcani . . . . .	7
Figure 1.2	Monomero del Polietilene . . . . .	7
Figure 1.3	Alcheni . . . . .	8
Figure 1.4	Anello benzenico . . . . .	8
Figure 2.1	Monomero del Polietilene tereftalato . . . . .	12
Figure 2.2	Monomero del Polifenilen solfuro . . . . .	12
Figure 2.3	Irrigidimento dei sostituenti laterali . . . . .	13
Figure 2.4	Confronto sull'aumento di Peso molecolare (PM) con le caratteristiche meccaniche e viscosità . . . . .	14
Figure 2.5	Poliammide 6 . . . . .	14
Figure 3.1	Esempio di poliaddizione . . . . .	16
Figure 3.2	Policondensazione del Polietilene tereftalato (PET) . . . . .	16
Figure 3.3	Poliaddizione del <i>Polylactic Acid</i> (PLA) . . . . .	17
Figure 3.4	Esempi di omopolimero e copolimero . . . . .	18
Figure 4.1	Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli . . . . .	22
Figure 4.2	Calcolo della viscosità specifica del polimero . . . . .	23
Figure 5.1	Schematizzazione misura <i>Melt Flow Index</i> (MFI) by Miladfarhani - Own work, CC BY-SA 3.0 . . . . .	26
Figure 5.2	Funzionamento <i>Gel Permeation Chromatography</i> (GPC) [1] . . . . .	27
Figure 6.1	Esempio di materiale semi-cristallino . . . . .	30
Figure 6.2	Monomero del policarbonato . . . . .	31
Figure 6.3	Esempio di dilatometria . . . . .	33
Figure 6.4	Esempio di misura DSC . . . . .	35
Figure 7.1	Comportamento termico di un materiale amorfo . . . . .	42
Figure 7.2	In termini di volume specifico si vedono in com- portamenti per un materiale amorfo e uno semi- cristallino . . . . .	42
Figure 7.3	Comportamento termico di un materiale semi- cristallino . . . . .	43
Figure 7.4	Effetto di abbassamento della transizione per via dell'umidità . . . . .	44
Figure 7.5	Confronto tra i monomeri di polipropilene e poli- stirene . . . . .	45
Figure 8.1	Schematizzazione delle curve isocrone prese a partire da una prova di <i>creep</i> . . . . .	50
Figure 9.1	Approssimazione dell'andamento del <i>creep</i> per un materiale viscoelastico . . . . .	54
Figure 9.2	Prova di rilassamento . . . . .	56
Figure 9.3	Prova di rilassamento reale . . . . .	58



Figure 10.1	Elementi di modellazione dei fluidi viscoelastici	60
Figure 10.2	Schematizzazione del fluido di Maxwell . . . . .	60
Figure 10.3	Andamento del fluido di Maxwell in termini di rilassamento . . . . .	61
Figure 10.4	Comportamenti del fluido di Maxwell . . . . .	62
Figure 10.5	Modello di <i>Kelvin-Voigt</i> . . . . .	63
Figure 10.6	Modello e parametri del fluido Zener . . . . .	64
Figure 10.7	Modello <i>Zener</i> . . . . .	65
Figure 11.1	Componenti della prova dinamico-meccanica .	69
Figure 11.2	Risultati di un prova dinamica per un fluido a tre parametri . . . . .	70
Figure 11.3	Andamento del fattore di perdita per il modello <i>Zener</i> . . . . .	71
Figure 11.4	Confronto tra i dati sperimentali (in blu), e il mod- ello di <i>Zener</i> (in nero) . . . . .	72
Figure 11.5	Modello di <i>Zener</i> modificato per adattarsi ai dati sperimentali . . . . .	72
Figure 12.1	Comportamento di un materiale viscoelastico in diverse condizioni di temperatura, $T_0$ può es- sere la temperatura ambientale . . . . .	74
Figure 12.2	Funzione di <i>shift</i> . . . . .	74
Figure 12.3	Costruzione della <i>master curve</i> grazie alla teo- ria Teoria di <i>Williams-Landel-Ferry</i> ( <i>WLF</i> ) . . . . .	75
Figure 12.4	Grafico uscente dalla <i>Dynamic-Mechanical Ter- mic Analysis</i> ( <i>DMTA</i> ) . . . . .	76
Figure 13.1	Resistente per mantenere il materiale insieme .	79
Figure 13.2	Esempio del pistone per il primo principio della termodinamica . . . . .	80
Figure 13.3	Errori nella formulazione della legge delle con- figurazioni . . . . .	82
Figure 13.4	Comportamento "singolare" degli elastomeri . .	83
Figure 14.1	Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi	88
Figure 14.2	Comportamento di un fluido polimerico . . . . .	88
Figure 14.3	Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfi- amento dell'estruso . . . . .	90
Figure 14.4	Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico . . . . .	91
Figure 14.5	Caratteristica della viscosità in funzione del tempo	91
Figure 14.6	Schematizzazione del flusso di un fluido al in- terno di un tubo rigido . . . . .	92
Figure 14.7	Profili di velocità per diversi fluidi . . . . .	95
Figure 16.1	Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare . . . . .	100
Figure 16.2	Descrizione del viscosimetro capillare con le cor- rezioni per i fluidi non newtoniani . . . . .	101
Figure 16.3	Rette di Bagley . . . . .	102

Figure 16.4	Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente . . . . .	105
Figure 16.5	Funzionamento di un viscosimetro . . . . .	106
Figure 16.6	Schematizzazione dei test eseguiti tramite sis- tema Reometro Piatto-Cono (PK) . . . . .	107
Figure 16.7	Schema del rotore per uno strumento piatto piatto	108
Figure b.1	Esercizio 1 viscoelasticità lineare . . . . .	115
Figure b.2	Risultato dell'esercizio 1 . . . . .	116
Figure b.3	Andamenti per il confronto delle due storie di deformazione . . . . .	116
Figure b.4	Esercizio 3 . . . . .	117
Figure b.5	Soluzione dell'esercizio . . . . .	119

---

## LIST OF TABLES

---

Table 1.1	Principali elementi, e quantità di legami covalenti che formano, per lo studio dei materiali polimerici. 4
Table a.1	Distribuzione della media dei pesi molecolari delle frazioni polimeriche . . . . .

---

## 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>
WLF	Teoria di <i>Williams-Landel-Ferry</i>
DMTA	<i>Dynamic-Mechanical Thermic 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

---

Si vuole riesaminare brevemente i fondamenti della chimica per la realizzazione delle materie polimeriche.

### 1.1 LEGAMI ATOMICI

I legami chimici possono essere distinti in due categorie:

**LEGAMI FORTI** sono legami che necessitano di alta energia per potersi sciogliere, sono: legame ionico, legame covalente e legame metallico.

**LEGAMI DEBOLI** sono legami di scarsa qualità per cui basta poca energia per sciogliersi, sono: legame idrogeno e Forze/azioni di van Der Waals ([FdW](#)).

Nello specifico:

**LEGAME IONICO** Elementi elettronegativi, tendono a caricarsi più facilmente per completare l'ottetto per divenire stabili. Concetto di verso per la sinistra della tavola periodica: sono propensi a rilasciare elettroni per divenire ioni più stabili.

- I composti caratterizzati da legame ionico hanno caratteristiche meccaniche decisamente avanzate.
- I sali sono un tipico esempio di composti a legame ionico.

**LEGAME COVALENTE** Nessuno dei due atomi ha sufficiente energia per poter cedere o acquisire un elettrone. Dunque un elettrone viene messo in condivisione al fine di stabilizzare gli elementi.

- Si formano allora delle molecole. Nei materiali polimerici ci sono molecole di grandi dimensioni dette **macromolecole**.
- hanno caratteristiche meccaniche più scarse rispetto al legame ionico.

**LEGAME METALLICO** cationi immersi in una nuvola di elettroni. Con caratteristiche meccaniche decisamente alte.

Table 1.1: Principali elementi, e quantità di legami covalenti che formano, per lo studio dei materiali polimerici.

Elemento	Descrizione
C	4 legami covalenti; è l'unico elemento che riesce a creare delle catene di molecole tutte uguali.
Si	4 legami covalenti; o Non riesce a costituire catene di silicio. Si può costruire una catena di silicio con l'aggiunta di ossigeno, così si formano catene di silicio-ossigeno
H	1 legame covalente
O	2 legami covalenti
N	3 legami covalenti
S	2 legami covalenti. Può anche formare 2 + 2 legami dativi. Viene impiegato per realizzare elastomeri e altri composti in cui sfruttare questi dativi.
Cl	1 legame covalente; molto elettronegativo.
F	1 legame covalente

### 1.1.1 Legame covalente

La resistenza di un materiale si misura in base a quanta energia devo fornire al fine di spezzare il legame stesso. Infatti, è necessaria parecchia energia per rompere un legame covalente. Si tratta di un legame direzionale, avviene con una precisa direzione nello spazio. La direzionalità dei legami tende a stare più distanti possibile reciprocamente, questo per via della repulsione elettrostatica. Non è rigido: è un legame forte ma le molecole hanno qualche grado di libertà. Consentono, ad esempio, la rotazione attorno al legame stesso e qualche piccolo spostamento: flessione, estensione. La rotazione è permessa solo per legami covalenti singoli; nel caso ci sia legame covalente doppio o triplo no. In quei casi la rotazione è impedita. In realtà se si rompe uno dei due legami, allora la rotazione torna possibile.

I legami doppi non hanno necessità del doppio dell'energia per rompersi: ciò vuol dire che il secondo legame è difficile ma non impossibile. Si sfrutta tale tecnica per ottenere effettivamente il polimero.

Gli elementi che tipicamente formano legami covalenti (di nostro interesse) sono quelli della tabella 1.1.

Ipotizzando di prendere due qualsiasi elementi A, B che formano una molecola A — B. Se A è più elettronegativo di B, gli elettroni di valenza passeranno più tempo in orbita ad A. Ciò determina che la molecola presenti una carica localmente negativa per A e positiva per B. La molecola diventa un dipolo. Resta comunque la direzionalità del legame, in più presenta una carica simile al legame ionico. Altro caso di molecola dipolare è l'acqua. I legami intermolecolari (dovuti al dipolo)



permette all'acqua di restare liquida. Mentre il metano, non avendo questa situazione, ha una temperatura di ebollizione molto bassa.

### 1.1.2 Legami deboli

Come anticipato in precedenza sono due i principali. Le **FdW** sono legami molto deboli, di solito intermolecolari. Sono dovute alle interazioni tra nubi elettroniche di una molecola con quelle di un'altra.

Il **legame idrogeno** assomiglia alle **FdW** ma di più alta qualità. Di solito si forma quando un elemento resta a nucleo scoperto per via del legame covalente, l'elettronegatività locale permette (in particolare all'idrogeno) di legare con altre molecole. Anche questo è un legame direzionale.

Un esempio di molecole che realizzano legame idrogeno sono le Poliammide (**PA**).

Le **FdW** le si può vedere come una specie di attrito: quando si sottopone le molecole ad una forza di trazione, se ne tira fuori una ma queste forze rendono il compito più difficile. Quindi viene trascinata tutta la matassa di molecole.

Dunque le proprietà meccaniche dipendono:

- A livello intra-molecolare i legami covalenti sono sollecitati solo dalla rotazione: dunque oppongono poca resistenza.
- • A livello inter-molecolare le proprietà sono basse perché i legami tra molecole sono solitamente legami deboli (**FdW**, legami idrogeno, ibridi ecc...)

Il motivo che sta dietro alla risposta non rigida ma viscosa, a prove accelerate sta nel fatto che la risposta a tale forza è più veloce di quanto le molecole ruotino tra loro. Dunque il tempo di applicazione della forza sarà più piccolo di quanto le molecole oscillino, dunque appariranno come ferme alla forza. Il contrario, se la forza è abbastanza lenta, le oscillazioni delle molecole saranno sufficientemente veloci da potersi adattare alla forza.

## 1.2 IDROCARBURI

Sono molecole composte solamente da C e H. Ne esistono diverse classi.

**ALCANI** sono idrocarburi in cui compaiono solamente legami covalenti singoli nella forma  $C_nH_{2n+2}$ .

**ALCHENI** sono idrocarburi caratterizzati da un solo doppio legame covalente nella forma  $C_nH_{2n}$ .

**ALCHIMI** sono idrocarburi la quale composizione è del tipo  $C_nH_{2n-2}$

DIENI sono idrocarburi caratterizzati da due legami doppi. molto importanti per gli elastomeri.

### 1.2.1 Alcani

Il carbonio è ibridato  $sp^3$  per cui la direzione dei legami è ben definita a  $109^\circ$  reciprocamente.

METANO,  $n = 1$   $CH_4$  Tutti i legami sono ad una distanza reciproca di  $109^\circ$ . La molecola non è planare. Ha punto di ebollizione molto bassa.

ETANO,  $n = 2$   $C_2H_6$  è gassoso e ha punto di ebollizione più alto del metano per via del maggior peso della molecola. in più:

- la rotazione tra i gruppi  $CH_3$  (metile) è libera, ma necessita di energia per poter ruotare. Basta la temperatura ambiente per fornire sufficiente energia per la rotazione.
- La **conformazione** con gli idrogeni **eclissati** (Gli idrogeni sono nascosti) non è incoraggiata.
- Nella conformazione sfalsata si ha la massima distanza tra gli idrogeni (rotazione di  $60^\circ$ ).

PROPANO,  $n = 3$   $C_3H_8$  Il gruppo  $CH_2$  viene chiamato **metilene** o **gruppo metilico**.

BUTANO,  $n = 4$   $C_4H_{10}$  Aumenta il numero degli isomeri, ovvero più configurazioni (non modificabili) della stessa molecola. Anche in questo caso si possono avere sia conformazioni eclissate che non. Logicamente l'energia per portare la conformazione eclissata è maggiore di quella sfalsata. La rotazione in questo caso sarà di  $180^\circ$ , in mezzo ci saranno altre conformazioni ad energia maggiore (ma non massima). Infatti ci sono delle conformazioni di minimo e massimo relativo

POLIETILENE Alla figura 1.2 è un **Monomero** e il numero in cui questo si ripete nella catena polimerica viene detto **grado di polimerizzazione**. In genere nel Polietilene (PE) il grado di polimerizzazione  $n = 10^3 \div 10^5$ .

Il polietilene non si trova quasi mai come catena rettilinea, piuttosto si trova come agglomerato detto anche **conformazione a gomito statico**. Non è ferma nello spazio: quando riceve energia questa cambia di forma. Il movimento è limitato solamente dalle altre molecole circostanti. (Basta la temperatura ambiente). Data la conformazione, le proprietà meccaniche sono scarse per via di tale motivo: se ci fosse una catena più o meno rettilinea la resistenza meccanica sarebbe alta. Invece il gomito, tenderà ad allinearsi, però non offre di sicuro le caratteristiche meccaniche desiderate.

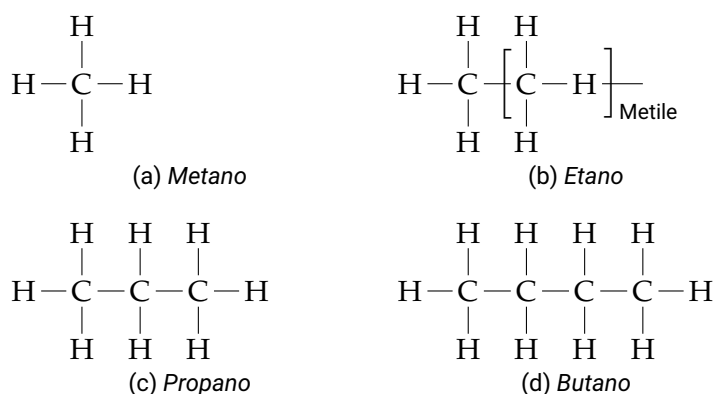


Figure 1.1: Molecole degli alcani

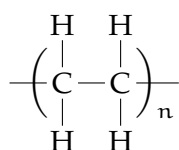


Figure 1.2: Monomero del Polietilene

### 1.2.2 Alcheni

Si presenta con un doppio legame e il carbonio viene ibridato  $sp^2$  quindi la molecola è planare sta volta.

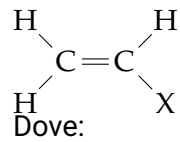
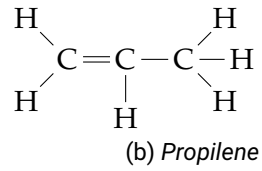
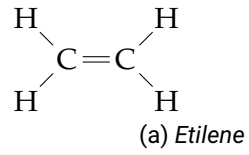
ETILENE,  $n = 2$   $CH_2=CH_2$  La sua polimerizzazione da vita al [PE](#) che si è visto prima.

PROPILENE,  $n = 3$   $C_3H_6$  Si tratta della molecola del gruppo vinilico

BUTILENE,  $n = 4$   $C_4H_8$  Il polibutilene non viene impiegato largamente. Piuttosto viene utilizzato il poli-isobuttilene che è un importante elastomero (ad esempio nelle camere d'aria delle bici).

Tutti i polimeri vinilici costano poco, perché possono essere addizionati molto facilmente dunque c'è letteralmente meno plastica che in altri materiali.

**COMPOSTI AROMATICI** Un esempio di composto aromatico è il **Benzene**, che sarà una molecola che si ritroverà spesso più avanti. Risulta molto interessante in quanto è una molecola molto grande, anche in confronto con una catena polimerica ad alto grado di polimerizzazione. In più essendo i suoi legami **delocalizzati** per via della risonanza interna, risulta essere una molecola molto rigida. Infatti, questa non può ruotare per effetto della risonanza. Si dice che abbia legami 1.5. Una rappresentazione è quella della figura [1.4](#).



X = H      Etilene

X = CH<sub>3</sub>    Propilene

X = Cl      Cloruro di propilene

X = altro    Vinile addizionato

(c) *Gruppo Vinilico*

Figure 1.3: Alcheni

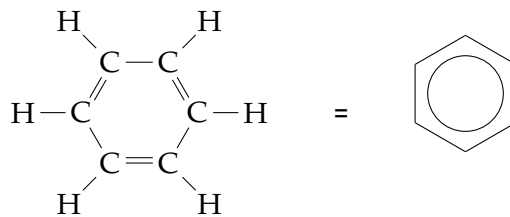


Figure 1.4: Anello benzenico

### 1.2.3 Alchini

Il carbonio è ibridato  $sp$ . Qui troviamo, di rilevanza per la trattazione della materia, l'**acetilene** che è un gas che viene utilizzato per le saldature. Viene polimerizzato in poliacetilene che è un materiale che permette il passaggio di corrente elettrica (come un semiconduttore).

### 1.2.4 Dieni

Sono idrocarburi identificabili tramite la presenza di due legami doppi. Importante è il **Butadiene** che è il materiale più utilizzato per gli elastomeri.

Dalla polimerizzazione si ottiene il **polibutadiene**. Si ottiene un polimero con insaturazione al centro. Infatti questo polimero non conduce. È un elastomero di sintesi ovvero "*una gomma artificiale*". La gomma naturale si chiama **poliisoprene**. Non siamo in grado di sintetizzare questo tipo di molecola. Il legame doppio non si può ruotare.



---

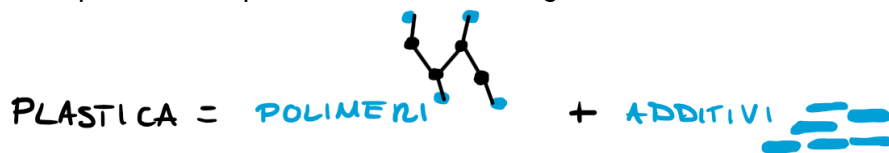
## PROPRIETÀ MECCANICHE DEI POLIMERI

---

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

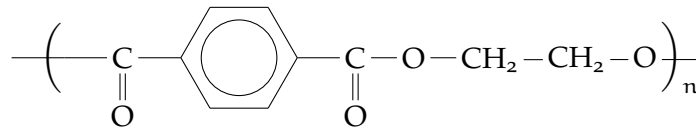


Figure 2.1: Monomero del Polietilene tereftalato

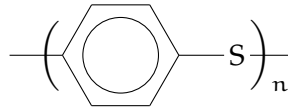


Figure 2.2: Monomero del Polifenilen solfuro

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 [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.



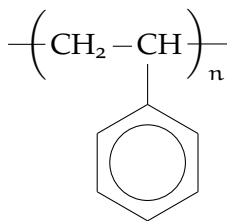


Figure 2.3: Irrigidimento dei sostituenti laterali

- 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 **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.

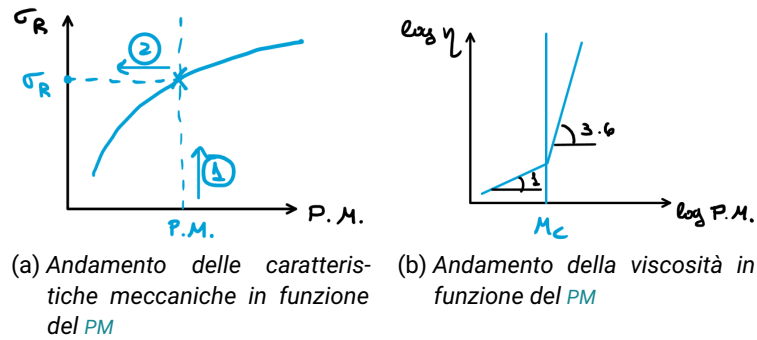


Figure 2.4: Confronto sull'aumento di PM con le caratteristiche meccaniche e viscosità

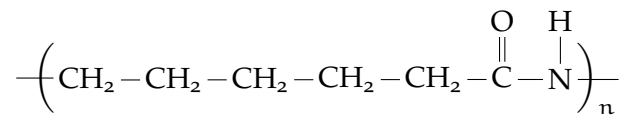


Figure 2.5: Poliammide 6

**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 PA6 in confronto alle PA12.

Nel PA6 è più frequente il gruppo ammidico  $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{H}}{\text{N}}$  il quale è il responsabile della creazione del legame idrogeno.

