

# Comportamento viscoelastico di materiali polimerici

Luca Andena

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “G. Natta” – Politecnico di Milano  
Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano  
luca.andena@polimi.it

## 1. Introduzione

Tra i molteplici requisiti che un manufatto deve possedere, per avere successo in una determinata applicazione, è estremamente raro che non compaiano dei vincoli che riguardino le sue proprietà meccaniche. Anche quando la funzione principale esercitata da un componente non è strutturale, infatti, esso può comunque entrare in contatto fisico con altri oggetti; questo può accadere nell'uso comune (si pensi alla necessità per un manufatto di essere maneggiato, trasportato o assemblato) o per circostanze fortuite (urti, cadute). Si consideri, ad esempio un comune disco DVD: è chiaro che la funzione principale di immagazzinamento dei dati è legata alle sue proprietà ottiche ma è altrettanto evidente che durante l'uso il disco non deve deformarsi né, tantomeno, rompersi. I due requisiti appena elencati (deformabilità e integrità strutturale) sono pervasivi e riguardano la stragrande maggioranza dei manufatti esistenti, dai più comuni ai più sofisticati.

La durabilità – in particolare nella sua declinazione meccanica che coinvolge appunto l'integrità strutturale – è un tema molto complesso che, per essere trattato, richiede conoscenze sufficientemente avanzate di meccanica dei solidi anche nel caso dei materiali con comportamento più semplice; se ne rimanda quindi la trattazione a testi avanzati quali, ad esempio, quello di Anderson [1] e, per quanto riguarda nello specifico i polimeri, quello di Williams [2].

Prerequisito per la comprensione dei fenomeni di danneggiamento e frattura, responsabili della perdita di integrità strutturale, è la conoscenza del comportamento meccanico a piccole deformazioni; esso sarà l'oggetto esclusivo di questa trattazione. La deformabilità dipende dalla risposta combinata della struttura (e quindi dalle caratteristiche geometriche del manufatto) e del materiale di cui essa è costituita. Nel descrivere questo secondo aspetto, il comportamento dei singoli materiali viene ricondotto ad alcuni ben definiti modelli.

## 2. Il legame elastico

L'analisi di un problema meccanico consente di prevedere la risposta di un manufatto ad un dato sistema di sollecitazioni meccaniche (es. forze) e vincoli cinematici (es. spostamenti) imposti. Forze e spostamenti sono grandezze estensive che riguardano l'intero componente; al fine di descrivere il comportamento intrinseco del materiale è opportuno riferire queste grandezze ad un volume unitario di materiale andando a definire lo sforzo,  $\sigma$ , e la deformazione,  $\epsilon$  (per semplicità si fa qui riferimento al caso di sollecitazione uniassiale):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2)$$

Nelle equazioni (1) e (2)  $F$  rappresenta la forza;  $A$  la sezione resistente;  $\Delta L$  l'allungamento;  $L_0$  la lunghezza iniziale.

Più in generale, per ogni corpo devono essere soddisfatte in ogni punto le equazioni di equilibrio statico, che riguardano forze e sforzi, e quelle di congruenza cinematica che riguardano spostamenti e deformazioni. Analisi statica e cinematica si basano su teorie matematiche sviluppate all'inizio dell'Ottocento [3]. Equilibrio e congruenza possono essere valutati per ogni corpo prescindendo dal materiale di cui esso è costituito; tuttavia, la corretta soluzione del problema meccanico dipende ovviamente dalla specifica relazione esistente tra sforzi e deformazioni, che prende il nome di legame costitutivo ed è una caratteristica del materiale in esame.

I materiali tradizionalmente utilizzati dall'uomo nei secoli scorsi possono essere ben descritti dal più semplice modello di comportamento del materiale, quello elastico lineare. Esso prevede una proporzionalità diretta tra sforzi e deformazioni e fu formalizzato già alla fine del Settecento da Hooke ("*Ut tensio, sic vis*"). Rimanendo nel caso uniassiale, esso può essere espresso come:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3)$$

Il parametro  $E$  che lega sforzi e deformazioni nell'equazione (3) è il modulo di elasticità e rappresenta la rigidità del materiale: tanto maggiore è il modulo, tanto più alta sarà la forza necessaria a deformare il materiale. Nel caso di geometrie e sollecitazioni differenti le equazioni che descrivono il problema possono diventare estremamente complesse e richiedere metodi numerici per la loro soluzione; tuttavia, l'unico parametro scalare  $E$  è sufficiente a caratterizzare interamente il contributo del materiale nel determinare la risposta meccanica. In ogni istante, quale che siano lo stato e la storia di sollecitazione, sussisterà una proporzionalità tra sforzi e deformazioni.

Questo tipo di descrizione è adatto – per lo meno in molti campi di applicazione – per descrivere il comportamento deformativo di molti materiali metallici, ceramici, lapidei e vetrosi. Esso può essere generalizzato ammettendo che  $E$  dipenda dal livello di sollecitazione, introducendo dunque un legame non lineare:

$$\sigma = E(\varepsilon)\varepsilon \quad (4)$$

Anche in questo caso come nel precedente, data una certa sollecitazione (equivalentemente in termini di sforzo o deformazione) la risposta del materiale dipende soltanto dal valore istantaneo di essa; una volta che la sollecitazione viene rimossa il materiale fa immediatamente ritorno alla configurazione iniziale indeformata.

### 3. Comportamento viscoelastico

I materiali polimerici esibiscono un comportamento che differisce significativamente da quello elastico appena descritto, anche nel caso di deformazioni molto piccole. La ragione risiede nella particolare struttura di cui sono dotati i materiali macromolecolari. In presenza di uno stimolo meccanico è possibile osservare una risposta istantanea associata a meccanismi di deformazione quali possono essere allungamenti e variazioni angolari di legami intramolecolari; ad essi si vanno però a sovrapporre una serie di meccanismi, legati alle variazioni conformazionali delle catene polimeriche, per i quali la risposta del materiale alle sollecitazioni non è istantanea. Questo tipo di comportamento verrà illustrato andando ad esaminare alcuni casi di sollecitazione elementare. Per approfondimenti si rimanda a testi specifici [4-5].

