

## ELEMENTI DI REOMETRIA E REOLOGIA DI FUSI POLIMERICI

Giuseppe Titomanlio

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare  
Università di Salerno - 84084 Fisciano (Salerno)

Lo spirito di questi appunti e' quello di fornire gli elementi di reometria e nozioni introduttive sul comportamento reologico di polimeri termoplastici. Gli argomenti saranno trattati per grandi linee preferendo sacrificare i dettagli alla chiarezza dell'esposizione.

Dopo aver definito la viscosità, sono brevemente descritti alcuni reometri comunemente usati, sono poi introdotti i fluidi non newtoniani con particolare riferimento ai polimeri fusi, sono infine forniti alcuni elementi di viscoelasticità anche con riferimento al fuso elongazionale.

## FLUIDI NEWTONIANI

I fluidi newtoniani sono caratterizzati dal fatto che gli sforzi interni, in ogni istante sono determinati dal campo di flusso in quell'istante; inoltre è sufficiente una sola costante, la viscosità, ad individuarne la relazione tra gli sforzi interni ed il campo di flusso.

Per la definizione della viscosità spesso si fa riferimento al flusso che si instaura in un film liquido tra due piatti piani paralleli in moto relativo l'uno rispetto all'altro.

Dopo il brevissimo transitorio si determina un profilo di velocità rettilineo che va dalle velocità di uno dei due piatti a quella dell'altro piatto. In fig.1 il piatto inferiore è supposto in quiete,  $\delta$  è lo spessore del film,  $v$  è la velocità del piatto mobile ed  $F$  è la forza necessaria per mantenere il piatto mobile in moto con velocità  $v$ .

Si osserva una proporzionalità tra la forza  $F$  ed il rapporto velocità/ (spessore del film liquido). Più in particolare se diciamo  $S$  la superficie perpendicolare al piano del foglio in fig.1, si ha

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{v}{\delta} \quad (1)$$

dove  $F/S$  è lo sforzo (o forza per unità di superficie) ed  $\eta$  è

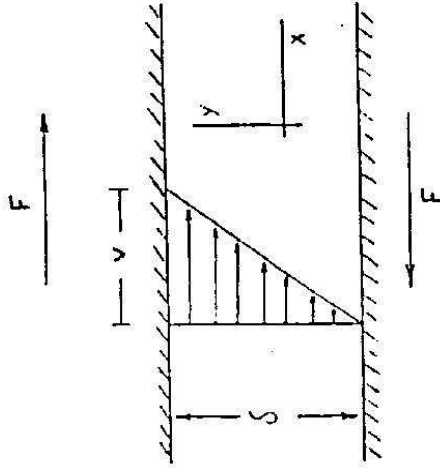


Fig.1

la viscosità del fluido alle condizioni di temperatura e pressione dell'esperimento. La viscosità è quindi un indice della difficoltà di far scorrere un fluido.

In effetti il caso preso in considerazione è molto particolare ed è caratterizzato da un profilo di velocità lineare con la coordinata nella direzione dello spessore  $y$ , cioè da una derivata costante della velocità con la posizione. L'eq.1 può essere scritta come

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (2)$$

dove con  $\tau_{xy}$  è stato indicato lo sforzo in direzione  $x$  che agisce sulla superficie di normale interna  $y$ .

In effetti l'eq.2 è valida soltanto per i flussi a "shear" (o di taglio) per i quali la componente di velocità in

direzione  $y$  è costante. L'eq.2 è un caso particolare di una equazione che definisce i fluidi newtoniani e la viscosità in relazione ad un campo di velocità qualunque. Tale relazione può essere trovata in qualunque libro di testo di meccanica dei fluidi.

Per i flussi a shear si usa indicare la derivata della velocità nell'eq.2 col simbolo  $\dot{\gamma}$  ed è comunemente chiamata "shear rate" (o velocità di deformazione a taglio).

#### FLUIDI NON NEWTONIANI

Se si effettua l'esperimento di fig.1 con un liquido complesso come i polimeri, la forza tangenziale necessaria a muovere i piatti l'uno rispetto all'altro non risulta più proporzionale alla velocità relativa  $V$  (o più in generale lo sforzo  $\tau_{xy}$  non risulta proporzionale alla shear rate). Tale situazione sembra mettere in crisi il concetto stesso di viscosità come costante di proporzionalità tra lo sforzo e la shear rate.

Generalizzando comunque la definizione di viscosità come rapporto fra lo sforzo e la shear rate, ne risulta una grandezza variabile con la shear rate oltre che con la temperatura. Il valore di tale funzione continua ad essere un indice della difficoltà che ha un fluido a scorrere.

In fig.7 è mostrato un tipico andamento della funzione viscosità con la shear rate e con la temperatura per un

polimero termoplastico: al crescere della shear rate  $\dot{\gamma}$  la viscosità  $\eta$  diminuisce di alcuni ordini di grandezza, al diminuire della shear rate la viscosità tende ad un valore costante  $\eta_0$  detto viscosità newtoniana di quel polimero a quella temperatura.

Per scopi progettuali spesso è necessario avere una espressione analitica della curva di viscosità (detta anche curva di flusso), ad alti valori della shear rate le curve di flusso tendono a diventare rettilinee in un diagramma logaritmico come quello di fig.7. In un diagramma logaritmico, un'equazione del tipo

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$$

(13)

è una retta ed è pertanto usata come espressione della viscosità ad alti valori di  $\dot{\gamma}$  (nota come legge di potenza). Nell'eq.13  $n$  e  $k$  sono indipendenti dalla shear rate:  $n$  è

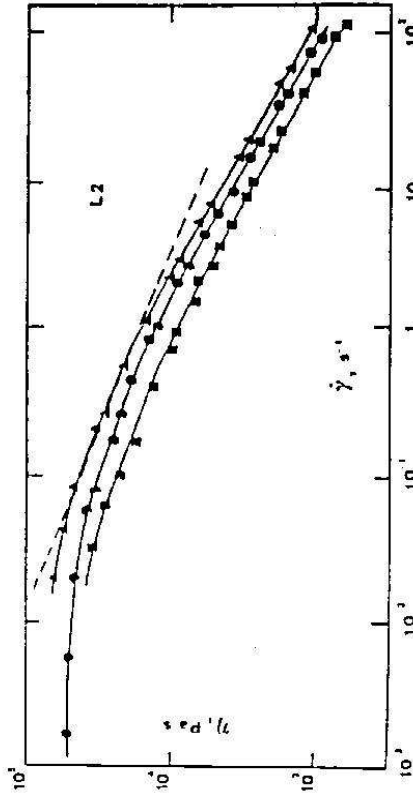


Fig. 7 - Esempio di curva di flusso in funzione della temperatura:  $\Delta$  - 160°C.  $\square$  - 200°C.

