

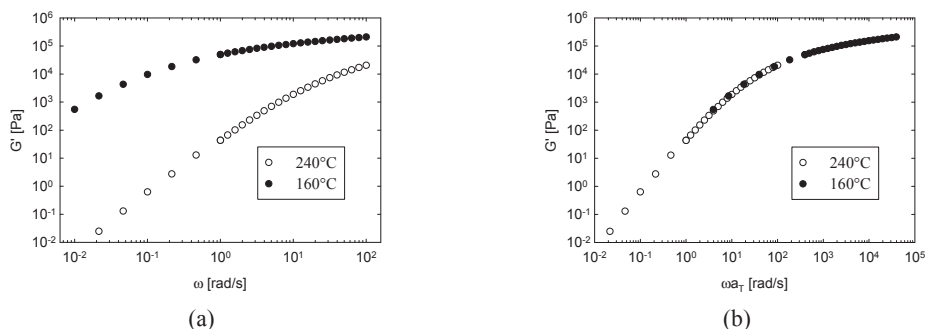


Figura 15 - (a) Il modulo elastico di un polistirene a 160 e 240°C; (b) gli stessi dopo lo shift dei dati a 160°

La conoscenza dei fattori di shift in funzione della temperatura permette di determinare la dipendenza dei parametri viscoelastici dalla stessa. Tra i vari modelli semi-empirici il più accreditato è la cosiddetta *equazione WLF* (dal nome dei tre autori Williams, Landel e Ferry):

$$\log a_T = -\frac{c_1^1(T - T_0)}{c_0^2 + (T - T_0)} \quad (47)$$

dove T_0 è la temperatura di riferimento alla quale si scelgono di ridurre i dati sperimentali, e c_0^1 e c_0^2 sono due costanti che tengono conto degli effetti di volume libero e del suo coefficiente di espansione termica. Per temperature sufficientemente più alte di quella di transizione vetrosa del polimero (tipicamente per $T > 100 + T_g$), viene spesso utilizzata una espressione alla *Arrhenius*:

$$\log a_T = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (48)$$

dove R è la costante universale dei gas e il parametro empirico E viene detto *energia di attivazione*. Valori dei parametri delle Equazioni (47) e (48) sono reperibili in letteratura per moltissimi polimeri.

7. Cenni di microreologia

La natura della viscoelasticità dei polimeri va ricercata a livello microscopico. La microreologia, cui si farà cenno in questa sezione finale, si occupa appunto dei rapporti tra la microstruttura assunta dal materiale a livello molecolare e il suo comportamento reologico macroscopico.

Il modello più semplice di catena polimerica è quello rappresentato in Figura 16. Si tratta di n segmenti, ognuno di lunghezza b , uniti tra di loro da giunti che permettono la completa rotazione. Questa avviene a causa dell'energia termica di ciascun segmento, che gli permette di superare la debole barriera energetica esistente tra una conformazione e l'altra.

Il *vettore testa-coda*:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \mathbf{b}_i \quad (49)$$

rappresenta una misura dell'ingombro della singola macromolecola. In virtù della libertà rotazionale dei segmenti, la catena può assumere un numero elevatissimo di conformazioni, che cresce in maniera esponenziale con n . Ne consegue un numero molto elevato di possibili valori del vettore testa-coda. Senza entrare in dettagli matematici, la termodinamica statistica ci permette di stabilire che in condizioni quiescenti, quindi in assenza di flusso, per una macromolecola isolata si ha:

$$R^2 \propto M \quad (50)$$

e cioè la dimensione media della catena polimerica è direttamente proporzionale alla radice quadrata del suo peso molecolare, cioè della sua lunghezza totalmente estesa.