### 3.1 Creep

Applicando istantaneamente ad un materiale polimerico uno sforzo di trazione o compressione poi mantenuto costante,  $\sigma_0$ , il materiale risponderà con una deformazione,  $\varepsilon(t)$ , crescente nel tempo. Questo fenomeno è detto *creep*. La deformazione può considerarsi come la somma di tre componenti:

- a) Deformazione elastica istantanea,  $\varepsilon_{el}(t)$ , dovuta essenzialmente alla distorsione dei legami e/o alle variazioni delle distanze intermolecolari; questi meccanismi deformativi sono comuni a tutti i solidi – tutti i materiali esibiscono una componente elastica della risposta meccanica.
- b) Deformazione elastica differita (o viscoelastica),  $\varepsilon_{ve}(t)$ , dovuta a riarrangiamenti conformazionali a breve e medio raggio di segmenti della catena polimerica che possono aver luogo in presenza di altre macromolecole nel solido circostante. A causa degli attriti intermolecolari questi meccanismi non sono istantanei; la velocità con cui si attuano dipende dallo stato di aggregazione del materiale. Essi comportano modifiche nella conformazione delle molecole e di conseguenza nel contenuto di entropia del sistema, il cui valore è determinato dal livello della sollecitazione applicata e dalla struttura del materiale (il materiale deformato tende ad orientarsi). Per questo motivo, anche la deformazione  $\varepsilon_{ve}(t)$  tende asintoticamente ad un valore costante,  $\varepsilon_{ve}(\infty)$ .
- c) Deformazione plastica o viscosa,  $\varepsilon_{pl}(t)$ , dovuta ad un riarrangiamento conformazionale delle macromolecole a lungo raggio, associato anche a moti diffusivi nello spazio circostante, tipici di questi processi; anche se – come anticipato – questi fenomeni non saranno trattati in dettaglio in questa sede, vengono qui descritti per completezza. Una peculiarità di questa componente della risposta è che essa non si instaura immediatamente ma solo a partire dal superamento di una certa soglia; la sua esatta natura è tutt'ora argomento di ricerca (si vedano ad esempio i testi di Ferry e Christensen [4-5]) anche se nella pratica si ritiene che essa possa essere descritta in termini di deformazione applicata. Dal momento in cui questo meccanismo di deformazione si attiva esso dà luogo ad un contributo che, nel caso di sforzo costante, si incrementa con velocità costante.

In figura 1 è illustrato un tipico esempio di comportamento a *creep* per un polimero. Se si rimuove il carico applicato, la componente plastica della deformazione  $\varepsilon_{pl}(t)$  non viene in alcun modo recuperata ed ha quindi carattere permanente. Le deformazioni  $\varepsilon_{el}(t)$  ed  $\varepsilon_{ve}(t)$  possono al contrario essere completamente recuperate, anche se in tempi diversi: istantaneamente quella elastica, nel tempo quella viscoelastica. Per queste due componenti vi è dunque una reversibilità – almeno dal punto di vista meccanico. La reversibilità in senso termodinamico si ha invece per la sola componente elastica, per la quale si ha una completa restituzione dell'energia immagazzinata durante la sollecitazione. Una parte dell'energia viscoelastica viene invece dissipata per effetto degli attriti interni dei moti macromolecolari. La componente plastica ha invece un carattere puramente dissipativo.

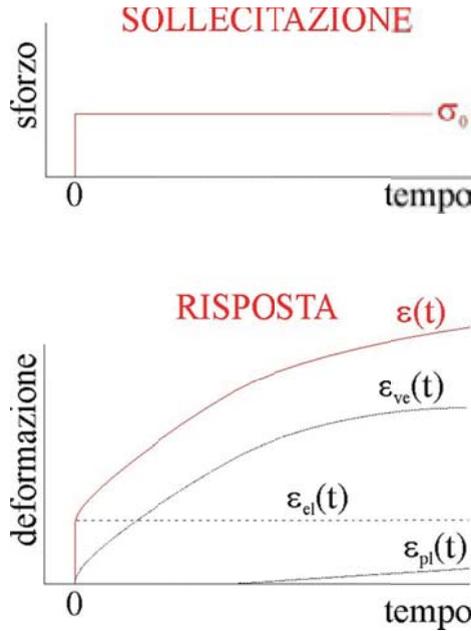


Figura 1 - Illustrazione schematica dei meccanismi di deformazione nei materiali polimerici. La deformazione complessiva è somma delle diverse componenti: elastica, viscoelastica e plastica

L'entità relativa di queste componenti e la cinetica con cui esse evolvono (in particolare quella viscoelastica, essendo quella elastica costante) dipendono dalle caratteristiche strutturali e conformazionali del materiale (composizione chimica, massa molecolare, grado di reticolazione, cristallinità, ecc.), dal livello di sforzo applicato e dalla temperatura.

Per descrivere questo tipo di comportamento è opportuno andare a definire una funzione che rapporti la risposta alla sollecitazione imposta: essa prende il nome di cedevolezza a *creep*,  $D(t)$ :

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (5)$$

Si può osservare come la cedevolezza a *creep* possieda le dimensioni dell'inverso di un modulo (essendo il rapporto tra una deformazione e uno sforzo) e si misura tipicamente in  $\text{MPa}^{-1}$  o  $\text{GPa}^{-1}$ .

Per deformazioni sufficientemente piccole,  $D(t)$  è pressoché indipendente dal livello di sollecitazione applicato: essa rappresenta dunque la proprietà del materiale che definisce l'evoluzione temporale della risposta a *creep*; l'intensità di questa risposta viene modulata dall'entità della sollecitazione (e dunque dal livello di sforzo) imposta. In figura 2 è illustrato un tipico esempio di curva di cedevolezza a *creep*, rappresentata in scala logaritmica; nel grafico è possibile anche osservare l'effetto sull'andamento della cedevolezza nel tempo che possono avere alcune caratteristiche della struttura molecolare, in particolare l'eventuale grado di reticolazione e la massa molecolare. L'utilizzo di questa scala permette di visualizzare meccanismi deformativi che avvengono su scale di tempi molto diverse. È infatti possibile osservare la presenza di un asintoto inferiore, per tempi brevi, associato alla risposta elastica del materiale  $\varepsilon_e(t)$ ; in queste condizioni il materiale

non ha tempo di rispondere con altri meccanismi ed il suo comportamento è assimilabile a quello di un vetro polimerico. Successivamente si osserva una netta transizione durante la quale si sviluppa la componente viscoelastica,  $\epsilon_{ve}(t)$ : su una scala di tempi assimilabile a quella della transizione il materiale esibisce un comportamento che è appunto viscoelastico, intermedio tra un solido elastico ed un materiale visco-plastico. Infine, per tempi ancora superiori, la componente viscoelastica si esaurisce; in questa regione domina l'eventuale componente irreversibile della deformazione,  $\epsilon_{pl}(t)$ . La presenza di nodi di reticolazione chimica di fatto inibisce gli scorrimenti responsabili dei fenomeni di deformazione plastica e limita anche sensibilmente l'entità della transizione viscoelastica. Similmente, al crescere della massa molecolare (e dunque della lunghezza delle catene polimeriche), è possibile osservare una progressiva riduzione dell'entità della deformazione viscoplastica a causa della formazione di un numero sempre maggiore di nodi fisici di reticolazione.