detto indice di flusso e  $k$  è detta consistenza. Al tendere di  $n$  ad uno la retta descritta dalla eq.13 tende a diventare orizzontale (comportamento newtoniano), al diminuire di  $n$  la pendenza (negativa) della retta aumenta cioè la viscosità diminuisce più rapidamente con la shear rate. La consistenza  $k$  è l'ordinata del punto della retta avente  $\dot{\gamma}$  unitaria. L'equazione 13 è di uso relativamente agevole dal punto di vista progettuale, per tale motivo a volte se ne fa uso per interpolare dati di viscosità anche se questi mostrano una curvatura non trascurabile in un diagramma logaritmico come quello di fig.7; ad esempio se si fosse interessati a descrivere in maniera semplificata un fenomeno per il quale fosse noto che i valori di shear rate dominanti sono compresi nell'intervallo 0.1 - 1sec per il materiale considerato in fig.7, a 60°C si farebbe uso di una legge di potenza come quella rappresentata tratteggiata in fig.7; la retta sarebbe ovviamente diversa se l'intervallo di shear rate di interesse fosse diverso da 0.1 - 1sec. Ogni descrizione con una equazione del tipo a legge di potenza è quindi legata oltre che ad una temperatura ad un intervallo di  $\dot{\gamma}$  : più rapida è la diminuzione di viscosità con la shear rate in un diagramma del tipo di quello di fig.7, minore è l'indice di flusso della legge di potenza interpolatrice.

La caduta di pressione in un condotto a sezione circolare per un fluido descritto da una equazione a legge di potenza è:

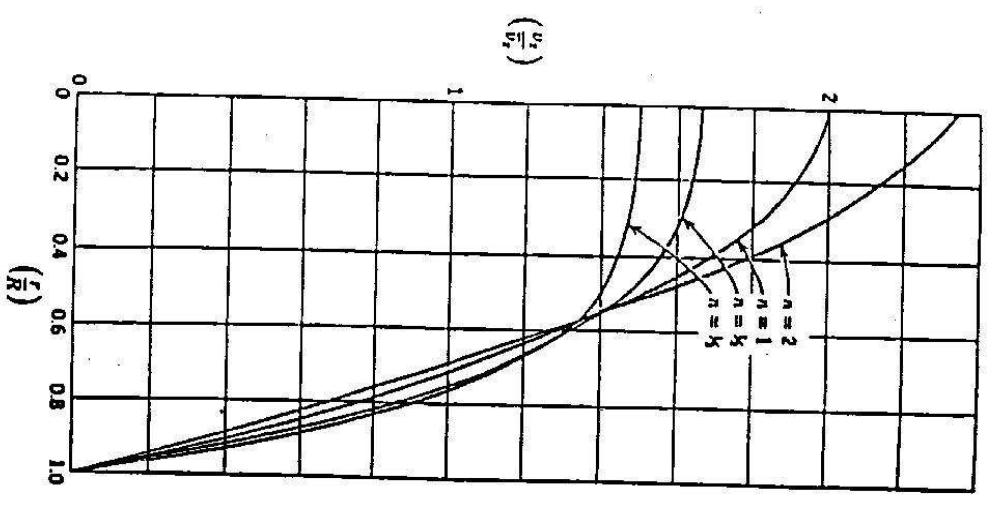


Fig. 3 - Profilo di velocità di un fluido a legge di potenza in un condotto a sezione circolare

$$\frac{\Delta P}{L} = \left( \frac{3n+1}{n\pi} \right) \frac{2K}{R^{3n+1}} Q^n \quad (14)$$

Il profilo di velocità in un condotto a sezione circolare e' parabolico per un fluido newtoniano (n=1); e al crescere della pendenza (negativa) cioe' al diminuire di n si appiattisce all'asse del condotto e diventa piu' ripido alla parete. Tale aspetto e' mostrato in figura 8.

- Elementi di reometria

La reometria e' quel capitolo della reologia che si occupa della misura delle proprietà e delle costanti reologiche (come la viscosità).

Per quanto riguarda la misura della viscosità, l'esperimento descritto al paragrafo precedente non e' facilmente realizzabile in pratica, esso e' abitualmente sostituito da altri ad esso simili. Si puo' ad es. porre il fluido nell'intercapedine fra due cilindri coassiali posti in rotazione relativa (viscosimetro di Couette). Se l'intercapedine e' di piccolo spessore rispetto al raggio dei cilindri, l'eq.1 si applica tal quale e da essa puo' immediatamente ricavarsi una relazione di proporzionalità fra momento torcente e velocità angolare relativa, che determina la viscosità.

Altre apparecchiature (viscosimetri o reometri) per la

misura di  $\eta$  saranno qui illustrate brevemente.

- Reometro rotazionale a disco

Esso e' costituito da due dischi coassiali affacciati tra i quali e' posto il fluido in esame (vedi fig.2). Si misura il momento torcente necessario per tenere in rotazione uno dei dischi con assegnata velocità angolare.

La velocità del liquido a contatto con il solido e' uguale a quella del solido, pertanto essa e' nulla sul piatto fisso, ed e' pari ad  $\omega r$  sul piatto rotante (dove r e' la coordinata radiale).

Indicando con  $\delta$  la distanza fra i dischi, la "shear rate" risulta proporzionale alla coordinata radiale

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\delta} r \quad (3)$$

sostituendo l'eq.3 nella eq.2 ed integrando i contributi al momento si ricava

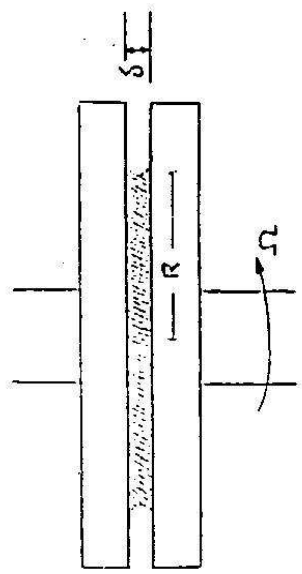


Fig 2

$$M = \frac{\pi}{8} \frac{R^4}{\delta} \eta \Omega$$

(4)

dove R è il raggio del provino liquido.

L'eq.4 è valida per i fluidi newtoniani in quanto si è fatto uso dell'equazione 2 e per tali fluidi permette di calcolare la viscosità  $\eta$  dalla conoscenza del momento torcente M e dalla velocità angolare  $\Omega$ .

- Reometro a piatto e cono

È simile al reometro rotazionale a dischi con un cono al posto di uno dei dischi, come mostrato in fig.3. Lo spessore  $\delta$  del provino liquido tra il piatto e il cono cresce linearmente con la coordinata radiale. Se l'angolo  $\alpha$  tra le superfici del piatto e del cono è piccolo esso può essere confuso con la sua tangente e col suo seno. In tal caso si avrà

$$\delta = r \alpha \quad ; \quad V = r \Omega \quad (5)$$

dove V è la velocità tangenziale alla superficie del disco rotante con velocità angolare  $\Omega$ .