---

## CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI

---

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

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

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

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

Altra classificazione è basata sulla morfologia della catena principale:

**LINEARI** la catena principale non presenta ramificazioni o reticolazioni

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

**RETICOLATO** tutti i materiali termoindurenti presentano questa classificazione

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

**POLIADDIZIONE** detta anche polimerizzazione a catena

**POLICONDENSAZIONE** detta anche polimerizzazione a stadi

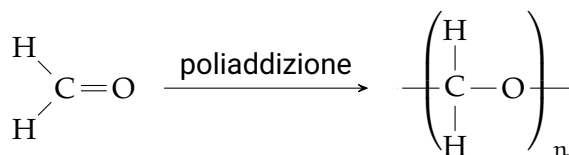


Figure 3.1: Esempio di poliaddizione

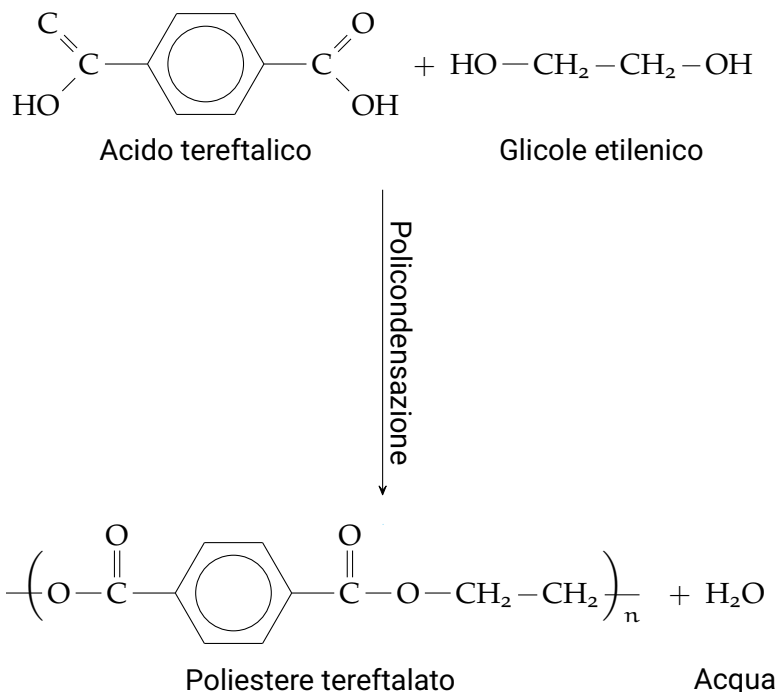


Figure 3.2: Policondensazione del PET

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

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

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

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

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

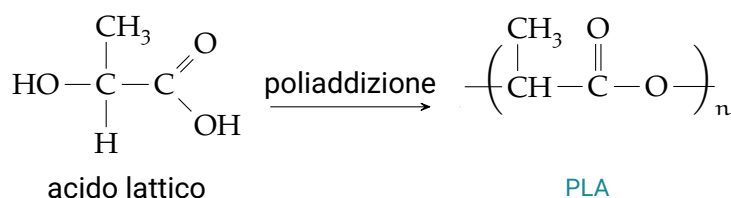


Figure 3.3: Poliaddizione del PLA

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

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

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

### 3.1 OMOPOLIMERI E COPOLIMERI

La condizione di omopolimeri e copolimeri dipende dalla conformazione della catena principale del polimero. Ipotizzando due monomeri A e B di una qualsiasi molecola, le possibili conformazioni sono quelli mostrati alla figura 3.4.

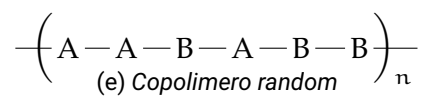
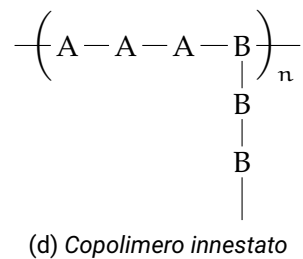
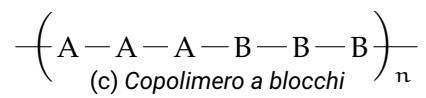
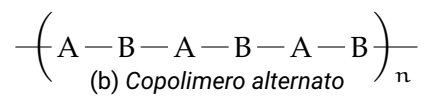
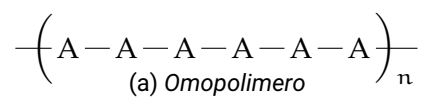


Figure 3.4: Esempi di omopolimero e copolimero

## Part II

### PESI MOLECOLARI





## PESO MOLECOLARE MEDIO

Per ottenere il peso molecolare di una molecola bisogna vedere la tavola periodica [c](#) a pagina [121](#). 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

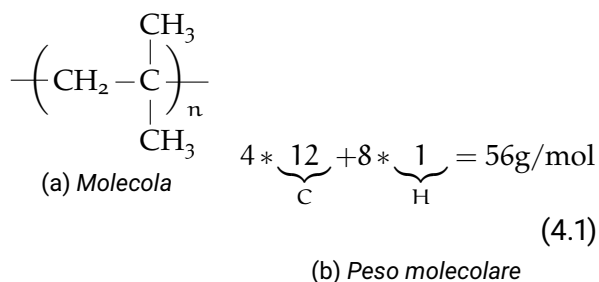
$W$  := Peso del campione

$N$  := numero totale di moli nel campione

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

$\phi_i$  := Frazione molecolare

$$\bar{M}_n = \sum_i \frac{W_i}{N} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N} = \sum_i \frac{N_i}{N} M_i = \sum_i \phi_i M_i \quad (4.3)$$



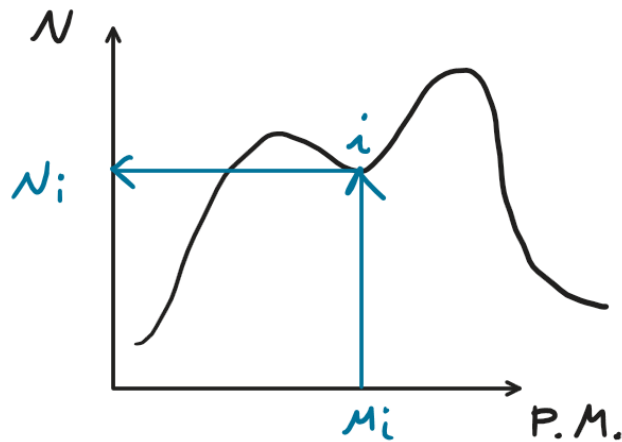


Figure 4.1: Esempio di distribuzione dei pesi molecolari in funzione del numero di moli

#### 4.2 PESO MOLECOLARE MEDIO PONDERALE

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

$\psi_i$  := Frazione ponderale

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

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

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

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

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

#### 4.3 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**.

$$[\eta] = K M_v^a \quad (4.8)$$

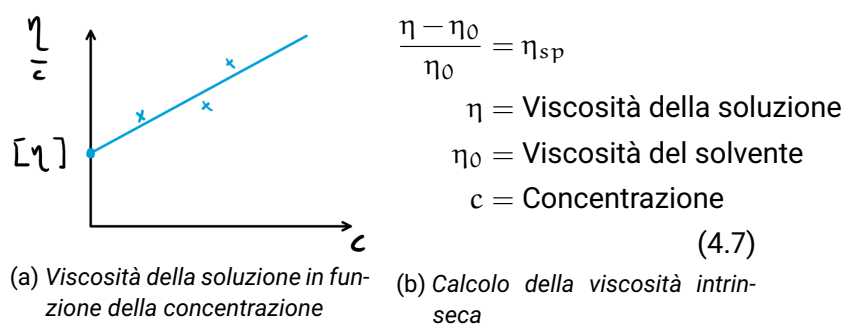


Figure 4.2: Calcolo della viscosità specifica del polimero

Noto il polimero di partenza si possono ricavare  $K$  ed  $\alpha$  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.

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.



---

## 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.

### 5.1 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 16 a pagina 99, 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

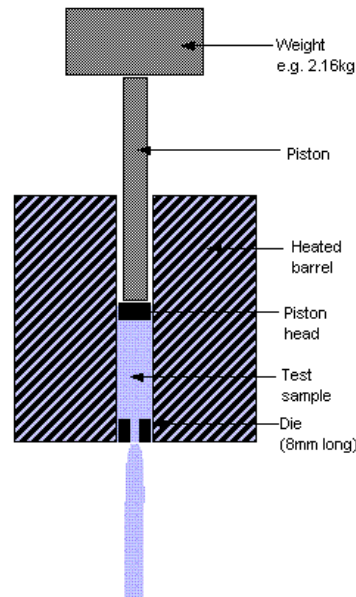


Figure 5.1: Schematizzazione misura MFI by Miladfarhani - Own work, CC BY-SA 3.0

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.

#### 5.1.0.1 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 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

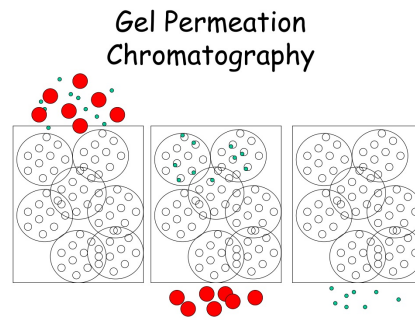


Figure 5.2: Funzionamento GPC [1]

superare una percentuale del 20% anche se in pratica si arriva anche al 50%.

## 5.2 LA GPC

La 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 separazioni 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.

$$\alpha = \frac{M_c}{M} \quad (6.1)$$

I materiali molto cristallini hanno in genere  $\alpha \approx 50 \div 60\%$ . Fa eccezione il polioossimetilene che è praticamente tutto cristallino  $\approx 90\%$  da cui derivano le sue proprietà meccaniche molto importanti. Addirittura troppo importanti, nel senso che spesso il polioossimetilene 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

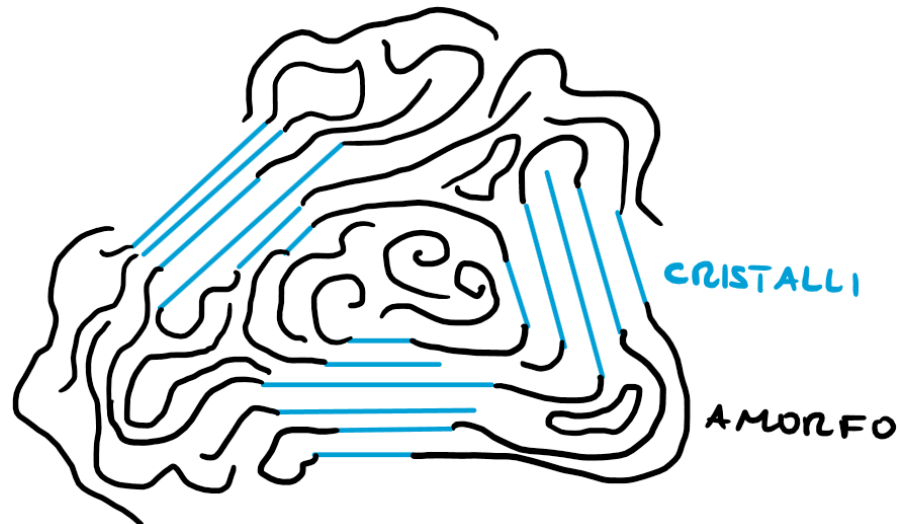


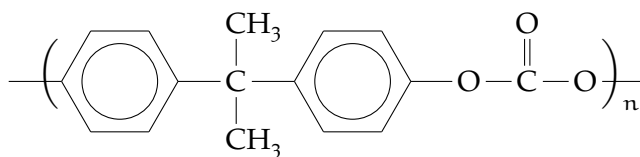
Figure 6.1: Esempio di materiale semi-cristallino

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



Policarbonato

Figure 6.2: Monomero del policarbonato

## 6.1 REQUISITI PER LA CRISTALLIZZAZIONE

Com'era già stato anticipato, capitolo 3 a pagina 15: il requisito fondamentale è dato dalla regolarità della macromolecola che deve essere sintetizzata senza errori. Si ricorda che però questa condizione è necessaria ma non sufficiente.

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

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

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

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

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

Esistono comunque dei materiali che nonostante siano regolari non cristallizzano. Ad esempio il Policarbonato (PC) (figura 6.2) 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 alla 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 polioossimetilene viene limitato nella sua cristallinità proprio grazie alla copolimerizzazione, viene polimerizzato con l'ossido di etilene.

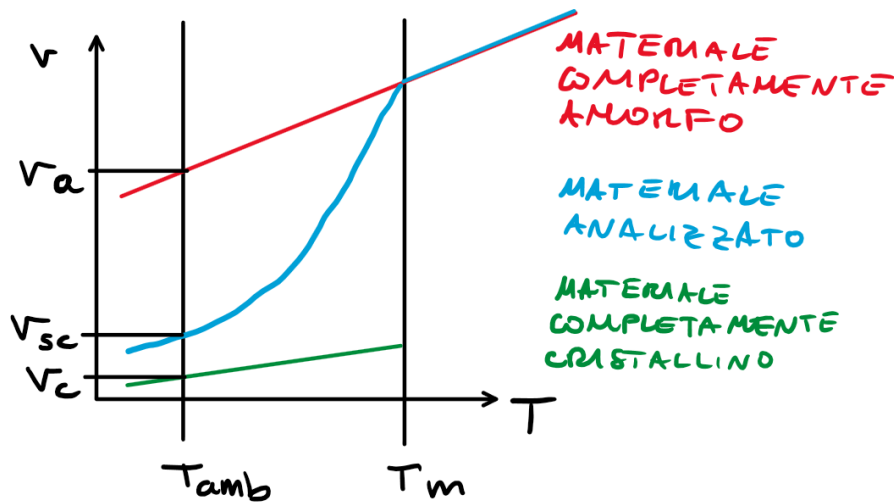


Figure 6.3: Esempio di dilatometria

## 6.2 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.

### 6.2.1 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:

$$\alpha = \frac{v_a - v_{sc}}{v_a - v_c} \quad (6.2)$$

## 6.2.2 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 6.4, vale:

$$\begin{aligned} A &= \int_{\text{picco}} \frac{dH}{dt} dT \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left[ \frac{dT}{dt} = \text{cost.} = \dot{T} \right] \Rightarrow \\ &= \dot{T} \int_{\text{picco}} dH = \dot{T} H_f \end{aligned} \quad (6.3)$$

Si può ridefinire il calore latente per un materiale semicristallino:

$$\lambda = \frac{H_f}{M_c} [\text{J/g}] \quad (6.4)$$

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

$$M_c = \frac{H_f}{\lambda} = \frac{A}{\dot{T}\lambda} \quad (6.5)$$

Dunque:

$$\alpha = \frac{A}{\dot{T}\lambda M} \quad (6.6)$$

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:

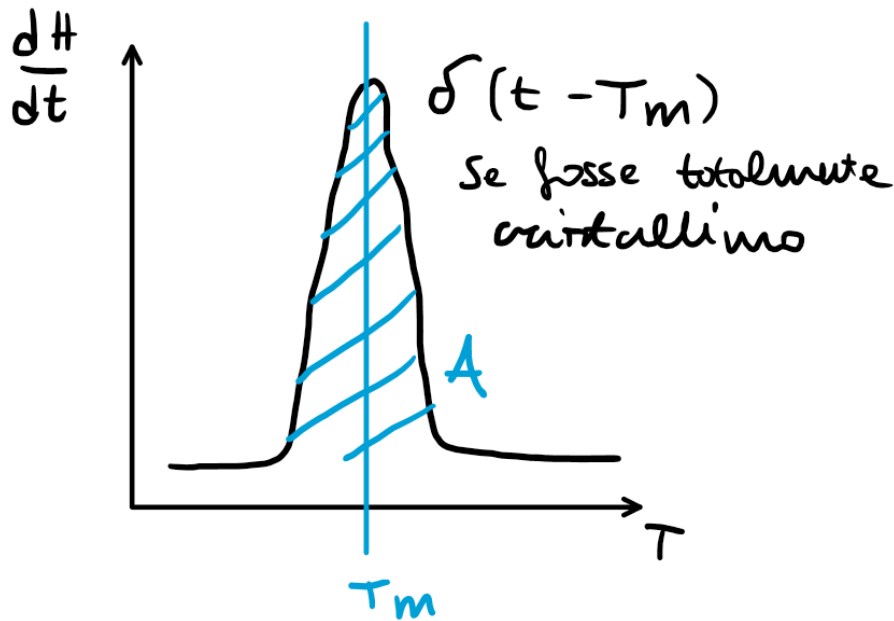


Figure 6.4: Esempio di misura DSC

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.

$$\frac{dH}{dt} \rightarrow \frac{\frac{dH}{dt}}{\dot{T}} = \frac{\frac{dH}{dt}}{\frac{dT}{dt}} = \frac{dH}{dT} \quad (6.7)$$

Da cui:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \rightarrow c_p = \frac{1}{M} \frac{dH}{dT} \quad (6.8)$$

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.

### 6.2.3 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.

### 6.2.4 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.

#### 6.2.5 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 7.1, 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 7.2, 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*

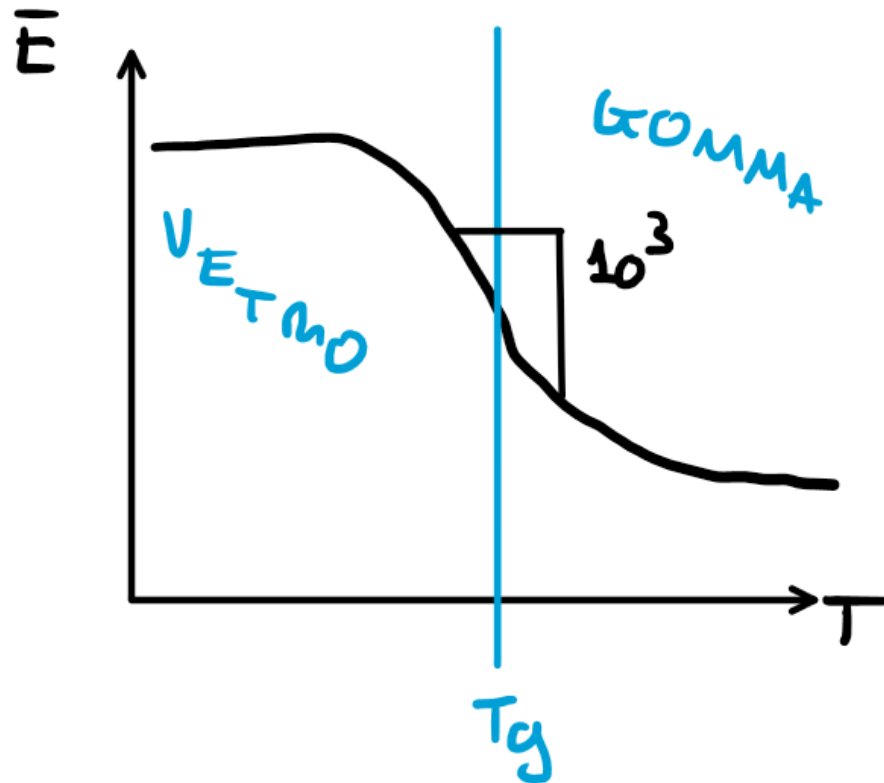


Figure 7.1: Comportamento termico di un materiale amorfo

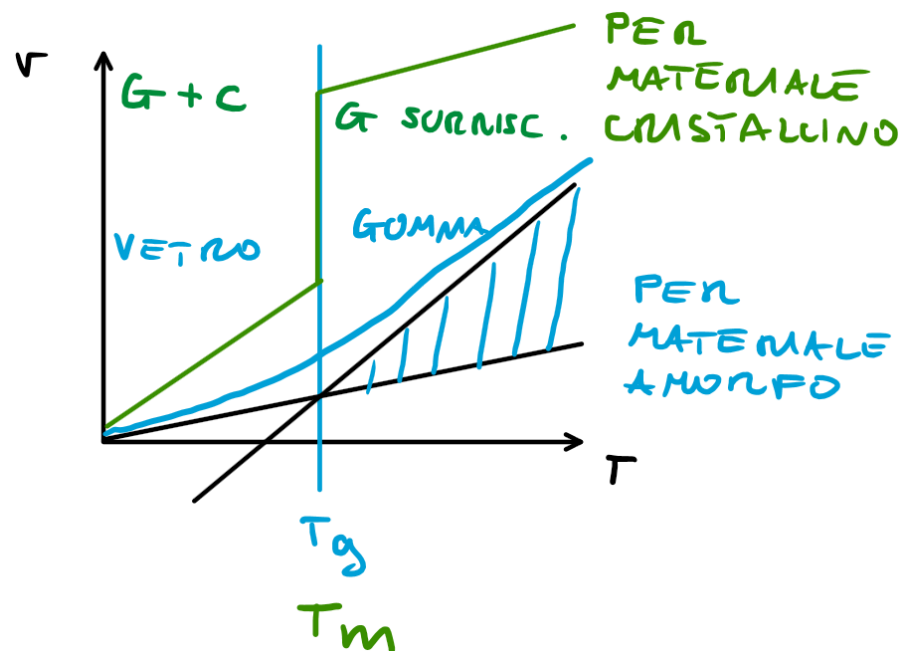


Figure 7.2: In termini di volume specifico si vedono in comportamenti per un materiale amorfo e uno semicristallino

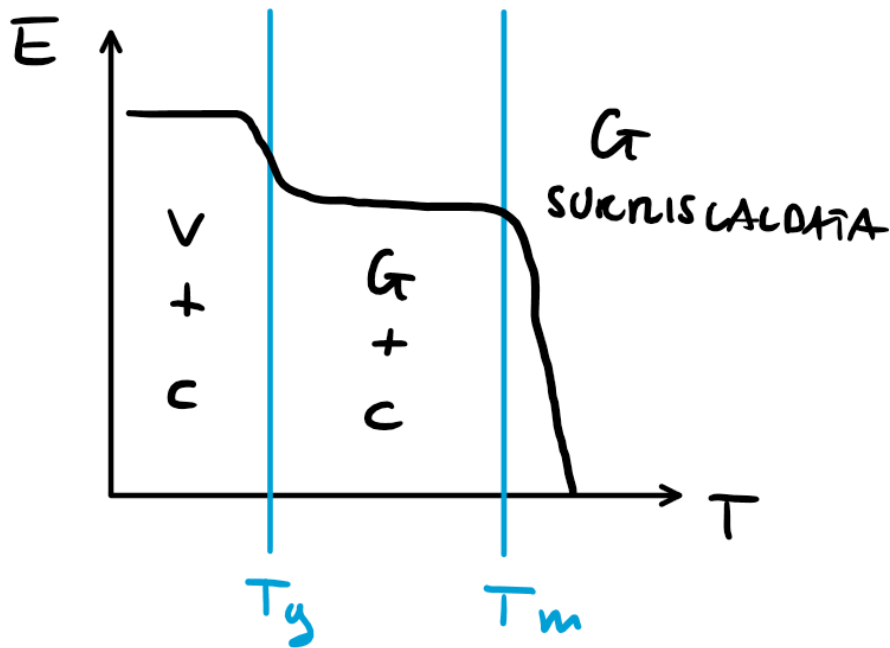


Figure 7.3: Comportamento termico di un materiale semicristallino

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 amorfe 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.