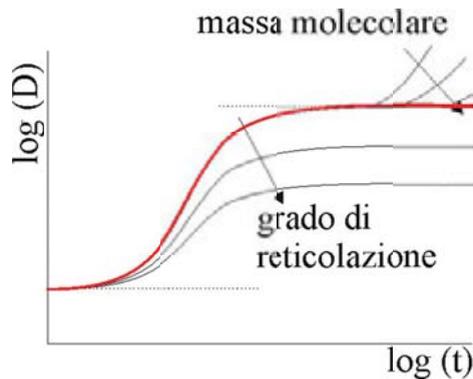


Figura 2 - Andamento tipico della cedevolezza a *creep* in funzione del tempo per un materiale polimerico; è messo in evidenza l'effetto su questa proprietà di caratteristiche strutturali quali massa molecolare e grado di reticolazione

Per la determinazione di  $D(t)$  si svolgono prove di *creep* a diversi livelli di sollecitazione, come mostrato in figura 3a per un polistirene tenacizzato: si possono osservare le curve di deformazione in funzione del tempo ottenute per diversi livelli di sforzo costante applicato,  $\sigma_0$ . Rapportando le deformazioni all'entità dello stimolo,  $\sigma_0$ , è possibile calcolare la cedevolezza a *creep* (v. figura 3b) che si può vedere essere davvero indipendente dallo sforzo solo in un intervallo relativamente ristretto di valori. Una terza rappresentazione alternativa degli stessi dati è fornita in figura 3c, nella quale si sono costruite delle curve isocrone: queste curve riportano i valori di sforzo e deformazione ottenuti da esperimenti differenti in corrispondenza di uno stesso tempo.

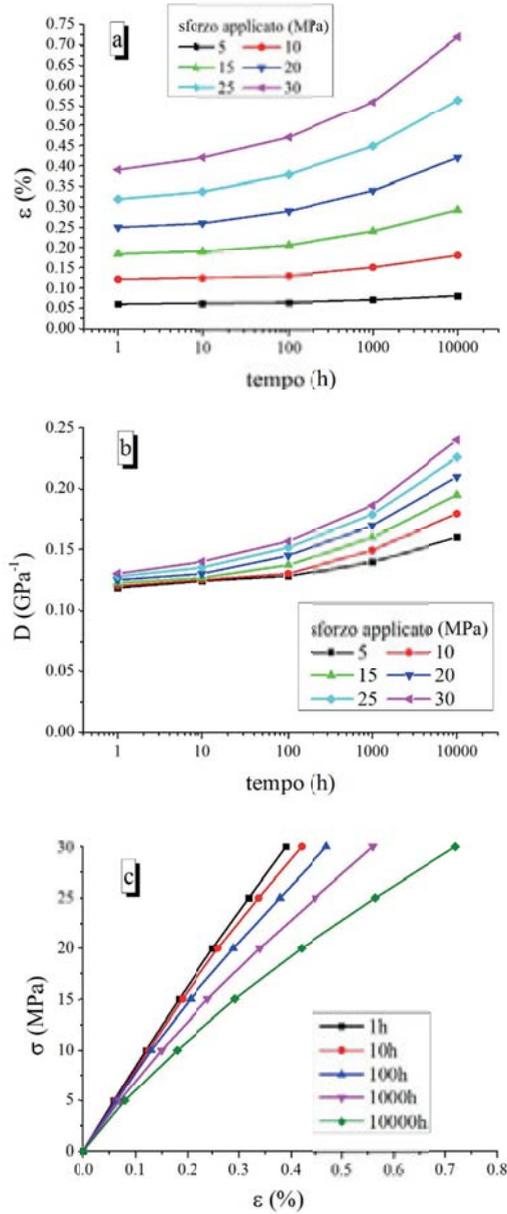


Figura 3 - Rappresentazione di dati di *creep* ottenuti per un polistirene tenacizzato prodotto da Versalis [8]: a) curve deformazione-tempo; b) curve cedevolezza-tempo; c) curve isocrone sforzo-deformazione

Il diagramma che ne risulta permette di individuare anche visivamente l'ambito all'interno del quale il comportamento del materiale si mantiene lineare. È opportuno notare come questa linearità sia da intendersi in senso viscoelastico, come spiegato sopra (proporzionalità rispetto allo sforzo applicato per uno stesso tempo); in un comune

esperimento di trazione, nel quale si solleciti un provino di materiale a velocità costante, la risposta misurata in termini di curva sforzo-deformazione sarebbe intrinsecamente non lineare anche per piccole deformazioni. Si può comprendere meglio questo aspetto osservando che in un esperimento reale il tempo scorre durante la prova e quindi a valori di deformazione diversi corrispondono tempi diversi: in qualche modo è come se ci si spostasse verso isocrone a tempi superiori con il procedere della deformazione. Occorre però tenere presente come la cedevolezza a *creep* descriva il comportamento del materiale in condizioni di sforzo costante; nel paragrafo 6 si mostrerà come sia possibile caratterizzare la sua risposta in presenza di sollecitazioni complesse.

### 3.2 Rilassamento degli sforzi

Il caso duale rispetto al *creep* è quello del rilassamento degli sforzi, in cui il materiale viene assoggettato ad una deformazione,  $\epsilon_0$ , mantenuta costante nel tempo. In generale, si osserva che il corrispondente sforzo  $\sigma(t)$  generato nel materiale subisce appunto un progressivo rilassamento nel tempo. La proprietà che descrive questo fenomeno è il modulo di rilassamento,  $E(t)$ , definito (in maniera analoga a quanto fatto per la cedevolezza a *creep* nel caso precedente) come rapporto tra la risposta in termini di sforzo e la deformazione costante applicata:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad (6)$$

La sua evoluzione temporale è in linea di principio determinata dagli stessi meccanismi molecolari attivi nel caso del *creep*; nella pratica è però molto difficile osservare fenomeni di innesco della deformazione plastica durante un esperimento di rilassamento poiché solitamente essi avvengono già durante la fase di applicazione della deformazione,  $\epsilon_0$ . Si assiste in genere ad una risposta elastica istantanea che rilassa al progredire della transizione viscoelastica e solo per tempi molto lunghi possono insorgere fenomeni irreversibili (deformazione plastica).

In figura 4 è riportato in scala logaritmica l'andamento tipico del modulo di rilassamento in funzione del tempo. In questa rappresentazione si osservano l'asintoto a tempi brevi, corrispondente alla risposta elastica, e quello a tempi lunghi seguente la transizione viscoelastica.

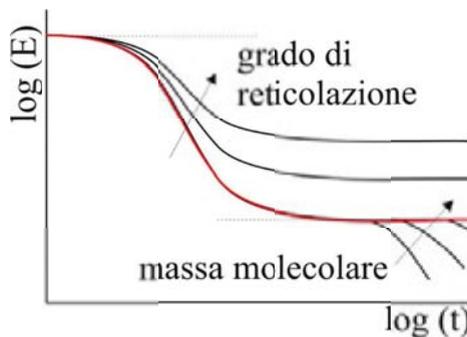


Figura 4 - Andamento tipico del modulo di rilassamento in funzione del tempo per un materiale polimerico; è messo in evidenza l'effetto su questa proprietà di caratteristiche strutturali quali massa molecolare e grado di reticolazione

A tutti gli effetti il grafico ha un andamento speculare (nel tempo) rispetto a quello della cedevolezza a *creep*; va però osservato come nella pratica la cinetica di evoluzione dei fenomeni di rilassamento abbia tempi caratteristici più brevi rispetto a quella del *creep*. Per questa ragione non è possibile relazionare banalmente tra loro  $D(t)$  ed  $E(t)$ ; ancorché legati agli stessi meccanismi molecolari, si tratta comunque di due fenomeni distinti, dotati ciascuno del proprio caratteristico spettro temporale.