La shear rate  $\dot{\gamma}$  è costante in tutto il provino e pari a

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}$$

(6)

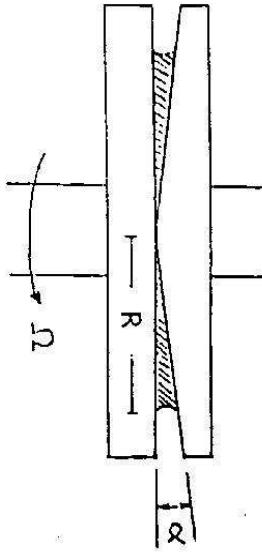


Fig.3

anche lo sforzo sarà in questo caso costante in tutto il provino. Il momento M si ottiene integrando i contributi dello sforzo  $\tau$  su tutta la superficie occupata dal provino, cioè al variare della posizione radiale da zero ad R. Tale integrazione fornisce la relazione

$$M = \frac{2\pi R^3}{3} \tau \quad (7)$$

tra il momento ed il valore dello sforzo costante in ciascun punto del provino liquido. Le eq.6 e 7 permettono di ricavare la relazione tra sforzo e la shear rate e quindi la viscosità sia se essa è costante come per i fluidi newtoniani, sia anche se essa varia con la shear rate come per i fluidi non newtoniani.

ove  $F$  è la forza applicata ed  $A$  è la sezione attuale del provino. Tale viscosità, per un fluido newtoniano, è costante e pari a tre volte la viscosità newtoniana:

(23)

$$\eta_d = 3\eta$$

I polimeri sono viscoelastici e la viscosità elongazionale varia con il tempo e/o la deformazione anche nel caso in cui  $\dot{\epsilon} = \text{cost.}$

Negli istanti iniziali lo sforzo cresce con la deformazione e così la viscosità elongazionale a  $\dot{\epsilon} = \text{cost.}$

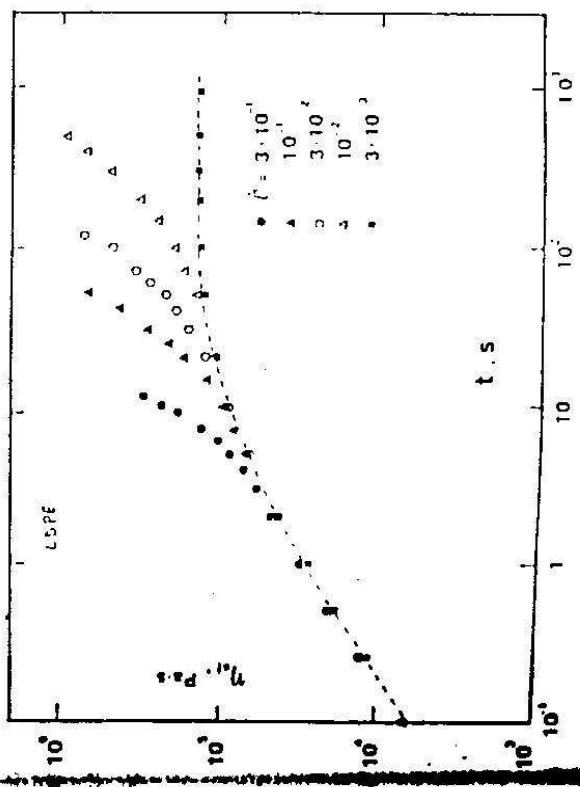


Fig.19 - Viscosità elongazionale in funzione del tempo e della elongational rate.

come mostrato in Fig.18. Al crescere del tempo, se la elongational rate  $\dot{\epsilon}$  è bassa, si raggiunge un valore di regime; a valori più elevati di  $\dot{\epsilon}$  la crescita di  $\eta_d$  è abitualmente molto più pronunciata ed il provino si rompe prima del raggiungimento di un valore costante.

Come accennato in precedenza, per realizzare sperimentalmente una  $\dot{\epsilon} = \text{cost.}$  con una apparecchiatura del tipo di quella schematizzata in Fig.13 sarebbe necessario far crescere  $V$  proporzionalmente alla lunghezza  $L$  del provino, cosa che diventa rapidamente impossibile.

Consistentemente una  $\dot{\epsilon} = \text{costante}$  è stata realizzata brillantemente con una apparecchiatura del tipo di quella schematizzata in Fig.10. In tale apparecchiatura il provino fuso, saldezzante in tubo di densità simile, è tirato dai due estremi a lunghezza costante; una velocità di tiro costante è quindi sufficiente per realizzare una elongational rate costante.

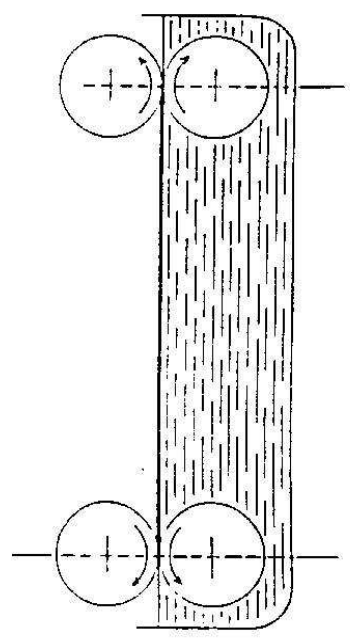
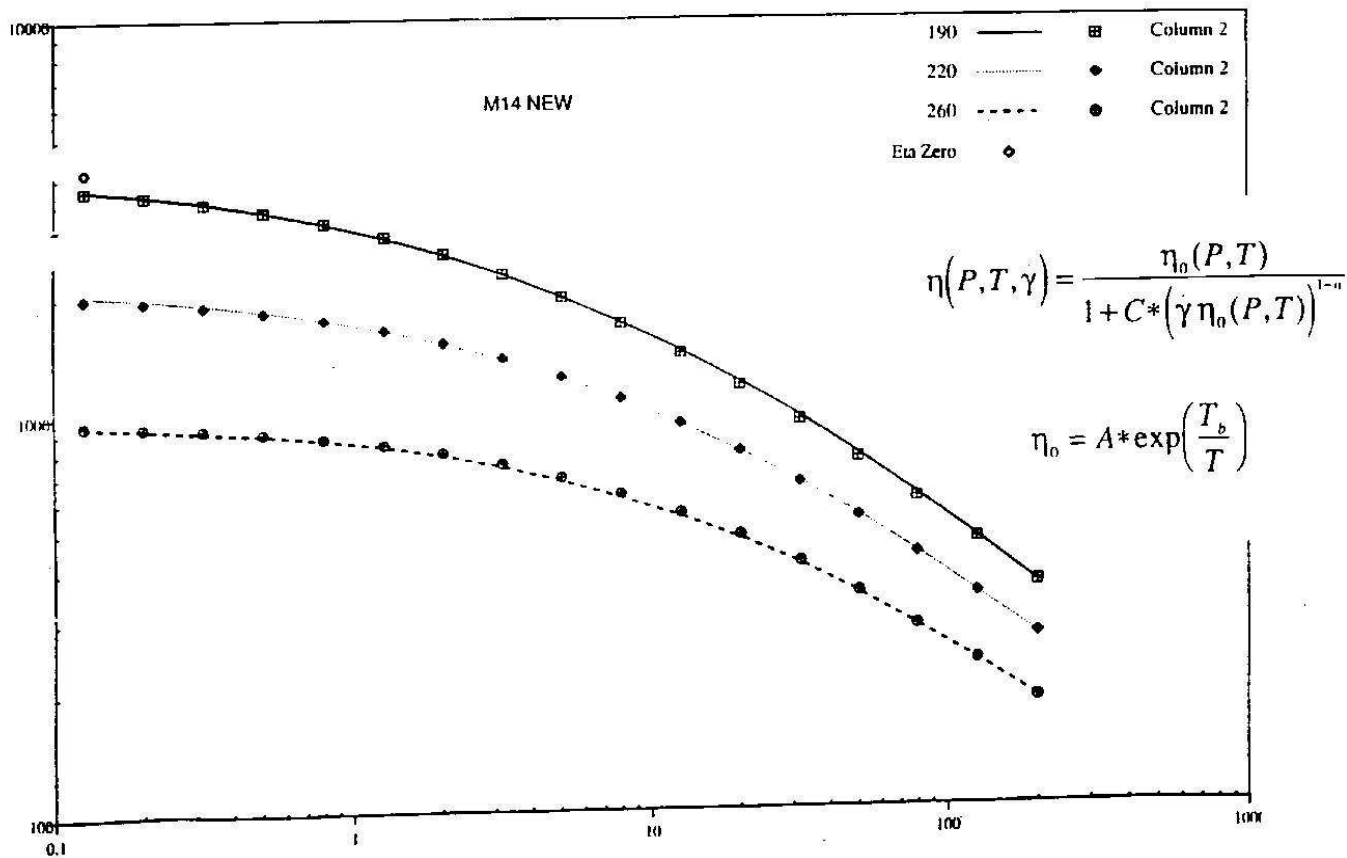