## 7.1 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:

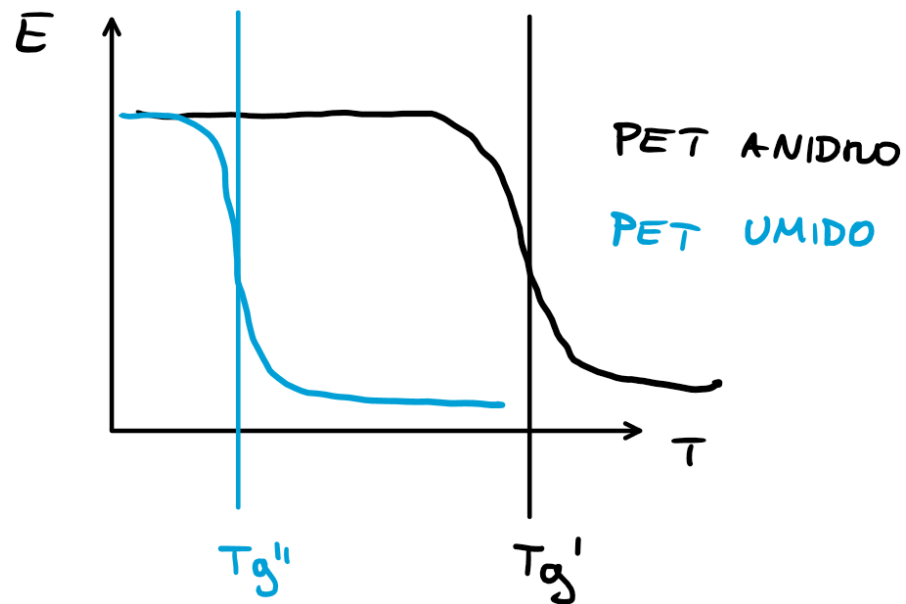


Figure 7.4: Effetto di abbassamento della transizione per via dell'umidità

dunque per catene molto mobili si ha una temperatura di transizione vetrosa più bassa. Per esempio il **PE** ha una transizione vetrosa a  $-100^{\circ}\text{C}$ , 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 7.4, 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 sostituito particolarmente ingombrante porta un incremento notevole della  $T_g$ . Se, per esempio, consideriamo un anello benzenico la temperatura viene aumentata da  $-100^{\circ}\text{C}$  del **PP** a  $100^{\circ}\text{C}$  del Polistirene (**PS**). Mostrati in figura 7.5.

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



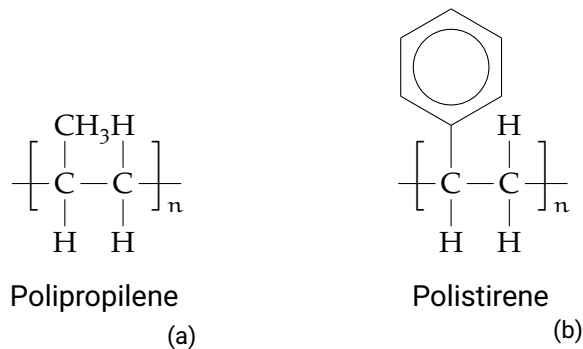


Figure 7.5: Confronto tra i monomeri di polipropilene e polistirene

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, sì 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:

$$\sigma = \sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}) \quad (8.1)$$

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

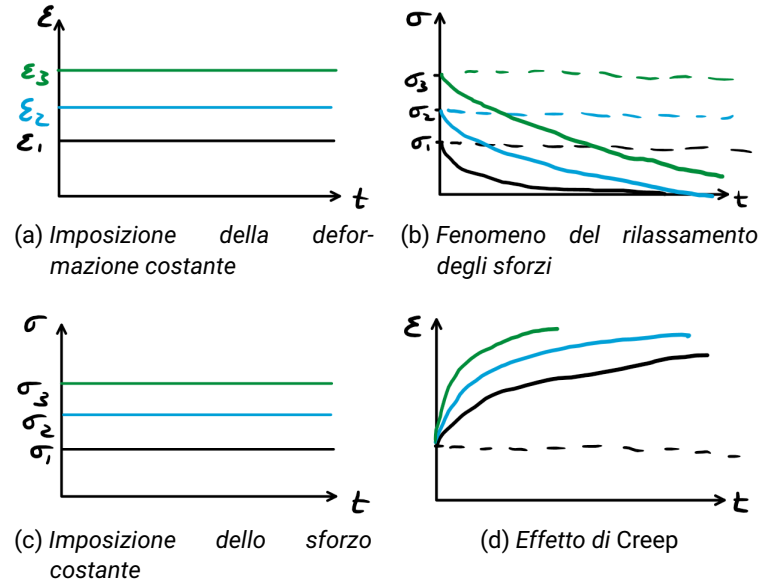
Allora per caratterizzare il materiale è opportuno misurare proprio le deviazioni dal comportamento elastico:

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

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

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \sigma = e(\dot{\epsilon}, t) \quad (8.2)$$

Allora il comportamento che si osserva per tale prova è quello delle figure [8.1a](#) e [8.1b](#).



**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:

$$f(k * x) = kf(x) := \text{Condizione di funzione omogenea} \quad (8.3)$$

$$f(x_1 + x_2) = f(x_1) + f(x_2) := \text{Principio di sovrapposizione degli effetti} \quad (8.4)$$

## 8.1 VISCOELASTICITÀ LINEARE

Ricordando che:

$$\sigma = e(\bar{\epsilon}, t) \quad = \text{Rilassamento} \quad (8.5)$$

$$\epsilon = d(\bar{\sigma}, t) \quad = \text{Creep} \quad (8.6)$$

Ipotizzando che  $e$  sia lineare in  $\bar{\epsilon}$ :

$$e(\bar{\epsilon}, t) \rightarrow \bar{\epsilon} * E(t) \quad (8.7)$$

Dove si può definire  $E(t)$  come **Modulo di rilassamento**. Lo si può ottenere sostituendo nella (8.5) la definizione appena trovata (8.7), ottenendo:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\bar{\epsilon}} \quad (8.8)$$

Ciò vale solamente in cui il materiale sia linearmente dipendente dalla deformazione. D'altra parte si può definire un comportamento analogo nel caso:

$$\epsilon(t) = d(\bar{\sigma}, t) = \bar{\sigma} * D(t) \quad (8.9)$$

Allora si può definire  $D(t)$  come **Cedevolezza di creep**. Definito, in maniera analoga al modulo di rilassamento:

$$D(t) = \frac{\epsilon(t)}{\bar{\sigma}} \quad (8.10)$$

Sempre a patto che il materiale presenti una dipendenza lineare allo sforzo applicato.

Valgono anche le seguenti:

1. Se il materiale è lineare in rilassamento, allora lo è anche in *creep*.  
Se il materiale è lineare in *creep* allora lo è anche in rilassamento.
2.  $E(t)$  e  $D(t)$  non sono indipendenti tra loro: misurandone una si ottiene di conseguenza l'altra. Il problema sta nella complessità della relazione tra le due.
3. Misurando tutte e due, si può ottenere il comportamento del materiale anche quando una delle due "costanti" è funzione del tempo. Dunque considerando una storia sforzo/carico arbitraria.

Quindi: il materiale o è lineare o non lo è e non c'è modo di linearizzarlo.

Con le ipotesi di linearità con risposta viscoelastica del materiale, le equazioni che abbiamo trovato sono:

$$\sigma(t) = E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s)\dot{\epsilon}(s) ds \quad (8.11)$$

$$\epsilon(t) = D(t)\sigma_0 + \int_0^t D(t-s)\dot{\sigma}(s) ds \quad (8.12)$$

### 8.1.1 Test per la valutazione se il materiale è lineare

Le equazioni viste precedentemente evidenziano come il materiale si deformi in maniera lineare, ma il contributo totale è rappresentato da un primo contributo iniziale e poi la storia di deformazione del materiale.

Per valutare la linearità della risposta viscoelastica si va a valutare solamente l'omogeneità della funzione.

Per ipotesi immaginiamo un test di *creep*. Allora per verificare la linearità si fruttano le curve **isocrone**. Si considera un determinato tempo  $\bar{t}$  al quale corrisponderà sia un certo carico (costante), sia una certa deformazione che si ottiene tramite le curve di deformazione al *creep*. Si prendono quei valori e li si graficano in una coppia d'assi  $\epsilon - \sigma$  come in figura 8.1.

#### OSSERVAZIONI

- Si sarebbe tentati di considerarle delle prove di trazione: ovviamente non lo sono, la modalità di realizzazione è completamente diversa da una mera prova di trazione.

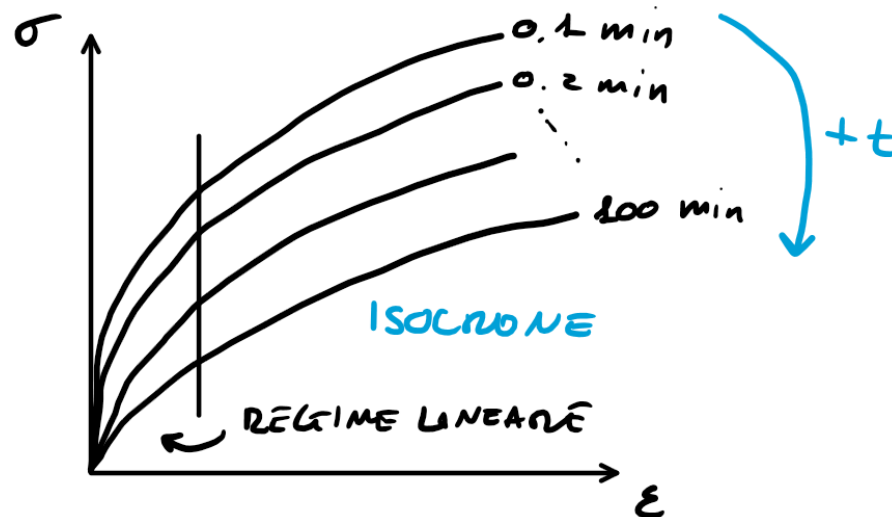


Figure 8.1: Schematizzazione delle curve isocrone prese a partire da una prova di creep

- Siccome vale:

$$\epsilon(t) = \sigma_i D(t) \rightarrow \epsilon(\bar{t}) = \sigma_i D(\bar{t}) \quad (8.13)$$

In più

$$\frac{\sigma_i}{\epsilon(\bar{t})} = \frac{1}{D(\bar{t})} \quad (8.14)$$

evidenziando come la funzione di effettivamente lineare. Dunque, rappresentabile tramite semirette.

- Inoltre, come approssimazione ingegneristica, le isocrone ottenute tramite *creep* o come rilassamento siano le stesse. In realtà non è propriamente vero.

Come si vede dal grafico 8.1, effettivamente le isocrone non sono propriamente lineari: per deformazioni/sforzi molto alti ci si rende conto del comportamento meno che lineare. Allora, di solito, si considera che ad una deformazione del 1% ÷ 1.5% se le isocrone sono approssimativamente rettilinee, allora il materiale ha comportamento viscoelastico lineare.

Nel caso si vogliano le isocrone a partire da una prova di rilassamento:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \epsilon_i E(t) \rightarrow \sigma(\bar{t}) = \epsilon_i E(\bar{t}) \\ \frac{\sigma(\bar{t})}{\epsilon_i} &= E(\bar{t}) = \text{cost.} \end{aligned} \quad (8.15)$$

## 8.2 PROVA DI TRAZIONE PER MATERIALI VISCOELASTICI LINEARI

Si impone una deformazione a velocità costante, si misura lo sforzo:  $\epsilon(t) = \alpha t$ . In cui  $\alpha$  è la **velocità di deformazione** imposta. ricordando che:

$$\begin{aligned}
 \sigma(t) &= E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s) * \dot{\epsilon}(s) ds \\
 &= E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s) * \alpha ds = E(t)\epsilon_0 + \alpha \int_0^t E(t-s) ds \\
 &\Rightarrow \underbrace{[t-s=\tau]}_{\text{Cambio variabile}} \Rightarrow \\
 &= E(t)\epsilon_0 + \alpha \int_t^0 E(\tau) (-d\tau) = E(t)\epsilon_0 + \alpha \int_0^t E(\tau) d\tau \\
 &= E(t)\epsilon_0 + \alpha \int_0^t E(s) ds \\
 \sigma &= \sigma(t) \rightarrow \sigma = \sigma(\epsilon)
 \end{aligned} \tag{8.16}$$

Dunque, per ottenere lo sforzo in funzione della deformazione:

$$\begin{aligned}
 \epsilon &= \alpha * t \rightarrow t = \epsilon/\alpha \\
 \sigma &= \sigma\left(\frac{\epsilon}{\alpha}\right) \\
 \sigma &= \alpha \int_0^t E(s) ds
 \end{aligned} \tag{8.17}$$

Per sapere, indicativamente l'andamento dello sforzo:

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \alpha \frac{d\int}{dE} = \alpha \frac{d\int}{d\frac{\epsilon}{\alpha}} * \frac{d\frac{\epsilon}{\alpha}}{dE} \tag{8.18}$$

Per un materiale viscoelastico lineare presenta un grafico sforzo-deformazione crescente lineare non rettilineo, molto simile alle isocrone senza che lo sia. la curva di può parametrizzare si  $\alpha$  che, in un certo senso, rappresenta il tempo nel caso delle isocrone. In realtà, aumentando la velocità di deformazione il materiale presenta un comportamento più rigido.

$$E_y = \left. \frac{d\sigma}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} = E(0) \tag{8.19}$$

Ci dice che la rigidità rimane sempre la stessa al variare della velocità di deformazione.

$$\begin{aligned}
 E_y &= \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{\bar{\epsilon}} \int_0^{\bar{\epsilon}/\alpha} E(s) ds \\
 &= \int_0^{\bar{\epsilon}/\alpha} E(s) ds - E(\bar{\epsilon}/\alpha) * \bar{\epsilon}/\alpha
 \end{aligned} \tag{8.20}$$

Materiali che sono viscoelastici hanno un comportamento intermedio tra quello di un fluido e quello di un solido. Il comportamento è tipico delle plastiche allo stato solido.

### 8.3 FLUIDI E SOLIDI VISCOELASTICI

Un fluido viscoelastico ha un modulo di rilassamento pari a 0. Per cui dato uno sforzo, il fluido andrà a deformazione permanente. Un solido viscoelastico, al contrario, ha modulo di rilassamento finale strettamente positivo.

$D_0$  è legato all'elasticità istantanea che si verifica per tempi relativamente brevi. Se il materiale è un solido viscoelastico, la risposta sarà vincolata ad un asintoto orizzontale. Se invece è un fluido visco elastico, la sua risposta non è limitata, per cui la cedevolezza di *creep* non è limitata superiormente.



---

## LEGAME TRA MODULO DI RILASSAMENTO E CEDEVOLEZZA DI CREEP

---

### 9.1 PROVA DI CREEP

Da un punto di vista dimensionale sono l'uno il reciproco dell'altro.

$$\sigma(t) = E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s) * \dot{\epsilon}(s) ds \quad (9.1)$$

Questa vale anche nel caso della prova di *creep*: lo sforzo sarà costante:

$$\sigma(t) = \bar{\sigma} \quad \epsilon(t) = \bar{\sigma} D(t) \quad (9.2)$$

Dunque:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= E(t) * \bar{\sigma} * D(0) + \int_0^t E(t-s) \bar{\sigma} \dot{D}(s) ds \\ 1 &= E(t) * D(0) + \int_0^t E(t-s) \dot{D}(s) ds \end{aligned} \quad (9.3)$$

Eventuali approssimazioni:

$$t \rightarrow 0 \quad (9.4)$$

Allora:

$$1 = E(0) * D(0) \rightarrow E(0) = \frac{1}{D(0)} \quad (9.5)$$

Il comportamento di questo materiale è elastico: prevale la componente conservativa che non quella dissipativa. per tempi molto piccoli. Ipotezzando un tempo generico, allora:  $E(t-s) > E(t)$  perché la funzione modulo di rilassamento è una funzione decrescente.

$$\begin{aligned} 1 &= E(t)D(0) + \int_0^t E(t-s)\dot{D}(s) ds \\ 1 &> E(t)D(0) + \int_0^t E(t)\dot{D}(s) ds \\ &= E(t)D(0) + E(t)[D(t) - D(0)] = E(t) * D(t) \rightarrow D(t) \leq \frac{1}{E(t)} \end{aligned} \quad (9.6)$$

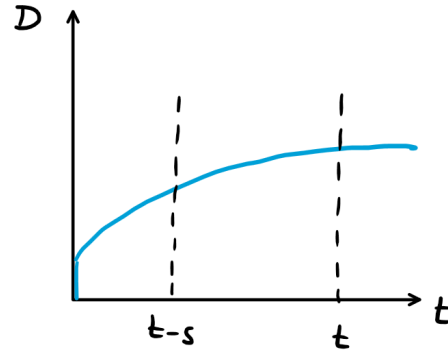


Figure 9.1: Approssimazione dell'andamento del creep per un materiale viscoelastico

Tale conferma anche la condizione precedente, infatti per tempi prossimi a 0 si ha una maggior componente elastica che no dissipativa.

Ora ipotizzando che:  $\epsilon(t) = \alpha t$  allora:

$$\begin{aligned} \alpha t &= D(t) * 0 + \int_0^t D(t-s) * \alpha * E(s) ds \\ t &= \int_0^t D(t-s) E(s) ds \end{aligned} \quad (9.7)$$

Siccome  $D(t-s) \leq D(t)$  perché è una funzione crescente come si vede in figura 9.1 Allora resta valido:

$$t = \int_0^t D(t-s) E(s) ds \leq \int_0^t D(t) E(s) ds = D(t) \int_0^t E(s) ds \quad (9.8)$$

Da cui

$$D(t) \geq \frac{t}{\int_0^t E(s) ds} \quad (9.9)$$

Lo si può anche scrivere come:

$$D(t) \geq \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{t} \int_0^t E(s) ds}_{\text{è un valore medio}}} \quad (9.10)$$

Dunque:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\frac{1}{t} \int_0^t E(s) ds} &\leq D(t) \leq \frac{1}{E(t)} \\ \frac{1}{\bar{E}} &\leq D(t) \leq \frac{1}{E(t)} \end{aligned} \quad (9.11)$$

Per cui possiamo dire che

$$D(t) \approx \frac{1}{\bar{E}(t)} \quad (9.12)$$

Considerando ora  $t \rightarrow \infty$ : se il materiale è un solido viscoelastico, allora il materiale presenta un asintoto diverso da zero:

$$\exists D_\infty < \infty \quad \exists E_\infty \neq 0 \quad (9.13)$$

Ricordando:

$$\frac{1}{\frac{1}{t} \int_0^t E(s) ds} \leq D(t) \leq \frac{1}{E(t)} \quad (9.14)$$

Portandolo verso tempi molto lunghi possiamo scrivere che:

$$\frac{\int_0^t E(s) ds}{t} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{E(t)}{1} \rightarrow E_\infty \quad (9.15)$$

Allora:

$$1 \leq D_\infty \leq \frac{1}{E_\infty} \quad (9.16)$$

**RIASSUMENDO** Per tempi piccoli il materiale si comporta come se fosse completamente elastico, in quanto cedevolezza e modulo di rilassamento sono l'uno il reciproco dell'altro. Per tempi intermedi di sforzo ha comportamento viscoelastico. Per tempi molto più lunghi il materiale si comporterà nuovamente a carattere elastico

**TEMPI BREVI Comportamento elastico**

**TEMPI INTERMEDI Comportamento viscoelastico** ovvero ha componente sia elastica che dissipativa.

**TEMPI LUNGI Comportamento elastico**

## 9.2 PROVA DI RILASSAMENTO

Idealmente saremmo in grado di deformare istantaneamente il materiale, evidentemente ciò non è possibile perché il materiale tende a comportarsi in maniera diversa. Dunque bisogna utilizzare una rampa di deformazione, da cui si stima il modulo di rilassamento, capendo quanto si sta sbagliando e come. Allora:

$$\epsilon(t) = \begin{cases} \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} t & 0 < t < \bar{t} \\ \bar{\epsilon} & t > \bar{t} \end{cases} \quad (9.17)$$

Conviene separare i due momenti come evidenziato dall'equazione (9.17).

$$0 < t < \bar{t}$$

$$\begin{aligned} \epsilon(t) &= \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} t & \dot{\epsilon} &= \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \\ \sigma(t) &= \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \int_0^t E(s) ds \\ \bar{\sigma}(t) &= \sigma(\bar{t}) = \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \int_0^{\bar{t}} E(s) ds \end{aligned} \quad (9.18)$$

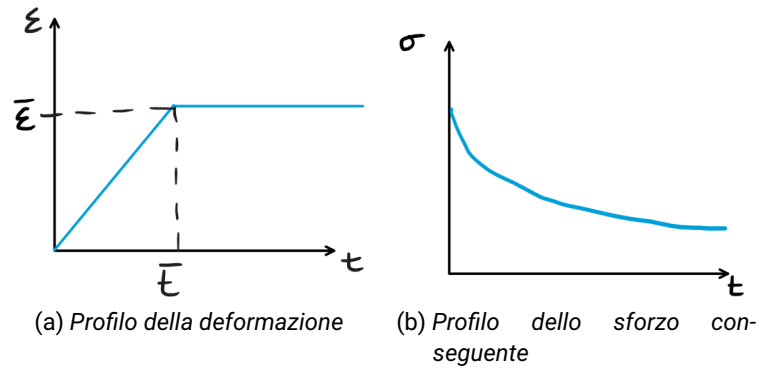


Figure 9.2: Prova di rilassamento

Il risultato di questo integrale è quello della figura 9.3a

$t > \bar{t}$

$$\begin{aligned}
 \epsilon(t) &= \bar{\epsilon} \quad \dot{\epsilon}(t) = 0 \\
 \sigma(t) &= E(t)\epsilon_0 + \int_0^t E(t-s)\dot{\epsilon}(s) ds \\
 &= \int_0^{\bar{t}} E(t-s)\dot{\epsilon}(s) ds + \int_{\bar{t}}^t E(t-s)\dot{\epsilon}(s) ds \\
 \sigma(t) &= \int_0^{\bar{t}} E(t-s) ds \quad \xrightarrow{\tau = t-s} \quad \bar{\epsilon} \int_t^{t-\bar{t}} E(\tau) (-d\tau) \\
 &= \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \int_{t-\bar{t}}^t E(s) ds
 \end{aligned} \tag{9.19}$$

Il risultato di questo risultato è 9.3b.