### 3.3 Sollecitazioni dinamico-meccaniche

Il terzo caso elementare che sarà considerato è quello di sollecitazione periodica: si parla di comportamento dinamico-meccanico dei materiali viscoelastici. La forma più semplice di sollecitazione periodica è naturalmente quella sinusoidale. Per ragioni che diverranno ovvie nel corso della trattazione, essa può essere svolta indipendentemente considerando l'applicazione di uno sforzo o di una deformazione sinusoidali. Per semplicità sarà descritto il caso particolare in cui il materiale è soggetto ad una sforzo  $\sigma(t)$  così definito:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (7)$$

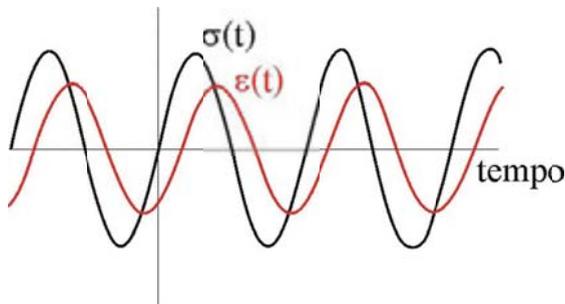


Figura 5 - Andamento di sforzo e deformazione in funzione del tempo per un materiale polimerico in presenza di una sollecitazione di tipo sinusoidale

Questo tipo di sollecitazione, schematicamente riportata in figura 5, è caratterizzata da una certa ampiezza,  $\sigma_0$ , e frequenza angolare,  $\omega$ . In seguito all'applicazione di uno sforzo sinusoidale, esaurito un transitorio iniziale, nel materiale si instaura un regime stazionario nel quale la risposta del materiale (la deformazione,  $\epsilon(t)$ , nel caso considerato) è ancora una sinusoide; essa è caratterizzata da un'ampiezza,  $\epsilon_0$ , dalla stessa frequenza della sollecitazione,  $\omega$ , e da un ritardo di fase,  $\delta$ , rispetto ad essa:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (8)$$

In generale i parametri  $\epsilon_0$  e  $\delta$  sono funzione di  $\omega$ . La presenza di uno sfasamento tra sforzo e deformazione ha conseguenze molto importanti dal punto di vista energetico: una parte dell'energia immagazzinata durante ogni ciclo non viene restituita ma è invece dissipata per effetto degli attriti intermolecolari. Questo fatto può essere meglio compreso osservando l'andamento relativo di sforzo e deformazione durante un ciclo, illustrato in figura 6:

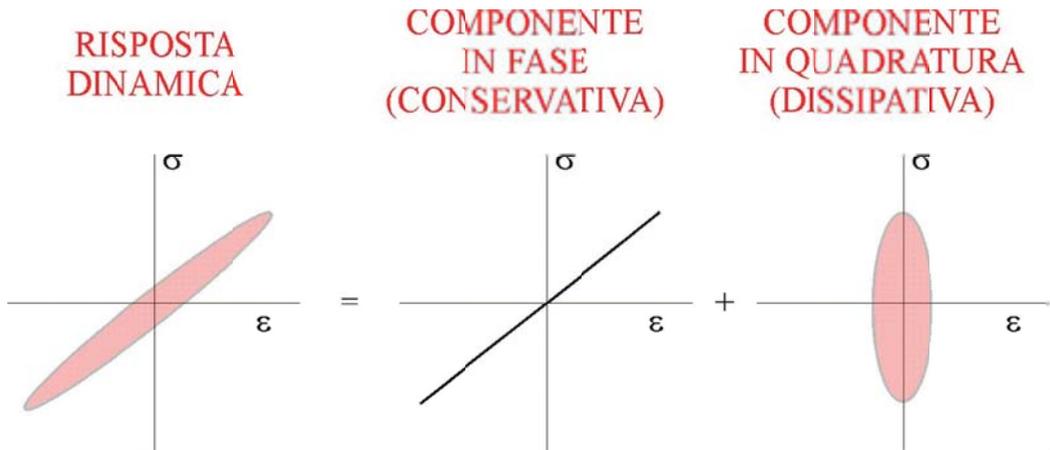


Figura 6 - Andamento di sforzo e deformazione durante un ciclo per un materiale polimerico in presenza di una sollecitazione di tipo sinusoidale: scomposizione nelle due componenti (conservativa e dissipativa). L'area evidenziata rappresenta l'energia per unità di volume dissipata durante il ciclo

Il comportamento risulta essere (anche in questo caso) intermedio tra quello di un solido elastico – per il quale la risposta sarebbe perfettamente in fase, con  $\delta = 0$  – e quella di un materiale viscoso, per cui si avrebbe una risposta puramente dissipativa in quadratura di fase, caratterizzata da  $\delta = \frac{\pi}{2}$ . Questa osservazione suggerisce la possibilità di decomporre la risposta complessiva in due componenti, sfruttando la formula di addizione del seno:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos\delta \sin(\omega t) - \varepsilon_0 \sin\delta \cos(\omega t) = \varepsilon_0' \sin(\omega t) - \varepsilon_0'' \cos(\omega t) \quad (9)$$

La rappresentazione in funzione dell'ampiezza delle due componenti  $\varepsilon_0'$  ed  $\varepsilon_0''$  è alternativa, nel descrivere la risposta del materiale, a quella in funzione di  $\varepsilon_0$  e  $\delta$ . Essa ha il pregio di mettere in evidenza la diversa natura, conservativa e dissipativa, delle componenti della risposta; il loro andamento schematico è anch'esso illustrato in figura 6. Analogamente a quanto fatto nel caso di *creep* e rilassamento è opportuno normalizzare la risposta in termini di  $\varepsilon_0'$  ed  $\varepsilon_0''$  rispetto all'entità dello stimolo (l'ampiezza  $\sigma_0$ ), andando così a definire la cedevolezza conservativa,  $D'$ , e quella dissipativa,  $D''$ :

$$D'(\omega) = \frac{\varepsilon_0'}{\sigma_0} = \frac{\varepsilon_0 \cos\delta}{\sigma_0} \quad (10)$$

$$D''(\omega) = \frac{\varepsilon_0''}{\sigma_0} = \frac{\varepsilon_0 \sin\delta}{\sigma_0} \quad (11)$$

Seguendo un percorso del tutto analogo, a partire da una sollecitazione di deformazione sinusoidale applicata  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$  è possibile definire in maniera duale le componenti conservative e dissipative del modulo dinamico,  $E'$  ed  $E''$ :

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0'}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0 \cos\delta}{\varepsilon_0} \quad (12)$$

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0''}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0 \sin\delta}{\varepsilon_0} \quad (13)$$