Fig.20

**Table 1.2** Models relating  $\tau_{yx}$  to  $du/dy$  for fluids without a yield stress

Equation	Model	Form	Empirical Constants (See Nomenclature)	References	Some Published Applications
1.15	1. Power law or Ostwald-deWaele	$\tau_{yx} = \frac{K}{g_*} \left( \frac{du}{dy} \right)^n$	$K$ lb mass sec <sup>n</sup> ft <sup>-1</sup> $n$ dimensionless	60, 65	Flow in various ducts (Chaps. 4 and 6), around spheres (Chap. 4), in boundary layers (Chap. 8), mixing (Chap. 9), heat transfer (Chap. 10)
1.16	2. Ellis	$\tau_{yx} = \frac{1}{A + B\tau_{yx}^{\alpha-1}} \left( \frac{du}{dy} \right)$	$A$ ft <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> lb force <sup>-1</sup> $B$ ft <sup>2\alpha</sup> sec <sup>-1</sup> lb force <sup>-\alpha</sup> $\alpha$ dimensionless	66	Flow around spheres (Chap. 4), tube flow (76), heat transfer (26)
1.17	3. DeHaven	$\tau_{yx} = \frac{\mu_0/g_*}{1 + C\tau_{yx}^n} \left( \frac{du}{dy} \right)$	$\mu_0$ lb mass/ft sec $C$ (lb force/ft <sup>2</sup> ) <sup>-n</sup> $n$ dimensionless	17, 18	Control valve design (17), extruder design (18)
1.18	4. Prandtl-Eyring	$\tau_{yx} = A \sinh^{-1} \left[ \frac{1}{B} \left( \frac{du}{dy} \right) \right]$	$A$ lb force/ft <sup>2</sup> $B$ sec <sup>-1</sup>	21, 64	Mixing (Chap. 9), tube flow-heat transfer (Chap. 10)
1.19	5. Powell-Eyring	$\tau_{yx} = C \left( \frac{du}{dy} \right) + \frac{1}{B} \sinh^{-1} \left[ \frac{1}{A} \left( \frac{du}{dy} \right) \right]$	$A$ sec <sup>-1</sup> $B$ ft <sup>2</sup> /lb force $C$ lb force sec/ft <sup>2</sup>	11	Flow in tubes (11), heat transfer (Chap. 10)
1.20	6. Reiner-Philippoff	$\tau_{yx} = \frac{1}{g_*} \left[ \mu_{\infty} + \frac{\mu_0 - \mu_{\infty}}{1 + (\tau_{yx}/A)^2} \right] \left( \frac{du}{dy} \right)$	$\mu_0, \mu_{\infty}$ lb mass/ft sec $A$ lb force/ft <sup>2</sup>	63	Fitting flow curves (63)
1.21	7. Sisko	$\tau_{yx} = A \left( \frac{du}{dy} \right) + B \left( \frac{du}{dy} \right)^n$	$A$ lb force sec/ft <sup>2</sup> $B$ lb force sec <sup>n</sup> /ft <sup>2</sup> $n$ dimensionless	74	Flow around spheres (75), flow in tubes (74)





- Reometro a capillare

Il reometro a capillare sfrutta la misura delle perdite di carico del fluido di prova in un condotto a sezione circolare. Tranne che ovviamente nelle zone di estremità del condotto le particelle di fluido percorrono traiettorie rettilinee con moto uniforme, cioè esiste soltanto la componente di velocità nella direzione assiale  $z$ , e tale componente è funzione della coordinata radiale  $r$ . La shear rate

$$\dot{\gamma} = \frac{dV_z}{dr} \quad (8)$$

e lo sforzo  $\tau_{rz}$  saranno funzione del raggio, essi per ragioni di simmetria sono entrambi paralleli all'asse. In fig.4 è indicato un elemento di volume cilindrico di raggio  $r$  e lunghezza  $L$ . Le forze agenti su tale volume sono quelle connesse con i valori della pressione agenti sulle due basi del cilindro e quella connessa con gli sforzi viscosi agenti sulla superficie laterale dell'elemento cilindrico; in fig.4 le prime sono indicate con  $F_1$  ed  $F_2$ , e quella connessa con gli sforzi viscosi è indicata con  $F_3$ . Un bilancio di forze su tale volume si può scrivere come

$$\tau_{rz} = \frac{r}{L} \frac{\Delta P}{r} = - \frac{dV_z}{dr} \eta \quad \text{proporzionale ad } r \quad (9)$$

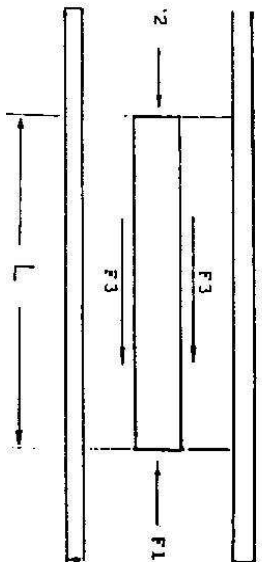


FIG.4

ove  $\Delta P/L$  è la caduta di pressione per unità di lunghezza di tubo.