$t = \bar{t}$

$$\begin{aligned}
 \sigma^+(t) &= \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \int_0^{\bar{t}} E(s) ds \\
 \frac{d\sigma}{dt} &= \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} (E(t) - E(t-\bar{t})) < 0 \\
 \frac{d^2\sigma}{dt^2} &= \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} (\dot{E}(t) - \dot{E}(t-\bar{t})) \geq 0 \\
 \bar{E}(t) &= \frac{\sigma(t)}{\bar{\epsilon}} \leftrightarrow E(t) \\
 \bar{E} &= \frac{\sigma(t)}{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{\bar{t}} \int_{t-\bar{t}}^t E(s) ds \\
 &= \frac{1}{\bar{t}} \int_{t-\bar{t}}^t E(s) ds \leq E(t) \\
 F(t) \rightarrow \bar{E}(t) - E(t) &= \frac{1}{\bar{t}} \int_{t-\bar{t}}^t E(s) ds - E(t) \\
 \frac{dF}{dt} &= \frac{1}{\bar{t}} (E(t) - E(t-\bar{t})) - \dot{E}(t) < 0
 \end{aligned} \tag{9.20}$$

In questo punto si vuole dimostrare la continuità della funzione sforzo e si valuta il successivo andamento della continuità come

nella figura 9.3b. Inoltre, viene dimostrata dalla figura 9.3d che l'approssimazione che stiamo seguendo è per eccesso. In più si osserva che l'errore si assottiglia man mano che si va avanti col tempo, come si vede in figura 9.3c. Mentre, la figura 9.3e si fa notare dal punto di vista geometrico il significato dell'ultima riga.

La prova di rilassamento con rampa, commette un errore per eccesso per via della natura della prova. Per tempi sufficientemente lunghi si abbassa l'effetto dell'errore. Quando si considerano tempi ben più grandi di quello della rampa (di solito dura qualche secondo) la differenza tra **stima del modulo di rilassamento** e **modulo di rilassamento** non è così evidente. Per avere dei dati per una durata maggiore, si usa alzare la temperatura del materiale. In questo modo si simula il comportamento di ore per una prova di qualche minuto. Nel caso si vogliano informazioni su anni di esercizio, questi vengono interpolati dalle varie prove.

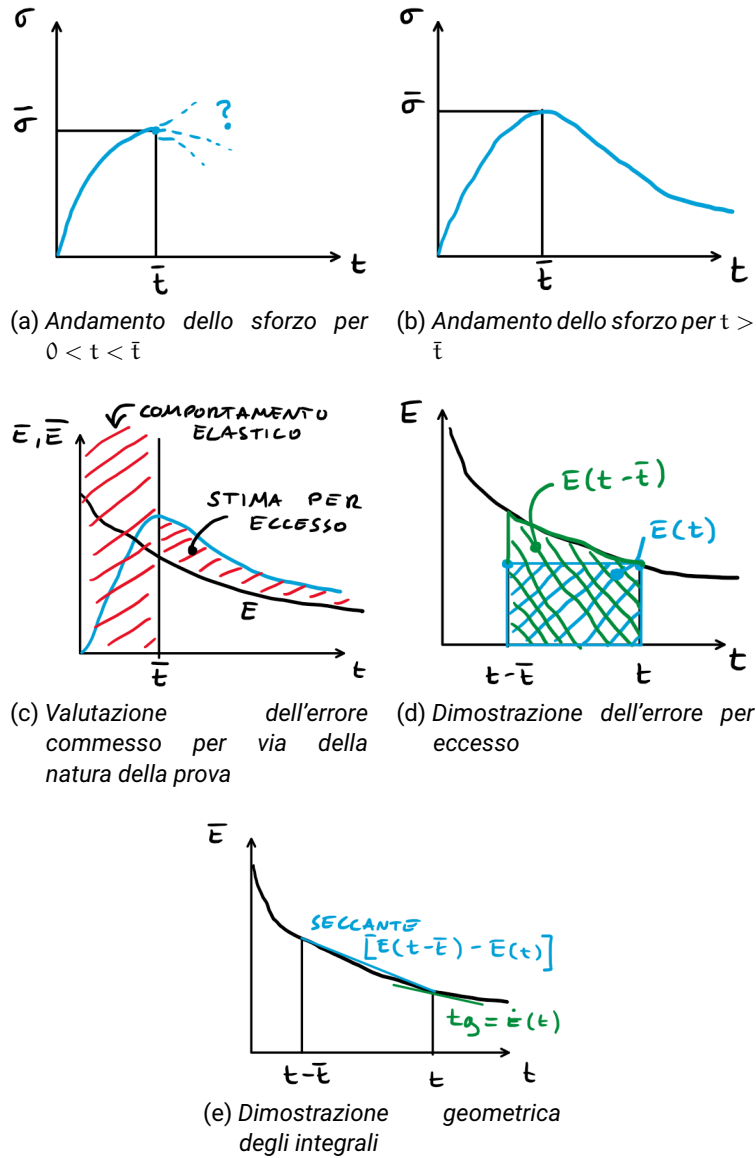


Figure 9.3: Prova di rilassamento reale

---

## MODELLI DEI FLUIDI VISCOELASTICI

---

I modelli descritti in letteratura sono una combinazione di elementi **elastici** e **dissipativi**. La viscoelasticità è un comportamento misto, parzialmente elastico e parzialmente dissipativo. Dunque:

*Quando vale il modulo di rilassamento  $E(t)$  e il modulo di cedevolezza al creep  $D(t)$ ?*

Allora conviene considerare i due elementi fondamentali come quelli delle figure 10.1. In particolare:

**MOLLA** la molla rappresenta il comportamento elastico del fluido preso in considerazione. La schematizzazione e l'equazione rappresentativa sono quelle dalla figura 10.1a.

**DISSIPATORE** rappresenta il comportamento dissipativo del materiale come se fosse uno smorzatore. Vedi figura 10.1b per equazione e modello.

Tra l'altro si vuole ricordare che:

$$\begin{aligned}\sigma &= \eta \dot{\epsilon} \text{ Sforzo normale} \\ \tau &= \eta \dot{\gamma} \text{ Sforzo di taglio}\end{aligned}\tag{10.1}$$

### 10.1 FLUIDO DI MAXWELL

Rappresentato in figura 10.2.

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2\tag{10.2}$$

Lo sforzo su, rispettivamente, molla e smorzatore. Mentre la deformazione è:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2\tag{10.3}$$

Siccome:

$$\sigma_1 = E * \epsilon_1 \quad \sigma_2 = \eta \dot{\epsilon}_2\tag{10.4}$$

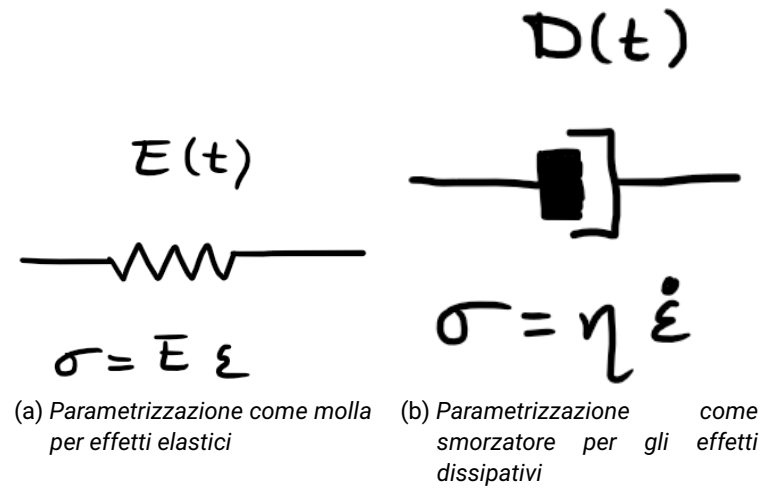


Figure 10.1: Elementi di modellazione dei fluidi viscoelastici

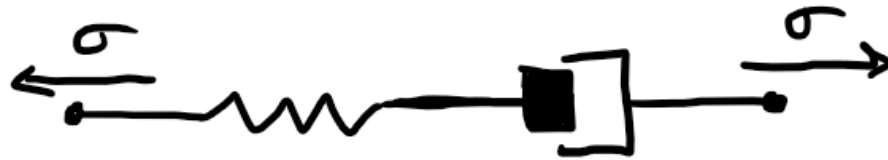


Figure 10.2: Schematizzazione del fluido di Maxwell

Da cui:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2 = \frac{\dot{\sigma}_1}{E} + \frac{\sigma_2}{\eta} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (10.5)$$

Dunque:

$$\epsilon = \bar{\epsilon} \rightarrow \begin{cases} \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \\ \sigma_0 = E \cdot \bar{\epsilon} \end{cases} \quad (10.6)$$

con le seguenti condizioni iniziali:

$$\begin{aligned} t &= 0 \\ \sigma &= E \cdot \bar{\epsilon} \end{aligned} \quad (10.7)$$



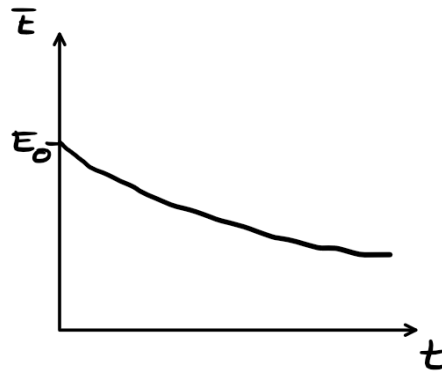


Figure 10.3: Andamento del fluido di Maxwell in termini di rilassamento

Risolviendo il sistema di equazioni differenziali:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{dt} + \frac{E}{\eta}\sigma &= 0 \\
 \frac{d\sigma}{dt} &= -\frac{E}{\eta}\sigma \Rightarrow \int \frac{d\sigma}{\sigma} = \int -\frac{E}{\eta} dt \\
 \ln(\sigma) &= -\frac{E}{\eta}t + K \Rightarrow \sigma = e^{-\frac{E}{\eta}t + K} \\
 \sigma &= Ce^{-\frac{E}{\eta}t} \\
 \sigma(0) &= C = E\bar{\epsilon} \\
 \sigma(t) &= E\bar{\epsilon}e^{-\frac{E}{\eta}t} \\
 E &= \frac{\sigma(t)}{\bar{\epsilon}} = Ee^{-\frac{E}{\eta}t}
 \end{aligned} \tag{10.8}$$

Dove:

$$\tau_r = \frac{\eta}{E} := \text{Tempo di rilassamento} \tag{10.9}$$

Da cui infine:

$$E = E_0 e^{-\frac{t}{\tau_r}} \tag{10.10}$$

Il quale comportamento è rappresentato dalla figura [10.3](#)

Grazie a questi modelli si riesce a capire come funziona anche senza fare calcoli. Se si tira la molla in serie con un dissipatore, si allunga la molla, ma mano a mano che passa il tempo, tutto il carico preso dalla molla verrà rilassato dal dissipatore viscoso che inizierà a muoversi finché la tensione rimanente verrà rilassata completamente. La storia di carico è moto prevedibile per via della semplicità del materiale.

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t}{\tau_r}} \tag{10.11}$$

Valutiamo il comportamento al *creep*.

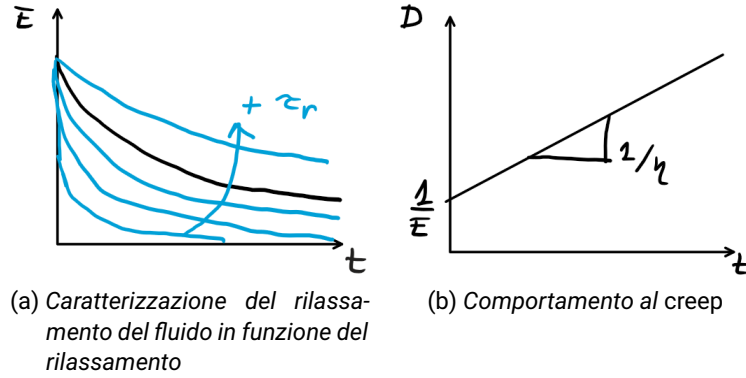


Figure 10.4: Comportamenti del fluido di Maxwell

### 10.1.1 Prova di creep

Ricordiamo:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{\bar{E}} + \frac{\sigma}{\eta}, \quad \sigma = \bar{\sigma} \quad \forall t > 0 \quad (10.12)$$

La condizione iniziale:

$$\dot{\epsilon} = \frac{0}{\bar{E}} + \frac{\bar{\sigma}}{\eta} = \frac{\bar{\sigma}}{\eta} \Rightarrow \epsilon(0) = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{E}} \quad (10.13)$$

Risolviendo l'equazione differenziale:

$$\epsilon(t) = \frac{\bar{\sigma}}{\eta} t + C \rightarrow \epsilon(0) = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{E}} = C \rightarrow \epsilon(t) = \frac{\bar{\sigma}}{\eta} t + \frac{\bar{\sigma}}{\bar{E}} \quad (10.14)$$

Siccome

$$D(t) = \frac{\epsilon(t)}{\bar{\sigma}} = \frac{t}{\eta} + \frac{1}{\bar{E}} \quad (10.15)$$

Si dimostra un fluido viscoelastico perché la deformazione non è limitata e la cedevolezza iniziale ha un valore iniziale diverso da zero.. Infatti, il materiale, eccitato istantaneamente, ha comportamento elastico.

Il fluido di Maxwell è un modello che approssima molto bene il comportamento dei fluidi. Quando il materiale ha comportamento governato dalla viscoelasticità. Nella realtà si utilizza questo modello, opportunamente riadattato. Non va assolutamente usato per materiali polimerici allo stato solido.

## 10.2 MODELLO DI KELVIN-VOIGT

La deformazione dell'elemento deve essere uguale per i due rami di molla e smorzatore. Lo sforzo totale sarà pari alla somma degli sforzi dei due.

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_1 + \sigma_2 \\ \sigma_1 &= \bar{E}\epsilon_1, \quad \sigma_2 = \eta\dot{\epsilon}_2 \end{aligned} \quad (10.16)$$

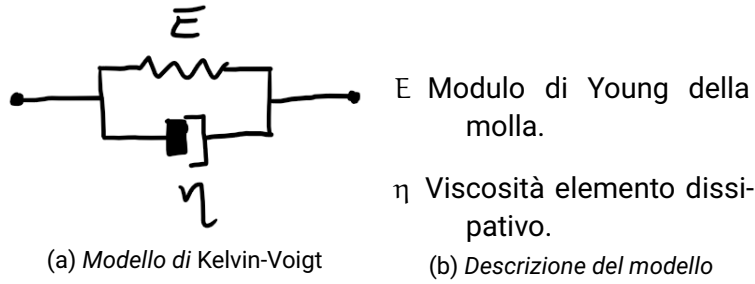


Figure 10.5: Modello di Kelvin-Voigt

Ne deriva:

$$\sigma = E\epsilon + \eta\dot{\epsilon} \quad (10.17)$$

### 10.2.1 Prova di creep

$$\sigma = \bar{\sigma} \quad \forall t > 0 \quad (10.18)$$

Da cui:

$$\eta\dot{\epsilon} + E\epsilon = \bar{\sigma} \Rightarrow \dot{\epsilon} + \frac{E}{\eta}\epsilon = \frac{\bar{\sigma}}{\eta} \quad (10.19)$$

Da cui la condizione iniziale per  $\epsilon(0) = 0$  Il comportamento in questo caso se si applica un carico istantaneo si dovrebbe avere una deformazione della sola molla. Siccome i due elementi sono in parallelo, prevale che: essendo lo smorzatore infinitamente rigido, allora la deformazione sarà nulla.

$$\begin{cases} \dot{\epsilon} + \frac{E}{\eta}\epsilon = \frac{\bar{\sigma}}{\eta} \rightarrow \epsilon(t) = \epsilon_h(t) + \epsilon_p(t) \\ \epsilon_p = \frac{\bar{\sigma}}{E} \end{cases} \quad (10.20)$$

Come si vede, l'equazione differenziale è non omogenea, dunque va calcolata:

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_h + \frac{E}{\eta}\epsilon_h &= 0 \rightarrow \epsilon_h = Ke^{-\frac{E}{\eta}t} \\ \epsilon(t) &= Ke^{-\frac{E}{\eta}t} + \frac{\bar{\sigma}}{E} \rightarrow \epsilon(0) = K + \frac{\bar{\sigma}}{E} = 0 \rightarrow K = -\frac{\bar{\sigma}}{E} \\ \epsilon(t) &= -\frac{\bar{\sigma}}{E}e^{-\frac{E}{\eta}t} + \frac{\bar{\sigma}}{E} = \frac{\bar{\sigma}}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}\right) \\ D(t) &= \frac{\epsilon(t)}{\bar{\sigma}} = \frac{1}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}\right) = D_\infty \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}}\right) \end{aligned} \quad (10.21)$$

Dove,  $\tau_c = \frac{\eta}{E}$  è il tempo di ritardo.

È un solido viscoelastico perché la cedevolezza è superiormente limitata. Il materiale è istantaneamente rigido: risponde alla sollecitazione

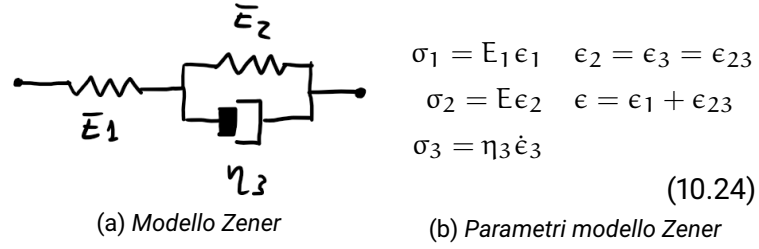


Figure 10.6: Modello e parametri del fluido Zener

istantanea in maniera rigida. Si osserva che però il modello è patologico perché: per il comportamento a rilassamento:  $\epsilon(t) = \bar{\epsilon}$  allora,

$$\sigma = E\epsilon + \eta\dot{\epsilon} = E\bar{\epsilon} \quad (10.22)$$

Da cui:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\bar{\epsilon}} = E \quad (10.23)$$

Non è accettabile che il modello di rilassamento resti costante.