Le componenti di cedevolezza e modulo sono, come si vede, dipendenti e sfruttando la nota proprietà:

$$\sin^2(\delta) + \cos^2(\delta) = 1 \quad (14)$$

è molto semplice ottenere una relazione algebrica tra esse:

$$E'(\omega) = \frac{D'(\omega)}{D'(\omega)^2 + D''(\omega)^2} \quad (15)$$

$$E''(\omega) = \frac{D''(\omega)}{D'(\omega)^2 + D''(\omega)^2} \quad (16)$$

In realtà, in presenza di una sollecitazione sinusoidale, è del tutto arbitrario andare a definire se lo stimolo sia lo sforzo e la risposta la deformazione, o viceversa; del resto, è altrettanto arbitrario quando si valuta la risposta a regime andare a definire l'origine dei tempi nel grafico di figura 5. Nel caso dinamico si ha quindi una sostanziale simmetria di comportamento in termini di sforzo e deformazione: questa situazione differisce in modo significativo da quella discussa nel caso di sollecitazioni statiche, per cui i due fenomeni fisici coinvolti (*creep* e rilassamento) sono diversi e caratterizzati ciascuno dalla propria cinetica di evoluzione – come detto, non è possibile passare in modo elementare dalla cedevolezza a *creep* al modulo di rilassamento o viceversa. In dinamica, questa simmetria viene infranta solo dalla condizione per cui lo sfasamento  $\delta$  è sempre positivo, ovvero la deformazione è sempre in ritardo sullo sforzo; se così non fosse, l'area nei grafici di figura 6 sarebbe negativa e il materiale genererebbe energia ad ogni ciclo!

Come indicato esplicitamente nelle equazioni 10-13, le diverse componenti delle funzioni viscoelastiche dinamiche dipendono dalla frequenza di sollecitazione,  $\omega$ . Spesso ai fini dello studio della risposta dinamico-meccanica si usa valutare anche il rapporto tra le componenti dissipativa e conservativa, che prende il nome di fattore di perdita:

$$\frac{D''(\omega)}{D'(\omega)} = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} = \tan\delta(\omega) \quad (17)$$

Un elevato valore di  $\tan\delta$  indica la presenza di una componente dissipativa importante nella risposta del materiale. La conoscenza della sua entità permette di valutare l'energia dissipata dall'unità di volume di materiale durante un ciclo,  $w_d$ , per una data sollecitazione applicata:

$$w_d = \pi\sigma_0^2 D''(\omega) = \pi\varepsilon_0^2 E''(\omega) \quad (18)$$

Come si può vedere dall'equazione 11,  $w_d$  è proporzionale alla componente dissipativa della funzione viscoelastica che descrive la risposta: il suo valore corrisponde all'area sfumata mostrata negli ellissi di figura 6. Moltiplicando per la frequenza di sollecitazione è possibile ottenere la potenza dissipata nell'unità di volume:

$$\dot{w}_d = \frac{1}{2} \omega \sigma_0^2 D''(\omega) = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0^2 E''(\omega) \quad (19)$$

In figura 7 è schematizzato l'andamento delle funzioni viscoelastiche dinamiche al variare della frequenza angolare di sollecitazione,  $\omega$ ; il grafico è esemplificativo del

comportamento di un polimero per il quale nel campo di interesse si osservi una singola transizione viscoelastica, quale potrebbe essere ad esempio la transizione vetrosa. Lo schema riproduce la caratteristica forma sigmoideale delle componenti conservative ( $E'$  e  $D'$ ) e quella con un picco di  $\tan\delta$ ; l'andamento delle componenti dissipative ( $E''$  e  $D''$ ) è semplicemente dato dal prodotto del fattore di perdita per le corrispondenti componenti conservative.

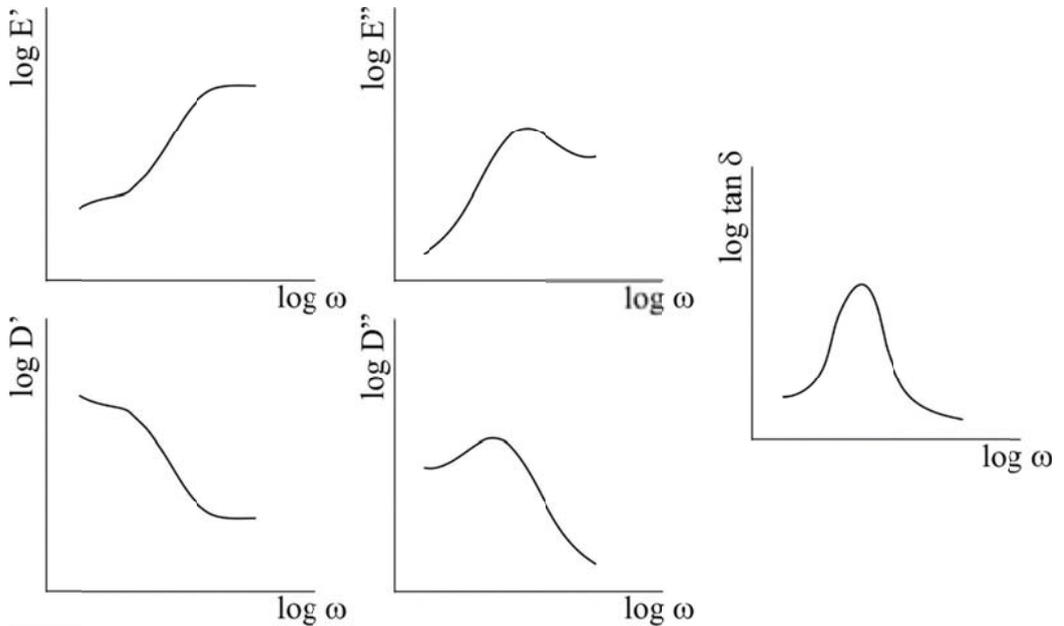


Figura 7 - Andamento schematico delle diverse funzioni viscoelastiche  $E'$ ,  $E''$ ,  $D'$ ,  $D''$  e  $\tan\delta$  al variare della frequenza di sollecitazione imposta nel caso di un polimero che esibisce una transizione viscoelastica nel campo di frequenze considerato

Il comportamento dinamico dei polimeri, descritto da queste proprietà, è direttamente correlato ai diversi moti molecolari possibili per i materiali polimerici (descritti nel paragrafo 3.1) e al tempo richiesto a ciascuno di essi per aver luogo.

Le distorsioni degli angoli di legame e/o le variazioni delle lunghezze di legame avvengono in maniera pressoché istantanea rispetto all'applicazione di una sollecitazione: la scala dei tempi sulla quale questi moti hanno luogo è caratterizzata da valori di tempo molto bassi. I cambiamenti conformazionali associati alla componente viscoelastica della deformazione avvengono invece su una scala di tempi maggiore: essi, infatti, richiedono un tempo che sarà tanto più elevato quanto più lungo è il tratto di catena polimerica coinvolto. Quando si applica una sollecitazione periodica a un materiale polimerico, i moti molecolari attivi (cioè che possono aver luogo nel corso di un ciclo di sollecitazione) sono solo quelli i cui tempi caratteristici sono inferiori al periodo della sollecitazione applicata.