Integrando l'eq.8 si ottiene il profilo di velocità nel tubo il quale, per i fluidi newtoniani, risulta parabolico come indicato in fig.5. In tal caso esso risulta univocamente determinato dalla portata  $Q$  ed ad essa proporzionale. La derivata della velocità alla parete cioè  $\dot{\gamma}(R)$  è

$$\dot{\gamma}(R) = \frac{4}{r R^3} Q \quad (10)$$

La caduta di pressione per unità di lunghezza del condotto è

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{2}{r} \tau_{rz}|_R = \frac{2}{r} \eta \dot{\gamma}(R) \quad (11)$$

e per i fluidi newtoniani può essere legata alla portata facendo uso della eq.10 ottenendo la ben nota equazione di Hagen-Poiseuille

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{8}{r R^4} \eta Q \quad (12)$$

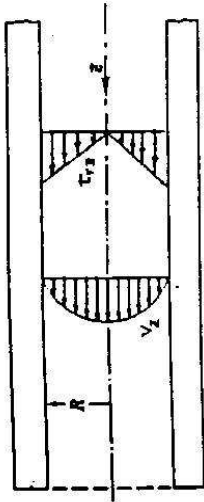


Fig. 5

che, nota la caduta di pressione e la portata, permette di calcolare la viscosità per i fluidi newtoniani.

Nelle apparecchiature di misura il liquido è spinto dal serbatoio ad un capillare a sezione cilindrica, scorre nel capillare e poi forisce all'atmosfera. La caduta di pressione è abitualmente misurata tra il serbatoio a monte del capillare e l'atmosfera a valle di esso. Bisogna tener conto quindi anche della caduta di pressione connessa con l'ingresso al capillare e con l'uscita all'atmosfera; queste sono in effetti particolarmente importanti per i fluidi non newtoniani e comunque delle due la seconda è spesso trascurabile. Per quanto riguarda la prima è stato notato che in un diagramma, come quello di fig. 6, nel quale sono riportati la caduta totale di pressione contro il rapporto lunghezza-diametro  $L/D$  per capillari aventi lo stesso diametro ma lunghezze diverse, collegati con lo stesso serbatoio, si ottiene una retta per ciascun valore della portata. Estrapolando tali rette fino a pressione zero si

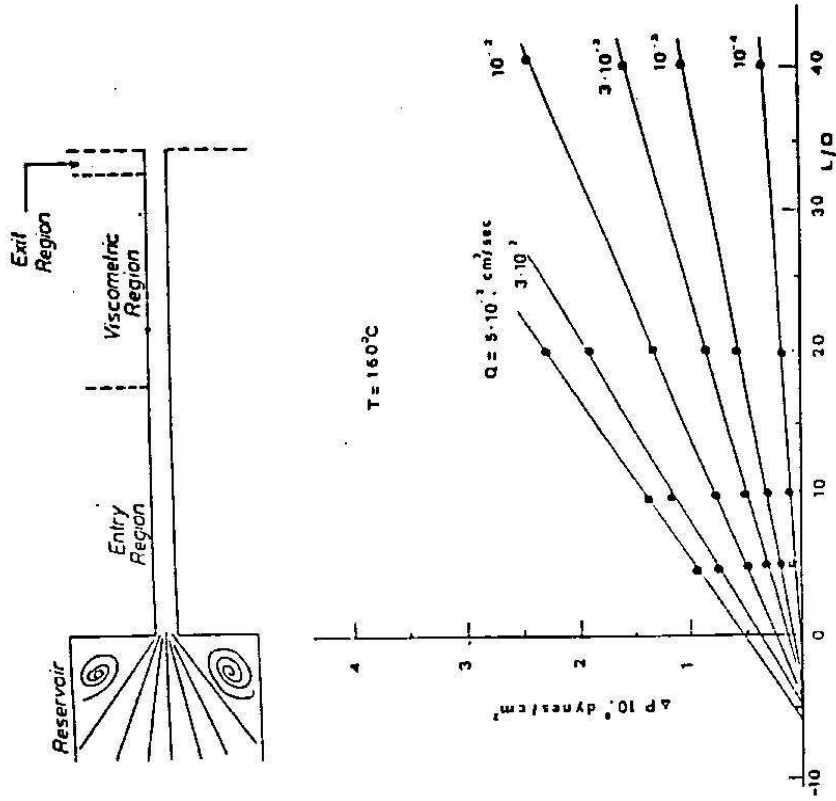


Fig. 6 - Caduta di pressione in un reometro a capillare in funzione della portata,  $Q$ , e della lunghezza del capillare. Diagramma per correzione di Bagley.

trovano valori negativi di L/D, i quali possono essere considerati come rappresentativi di lunghezze immaginarie equivalenti alla caduta di pressione di imbocco e di sbocco, tali lunghezze vanno tenute in conto nell'uso dell'eq. 12 (correzione di Bagley). Quando è possibile si fa uso di capillari aventi rapporti lunghezza-diametro sufficientemente elevati da poter trascurare le perdite di carico d'imbocco rispetto a quelle che si determinano all'interno del capillare.

- Determinazione della curva di viscosità  $\eta(\dot{\gamma})$

In un reometro a piatto e come la shear rate e' costante in tutto il provino liquido ed il suo valore, e' fornito dall'eq.6: Costante e' anche lo sforzo tangenziale il quale e' ricavabile direttamente dalla misura del momento torcente come indicato dalla eq.7. Ogni misura in un reometro a piatto e' come fornisce un punto della curva di flusso facendo uso delle stesse equazioni (equaz. 6 e 7) individuate per i fluidi newtoniani. Tale apparecchiatura sembrerebbe quindi particolarmente adatta alle determinazioni della curva di flusso, purtroppo non e' possibile eseguire misure affidabili a valori elevati della shear che sono quelli di interesse maggiore per quanto riguarda il comportamento dei polimeri nelle piu' diffuse operazioni di trasformazione. Tale difficoltà e' legata alla fuoriuscita del liquido dalla zona di misura a valori elevati di shear rate.

Piu' adatto alla determinazione della curva di flusso nella zona di shear rates elevate e' il reometro a capillare. Oltre che la correzione di Bagley connessa con la perdita di carico all'imbocco, nella elaborazione dei dati di caduta di pressione al variare della portata bisogna tener conto anche e soprattutto del fatto che la derivata della velocità, e cioè la shear rate, non e' costante in tutto il provino fluido, ma varia con la coordinata radiale in maniera da soddisfare l'eq. 9. L'eq. 11 e' valida sia nel caso che il fluido sia newtoniano che nel caso che esso sia non newtoniano e permette di ricavare lo sforzo alla parete dalla caduta di pressione  $\Delta P$ . Non e' nota invece a priori la relazione tra la shear rate alla parete  $\dot{\gamma}(R)$  e la portata Q; tale relazione e' determinata dalla forma della curva di flusso  $\eta(\dot{\gamma})$  la quale deve ancora essere determinata. E' ovviamente subito calcolabile dalla portata

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (15)$$

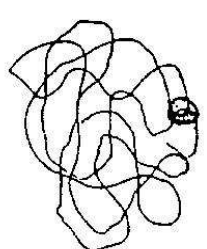
Tale grandezza prende il nome di shear rate apparente in quanto e' il valore che  $\dot{\gamma}$  avrebbe alla parete se il fluido fosse newtoniano.  $\dot{\gamma}_a$  e' in effetti una sottostima del valore effettivo della shear rate alla parete. La curva di  $\tau$  contro  $\dot{\gamma}_a$  determina una curva di flusso apparente. Per determinare la vera curva di flusso e' necessario correggere la curva di  $\tau$  contro  $\dot{\gamma}_a$  secondo il procedimento di

Mooney-Rabinowitsch riportato nei testi specialistici di reometria.