### 10.3 MODELLO ZENER, SOLIDO A TRE PARAMETRI

Da cui lo sforzo può esser descritto come:

$$\sigma = \sigma = \sigma_2 + \sigma_3 \quad (10.25)$$

Allora:

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon} &= \dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_3 = \frac{\dot{\sigma}_1}{E_1} + \frac{\sigma_3}{\eta_3} = \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma - \sigma_2}{\eta_3} = \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma}{\eta_3} - \frac{E_2\epsilon_2}{\eta_3} \\ &= \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma}{\eta_3} - \frac{E_2}{\eta_3}(\epsilon - \epsilon_1) = \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma}{\eta_3} - \frac{E_2}{\eta_3}\epsilon + \frac{E_2}{\eta_3}\frac{\sigma_1}{E_1} \\ &= \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma}{\eta_3} - \frac{E_2\epsilon}{\eta_3} + \frac{E_2}{\eta_3}\frac{\sigma}{E_1} \\ \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{1}{\eta_3} \left( 1 + \frac{E_2}{E_1} \right) \sigma &= \dot{\epsilon} + \frac{E_2}{\eta_3}\epsilon \end{aligned} \quad (10.26)$$

#### 10.3.1 Prova di creep

$$\dot{\epsilon} + \frac{E_2}{\eta_3}\epsilon = \frac{1}{\eta_3} \left( 1 + \frac{E_2}{E_1} \right) \bar{\sigma} \quad (10.27)$$

Da cui la condizione iniziale  $\epsilon(0) = \frac{\bar{\sigma}}{E_1}$  Resta un'equazione differenziale del primo ordine non omogenea, al solito la soluzione sarà com-

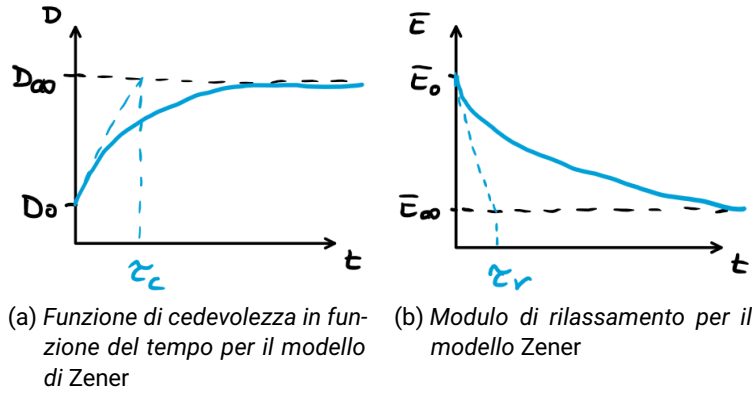


Figure 10.7: Modello Zener

binazione della soluzione dell'omogenea e una soluzione particolare.

$$\begin{aligned}
 \epsilon_p(t) &= \text{cost} = \frac{E_2}{\eta_3} \epsilon_p = \frac{1}{\eta_3} \left( 1 + \frac{E_2}{E_1} \right) \bar{\sigma} \\
 \epsilon_p &= \left( \frac{1}{E_2} + \frac{1}{E_1} \right) \bar{\sigma} \\
 \epsilon_h(t) &= K e^{-\frac{E_2}{\eta_3} t} \\
 \epsilon(t) &= K e^{-\frac{E_2}{\eta_3} t} + \left( \frac{1}{E_2} + \frac{1}{E_1} \right) \bar{\sigma} \\
 \epsilon(0) &= K + \left( \frac{1}{E_2} + \frac{1}{E_1} \right) \bar{\sigma} = \frac{\bar{\sigma}}{E_1} \Rightarrow K = -\frac{\bar{\sigma}}{E_2} \\
 \epsilon(t) &= -\frac{\bar{\sigma}}{E_2} e^{-\frac{E_2}{\eta_3} t} + \left( \frac{1}{E_2} + \frac{1}{E_1} \right) \bar{\sigma} \\
 \epsilon(t) &= \frac{1}{E_1} \bar{\epsilon} + \frac{\bar{\sigma}}{E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_3} t} \right)
 \end{aligned} \tag{10.28}$$

E:

$$D(t) = \frac{\epsilon(t)}{\bar{\sigma}} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_3} t} \right) \tag{10.29}$$

Resta valido che:

$$\begin{aligned}
 t \rightarrow 0 \quad D(0) &= \frac{1}{E_1} \\
 t \rightarrow \infty \quad D(\infty) &= \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \\
 D(t) &= D_0 + (D_\infty - D_0) \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}} \right)
 \end{aligned} \tag{10.30}$$

Con  $\tau_c = \frac{\eta_3}{E_2}$  tempo di ritardo della cedevolezza.

Il materiale è un solido viscoelastico perché la cedevolezza di creep è superiormente limitata.

Si nota negli altri comportamenti come se fosse elastico. La parte dissipativa appare lontano dai limite. in un certo senso, dipende dal

ritardo elastico: se  $\eta_3 \downarrow$  allora il materiale sarà più a comportamento elastico: se  $\eta_3 \uparrow$  il materiale risulterà più dissipativo.

### 10.3.2 Prova di rilassamento

Allora imponiamo  $\epsilon = \bar{\epsilon}$ .

$$\begin{cases} \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{1}{\eta_3} \left(1 + \frac{E_2}{E_1}\right) \sigma = \frac{E_2}{\eta_3} \bar{\epsilon} \\ \text{Condizione iniziale: } \sigma(0) = E_1 \bar{\epsilon} \end{cases} \quad (10.31)$$

La soluzione dell'equazione differenziale:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_h(t) + \sigma_p(t) \\ \sigma_p(t) &= \sigma_p \rightarrow \sigma_p = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \bar{\epsilon} \\ \sigma_h(t) &= \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{1}{\eta_3} \left(1 + \frac{E_2}{E_1}\right) \sigma = 0 \\ &= \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta_3} (E_1 + E_2) \sigma = 0 \\ &= K e^{-\frac{E_1 + E_2}{\eta_3} t} \\ \sigma(t) &= K e^{-\frac{E_1 + E_2}{\eta_3} t} + \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \bar{\epsilon} \\ \sigma(0) &= K + \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \bar{\epsilon} = E_1 \bar{\epsilon} \\ \Rightarrow K &= E_1 \bar{\epsilon} - \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \bar{\epsilon} = \frac{E_1^2}{E_1 + E_2} \bar{\epsilon} \\ \sigma(t) &= \frac{E_1^2}{E_1 + E_2} \bar{\epsilon} e^{-\frac{E_1 + E_2}{\eta_3} t} + \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \bar{\epsilon} \end{aligned} \quad (10.32)$$

Da cui:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\bar{\epsilon}} = \frac{E_1^2}{E_1 + E_2} e^{-\frac{E_1 + E_2}{\eta_3} t} + \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \quad (10.33)$$

Ai limiti:

$$\begin{aligned} t \rightarrow 0 \quad E_0 &= \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} + \frac{E_1^2}{E_1 + E_2} = E_1 \\ t \rightarrow \infty \quad E_\infty &= \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \\ E(t) &= E_\infty + (E_0 - E_\infty) e^{-\frac{t}{\tau_r}} \end{aligned} \quad (10.34)$$

Con  $\tau_r = \frac{\eta_3}{E_1 + E_2}$  tempo di rilassamento.

Sia cedevolezza che modulo sono funzioni esponenziali, in entrambi i casi limitati e non arrivano né a zero né infinito.

Il modello Zener può avere un'altra conformazione con lo stesso risultato: non è esattamente lo stesso, la forma della risposta sarà la stessa, ma i parametri saranno utilizzati diversamente.

---

## PROVE DINAMICO-MECCANICHE

---

Consistono nell'imporre al materiale una storia di deformazione periodica nel tempo. Ad esempio:

$$\epsilon(t) = \bar{\epsilon} \sin(\omega t) \quad (11.1)$$

Assomiglia ad una prova di fatica per i metalli, ma ha tutt'altro significato.

Bastano alcuni minuti di sollecitazione a  $\epsilon(t)$  per ottenere i dati caratteristici del materiale. Inoltre, in questo caso si controlla la deformazione e il materiale non si rompe.

I dati che si ottengono sono:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \epsilon(0)E(t) + \int_0^t E(t-\tau)\dot{\epsilon}(s) ds \\ E(t) &= E_\infty + \Delta E(t) \end{aligned} \quad (11.2)$$

Se il materiale è fluido viscoelastico allora  $E_\infty = 0$ , altrimenti  $E_\infty > 0$ .  
Mente  $\Delta E(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$ . Allora:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \epsilon(0)(E_\infty + \Delta E(t)) + \int_0^t (E_\infty + \Delta E(t-s))\dot{\epsilon}(s) ds \\ &= \epsilon(0)E_\infty + \epsilon(0)\Delta E(t) + \int_0^t E_\infty \dot{\epsilon}(s) ds + \int_0^t \Delta E(t-s)\dot{\epsilon}(s) ds \\ &= \epsilon(0)E_\infty + \epsilon(0)\Delta E(t) + E_\infty(\epsilon(t) - \epsilon(0)) + \int_t^0 \Delta E(\tau)\dot{\epsilon}(t-\tau) - d\tau \\ &= \epsilon(0)\Delta E(t) + E_\infty\epsilon(t) + \int_0^t \Delta E(s)\dot{\epsilon}(t-s) ds \end{aligned} \quad (11.3)$$

Imponendo che  $\epsilon(t) = \bar{\epsilon} \sin(\omega t)$  allora:

$$\begin{aligned}
 \sigma(t) &= E_{\infty} \bar{\epsilon} \sin(\omega t) + \int_0^t \Delta E(s) \omega \bar{\epsilon} \cos(\omega(t-s)) ds \\
 &= E_{\infty} \bar{\epsilon} \sin(\omega t) + \omega \bar{\epsilon} \int_0^t \Delta E(s) [\cos(\omega t) \cos(\omega s) + \sin(\omega t) \sin(\omega s)] ds \\
 &= E_{\infty} \bar{\epsilon} \sin(\omega t) + \omega \bar{\epsilon} \int_0^t \Delta E(s) \cos(\omega t) \cos(\omega s) ds + \\
 &\quad \omega \bar{\epsilon} \int_0^t \Delta E(s) \sin(\omega t) \sin(\omega s) ds \\
 &= E_{\infty} \bar{\epsilon} \sin(\omega t) + \omega \bar{\epsilon} \cos(\omega t) \int_0^t \Delta E(s) \cos(\omega s) ds + \\
 &\quad \omega \bar{\epsilon} \sin(\omega t) \int_0^t \Delta E(s) \sin(\omega s) ds \\
 &= \bar{\epsilon} \left[ E_{\infty} + \omega \int_0^t \Delta E(s) \sin(\omega s) ds \right] \sin(\omega t) + \\
 &\quad \bar{\epsilon} \left[ \omega \int_0^t \Delta E(s) \cos(\omega s) ds \right] \cos(\omega t)
 \end{aligned} \tag{11.4}$$

Sarebbe la storia di deformazione è sinusoidale, non è detto che la storia di sforzo lo sia.

$$\begin{aligned}
 \int_0^t \Delta E(s) \sin(\omega s) ds \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \exists \int_0^t \Delta E(s) \sin(\omega s) ds < \infty \\
 \int_0^t \Delta E(s) \cos(\omega s) ds \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \exists \int_0^t \Delta E(s) \cos(\omega s) ds < \infty
 \end{aligned} \tag{11.5}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma(t) &= \bar{\epsilon} \underbrace{\left[ E_{\infty} + \omega \int_0^t \Delta E(s) \sin(\omega s) ds \right]}_{E'(\omega)} \sin(\omega t) + \\
 &\quad + \bar{\epsilon} \underbrace{\left[ \omega \int_0^t \Delta E(s) \cos(\omega s) ds \right]}_{E''(\omega)} \cos(\omega t)
 \end{aligned} \tag{11.6}$$

Da cui:

$$\begin{cases} \sigma(t) &= \bar{\epsilon} E'(\omega) \sin(\omega t) + \bar{\epsilon} E''(\omega) \cos(\omega t) \\ E'(\omega) &:= \text{Modulo conservativo} \\ E''(\omega) &:= \text{Modulo dissipativo} \end{cases} \tag{11.7}$$

Si riesce a vedere quanto il materiale è in grado di mantenere energia rispetto a quanto ne dissipa.

**MODULO CONSERVATIVO** parte in fase con la sollecitazione, rappresenta la capacità del materiale di conservare energia.

**MODULO DISSIPATIVO** parte in contro fase con la sollecitazione, rappresenta la capacità del materiale a dissipare energia.



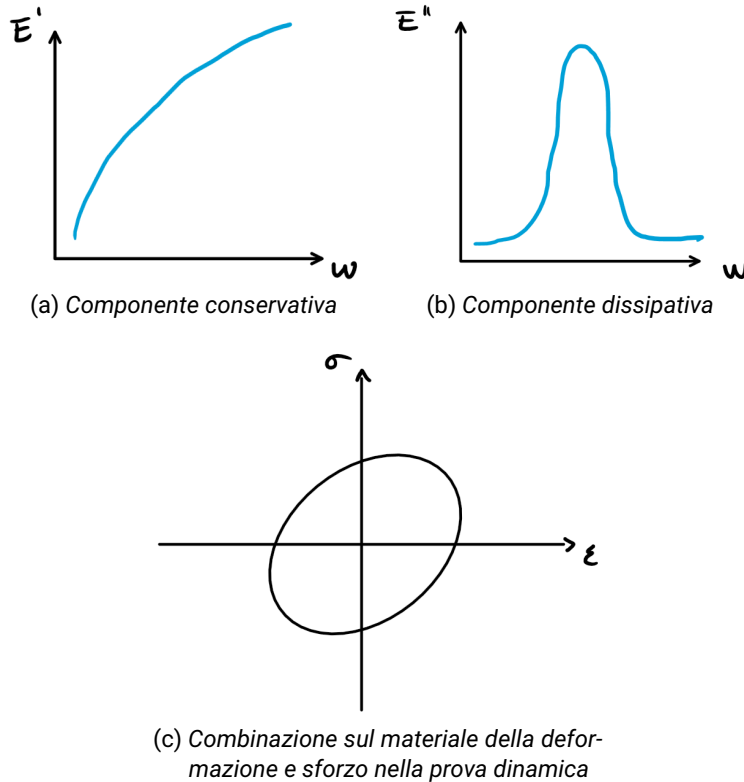


Figure 11.1: Componenti della prova dinamico-meccanica

### 11.1 COME VIENE REALIZZATA LA PROVA?

Se la forzate è definita come:  $\epsilon(t) = \bar{\epsilon} \sin(\omega t)$  allora lo sforzo può essere visto come:  $\sigma(t) = \bar{\sigma} \sin(\omega t + \delta)$ . Da cui:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \bar{\sigma} (\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)) = \\ &= \underbrace{(\bar{\sigma} \cos(\delta))}_{\bar{\epsilon} E'} \sin(\omega t) + \underbrace{(\bar{\sigma} \sin(\delta))}_{\bar{\epsilon} E''} \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (11.8)$$

$$\begin{cases} E' = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\epsilon}} \cos(\delta) \\ E'' = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\epsilon}} \sin(\delta) \end{cases}$$

Dalla figura 11.1, si osserva che le componenti hanno comportamento diverso tra loro.

**COMPONENTE CONSERVATIVA  $E'$**  ha un andamento crescente al crescere della frequenza della prova.

**COMPONENTE DISSIPATIVA  $E''$**  ha un andamento a campana, dunque per basse e alte frequenza tende a zero, ha un picco per frequenze intermedie.

Allora:

$$\begin{aligned} \epsilon(t) &= \bar{\epsilon} \sin(\omega t) \doteq \omega \bar{\epsilon} \cos(\omega t) \\ \sigma(t) &= \bar{\sigma} \sin(\omega t + \delta) \end{aligned} \quad (11.9)$$

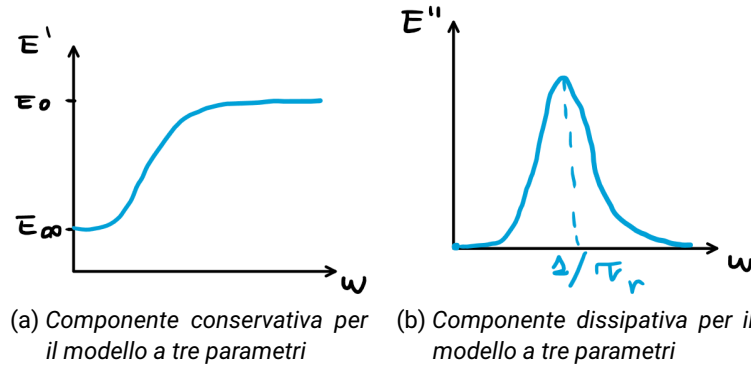


Figure 11.2: Risultati di un prova dinamica per un fluido a tre parametri

In termini energetici:

$$\begin{aligned}
 W &= \int_{\text{ciclo}} \sigma d\epsilon \\
 &= \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \sigma \frac{d\epsilon}{ds} ds \\
 W &= \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \bar{\sigma} \sin(\omega t + \delta) \cdot \omega \bar{\epsilon} \cos(\omega s) ds \\
 W &= \bar{\sigma} \bar{\epsilon} \omega \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \cos(\omega s) [\sin(\omega s) \cos(\delta) + \cos(\omega s) \sin(\delta)] ds \\
 &= \bar{\sigma} \bar{\epsilon} \omega \left[ \cos(\delta) \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \cos(\omega s) \sin(\omega s) ds + \sin(\delta) \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \cos^2(\omega s) ds \right] \\
 &= \bar{\sigma} \bar{\epsilon} \omega \sin(\delta) \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\omega} \\
 &= \bar{\sigma} \bar{\epsilon} \pi \sin(\delta) = \pi \bar{\epsilon}^2 E''(\omega)
 \end{aligned}
 \tag{11.10}$$

Da cui si può definire il fattore di perdita come:  $\frac{E''}{E'} = \tan(\delta)$ .

APPLICANDO AL SOLIDO A TRE PARAMETRI:

$$E(t) = E_{\infty} + (E_0 - E_{\infty}) E^{-\frac{t}{\tau_r}} \tag{11.11}$$

Da cui:

$$\begin{cases}
 E'(\omega) &= E_{\infty} + \omega \int_0^{\infty} (E_0 - E_{\infty}) e^{-\frac{t}{\tau_r}} \sin(\omega s) ds \\
 &= E_{\infty} + (E_0 - E_{\infty}) \frac{\omega^2 \tau_r^2}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \\
 E''(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} (E_0 - E_{\infty}) e^{-\frac{t}{\tau_r}} \cos(\omega s) ds \\
 &= (E_0 - E_{\infty}) \frac{\omega \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}
 \end{cases}
 \tag{11.12}$$

Il tempo di rilassamento è tale per cui il materiale posto a deformazione a frequenze pari all'inverso del tempo di rilassamento. pre-

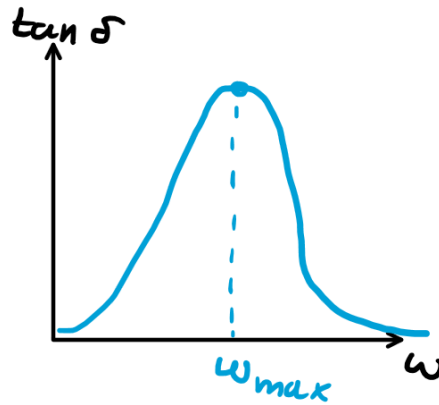


Figure 11.3: Andamento del fattore di perdita per il modello Zener

senta la massima dissipazione. Inoltre si può definire il modulo complesso come:

$$E^*(\omega) = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (11.13)$$

Analizzando il comportamento del fattore di perdita, come in figura 11.3, si osserva che il comportamento assomiglia a quello di  $E''$ . Infatti dipende dal fatto che il materiale ha comportamento elastico a bassa ed alta frequenza: mentre, a frequenze intermedie subentra la componente dissipativa.

Tra l'altro il picco si trova in corrispondenza di  $\omega_{max}$  definito come:

$$\omega_{max} = \sqrt{\frac{1}{\tau_r \tau_c}} \quad (11.14)$$

Sebbene il modello di Zener rappresenti bene i due comportamenti: nella realtà non è perfettamente rappresentativo di materiali viscoelastici.

**CONFRONTO COI DATI SPERIMENTALI** Il modello non riesce a raggiungere i valori ottenuti da una prova sperimentale. Funzionano qualitativamente ma non numericamente. Alla figura 11.4 viene rappresentato il confronto tra i dati ottenuti dalla prova sperimentale e il modello di Zener.

*Si può correggere?*

Considerando che il materiale rappresenta un comportamento dissipativo per un certo range di frequenze allora: mettendo in serie più modelli con tempo di rilassamento diverso:

$$\begin{aligned} E(t) &= E_\infty + (E_0 - E_\infty)e^{-\frac{t}{\tau_r}} \\ E(t) &= E_\infty + K_1 e^{-\frac{t}{\tau_{r1}}} + K_2 e^{-\frac{t}{\tau_{r2}}} + \dots + K_N e^{-\frac{t}{\tau_{rN}}} \\ &= E_\infty + \sum_{i=1}^N K_i e^{-\frac{t}{\tau_{ri}}} \end{aligned} \quad (11.15)$$

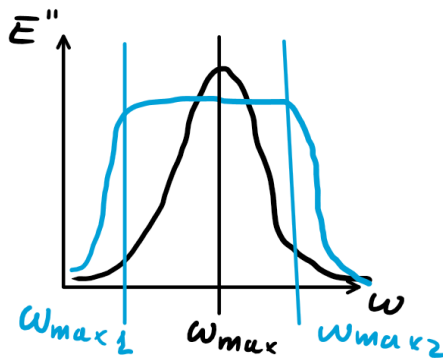


Figure 11.4: Confronto tra i dati sperimentali (in blu), e il modello di Zener (in nero)

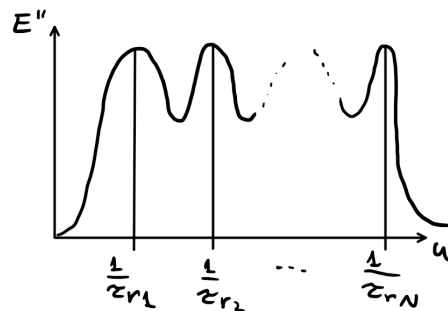


Figure 11.5: Modello di Zener modificato per adattarsi ai dati sperimentali

Il modello di Zener corretto presenta uno spettro discreto di tempi di rilassamento. Uno per ogni elemento aggiuntivo inserito.

**N.B.** Per ogni elemento aggiunto si introducono nuove variabili che devono essere ottenute sperimentalmente.

In letteratura sono state sviluppati dei modelli adatti solo per rappresentare numericamente il comportamento dei dati sperimentali. **Non fanno riferimento ad alcun sistema fisico.**

#### ALTRI MODELLI

$E(t) = E_{\infty} + \frac{E_0 - E_{\infty}}{\left(1 + \frac{t}{\tau_r}\right)^2}$  usata perché allarga il punto di massimo.

$E(t) = E_{\infty} + (E_0 - E_{\infty}) e^{-\left(\frac{t}{\tau_r}\right)^{\alpha}}$  Sempre un modello a quattro parametri.

$E(t) = E_{\infty} \left(1 + \int_{t_1}^{t_2} \frac{c}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau\right)$  Spettro continuo di tempi di rilassamento.