Alle alte frequenze di sollecitazione sono attivi solo moti molecolari locali di corti segmenti di catena o moti di gruppi laterali (oltre a quelli associati alle variazioni di lunghezze e angoli di legame) e il materiale si comporta essenzialmente come un solido vetroso rigido, con modulo  $E'$  dell'ordine di 1 GPa. Al diminuire della frequenza, dunque,

alcuni moti soppressi legati ai cambiamenti conformazionali dei segmenti più lunghi saranno via via attivati con un progressivo aumento della deformabilità del materiale (e quindi della cedevolezza); questo aumento corrisponde ad una riduzione del modulo che per un materiale non reticolato può essere molto consistente, arrivando a valori di  $E'$  inferiori di tre ordini di grandezza rispetto alla situazione del materiale vetroso.

In un campo intermedio di frequenze si osserva dunque una transizione (analoga a quella osservabile in *creep* o in rilassamento); in corrispondenza di essa si ha un picco nella componente dissipativa con un massimo di  $\tan\delta$ , per effetto di una “risonanza meccanica” tra la forzante esterna e il periodo caratteristico dei moti molecolari. L’andamento dell’angolo di perdita in funzione della frequenza permette quindi di identificare i meccanismi molecolari alla base della viscoelasticità.

#### 4. Spettroscopia termomeccanica

È possibile effettuare prove dinamiche con una modalità differente che prevede la scansione in temperatura, a frequenza costante (quanto detto finora si riferiva al caso di frequenza variabile e temperatura costante). Gli andamenti delle diverse proprietà, mostrati in figura 8, sono in questo caso del tutto analoghi a quelli indicati in figura 7 ma speculari (orizzontalmente).

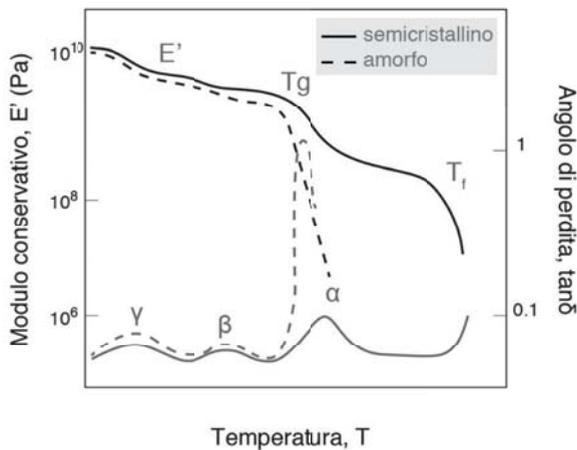


Figura 8 - Andamento di  $E'$  e  $\tan\delta$  al variare della temperatura (per una frequenza fissata) per un esempio tipico di polimeri semicristallino e amorfo

Analogamente a quanto accade alle elevate frequenze di sollecitazione, a bassa temperatura sono possibili solo deformazioni associate alla componente elastica della risposta. A temperature via via più elevate si osserva in generale una leggera diminuzione del modulo, per effetto della espansione termica del materiale; va ricordato come il modulo rappresenti la rigidità dell’unità di volume del materiale. Quando la temperatura cresce a sufficienza da attivare un determinato moto molecolare, “congelato” alle temperature più basse, si osserva una diminuzione discreta del modulo  $E'$  e, in corrispondenza, l’angolo di perdita,  $\tan\delta$ , presenta un massimo. Ciò è del tutto analogo a quanto discusso in precedenza rispetto al variare della frequenza.

La transizione più significativa, in termini di entità del fenomeno ad essa associato, è la transizione vetrosa, cui si è già fatto cenno nel paragrafo precedente. In corrispondenza di essa vengono attivati moti conformazionali cooperativi di lunghi segmenti della catena polimerica: per un polimero amorfo il modulo  $E'$  si riduce bruscamente a valori dell'ordine di qualche MPa, caratteristici del comportamento che viene indicato come “gommoso”; l'angolo di perdita,  $\tan\delta$ , esibisce un massimo molto pronunciato con valori dell'ordine dell'unità (corrispondenti ad una componente dissipativa della risposta avente pari entità rispetto a quella conservativa). Questo meccanismo è denominato rilassamento  $\alpha$ , o transizione principale, per distinguerlo dalle transizioni secondarie, indicate come  $\beta$ ,  $\gamma$  e così via, che hanno luogo nel materiale vetroso. Infatti, nonostante non vi sia mobilità molecolare a lungo raggio, sono comunque possibili moti di gruppi molecolari di piccole unità, specifici per ogni determinato polimero. A questi rilassamenti secondari corrispondono piccole variazioni del modulo  $E'$  e picchi di modesta entità dell'angolo di perdita  $\tan\delta$ .

Nel caso di un polimero semicristallino, la variazione di  $E'$  e l'ampiezza del picco di  $\tan\delta$  in corrispondenza della transizione principale sono, come prevedibile, minori rispetto a quelle tipiche di un polimero amorfo, come schematicamente rappresentato in figura 8. Il rilassamento  $\alpha$ , infatti, coinvolge la sola frazione amorfa presente nel polimero semicristallino e pertanto l'entità del rilassamento sarà funzione del grado di cristallinità del materiale.

Per quanto detto si comprende come sia possibile utilizzare la temperatura in unione con l'analisi dinamico-meccanica per avere informazioni sulla struttura del materiale e sulle sue temperature caratteristiche. In linea di principio ciò potrebbe essere fatto anche studiando la risposta al variare della temperatura in presenza di tipi diversi di sollecitazione; risulta però molto vantaggioso utilizzare quella dinamica perché essa determina una risposta stazionaria alla quale è possibile sovrapporre la scansione in temperatura.

## 5. Equivalenza tempo-temperatura

Si è già osservato in precedenza come tempo (o frequenza) e temperatura abbiano un effetto molto simile – ancorché opposto – sulle proprietà viscoelastiche di un materiale. Ciò non deve destare sorpresa considerando che la temperatura influenza la cinetica dei processi molecolari alla base del comportamento viscoelastico dei polimeri. Questa modifica non altera però la natura di questi meccanismi: di conseguenza, in prove sperimentali isoterme effettuate a temperature diverse, si osserva una risposta che coincide a meno di un fattore costante sulla scala dei tempi. All'atto pratico, ciò si traduce in una traslazione (in scala logaritmica) delle curve che rappresentano le diverse funzioni viscoelastiche – ad esempio  $E(t)$  o  $D(t)$  – in funzione del tempo, come illustrato in figura 9.