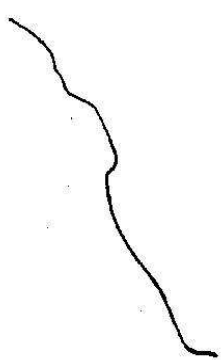
- Perché i polimeri sono non newtoniani

Per ciascuna macromolecola sono possibili rotazioni intorno a ciascun legame carbonio-carbonio, compatibilmente con gli impedimenti (sterici) costituiti dagli altri atomi costituenti la stessa macromolecola. Dato l'elevato numero di unita' ripetenti (e quindi dei legami carbonio-carbonio) la singola macromolecola puo' disporsi nello spazio in un numero infinito di modi ciascuno dei quali identifica una conformazione. La maggior parte delle conformazioni presuppongono ripiegamenti della macromolecola su se stessa.

Considerando soltanto la linea che unisce gli atomi di carbonio (ad esempio del polietilene) sono quindi molto piu' numerose (e cioe' probabili) le conformazioni con ripiegamenti che quelle estese. In assenza di azioni esterne una macromolecola tende ad assumere una conformazione del tipo (a) in fig.9. In un polimero fuso in quiete le molecole sono aggrovigliate fra di loro e sono state spesso paragonate ad un piatto di spaghetti.



a) - tipo di conformazione a probabilità elevata



b) - tipo di conformazione a probabilità bassa

Fig.9

La curva di viscosità di un polimero dipende da numerosi fattori. Tra questi il più importante è il peso molecolare, all'aumentare del peso molecolare diventa più difficile far scorrere le molecole le une rispetto alle altre (più sono lunghi gli spaghetti, più è difficile tirarli fuori dal mucchio) e la curva di viscosità diventa più alta in un diagramma come quello di Fig.7.

Inoltre si formano tra molecole adiacenti annodazioni dette entanglements come quelle di fig.10 che e' un particolare ingrandito di fig.9a. Le molecole possono scorrere le une rispetto alle altre nei punti dove sono localizzati gli entanglements ma la resistenza allo scorrimento e' certamente aumentata rispetto ad una



Fig.10 - Un entanglement

situazione nella quale per qualche motivo gli entanglements non hanno avuto modo di formarsi o sono stati distrutti. Si e' trovato che statisticamente la distanza fra due entanglements (o

Il peso molecolare del tratto di catena fra due entanglements) e' fissato in condizioni di riposo per ogni tipo di macromolecola. Tale peso molecolare e' detto peso molecolare critico  $M_c$  e per il PE e' 2000 ; cioe' le molecole di peso molecolare 200.000 hanno mediamente 100 entanglements. In effetti le molecole sono continuamente in movimento ed in assenza di moto esiste un equilibrio dinamico per cui il numero di entanglements che si distinguono e' pari al numero di quelli che si riformano in maniera da rispettare statisticamente il peso molecolare critico  $M_c$ .

In fig.11 e' riportata in carta logaritmica l'andamento qualitativo della viscosita'  $\eta$ , a bassi valori della shear rate in funzione del peso molecolare  $M$  del polimero. Tale curva per bassi valori di  $M$  ha pendenza vicino ad uno ed a valori elevati di  $M$  la pendenza per un polimero lineare e' riconosciuta pari a 3,4. La variazione di pendenza avviene proprio in corrispondenza del peso molecolare critico  $M_c$ ; al di sopra di  $M_c$  infatti un raddoppio del peso molecolare determina un incremento molto piu' elevato di  $\eta$  a causa della presenza degli entanglements, al di sotto di  $M_c$  la forza necessaria per far scorrere una molecola e' proporzionale alla sua lunghezza cioe' la viscosita'  $\eta$  e' proporzionale ad  $M$ .

Un gran numero di effetti non newtoniani ed anche effetti viscoelastici dei quali si fara' cenno in seguito possono essere descritti in termini di variazioni di densita' di entanglements. Ad esempio si intusce facilmente che, in un olimero fuso, il flusso provoca lo scorrimento delle catene

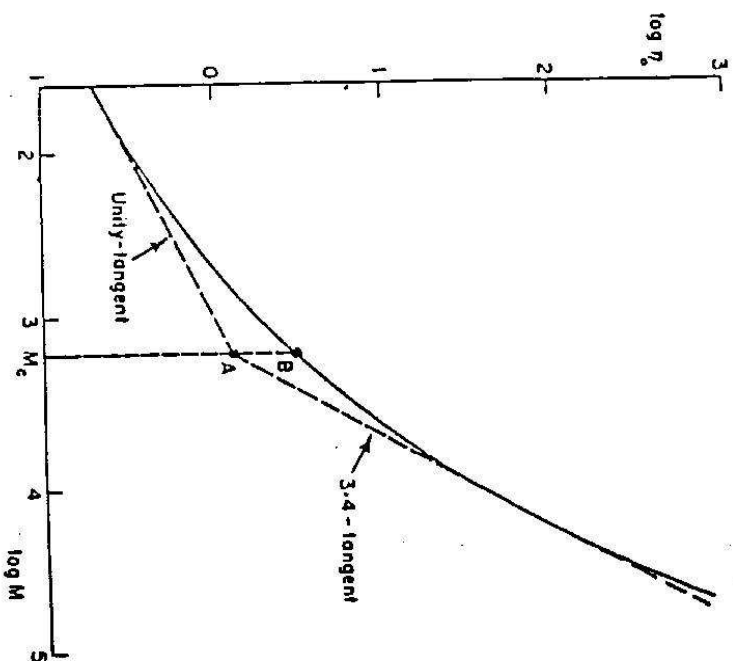


Fig. 11 - Effetto del peso molecolare  $M$  sulla viscosita' a zero shear rate  $\eta_0$ .

polimeriche le une rispetto alle altre e quindi lo scioglimento di alcuni entanglements; simultaneamente ha luogo un processo di formazione di nuovi entanglements così come avviene in condizioni di quiete. In ciascuna situazione di flusso, la densità di entanglements è determinata dall'equilibrio dinamico tra la velocità di formazione e la velocità di distruzione degli entanglements. Se il flusso è lento tale densità tende a quella di quiete e la viscosità assintotizza la "viscosità a zero shear rate" (o newtoniana); se il flusso è veloce la densità di entanglements diminuisce e con essa la difficoltà di far scorrere le molecole le une rispetto alle altre, in altre parole la viscosità diminuisce come mostrato in fig.7.

La forma della curva di flusso è quindi legata alla dinamica di formazione e di distruzione degli entanglements insieme alle caratteristiche molecolari del polimero. In particolare giocano un ruolo determinante la distribuzione dei pesi molecolari e la struttura della catena polimerica: cioè se questa è lineare come per il polietilene ad alta densità (HDPE) o è ramificata come per il polietilene a bassa densità (LDPE) oppure ha ramificazioni corte su di una catena essenzialmente lineare come per il polietilene lineare a bassa densità (LLDPE).