---

SOVRAPPOSIZIONE TEMPO-TEMPERATURA

---

Ogni materiale viscoelastico viene caratterizzato dall'aumento della temperatura non si ha un decadimento della curva di rilassamento, bensì si sposta verso sinistra.

Ciò è dovuto alla temperatura che aumentando dà più energia alle molecole, che saranno libere di svincolarsi tra loro più facilmente. Da cui possiamo analiticamente descrivere:

$$E(\log(t), T_1) = E(\log(t + \delta), T_0) \quad (12.1)$$

Imponiamo che  $\delta = \log(\phi(T_1, T_0))$ . Allora definiamo la **funzione di shift**:

$$a = a(T_1, T_0) = \frac{1}{\phi} \quad (12.2)$$

Perciò:

$$\begin{aligned} E(\log(t), T_1) &= E(\log(\phi(t)), T_0) \\ E(\log(t), T_1) &= E(\log(\frac{t}{a}), T_0) \\ E(t, T_1) &= E(\frac{t}{a}, T_0) \end{aligned} \quad (12.3)$$

Questa è l'equazione di **sovrapposizione tempo-temperatura**.

Quello che succede ad una temperatura più alta è esattamente ciò che succede ad una temperatura più bassa in maggior tempo.

**FUNZIONE DI SHIFT** La funzione di *shift* è una funzione decrescente nella temperatura. Viene rappresentata in figura [12.2](#).

*T<sub>0</sub> viene presa come la temperatura ambiente?*

Non per forza, ad esempio spesso viene usata come riferimento la temperatura di transizione vetrosa:  $T_0 = T_g$ . Dunque, si può pensare di realizzare delle prove proprio alla temperatura  $T_g$ . Allora:

$$a(T, T_g) \Rightarrow \log(a) = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (12.4)$$

Dove,  $C_1$ ,  $C_2$  sono costanti universali, comuni per tutti i polimeri.

$$C_1 = 17.4 \quad C_2 = 51.6K \quad (12.5)$$

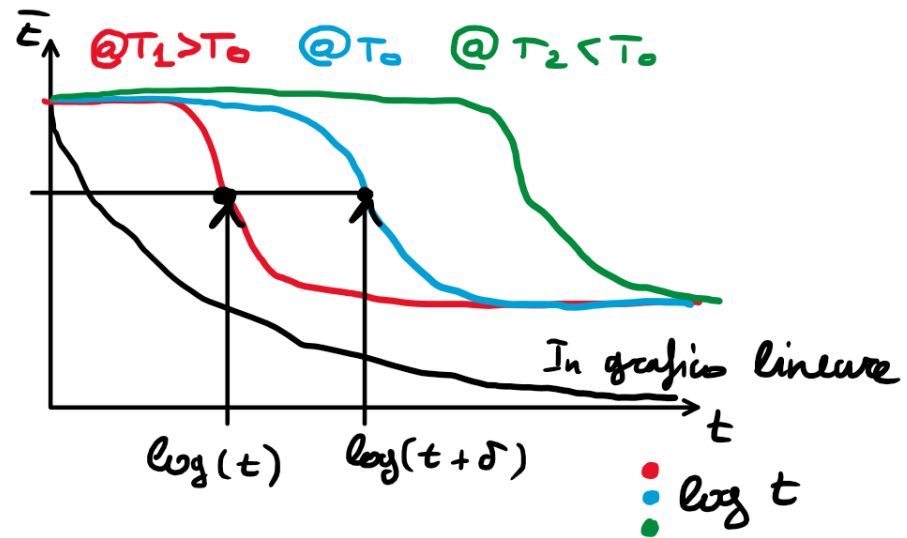


Figure 12.1: Comportamento di un materiale viscoelastico in diverse condizioni di temperatura,  $T_0$  può essere la temperatura ambientale

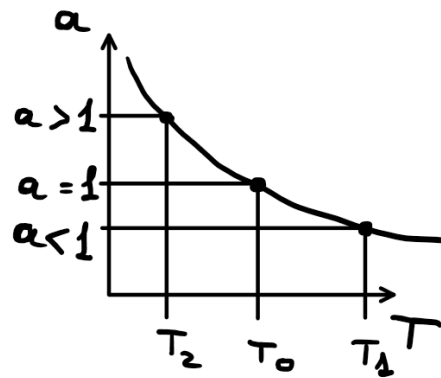


Figure 12.2: Funzione di shift

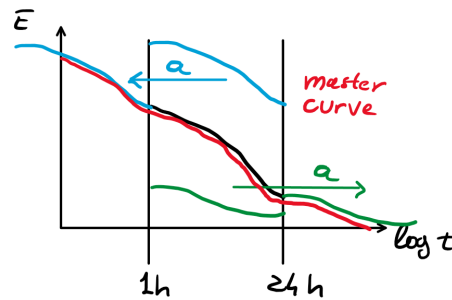


Figure 12.3: Costruzione della *master curve* grazie alla teoria WLF

## 12.1 TEORIA DI WILLIAMS-LANDEL-FERRY (WLF)

Questa teoria si propone di determinare una funzione di *shift* indipendentemente dal polimero che si sta analizzando.

La teoria di WLF funziona abbastanza bene per i materiali polimerici amorfi. Meno bene per i materiali semi-cristallini allora bisogna determinare sperimentalmente le due costanti  $C_1$ ,  $C_2$ .

*Si può sfruttare la teoria WLF per effettuare delle prove accelerate?*

Si sfrutta la teoria per ottenere i pezzi mancanti per completare la curva alla temperatura di riferimento. Si effettuano diverse prove a temperatura più o meno alte. Poi si traslano i pezzi di curva in scala logaritmica per completare la **master curve**. Un esempio è quello della figura 12.3.

Variando la temperatura si può vedere ciò che succederebbe al materiale a tempo molto più lungo. Si possono effettuare delle prove sinusoidali dove si mantiene costante la frequenza, ad esempio 1Hz. Invece di modificare la frequenza, si modifica la temperatura.

## 12.2 DYNAMIC-MECHANICAL THERMIC ANALYSIS

La DMTA è un'analisi molto accurata per misurare la temperatura di transizione vetrosa. Vedi figura 12.4. In generale, durante la transizione vetrosa si ha un forte comportamento dissipativo da parte del materiale. Dunque, si guarda al punto di massimo assoluto nella componente dissipativa  $E''$  a cui corrisponderà la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ .

Nei materiali polimerici si fanno queste prove a materiale fluido. Per cui, non si eseguono delle vere e proprie prove di trazione. Piuttosto si considera un'equivalenza con degli sforzi torsionali e si impone una storia di sforzi in senso torsionale.

La DMTA si sfrutta in particolare per i polimeri semi-cristallini. Per gli amorfi si può stimare con la WLF vista in precedenza.

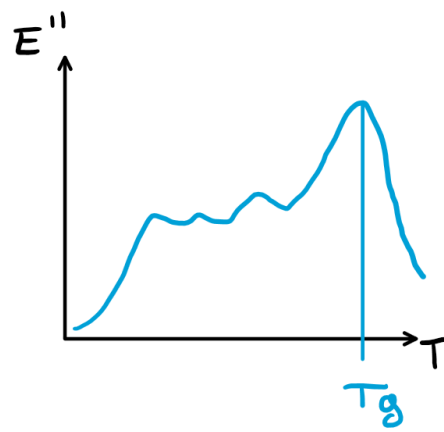


Figure 12.4: Grafico uscente dalla DMTA



## Part IV

### CENNI SUGLI ELASTOMERI



# 13

## L'ELASTICITÀ DELLA GOMMA

### 13.1 COS'È L'ELASTICITÀ?

Ipotizzando un materiale cristallino, se posto ad una trazione: si sta cedendo energia al sistema. Il quale equilibra la forza con una resistente che tende a riportare il sistema in una condizione di equilibrio a minore energia.

La forza resistente è una forza elastica: dunque ci si aspetta che togliendo la forza di azione, la reazione riporti il materiale allo stato iniziale.

Prendiamo per esempio il caso di un pistone. Se si applica l'ipotesi di quasi-statico: cioè la componente è talmente lenta da considerare la temperatura costante.

Applichiamo il primo principio della termodinamica.

#### PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$dU = dQ - pdV \quad (13.1)$$

Da cui seguendo le ipotesi di:

$$Hyp : \begin{cases} T = \text{cost.} \\ dQ = TdS \end{cases} \quad (13.2)$$

Da cui:

$$0 = TdS - pdV \Rightarrow p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T=\text{cost.}} \quad (13.3)$$

Interrogando l'equazione di Boltzman:

$$S = S_0 + K_b \ln(W) \quad (13.4)$$

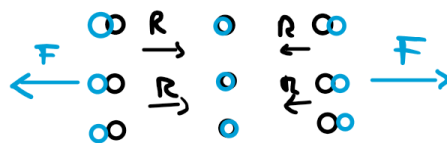


Figure 13.1: Resistente per mantenere il materiale insieme

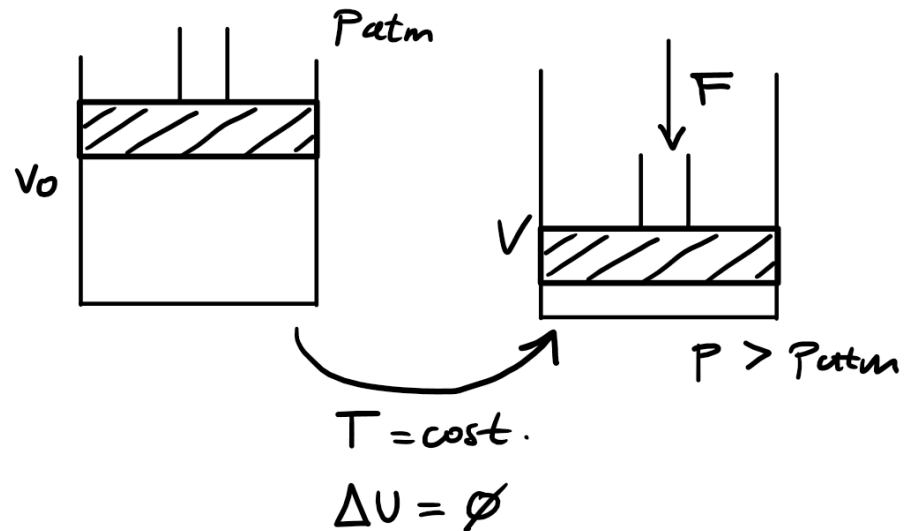


Figure 13.2: Esempio del pistone per il primo principio della termodinamica

Dove  $W$  è il numero di configurazione che il sistema può assumere, ovvero l'**entropia configurazionale**. In generale si osserva che per una singola molecola  $W \propto V$  mentre per  $N$  molecole:  $W \propto V^N$ . In particolare, la seconda conseguenza è dovuta al fatto che se una molecola ha una configurazione, le altre ne abbiano una completamente differente. ne segue:

$$\begin{aligned} S &= S_0 + K_b \ln(CV^N) = S_0 + K_b [\ln(C) + \ln(V^N)] = \\ &= S_0 + K_b N [\ln(C) + \ln(V)] = \\ &= S_0 + K_b N \ln(V) \end{aligned} \quad (13.5)$$

Applicando al primo principio della termodinamica:

$$p = T \left. \frac{\partial s}{\partial V} \right|_T = T \frac{N}{V} K_b \quad (13.6)$$

Da cui ne deriva l'equazione di stato dei gas ideali:

$$pV = K_b NT \Rightarrow pV = nRT \quad (13.7)$$

Dove  $N$  è il numero di molecole che può essere descritto come:  $nN_A$  numero di moli per numero atomico, e  $R$  costante dei gas ideali che viene anche definita come  $K_b N_A$ .

Abbiamo supposto un comportamento isoterma e reversibile con entropia e gas perfette. Da cui si ottiene la legge di stato dei gas ideali. Quello che cambia è l'entropia: al calare del volume diminuisce l'entropia perché si passa da volume ampio (quindi molte possibili configurazioni) a poco volume, con piccole configurazioni possibili perché impaccando le molecole si limita la libertà di configurazione. Non è una minimizzazione dell'energia ma una massimizzazione dell'entropia: tende al disordine, vorrebbe un volume maggiore permettendo più configurazioni.

## CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

$$dU = dQ - p dV + F dl \quad (13.8)$$

Ipotesi:

$$\text{Hyp} : \begin{cases} dQ = T dS := \text{Condizione di reversibilit\`a termodinamica} \\ dV = 0 := \text{Gli elastomeri sono incompressibili} \\ T = \text{cost.} \end{cases} \quad (13.9)$$

la condizione di incompressibilit\`a suggerisce che non si pu\`o applicare una compressione idrostatica: meglio, la si applica ma non si ottiene deformazione di conseguenza.

Dunque:

$$dU = dQ + F dl \Rightarrow F dl = dU - T dS \quad (13.10)$$

Da cui:

$$F = \left. \frac{\partial U}{\partial l} \right|_{T,V} - T \left. \frac{\partial S}{\partial l} \right|_{T,V} \quad (13.11)$$

Quest'ultima \`e l'applicazione del primo principio della termodinamica ad una singola macromolecola. Dove:

$\left. \frac{\partial U}{\partial l} \right|_{T,V}$  \`e la **Componente di energia legata al materiale**. Viene consumata un poco nella rotazione dei legami covalenti.

$T \left. \frac{\partial S}{\partial l} \right|_{T,V}$  \`e la **Componente di entropia legata al materiale**. Diminuisce per via delle minori configurazioni che la molecola pu\`o stabilire.

In generale vale:

$$\left| \left. \frac{\partial U}{\partial l} \right|_{T,V} \right| \ll \left| \left. \frac{\partial S}{\partial l} \right|_{T,V} \right| \quad (13.12)$$

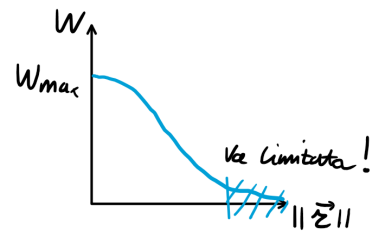
Per cui per una gomma ideale:

$$F = - \left. \frac{\partial S}{\partial l} \right|_{T,V} := \text{Forza elastica per una gomma ideale} \quad (13.13)$$

*Come si possono esprimere le configurazioni della macromolecola?*

## 13.2 DEFINIZIONE DELLO STATO DELLE MACROMOLECOLE

Ipotizziamo di considerare una singola macromolecola, e che questa possa effettivamente essere identificato tramite un vettore testa-coda. Si usa per contare il numero di configurazioni.



(a) Andamento delle configurazioni in funzione della lunghezza del vettore testa-coda

- $\|\mathbf{r}\| \rightarrow \infty$ , allora  $W \rightarrow 0$  ma così non è: le macromolecole hanno lunghezza finita.
- Non è detto che le macromolecole si distribuiscano con configurazioni a campana.

(b)

Figure 13.3: Errori nella formulazione della legge delle configurazioni

Considerando la molecola completamente srotolata, il vettore testa coda assume la lunghezza massima. Consideriamo questa come configurazione 1. Al calare della lunghezza (per via delle rotazioni dei legami) del vettore aumenta il numero di configurazioni.

$$|\mathbf{r}| \downarrow \Rightarrow \uparrow W \quad \text{Max}[W] : |\mathbf{r}| = 0 \quad (13.14)$$

Il numero di configurazione si assume essere:

$$W(\|\mathbf{r}\|) = \frac{e^{-\frac{r^2}{\rho^2}}}{(\sqrt{\pi}\rho)^3} \quad (13.15)$$

Questa formulazione è sbagliata perché:

Nonostante gli errori, basandosi su analisi statistiche si è visto che questa approssimazione è soddisfacente a livello analitico.

$$\begin{cases} \langle \mathbf{r} \rangle = 0 & \text{La distanza di tutti i vettori è mediamente nulla} \\ \langle \|\mathbf{r}\| \rangle = \frac{3}{2}\rho^2 & \text{Descrive quanto òa campana sia aperta} \end{cases} \quad (13.16)$$

Allora tornando all'equazione di Boltzman

$$S = S_0 + K_b \ln \left( \frac{e^{-\frac{r^2}{\rho^2}}}{(\sqrt{\pi}\rho)^3} \right) = S_0 - K_b \frac{r^2}{\rho^2} \quad (13.17)$$

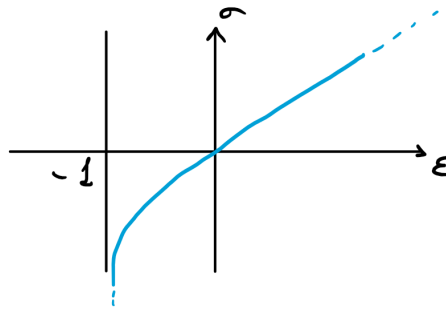


Figure 13.4: Comportamento "singolare" degli elastomeri

Supponendo che  $\frac{\partial S}{\partial l} \approx \frac{\partial S}{\partial r}$ , infatti possiamo anche assumere che:  $\Delta l \approx \|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0\|$  per via dell'allungamento delle macromolecole per l'imposizione di una forza esterna.

$$\begin{aligned}
 F &= -T \left. \frac{\partial S}{\partial r} \right|_{T,V} \\
 &= TK_b^2 \frac{r}{\rho^2} = 2K_b T \frac{r}{\rho^2} \\
 \mathbf{F} &= 2 \frac{K_b T}{\rho^2} \mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{13.18}$$

### 13.3 ULTERIORI RAGIONAMENTI

$$\langle \mathbf{F} \rangle = 0 \Leftrightarrow \langle \mathbf{r} \rangle = 0 \tag{13.19}$$

Possibile che aumentando la temperatura aumenti anche la rigidità del materiale.

Quando si tira la molecola la si sta ordinando maggiormente. Perciò più si tira il materiale più presenterà rigidità all'aumentare della temperatura proprio ad evitare il maggiore allineamento delle macromolecole. Di fatti è come se la rigidità fosse direttamente proporzionale alla temperatura.

**FORZA DI RICHIAMO DI ORIGINE ENTROPICA (NON ENERGETICA)** Tirando, il materiale perde di entropia per il maggiore ordine delle molecole. Il sistema vorrebbe tornare allo stato di equilibrio e non a quello deformato. Allora alza la temperatura per tornare ad uno stato di maggiore disordine.

$$\begin{cases} \epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \\ \sigma = E \epsilon \end{cases} \tag{13.20}$$

la gomma si comporta come in figura 13.4: allora sono stati sviluppati dei modelli che aderiscono a questi dati sperimentali, detti anche **Modelli ai grandi sforzi**





Part V

## FLUIDI NON NEWTONIANI

Parte delle lezioni svolte dalla professoressa Valentina Mazzanti



---

## 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*:

$$\eta = \eta_t e^{\frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} e^{\beta(p-p_0)} \quad (14.1)$$

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**.

### 14.1 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:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (14.2)$$

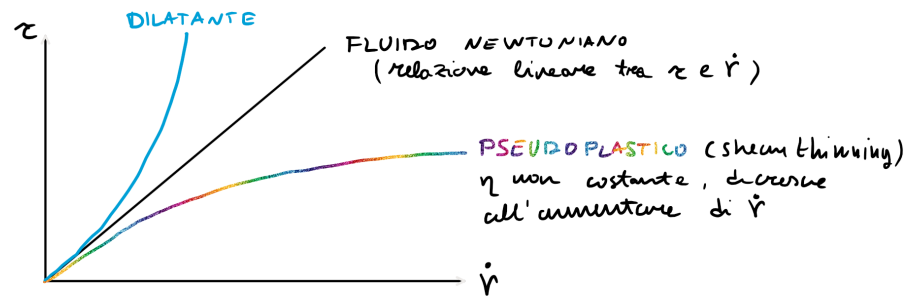


Figure 14.1: Andamento dello sforzo di taglio per diversi fluidi

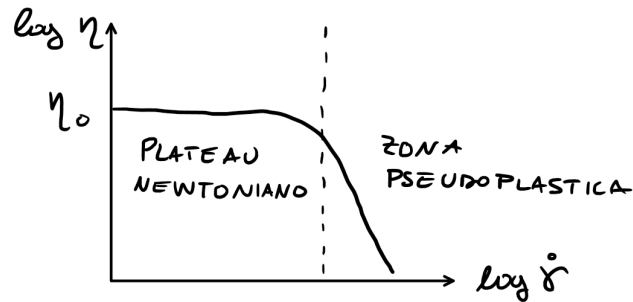


Figure 14.2: Comportamento di un fluido polimerico

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

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (14.3)$$

Da cui, sostituendo la (14.2) alla (14.3) ne risulta:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (14.4)$$

Dal grafico 14.1 si può dedurre che: all'aumentare dello sforzo di taglio il fluido si assottiglia (cioè ha comportamento **pseudo-plastico** e  $\eta$  diminuisce). Quasi tutti i materiali plastici hanno comportamento pseudo-plastico. Con  $\eta$  indipendente dal tempo. Se  $\dot{\gamma}$  aumenta, significa che il fluido si assottiglia sempre di più perché viene speso molto sforzo di taglio per deformare l'oggetto. In generale viene considerato un vantaggio.

Per un fluido polimerico, si può tracciare un comportamento del tipo 14.2. Il comportamento dilatante invece si ha per tutti i fluidi, come amidi e vernici in cui si inspessisce aumentando la velocità di deformazione.

## 14.2 EQUAZIONI DI MODELLAZIONE DEI MATERIALI POLIMERICI

### 14.2.1 Legge di potenza

Attraverso la legge di potenza si può definire:

$$\tau = K |\dot{\gamma}|^{-(n-1)} |\dot{\gamma}| \quad (14.5)$$

dove:

$K$  coefficiente di consistenza

$n$  indice di pseudo-plasticità

Il modello appena descritto dalla (14.5), 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:

$$\begin{aligned}\log \eta &= \log (K\dot{\gamma}^{n-1}) \\ &= \log K + (n-1) \log \dot{\gamma}\end{aligned}\quad (14.6)$$

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.