Dal punto di vista matematico, è possibile definire questo comportamento (che prende il nome di equivalenza tempo-temperatura e vale per i materiali cosiddetti termoreologicamente semplici) in questo modo:

$$D_T(t) = D_{T_0}(t^*) = D_{T_0}\left(\frac{t}{a_T}\right) \quad (20)$$

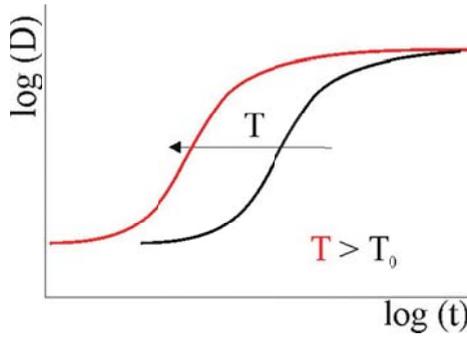


Figura 9 - Andamento di  $D(t)$  in funzione del tempo per una temperatura di riferimento  $T_0$ , e una generica temperatura ad essa superiore  $T$ . In scala logaritmica l'effetto è una pura traslazione orizzontale della curva

L'equazione 20 evidenzia come la stessa funzione del tempo descriva la cedevolezza ad ogni temperatura, purché si consideri un opportuno tempo ridotto,  $t^*$ . Siccome i meccanismi di deformazione rimangono invariati, la temperatura non ha altro effetto che alterare la scala dei tempi della risposta, andando a modificare la mobilità molecolare e dunque accelerando o rallentando i fenomeni viscoelastici che da essa dipendono.

Il fattore di spostamento,  $a_T^{T_0}(T)$ , rappresenta l'entità di questa alterazione in funzione della temperatura ed è una proprietà del materiale: esso è valido per qualunque funzione viscoelastica, dal momento che i meccanismi molecolari alla base del comportamento viscoelastico sono gli stessi; solo, nel caso delle funzioni dinamiche, occorre considerare che la frequenza è l'inverso del tempo.

Oltre a questa traslazione orizzontale, la temperatura provoca anche una piccola traslazione verticale sull'asse logaritmico delle cedevolezza, non riportata nella figura schematica e che, per semplicità, verrà trascurata in questa trattazione.

Il legame di  $a_T^{T_0}(T)$  con i meccanismi molecolari è evidente osservando che il suo andamento differisce fortemente a seconda che il polimero si trovi al di sopra o al di sotto della temperatura di transizione vetrosa,  $T_G$ . In particolare per  $T < T_G$  esso può essere rappresentato da una equazione di tipo Arrhenius, con riferimento ad una energia di attivazione caratteristica del materiale,  $\Delta H$ :

$$T < T_G: \quad a_T^{T_G}(T) = e^{\left[ \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_G} \right) \right]} \quad (21)$$

mentre per temperature più elevate si suole utilizzare l'equazione WLF proposta da Williams, Landel e Ferry [4]:

$$T > T_G: \quad a_T^{T_0}(T) = e^{\left[ -\frac{C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \right]} \quad (22)$$

in cui  $C_1$  e  $C_2$  sono costanti del materiale che dipendono dalla temperatura di riferimento scelta.

Va osservato che a temperature inferiori alla transizione vetrosa l'equazione 21 è solo una delle possibili relazioni empiriche adatte a descrivere l'effetto della temperatura sul fattore di spostamento: in effetti tale relazione non ha alcun fondamento teorico e si possono trovare polimeri che pur essendo termo-reologicamente semplici non si accordano ad essa.

La WLF al contrario ha un fondamento teorico (la teoria del volume libero) e si può derivare a partire da considerazioni sull'effetto che la temperatura ha sul volume libero.

Tuttavia, l'applicabilità di queste equazioni, e più in generale l'applicabilità del postulato di equivalenza tempo-temperatura, deve innanzitutto essere verificata sperimentalmente e non va sicuramente estesa al di fuori del campo di temperature sperimentalmente esplorato. In particolare, è molto importante che il materiale non subisca variazioni strutturali alle diverse temperature, come può avvenire talvolta ad esempio nei polimeri semicristallini fra la temperatura di transizione vetrosa e quella di fusione. Anche nel caso di polimeri amorfi o miscele di polimeri vi sono casi di non semplicità termo-reologica, quando le proprietà considerate abbiano una dipendenza dalla temperatura che non è dovuta unicamente alla viscoelasticità del materiale ma anche alla sua interazione con fasi diverse (ad esempio nel caso di gomma additivata con nerofumo).

Il postulato di equivalenza tempo-temperatura, viene comunemente utilizzato per ricavare una data proprietà viscoelastica su un campo di tempi non accessibili sperimentalmente perché troppo lunghi o troppo brevi, semplicemente effettuando una serie di prove a temperature diverse in un intervallo di tempi più limitato. Si possono così ottenere una curva "maestra" ad una temperatura di riferimento ed il relativo fattore di spostamento, che sinteticamente descrivono il comportamento viscoelastico del materiale.

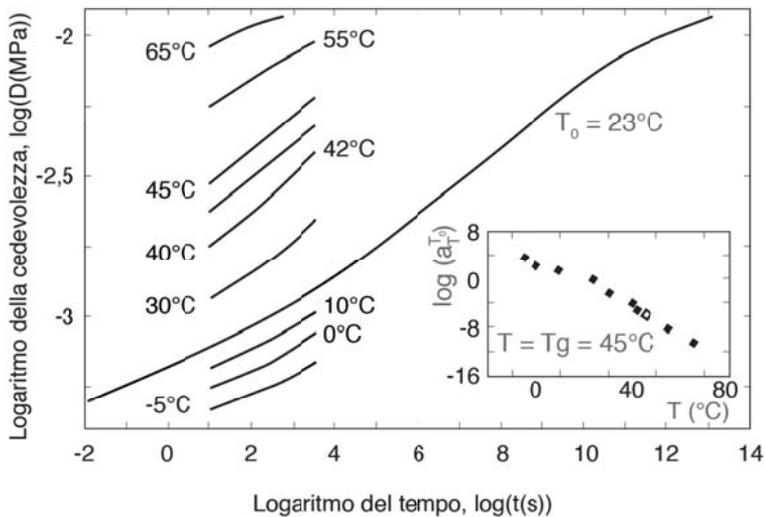


Figura 10 - Cedevolezza a *creep* in funzione del tempo a diverse temperature: curva maestra a 23°C e relativo fattore di spostamento per un poli-dietilenglicole-bis-allilcarbonato (dati da [9])

In figura 10 sono mostrate le curve sperimentali di cedevolezza misurata a trazione su un materiale tra  $-5^\circ\text{C}$  e  $65^\circ\text{C}$ , ottenute per intervalli di tempo che vanno da 10 secondi a 2 ore; è visibile la corrispondente la curva maestra che si estende su oltre dieci decadi di tempo.

## 6. Sollecitazioni composte (principio di sovrapposizione)

La storia di sollecitazione cui può essere sottoposto un componente di materiale polimerico può in generale essere complessa e non immediatamente riconducibile ad una delle tre storie elementari considerate nel paragrafo 3 (*creep*, rilassamento, sinusoidale). Tuttavia è possibile utilizzare la definizione della risposta viscoelastica in termini delle diverse funzioni caratteristiche viste ( $D(t)$ ,  $E(t)$ , le funzioni dinamiche) come elemento fondamentale per determinare la risposta anche nel caso di sollecitazioni complesse.