L'effetto della distribuzione dei pesi molecolari è qualitativamente mostrato in Fig.12, dove sono confrontate le curve di viscosità di un polimero avente tutte le molecole dello stesso peso molecolare (monodisperso) e di un

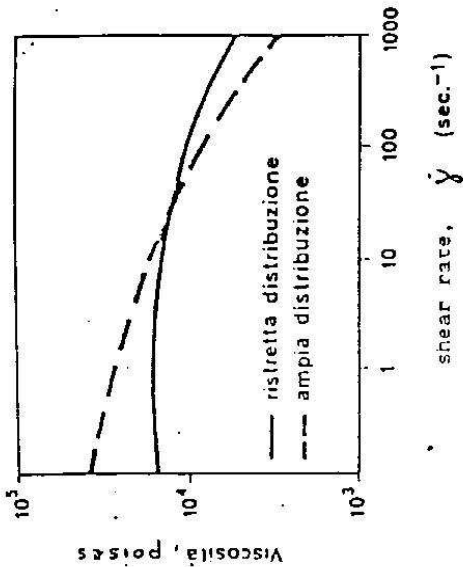


Fig.12

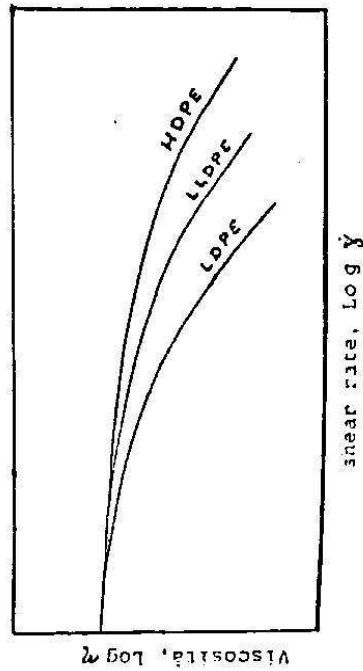


Fig.13

polimero avente una normale distribuzione di pesi molecolari.

La curva di viscosità dipende inoltre dalla struttura della catena polimerica. In Fig.13 è mostrato l'effetto della struttura della catena per il polietilene: passando dal HDPE al LLDPE e poi al LDPE la viscosità inizia a diminuire per shear rates sempre più basse.

Le caratteristiche molecolari dei polimeri in alcuni casi hanno effetto maggiore sul comportamento del fuso in flusso elongazionale che in flusso a shear. Un flusso elongazionale si instaura ogni volta che si tira e/o si gonfia il fuso ed è caratteristico di importanti operazioni tecnologiche (come ad esempio la filatura, la filatura, il blow moulding). Una piccola percentuale di catene molto lunghe o ramificate può essere determinante per la lavorabilità del polimero con tali tecnologie.

Prima di descrivere il flusso elongazionale si ritiene opportuno fare cenno di una caratteristica ben nota dei fusi polimerici: la viscoelasticità.

#### ELEMENTI DI VISCOELASTICITÀ NEI FUSI POLIMERICI

In un polimero fuso in quiete le catene polimeriche sono aggrovigliate fra di loro in maniera casuale. Il flusso connesso con operazioni di trasformazione provoca orientazioni nel groviglio di macromolecole. Per quelle

operazioni nelle quali il polimero fuso viene tirato in una direzione, si determina una orientazione preferenziale in tale direzione. L'orientazione non si instaura istantaneamente all'instaurarsi del flusso ma cresce gradualmente fino a raggiungere eventualmente un valore di regime. Il valore di regime cresce con la velocità con cui si deforma il polimero e tende poi a dissolversi se il polimero fuso non è più deformato. La velocità con cui il polimero fuso perde l'orientazione è grossa modo proporzionale all'inverso della sua viscosità.

Tali fenomeni sono ovviamente simultanei alla dinamica di variazione della densità di entanglements.

Immaginiamo di imporre una deformazione ad un provino, tale deformazione sia ad esempio in shear (ma potrebbe egualmente essere un allungamento). Immaginiamo di interrompere successivamente il flusso ( $\dot{\gamma}=0$ ), cioè di tenere il provino a deformazione costante. Se il provino è un solido elastico lo sforzo, come indicato in fig.14, segue la deformazione: esso è cioè crescente finché è  $\dot{\gamma}=\text{cost.}$  e successivamente all'istante in cui si interrompe il flusso rimane costante. Se il provino è un liquido viscoso lo sforzo segue istantaneamente la shear rate come è mostrato in fig.14 ed indicato dall'eq.2, cioè assume un valore costante finché è costante e va istantaneamente a zero non appena è  $\dot{\gamma}=0$ .

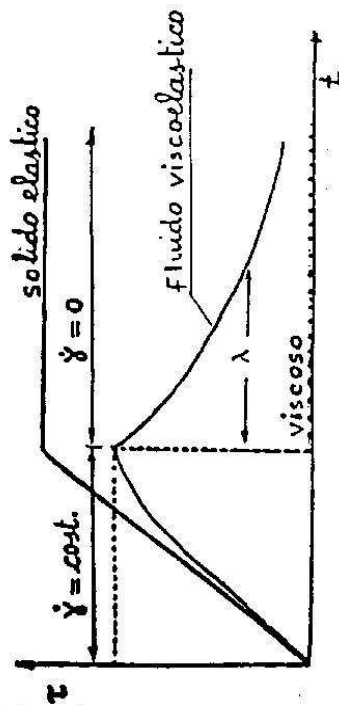


Fig. 14

$\lambda$  = tempo di rilassamento  $\propto$  viscosità

Un polimero fuso ha un comportamento intermedio fra quello di un solido elastico e quello di un liquido viscoso. Le macromolecole cominciano ad orientarsi ed ad allungarsi non appena inizia il flusso,  $\dot{\gamma} = \text{cost.}$ ; nei primi istanti il comportamento del fuso è simile a quello di un solido e lo sforzo cresce con la deformazione. Dopo i primi istanti all'incremento di orientazione e di allungamento delle macromolecole si accompagna uno scorrimento di queste le une rispetto alle altre; parallelamente la pendenza della curva sforzo deformazione diminuisce e, se il flusso è tenuto attivo per un tempo sufficiente, lo sforzo diventa costante. In tale situazione tutta la deformazione imposta genera scorrimento tra le macromolecole, le quali ormai hanno statisticamente raggiunto l'orientazione e l'allungamento di regime alla shear rate imposta. La diminuzione di pendenza della curva di sforzo è mostrata in fig. 14, se il flusso fosse stato considerato attivo per un tempo più lungo lo

sforzo avrebbe raggiunto un valore costante (di regime); tale fase non è mostrata in fig. 14 per motivi grafici. All'istante nel quale si interrompe il flusso ( $\dot{\gamma} = 0$ ), le molecole sono ovviamente orientate e pertanto è necessario esercitare uno sforzo per tenere il provino a deformazione costante. Al passare del tempo le macromolecole perdono gradualmente la loro orientazione e pertanto lo sforzo decresce (rilassa) verso zero. La descrizione offerta è soltanto parziale, ad esempio se  $\dot{\gamma}$  è elevata, come discusso nella sezione precedente, il flusso provoca una diminuzione della densità di entanglements che poi si ricostituisce gradualmente al cessare del flusso.