#### 14.2.2 Modello di Carreau-Yasuda

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (14.7)$$

dove:

$\eta_0$  Primo plateau newtoniano

$\eta_{\infty}$  Secondo plateau newtoniano

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

$n$  Indice di pseudo-plasticità

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

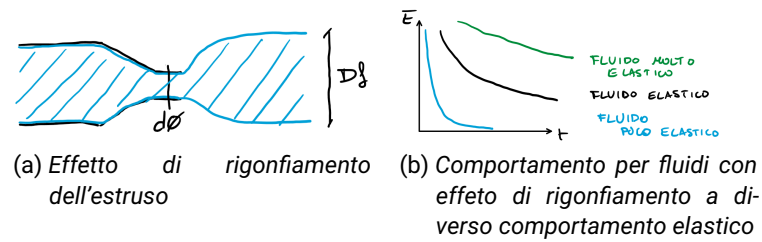


Figure 14.3: Comportamento dei fluidi con effetto di rigonfiamento dell'estruso

#### 14.2.3 Modello di Cross

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (14.8)$$

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

### 14.3 EFFETTI DI SFORZO NORMALE E VISCOELASTICITÀ

#### 14.3.1 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**.

#### 14.3.2 Viscoelasticità

Viene detto **effetto Barus** o di **rigonfiamento dell'estruso**. Vengono rappresentati nei grafici 14.3.

Si definisce che l'effetto di rigonfiamento tramite il *Deborah Number*:

$$De = \frac{\tau_r}{\tau_p} = \frac{\text{Tempo di rilassamento}}{\text{Tempo caratteristico del processo}} \quad (14.9)$$

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 14.3b.

$\tau_r \approx \tau_p$  allora  $De \approx 1$  allora si dice che il fluido è più elastico. Sempre evidenziato al grafico 14.3b.

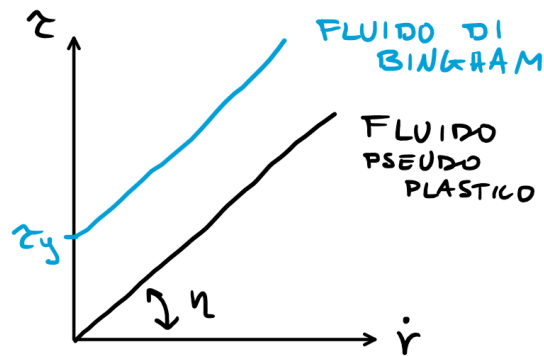


Figure 14.4: Rappresentazione del comportamento sotto l'effetto plastico

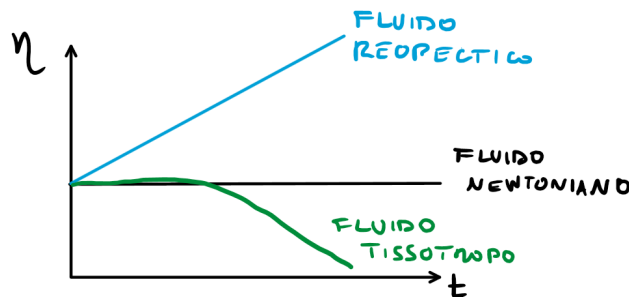


Figure 14.5: Caratteristica della viscosità in funzione del tempo

#### 14.4 EFFETTI DI PLASTICITÀ

Un fluido pseudo-plastico possiede forze interne (intermolecolari) che che gli conferiscono il moto al di sotto di un certo valore  $\tau$ , il fluido non muoverà fino a quando tale valore non verrà superato (Comportamento del fluido di **Bingham**). Sotto lo *Yield stress* il fluido si comporta come solido. Sopra lo *Yield stress*, lo sforzo cresce con  $\dot{\gamma}$ .

Il grafico 14.4 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  $\tau = \eta \dot{\gamma}$

#### 14.5 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.

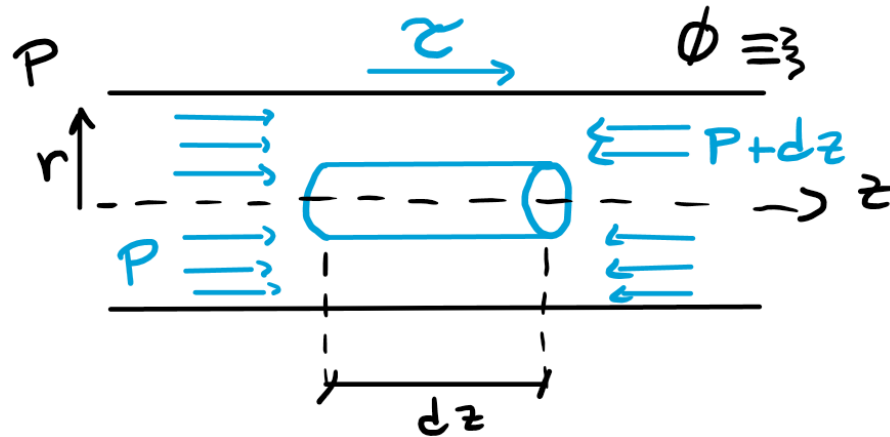


Figure 14.6: Schematizzazione del flusso di un fluido al interno di un tubo rigido

#### 14.6 FLUSSO DI UN FLUIDO NON NEWTONIANO

Considerando un tubo a pareti rigide come quello del disegno 14.6. Possiamo considerare le seguenti ipotesi:

- Il flusso è un componente simmetrico
- Velocità del fluido indipendente da  $\theta$ :  $dv/d\theta = 0$
- Velocità puramente in direzione assiale:  $\mathbf{v} = v_z \mathbf{e}_z$
- Flusso completamente sviluppato  $v_z = v_z(r)$
- Accelerazione trascurabile

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

$$p\pi r^2 - (p - dp)\pi r^2 + \tau \cdot 2\pi r dz = 0 \quad (14.10)$$

Con:

$$\tau = \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \quad \frac{dp}{dz} = \text{cost.} \quad (14.11)$$

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:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \\ 0 &= \frac{d\tau}{dz} = \frac{d}{dz} \left( \frac{dp}{dz} \frac{r}{2} \right) = \\ &= \frac{r}{2} \underbrace{\frac{d^2 p}{dz^2}}_{\frac{dp}{dz} = \text{cost.}} = 0 \end{aligned} \quad (14.12)$$



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

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (14.13)$$

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

$$\tau_W = -\frac{p}{l} \frac{R}{2} \Rightarrow \tau = -\tau_W \frac{r}{R} \quad (14.14)$$

Dalla velocità di deformazione:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (14.15)$$

Allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{\tau}{\eta} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \quad (14.16)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} r \\ v(R) = 0 := \text{condizione di aderenza} \end{cases} \quad (14.17)$$

Allora la soluzione sarà:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + C \Rightarrow \\ \Rightarrow C &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ v &= -\frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{r^2}{2} + \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \frac{R^2}{2} \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{2l} \left( \frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{2} \right) = \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \end{aligned} \quad (14.18)$$

Calcoliamo ora la portata del fluido  $Q$ :

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R \frac{1}{\eta} \frac{p}{4l} (R^2 - r^2) \cdot 2\pi r dr = \\ &= \int_0^R 2\pi \frac{p}{4\eta l} r (R^2 - r^2) dr = \\ &= \frac{\pi p}{2\eta l} \left[ R^2 \cdot \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^R = \\ &= \frac{\pi p}{2\eta l} \left[ \frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right] = \\ &= \frac{\pi R^4}{8 l} \left( \frac{1}{\eta} \right) (p) \end{aligned} \quad (14.19)$$

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.

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p}{l} \quad \tau = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (14.20)$$

Ricordando che:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \tau = K |\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} \quad (14.21)$$

Sostituendo:

$$\underbrace{K \left| \frac{dv}{dr} \right|^{n-1}}_{\tau} \frac{dv}{dr} = -\frac{p}{l} \frac{r}{2} \quad (14.22)$$

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

$$\begin{aligned} K \left( -\frac{dv}{dr} \right)^{n-1} \left( -\frac{dv}{dr} \right) &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \\ K \left( -\frac{dv}{dr} \right)^n &= \frac{p}{l} \frac{r}{2} \end{aligned} \quad (14.23)$$

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

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = - \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} r^{1/n} \\ v(R) = 0 \quad \text{Aderenza a parete} \end{cases} \quad (14.24)$$

Da cui

$$v(r) = - \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{r^{\frac{1}{n}+1}}{\frac{1}{n}+1} + C \quad (14.25)$$

Da cui imponendo la condizione iniziale si ottiene

$$v(r) = \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left( R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) \quad (14.26)$$

Sostituendo con  $n = 1$  si dovrebbe riottenere la legge per il fluido newtoniano. Alla figura 14.7, sono rappresentati i principali profili di velocità per fluidi descrivibili tramite legge di potenza.

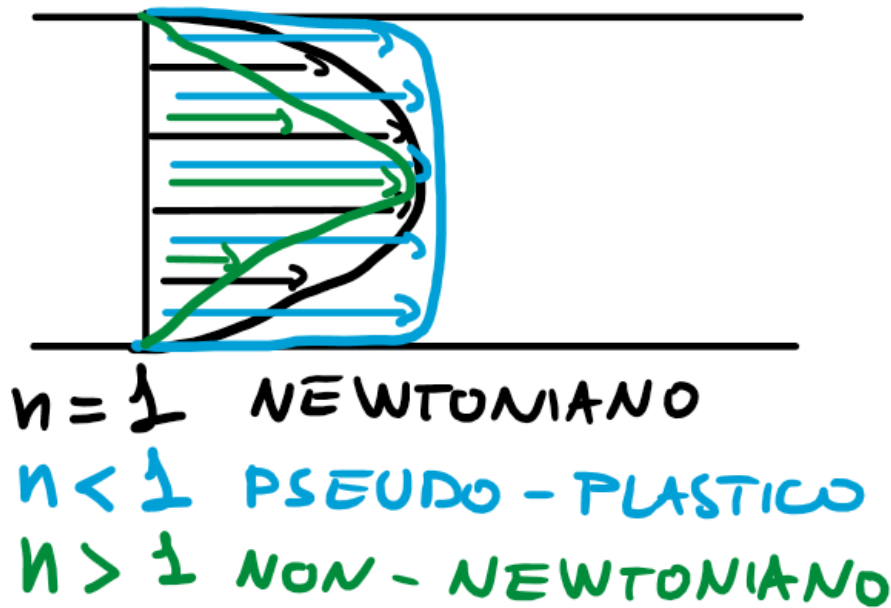


Figure 14.7: Profili di velocità per diversi fluidi

Calcoliamo la portata del fluido nel caso del tubo.

$$\begin{aligned}
 Q &= \int_A v(r) dA = 2\pi \int_0^R v(r) dr \\
 &= \int_0^R \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{1+n} \left( R^{\frac{1}{n}+1} - r^{\frac{1}{n}+1} \right) r dr = \\
 &= 2\pi \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{n}{n+1} \left[ R^{1+\frac{1}{n}} \frac{r^2}{2} - \frac{r^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right]_0^R = \\
 &= 2\pi \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} \left[ \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{2} - \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{3+\frac{1}{n}} \right] = \quad (14.27) \\
 &= 2\pi \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{3+\frac{1}{n}-2}{2(3+\frac{1}{n})} = \\
 &= \pi \left( \frac{p}{2Kl} \right)^{1/n} \frac{n}{n+1} R^{3+\frac{1}{n}} \frac{1+\frac{1}{n}}{3+\frac{1}{n}} = \\
 &= \frac{\pi}{2^{1/n}} \left( \frac{1}{K} \right)^{1/n} \frac{n}{3n+1} \frac{R^{3+\frac{1}{n}}}{l^{1/n}} p^{1/n}
 \end{aligned}$$

Dove:

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



---

## REOLOGIA (O REOMETRIA)

---

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

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

### 15.1 LA LEGGE DELLA VISCOSITÀ

#### 15.1.1 *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.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (15.1)$$

**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.

$$p = \frac{F}{A} = \left[ \frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad (15.2)$$

### 15.2 LE CURVE DI FLUSSO E DI VISCOSITÀ

la correlazione tra lo sforzo di taglio e gradiente di velocità che definisce il comportamento reologico di un liquido può essere graficamente riportato in un diagramma  $\tau/D$ . Il diagramma prende il nome di **curva di flusso**. Altro diagramma assai comune è quello che riporta  $\eta$  in funzione di  $D$  (velocità). Questo diagramma è detto **Curva di viscosità**.

### 15.3 FLUIDI PSEUDO-PLASTICI

Molti liquidi mostrano una drastica diminuzione della viscosità quando il gradiente di velocità passa da bassi valori ad alti. In altre parole: quanto più veloce i prodotti farmaceutici vengono spinti, attraverso tubi, o capillari, quanto più velocemente i le vernici vengono spruzzate o pennellate, tanto più diminuisce la viscosità di questi materiali. Tecnicamente questo significa che sotto l'azione di una determinata forza (o pressione) una maggiore quantità di materiale può essere soggetta allo scorrimento o che può essere ridotto il lavoro meccanico necessario a mantenere una determinata portata. I materiali che subiscono una fluidificazione dovuta all'aumento del gradiente di velocità sono detti **pseudo-plastici**. All'aumentare del gradiente di velocità le particelle allungate sospese nel liquido si orientano nella direzione del moto. Le macromolecole di un fuso o di una soluzione possono disintecarsi, allungarsi e orientarsi parallelamente alla direzione della forza impressa. L'allineamento delle particelle o delle molecole consente loro di scivolare le une sulle altre e questo comporta una diminuzione della viscosità. Per la maggior parte dei liquidi la diminuzione di  $\eta$  al crescere di  $D$  è irreversibile, magari dopo un certo lasso di tempo, cioè il liquido riacquista la sua elevata viscosità originale per cessazione dello sforzo applicato.

---

## MISURE DI VISCOSITÀ

---

### 16.1 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 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 16.1, si può scrivere il bilancio delle forze sul cilindro di fluido di raggio  $R$  e lunghezza  $L$

$$(P_1 - P_2)\pi R^2 = 2\pi RL\tau_w \quad (16.1)$$

da cui

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (16.2)$$

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

$$\tau = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (16.3)$$

Per poter determinare le relazioni tra le varie grandezze, l'approccio conveniente è quello di introdurre un'equazione costitutiva semplice<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ad esempio quella dei fluidi newtoniani.

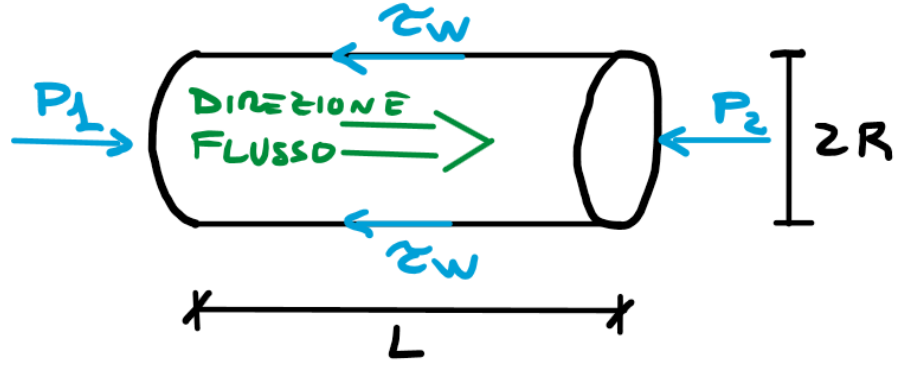


Figure 16.1: Indicazioni dei parametri del sistema per la misura capillare

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:

$$\eta \frac{dV_z}{dr} = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (16.4)$$

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  $V_z(R) = 0$ :

$$\int_0^{V_z(r)} \frac{2\eta L}{\Delta P} dV_z = \int_R^r r dr \quad (16.5)$$

da cui:

$$V_z(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} R^2 \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (16.6)$$

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

$$Q = \frac{\Delta P \pi R^4}{8\eta L} \Leftarrow \frac{\pi R^3}{4\eta} \tau_w = \frac{\pi R^3}{4\eta} \overbrace{\frac{\tau_w}{2L}}^{\tau_w} \quad (16.7)$$

Dall'equazione dello sforzo di taglio alla parete  $\tau_w$  è possibile calcolare la velocità di deformazione a parete:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (16.8)$$

Sostituendo in questa, l'equazione di  $\Delta P$  ricavabile dalla definizione della portata:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (16.9)$$

Quando il fluido ha comportamento non newtoniano, è necessario introdurre due correzioni:

1. Correzione di Bagley;
2. Correzione di Rabinowitsch e Mooney.



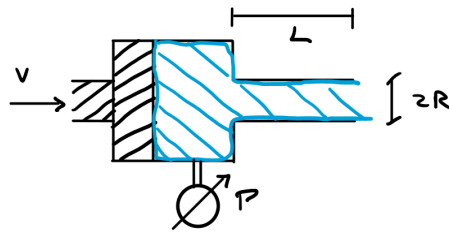


Figure 16.2: Descrizione del viscosimetro capillare con le correzioni per i fluidi non newtoniani

**MELT FLOW INDEX** Riprendendo ciò che era già stato visto al capitolo dedicato 5.

$$\text{Portata} = \frac{\text{Pressione}}{A} \quad (16.10)$$

con:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (16.11)$$

Si considera allora:

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

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

### 16.1.1 Correzione di Bagley

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

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad \tau_w = \frac{P R}{2L} \quad (16.12)$$

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

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

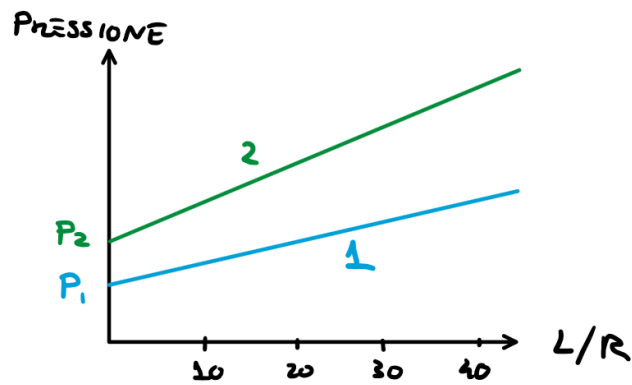


Figure 16.3: Rette di Bagley

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 16.3 i valori trovati, si estrapola il valore delle perdite di carico per  $L/R = 0^2$ , assumendo che questo coincida con la somma delle perdite di carico in entrata ed in uscita a quel determinato gradiente di velocità. L'operazione viene poi ripetuta per ogni gradiente di velocità, ottenendo così un vettore di perdite di carico.

Allora il valore dello sforzo di taglio, imponendo che  $L^* = \underbrace{e}_{\text{incognita}} R$

$$\tau_W = \frac{PR}{2(L + L^*)} = \frac{PR}{2(L + eR)} \quad (16.13)$$

Le perdite saranno:

$$P = \frac{\tau_W 2(L + eR)}{R} \quad (16.14)$$

Allora ne risulta

$$\dot{\gamma}_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (16.15)$$

Ipotizzando che  $Q$  e  $R$  siano costanti allora anche  $\dot{\gamma}_N$  sarà costante. Dato che  $\tau_W = \eta \cdot \dot{\gamma}_N$ , allora anche  $\tau_W$  sarà costante.

### 16.1.2 Correzione di Rabinowitsch

Per un fluido non newtoniano ci si aspetta che ci siano delle correzioni da aggiungere rispetto alla portata di un fluido newtoniano.

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} + \dots \quad (16.16)$$

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

Allora:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{4Q}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_N \quad (16.17)$$

Sapendo che:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} \quad \dot{\gamma}_W = \left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=R} \quad (16.18)$$

Dal moto di Poiseuille si può descrivere:

$$\tau = -\frac{r}{R}\tau_W \quad \tau_W = \frac{PR}{2L} \quad (16.19)$$

allora si può andare a definire la portata per la figura 16.2:

$$\begin{aligned} Q &= \int_A v(r) dA = \int_0^R v(r) \underbrace{2\pi r dr}_{dA} = 2\pi \int_0^R v(r) r dr = \\ &= 2\pi \left[ v(r) \frac{r^2}{2} \right]_0^R - \int_0^R \frac{dv}{dr} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= 2\pi \left[ v(R) \frac{R^2}{2} - v(0) \frac{0^2}{2} \right] - \int_0^R \dot{\gamma} \frac{r^2}{2} dr = \\ &= -\pi \int_0^R \dot{\gamma} r^2 dr \Rightarrow \underbrace{\left[ r = \frac{\tau}{\tau_W} R \right]}_{\text{cambio variabili}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \pi \int_{0|r=0}^{-\tau_W|r=R \Rightarrow \tau=-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \frac{\tau^2}{\tau_W^2} R^2 \frac{R}{\tau_W} d\tau = \\ &= \pi \frac{R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \end{aligned} \quad (16.20)$$

Da cui

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3}{\tau_W^4} \pi R^3 \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau - \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \dot{\gamma}(-\tau_W) \tau_W^3 \\ &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma} \tau^2 d\tau + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (16.21)$$

Per cui:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_W^3} \int_0^{-\tau_W} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (16.22)$$

Svolgendo l'integrale si arriva ad ottenere:

$$\frac{Q\tau_W^3}{\pi R^3} \quad (16.23)$$

Allora:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3\pi R^3}{\tau_W^4} \frac{Q\tau_W^3}{\pi R^3} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \\ \frac{dQ}{d\tau_W} &= -\frac{3Q}{\tau_W} + \frac{\pi R^3}{\tau_W} \dot{\gamma}_W \end{aligned} \quad (16.24)$$

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

$$\frac{4}{\pi R^3} \frac{dQ}{d\tau_w} = \left[ -\frac{3Q}{\tau_w} + \frac{\pi R^3}{\tau_w} \dot{\gamma}_w \right] \frac{4}{\pi R^3} \quad (16.25)$$

Inoltre

$$\frac{\dot{\gamma}_w}{d\tau_w} = -\frac{3Q\dot{\gamma}_N}{\tau_w} + \frac{4\dot{\gamma}_w}{\tau_w} \quad (16.26)$$

Da cui:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}_w &= \frac{\tau_w}{4} \left[ \frac{3}{\tau_w} \dot{\gamma}_w + \frac{d\dot{\gamma}_w}{d\tau_w} \right] \\ \dot{\gamma}_w &= \dot{\gamma}_N \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_w} \right] \end{aligned} \quad (16.27)$$

Piccola nota sull'ultimo termine dell'equazione precedente:

$$\frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_N} \frac{d\dot{\gamma}_N}{d\tau_w} = \frac{\frac{d\dot{\gamma}_N}{\dot{\gamma}_N}}{\frac{d\tau_w}{\tau_w}} = \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_w} \quad (16.28)$$

Dunque:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_N \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_w} \right] \quad (16.29)$$

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

$$\frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_w} = \frac{1}{n} \Rightarrow \text{Fattore di Rabinowitch} \Rightarrow \frac{3n+1}{4n} \quad (16.30)$$

In fine:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n} \quad (16.31)$$

Per definire correttamente il rapporto  $\frac{d \ln \dot{\gamma}_N}{d \ln \tau_w}$  si può ottenere in maniera sperimentale per singoli punti. Da cui poi si osserva un comportamento descritto come:  $\frac{3n+1}{4n}$  come in figura 16.4.