Ciò è possibile quando il comportamento viscoelastico rimane in ambito lineare, nel senso precisato al termine del paragrafo 3.1. Sotto questa condizione, è possibile assumere la validità del principio di sovrapposizione di Boltzmann, che può essere così enunciato: la risposta  $R$  ad una storia di sollecitazione complessa  $I$ , somma di storie più semplici  $I_i$ , è la somma delle risposte  $R_i$  che si avrebbero per ciascuna sollecitazione elementare:

$$R(I) = R(\sum I_i) = \sum R_i \quad (23)$$

La validità di questo principio, affatto ovvio, presuppone che ciascuna sollecitazione origini una risposta indipendentemente dalla presenza della altre. Si comprende come essa sia legata alla linearità di comportamento del materiale: basti considerare il caso elementare della sovrapposizione contemporanea di due gradini di sforzo,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2; \quad \varepsilon(t) = \sigma_1 D(t) + \sigma_2 D(t) = (\sigma_1 + \sigma_2) D(t) = \sigma D(t) \quad (24)$$

L'esistenza di una stessa funzione cedevolezza per diversi livelli di sforzo è un caso particolare di applicazione del principio di sovrapposizione. Esso può però essere utilmente sfruttato per prevedere la risposta a casi via via più complessi, ad esempio quello di *creep* e recupero illustrato in figura 11. Sebbene somigliante ad un *creep*, la storia di sollecitazione considerata ne differisce perché lo sforzo viene rimosso ad un certo tempo  $\bar{t}$ , superato il quale la funzione cedevolezza a *creep* non è più rappresentativa della risposta. Tuttavia è possibile scomporre la storia considerata in due gradini di sforzo, uguali in modulo ma di segno opposto, applicati in tempi diversi: è immediato osservare come la somma dei due *creep* (il secondo con segno negativo) dia proprio la storia complessa oggetto di studio.

Il principio di sovrapposizione permette di ottenere la risposta a quest'ultima per semplice somma delle due risposte a *creep* individuali, ciascuna considerata a partire dall'istante in cui il relativo stimolo viene applicato:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 D(t) - \sigma_0 D(t - \bar{t}) = \sigma_0 [D(t) - D(t - \bar{t})] \quad (25)$$

È possibile notare come alla rimozione dello sforzo abbia luogo un recupero istantaneo della componente elastica della deformazione; quella viscoelastica recupera invece progressivamente nel tempo, mano a mano che il tempo intercorrente tra l'applicazione e la rimozione del carico diviene trascurabile rispetto al tempo per cui si valuta la risposta meccanica – e l'argomento della stessa funzione cedevolezza che descrive la risposta ai due stimoli si confonde in un valore pressoché identico.

L'equazione 25 può essere generalizzata in modo da considerare la sovrapposizione di un numero arbitrario di stimoli; ad esempio nel caso (duale) di più gradini di rilassamento degli sforzi essa può essere scritta come:

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i; \sigma(t) = \sum_i \varepsilon_i E(t - t_i) \quad (26)$$

ove i diversi  $t_i$  rappresentano gli istanti in cui i rispettivi stimoli,  $\varepsilon_i$ , vengono successivamente applicati.

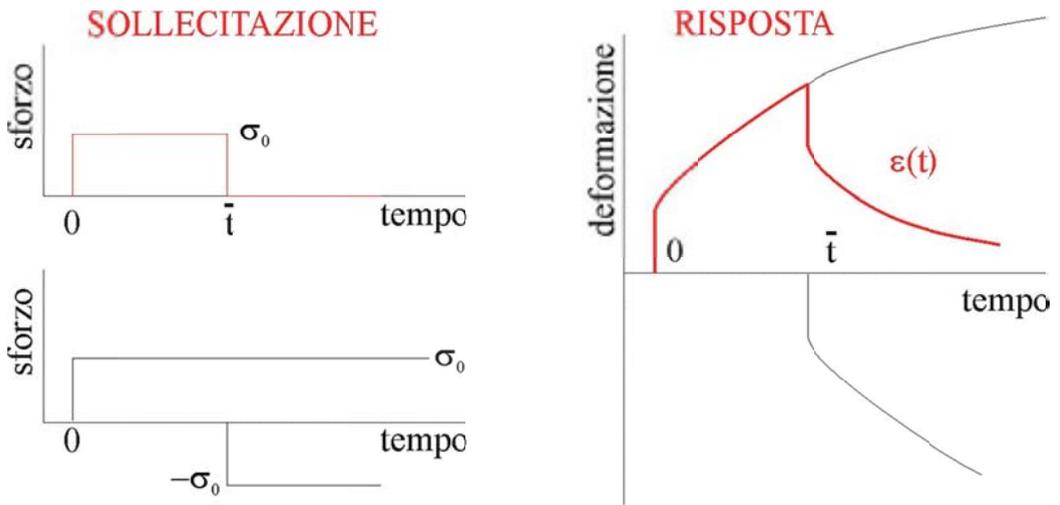


Figura 11 - Utilizzo del principio di sovrapposizione di Boltzmann per prevedere la risposta del materiale ad una sollecitazione di tipo *creep*-recupero, visto come sovrapposizione di gradini di carico e scarico differiti nel tempo

Un'espressione duale, del tutto equivalente, può essere ricavata quando la storia di sollecitazione sia definita in termini di sforzo e si voglia quindi determinare l'andamento temporale della deformazione:

$$\sigma = \sigma(t); \varepsilon(t) = \int_0^t D(t - \tau) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \quad (27)$$

Un discorso analogo può essere svolto nel caso di sollecitazione dinamica, considerando come qualunque funzione periodica possa essere scomposta in serie di Fourier.

La presenza di espressioni integrali nella definizione generale del legame viscoelastico rappresenta in termini matematici il fatto che per materiali come i polimeri la risposta non dipenda solo dal valore istantaneo della sollecitazione (come nel caso elastico) ma da tutta la sua storia; si parla coerentemente di "integrali ereditari". Questo costituisce una grossa difficoltà nella efficace implementazione di questo tipo di legame costitutivo all'interno di codici numerici di calcolo.

## Riferimenti bibliografici

1. T.L. Anderson Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, 3<sup>rd</sup> edition CRC Press, New York (2005)
2. J.G. Williams Fracture Mechanics of Polymers Halsted Press, UK (1984)
3. L. Corradi Dell'Acqua. Meccanica delle strutture. McGraw-Hill, New York (1992)
4. J. Ferry Viscoelastic Properties of Polymers, 3<sup>rd</sup> edition Wiley, New York (1980)
5. R. Christensen Theory of Viscoelasticity, 2<sup>nd</sup> edition Academic Press, New York (1982)
6. C. Marano, M. Rink Viscoelasticity and shear yielding onset in amorphous glassy polymers Mech. Time-Depend Mater. 10(3), 173-184 (2006)
7. C. Marano, M. Rink Effect of loading history and material's structural state on the yield onset of a polymethylmethacrylate Mech. Time-Depend. Mater. 13(1), 37-48 (2009)
8. L. Andena, L. Castellani, A. Castiglioni, A. Mendogni, M. Rink, F. Sacchetti Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: Effects of loading history and testing configuration Eng. Fract. Mech. 101, 33-46 (2013)
9. R. Frassine, M. Rink, A. Leggio, A. Pavan. Experimental analysis of viscoelastic criteria for crack initiation and growth in polymer Int. J. Fract. 81, 55-75 (1996)