Il tempo necessario affinché nel processo di rilassamento lo sforzo diventi circa un terzo del suo valore iniziale, detto tempo di rilassamento (indicato col simbolo  $\lambda$  in fig. 14); esso, trascurando effetti non lineari, è comunemente considerato proporzionale alla viscosità del materiale.

- Sforzi normali

Con riferimento al flusso a shear, finora si è discusso soltanto della componente tangenziale dello sforzo  $\tau_{xy}$  secondo la simbologia di fig. 1. Oltre a tale componente si generano anche componenti di sforzo normali, non isotrope le



quelli nel caso preso in considerazione in fig.1 danno luogo ad una spinta che tende a separare i piatti. Tali sforzi, assenti nel caso newtoniano, vengono in qualche modo collegati alla "elasticità" del materiale.

In realtà per i fusi polimerici (e non soltanto per essi) con riferimento al flusso a shear di fig.1 si generano, oltre agli sforzi tangenziali, anche tre componenti normali  $\tau_{xx}, \tau_{yy}, \tau_{zz}$ , aventi valori diversi l'una dall'altra. Tenendo conto della pressione, si ricava che la differenza:

$$\sigma_1(\dot{\gamma}) = \tau_{xx} - \tau_{yy} \quad (16)$$

è lo sforzo che tende a separare i piatti in fig.1.

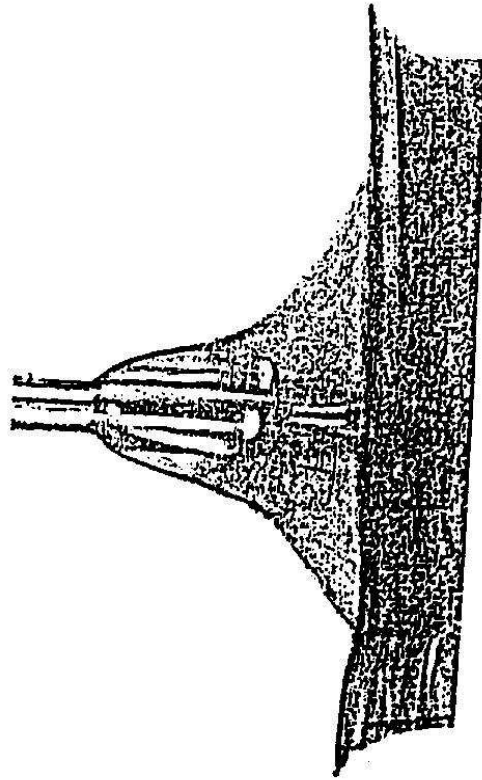


Fig.15 - Effetto "Weissenberg"

$\sigma_1(\dot{\gamma})$  è chiamata prima differenza degli sforzi normali ed molto maggiore di  $\tau_{yy} - \tau_{zz}$  (detta seconda differenza degli sforzi normali). Il valore di  $\sigma_1(\dot{\gamma})$  è sempre positivo ed il suo effetto si rivela in vario modo nei flussi scosimetrici come ad esempio con l'effetto "Weissenberg" che consiste nell'arrampicarsi del fluido, come in fig.15, intorno ad un cilindro posto in rotazione oppure con il ben noto "die swell" cioè ingrossamento del getto di uscita da capillari, come mostrato in fig.16.

In fig.17 è mostrato il noto fenomeno della instabilità di un flusso in un capillare ad alti valori della portata (e quindi della shear rate alla parete) anche tale effetto è in qualche modo legato agli sforzi normali che si generano all'interno di un capillare.

In un flusso a shear, modelli lineari prevedono che, a regime, la prima differenza degli sforzi normali sia

$$\sigma_1(\dot{\gamma}) = 2\tau\lambda\dot{\gamma}^2 \quad (17)$$

Se  $\lambda$  è in regime lineare, il coefficiente degli sforzi normali

$$\psi = \sigma_1/\dot{\gamma}^2 \quad (18)$$

costante, in generale esso è funzione di  $\dot{\gamma}$ .



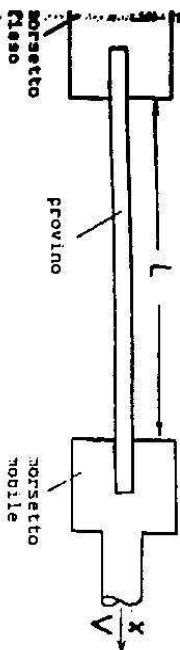


Fig.18

derivata della velocità è quindi costante nel provino:

$$\frac{dV_x}{dx} = \frac{V}{L} = \dot{\epsilon} \quad (20)$$

è detta elongazionale rate ed ovviamente varia con il tempo a meno che la velocità V del morsetto mobile non sia proporzionalmente alla lunghezza L del provino.

l'allungamento in direzione x è compensato da un accorciamento nelle due direzioni trasversali nelle quali ha:

$$\frac{dV_y}{dy} = -\frac{1}{2} \dot{\epsilon} \quad ; \quad \frac{dV_z}{dz} = -\frac{1}{2} \dot{\epsilon} \quad (21)$$

definisce viscosità elongazionale:

$$\eta_{el} = \frac{F}{A\dot{\epsilon}} = \frac{T_{xx}}{\dot{\epsilon}} \quad (22)$$

$$T_{xx} = P + \sigma_{xx}$$

$$T_{yy} = P + \sigma_{yy} = 0 = F_{es}$$

$$\sigma_{yy} < 0 \quad P > 0$$

$$\rightarrow T_{xx} = P + \sigma_{xx} \rightarrow \sigma_{xx} = T_{xx} - P$$

$$\sigma_{xx} = \frac{T_{xx}}{\eta} = \frac{2\eta}{L} \dot{\epsilon} (1 + 0.5)$$

FLUSSO ELONGAZIONALE

In molte operazioni di trasformazione il polimero fuso viene in qualche modo allungato in qualche direzione. Citiamo qualcuna delle operazioni più note: nella filatura si ha un allungamento nella direzione della fibra, nel film blowing si ha un allungamento simultaneamente nella direzione della macchina ed in quella tangenziale alla bolla (o come si dice trasversale alla direzione della macchina), nel blow molding si ha un allungamento certamente nella direzione tangenziale al parison durante la fase di gonfiaggio ed inoltre nella direzione dell'asse del parison nelle fasi precedenti.

I flussi nei quali si ha allungamento sono abitualmente detti elongazionali e di questi il caso più ampiamente studiato è quello uniaassiale che si realizza in una comune prova di trazione. Consideriamo appunto un provino di polimero fuso di lunghezza L sottoposto ad una prova di trazione con un morsetto fisso, quello di sinistra in Fig.18, e l'altro mobile con velocità V, la velocità, nella direzione del filo x, è zero sul morsetto fisso ed è pari a su quello mobile; in posizioni intermedie la velocità è

$$V_x(x) = \frac{V}{L} x \quad (19)$$