### 16.1.3 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.

## 16.2 VISCOSIMETRI ROTAZIONALI

Il principio di funzionamento dei viscosimetri rotazionali con sistema di misura a cilindri coassiali o a piatto cono consente la progettazione

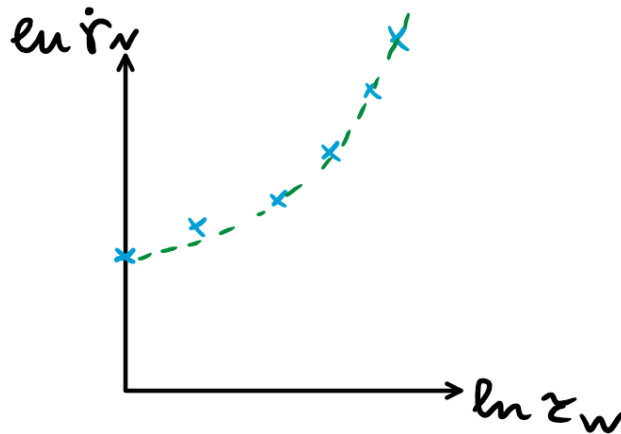


Figure 16.4: Descrizione del fattore di Rabinowitch ottenuto sperimentalmente

di viscosimetri assoluti estremamente versatili. Nel mercato se ne trovano molti, di vari modelli con alta varietà di prezzo. Si può pensare al sistema di misura a cilindri coassiali per i viscosimetri rotazionali come derivante dal modello a piatti paralleli di Newton, con la semplice incurvatura dei piatti in due cilindri, l'uno al interno dell'altro. Il campione di liquido riempie l'intercapedine anulare (in viscosimetria molto spesso indicata come *gap*) tra i due cilindri può essere sottoposto a taglio. Il moto deve essere laminare al fine di consentire la trattazione matematica del problema. Si può:

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

### 16.2.1 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

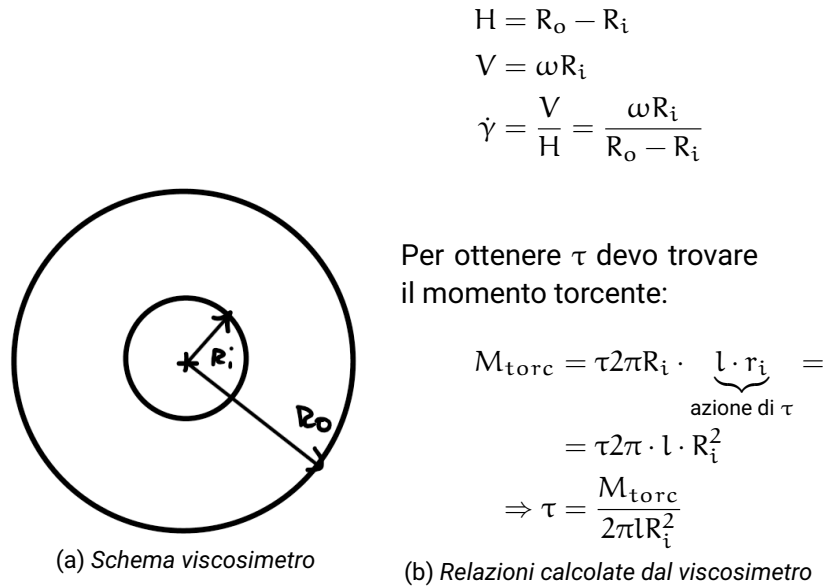


Figure 16.5: Funzionamento di un viscosimetro

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

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{V}{H} \Rightarrow \tau = \eta \frac{V}{H} \quad (16.32)$$

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.

### 16.2.2 Reometro Piatto-Cono

Nei sistemi di misura piatto-cono (detti **PK**), il problema fondamentale risulta la pulizia. In certi casi, la pulizia del rotore e della campana dopo aver eseguito dei test è talmente complicata da far orientare la scelta sul sistema piatto-cono, assai più facile da pulire<sup>3</sup>. alle volte vengono eseguite delle prove su dei campioni contenenti materiali preziosi (in campo dell'elettronica) ed è fondamentale che venga recuperato tutto il campione. In generale la quantità di campione richiesta per eseguire prove su **PK** è molto inferiore rispetto al sistema a cilindri coassiali. per la maggior parte dei **PK** sono sufficienti poche gocce di liquido. I sistemi di misura **PK** trovano la loro principale applicazione nei campi degli alti gradienti di velocità.

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

<sup>3</sup> Soprattutto dopo aver fatto dei test su dei pigmenti

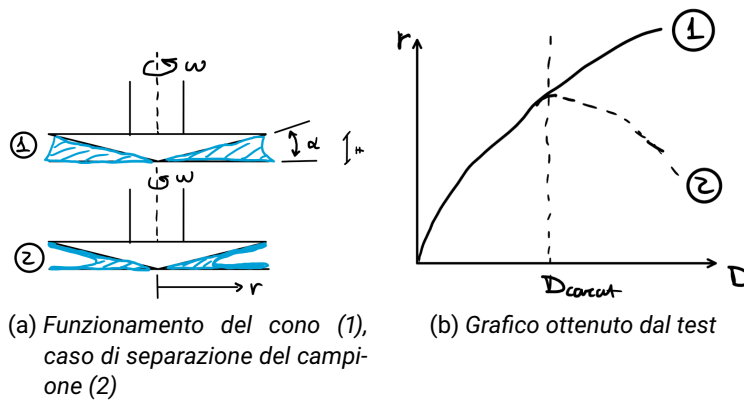


Figure 16.6: Schematizzazione dei test eseguiti tramite sistema PK

- 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.

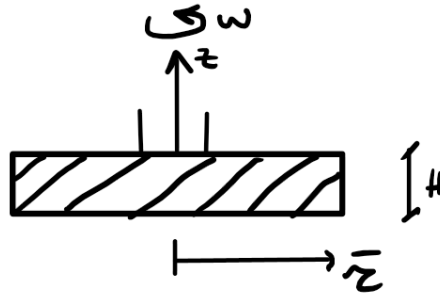


Figure 16.7: Schema del rotore per uno strumento piatto piatto

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

$$v = \omega r \frac{z}{\alpha r} \quad (16.33)$$

$$= \frac{\omega z}{\alpha} \quad (16.34)$$

$$\Rightarrow \dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega}{\alpha} \text{ cost.} \quad (16.35)$$

Dunque:

$$\tau = \eta \frac{\omega}{\alpha} \quad (16.36)$$

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr = \quad (16.37)$$

$$= 2\pi\eta \frac{\omega}{\alpha} \frac{R^3}{3} \quad (16.38)$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{3M_t}{2\pi R^3} \quad (16.39)$$

Da cui in fine si ottiene la viscosità sostituendo in

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (16.40)$$

### 16.2.3 Reometro Piatto-Piatto

Nella figura 16.7 viene rappresentato il rotore dello strumento per la misura della viscosità. La relazione che ci permetterà di ottenere la viscosità sarà:

$$v(r, z) = \omega r \frac{z}{H} = \begin{cases} \omega r & \text{se } z = H \\ 0 & \text{se } z = 0 \end{cases} \quad (16.41)$$

Da cui allora:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega r}{H} \quad (16.42)$$



$$\dot{\gamma}_R = \frac{dv}{dz} = \frac{\omega R}{H} \quad (16.43)$$

Calcoliamo il momento torcente

$$M_t = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr \quad (16.44)$$

Ipotizzando che si sita analizzando un fluido newtoniano.

$$\eta \frac{\omega}{H} 2\pi \int_0^R r^3 dr = 2\pi \eta \frac{\omega}{H} \frac{R^4}{4} \quad (16.45)$$

Da cui

$$\frac{\pi}{2} \eta \frac{\omega}{H} R^4 \quad (16.46)$$

Notiamo che

$$\frac{\pi}{2} \underbrace{\eta \frac{\omega R}{H}}_{\tau} R^3 = \frac{\pi}{2} \tau_R R^3 \quad (16.47)$$

Invertendo l'equazione di definizione del momento torcente:

$$\tau_R = \frac{M_t 2}{\pi R^3} \quad (16.48)$$

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

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} \quad (16.49)$$



## Part VI

### APPENDIX



---

## ESERCIZI PESO MOLECOLARE

---

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

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

Allora:

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

Per calcolare la frazione ponderale a partire dalla frazione molecolare

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

Da cui:

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

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

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

In fine:

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

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

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

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

---

## ESERCIZI SULLA VISCOELASTICITÀ LINEARE

---

### B.1 ESERCIZIO

$E = E(t)$  come in figura b.1 e storia di deformazione. Se ne calcoli lo sforzo.

Si nota che la funzione  $\epsilon(t)$  è lineare a tratti, per cui suddivideremo in intervalli dove è lineare.

$0 < t < t_1$  allora:

$$\begin{cases} \epsilon(t) = \epsilon_0 & \forall t \in [0; t_1) \\ \sigma(t) = \epsilon_0 E(t) \end{cases} \quad (b.1)$$

$t_1 < t < t_2$  In questo caso bisogna considerare che c'è il rilassamento della deformazione precedente più lo sforzo della nuova deformazione. Da cui:

$$\sigma = \epsilon_0 E(t) + (\epsilon_1 - \epsilon_0) E(t) = [\epsilon_0 + \epsilon_1 - \epsilon_0] E(t) ??? \quad (b.2)$$

Non è corretto infatti è erronea la sovrapposizione degli effetti:

$$\sigma = \epsilon_0 E(t) + (\epsilon_1 - \epsilon_0) E(t - t_1) \quad (b.3)$$

$t > t_2$  per lo stesso ragionamento precedente:

$$\sigma = \epsilon_0 E(t) + (\epsilon_1 - \epsilon_0) E(t - t_1) + (\epsilon_2 - \epsilon_1) E(t - t_2) \quad (b.4)$$

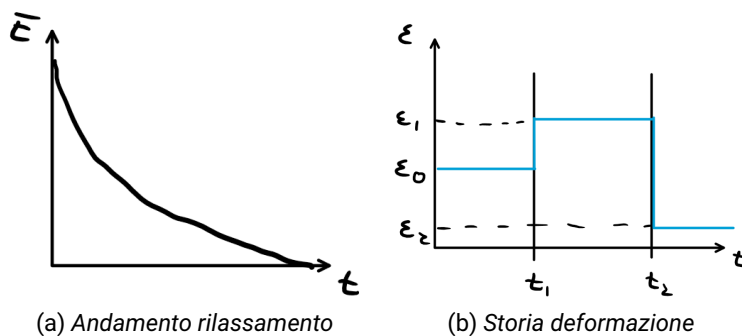


Figure b.1: Esercizio 1 viscoelasticità lineare

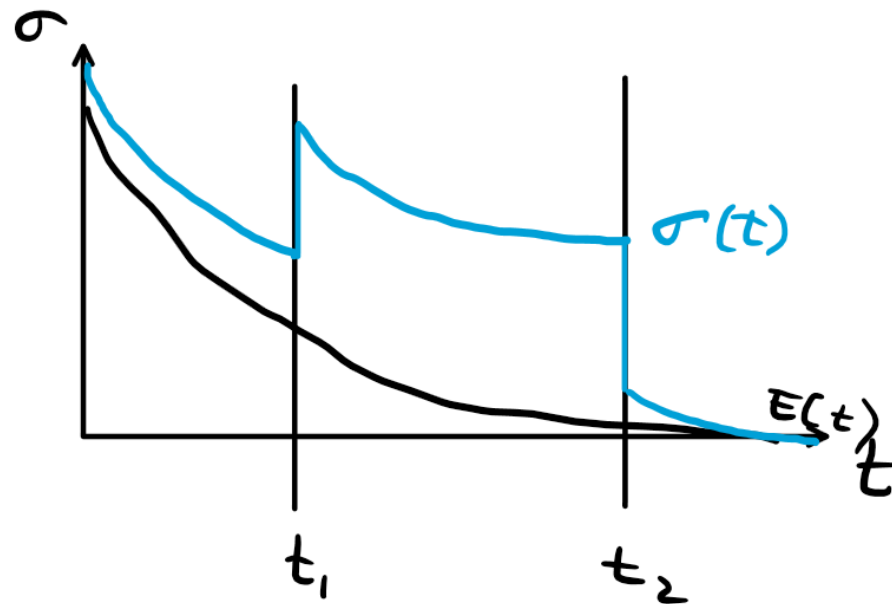


Figure b.2: Risultato dell'esercizio 1

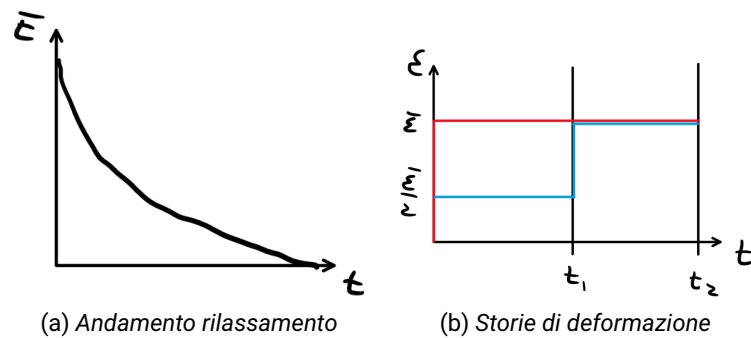


Figure b.3: Andamenti per il confronto delle due storie di deformazione

## B.2 ESERCIZIO

Confronto di due storie di deformazione differenti:

SOLUZIONE allora:

STORIA ROSSA B.3B  $\epsilon = \bar{\epsilon} \Rightarrow \sigma(t_2) = \bar{\epsilon}E(t_2)$

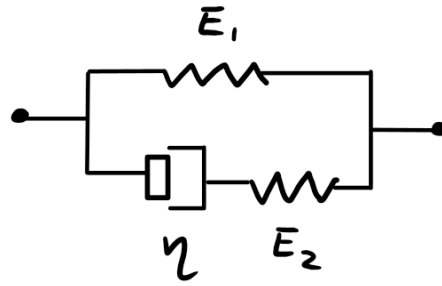
STORIA AZZURRA B.3B in questo caso:

$$\sigma(t_2) = \begin{cases} \frac{\bar{\epsilon}}{2} & 0 < t < t_1 \\ \bar{\epsilon} & t_1 < t < t_2 \end{cases} \quad (b.5)$$

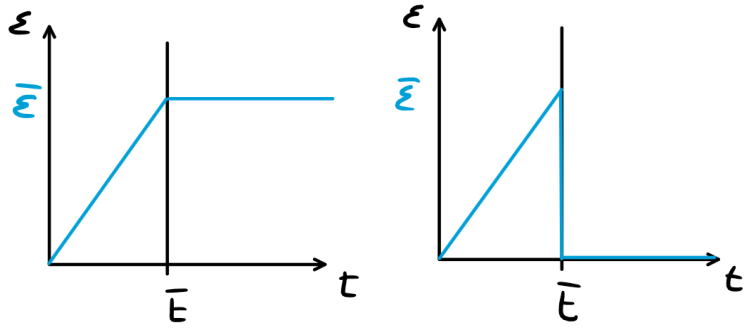
Ne caso della seconda storia, osserviamo l'andamento dello sforzo:

$$\sigma(t_2) = \frac{\bar{\epsilon}}{2}E(t_2) + [\bar{\epsilon} - \frac{\bar{\epsilon}}{2}]E(t_2 - t_1) \quad (b.6)$$





(a) Solido a tre parametri



(b) Prima storia di deformazione

(c) Seconda storia di deformazione

Figure b.4: Esercizio 3

Ne risulta che siccome  $t_2 > t_2 - t_1$  e siccome la deformazione è una funzione decrescente:  $E(t_2) < E(t_2 - t_1)$ . Dunque lo sforzo conseguente la storia rossa è minore di quella azzurra.

### B.3 ESERCIZIO

Considerando un solido a tre parametri come in figura b.4a. Con le differenti storie di deformazione b.4b e b.4c.

**SOLUZIONE** Allora:

$$\begin{aligned}
 \dot{\epsilon} &= \dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_3 = \frac{\dot{\sigma}_2}{E_2} + \frac{\dot{\sigma}_3}{\eta_3} \\
 &= \frac{\dot{\sigma}}{E_2} - \frac{\dot{\sigma}_1}{E_2} + \frac{\sigma}{\eta_3} - \frac{\sigma_1}{\eta_3} \\
 &= \frac{\dot{\sigma}}{E_2} - \frac{E_1 \dot{\epsilon}}{E_2} + \frac{\sigma}{\eta_3} - \frac{\sigma_1 \epsilon}{\eta_3} \\
 \frac{\dot{\sigma}}{E_2} + \frac{\sigma}{\eta_3} &= \left(1 + \frac{E_1}{E_2}\right) \dot{\epsilon} + \frac{E_1}{\eta_3} \epsilon
 \end{aligned} \tag{b.7}$$

Imponiamo la storia di deformazione b.4b:

$$\epsilon(t) = \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} t \quad \dot{\epsilon} = \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \tag{b.8}$$

Applicandolo, all'equazione differenziale:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{\sigma}}{E_2} + \frac{\sigma}{\eta_3} &= \left(1 + \frac{E_1}{E_2}\right) \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} + \frac{E_1}{\eta_3} \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} t \\ \sigma(t) = \sigma_h + \sigma_p &= \begin{cases} \sigma_h(t) = C e^{-\frac{t}{\tau_r}} & \tau_r = \frac{\eta_3}{E_2} \\ \sigma_p(t) = A + Bt \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{b.9})$$

Affinché sia soluzione deve valere che l'equazione abbia soluzione nelle componenti omogenee e particolare. Dunque sostituiamo a  $\sigma$ ,  $\sigma_p$ .

$$\begin{aligned} \frac{B}{E_2} + \frac{A}{\eta_3} + \frac{B}{\eta_3} t &= \left(1 + \frac{E_1}{E_2}\right) \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} + \frac{E_1}{\eta_3} \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} t \\ \begin{cases} B = E_1 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \\ A = \eta_3 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \end{cases} \\ \sigma(t) &= \eta_3 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} + E_1 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} t + C e^{-\frac{t}{\tau_r}} \\ t = 0 \rightarrow 0 &= \eta_3 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} + C \Rightarrow C = -\eta_3 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \\ \sigma(t) &= E_1 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} t + \eta_3 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_r}}\right) \end{aligned} \quad (\text{b.10})$$

Il secondo tratto della storia di deformazione è costante, per cui vale:

$$\frac{\dot{\sigma}}{E_2} + \frac{\sigma}{\eta_3} = \frac{E_1}{\eta_3} \bar{\epsilon} \quad (\text{b.11})$$

Allora:

$$\sigma(t) = C e^{-\frac{t}{\tau_r}} + E_1 \bar{\epsilon} \quad (\text{b.12})$$

In  $t = \bar{t}$ :

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= E_1 \bar{\epsilon} + \eta_3 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_r}}\right) \\ \sigma(t) &= E_1 \bar{\epsilon} + \eta_3 \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{t}} \left(e^{-\frac{t-\bar{t}}{\tau_r}} - e^{-\frac{t}{\tau_r}}\right) \end{aligned} \quad (\text{b.13})$$

La soluzione dovrebbe essere quella in figura [b.5](#). Per la storia di deformazione [b.4c](#) la soluzione sta nel considerare la discontinuità come  $-(E_1 - E_2)\bar{\epsilon}$

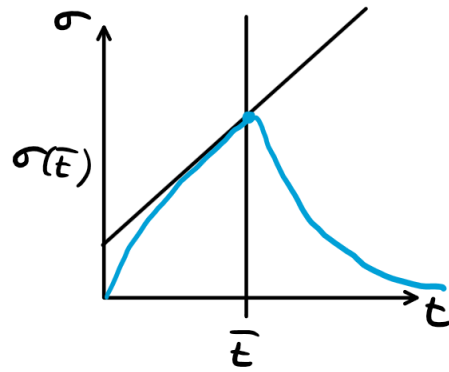


Figure b.5: Soluzione dell'esercizio



C

---

TAVOLA PERIODICA

---

He

Alkali Metal  
Alkaline Earth Metal  
Metal  
Metalloid  
Non-metal  
Halogen  
Noble Gas  
Lanthanide/Actinide

---

## BIBLIOGRAPHY

---

- [1] *Gel Permeation Chromatography*. URL: <https://image5.slideserve.com/9566167/gel-permeation-chromatography-1.jpg>. Visited: 11/09/2023.