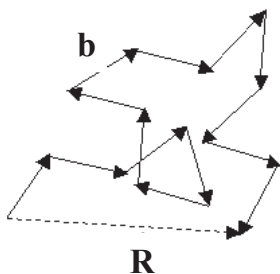


Figura 16 - Un modello di catena polimerica. Il vettore R indica la distanza testa-coda

Quanto detto permette di rappresentare la catena come un *gomitolo statistico*, cioè come una linea continua che si ripiega su se stessa a gomitolo (Figura 17a), a indicare contemporaneamente la sua lunghezza e la sua flessibilità, e che “respira”, nel senso che cambia continuamente la sua forma e le sue dimensioni nel continuo processo di esplorazione dell'enorme numero di conformazioni possibili.

Immaginiamo adesso il seguente esperimento che può considerarsi l'equivalente, su scala molecolare, di un moto di deformazione estensionale: afferriamo le due estremità della catena polimerica con due microscopiche pinze e tiriamo (Figura 17b) applicando una forza di tensione al nostro gomitolo. L'applicazione della forza fa sì che i singoli segmenti della catena si dispongano, in media, lungo una orientazione dominante, corrispondente alla direzione di applicazione della forza. La tensione rappresenta la forza spingente per l'orientazione. Ad essa si oppone sempre l'azione dei moti di agitazione termica, che tendono a riportare la catena nella conformazione di equilibrio, priva di orientazioni preferenziali e caratterizzata dalla dimensione imperturbata di equilibrio. Questo processo di rilassamento delle orientazioni dimostra che i moti di agitazione termica determinano la presenza nella catena di un vero e proprio comportamento elastico. Proprio come una molla, infatti, la catena ritorna alla conformazione di equilibrio dopo che la forza di tensione viene rilasciata. A questo particolare tipo di elasticità, determinata dalla variazione statistica della conformazione della macromolecola, si dà il nome di *elasticità entropica*.

Se l'elasticità entropica fosse l'unica caratteristica della catena polimerica, essa rilasserebbe alla conformazione media di equilibrio in maniera istantanea. Tuttavia, il susseguirsi di variazioni di conformazione determinate dall'agitazione termica dei segmenti di catena viene “smorzato” dalla presenza del fluido circostante: nel caso della singola catena dal solvente, in quello di un polimero fuso (come si vedrà più sotto) dalle catene circostanti. Al rilassamento elastico si oppone quindi l'effetto di rallentamento viscoso dovuto all'attrito con il mezzo circostante. Il rilassamento delle conformazioni avviene quindi in un tempo finito, che dipende dall'equilibrio tra elasticità entropica e attrito viscoso

con il solvente e che ovviamente rappresenta il tempo di rilassamento della catena. Tutti questi fenomeni sono alla base del comportamento viscoelastico del sistema.

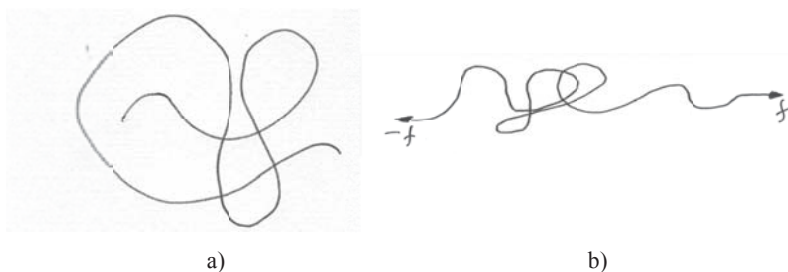


Figura 17 - Il gomitolo statistico: a) in condizioni imperturbate; b) sotto l'azione di una tensione

In un fuso polimerico la singola catena è circondata da altre macromolecole. Una rappresentazione schematica di tale situazione è riportata in Figura 18a. Il sistema si presenta come un “groviglio” di catene polimeriche per il quale viene spesso evocata la famosa analogia con il piatto di spaghetti. La singola macromolecola è allora limitata nei suoi movimenti dalla presenza degli ostacoli fisici creati dalle altre catene, gli *entanglement*.

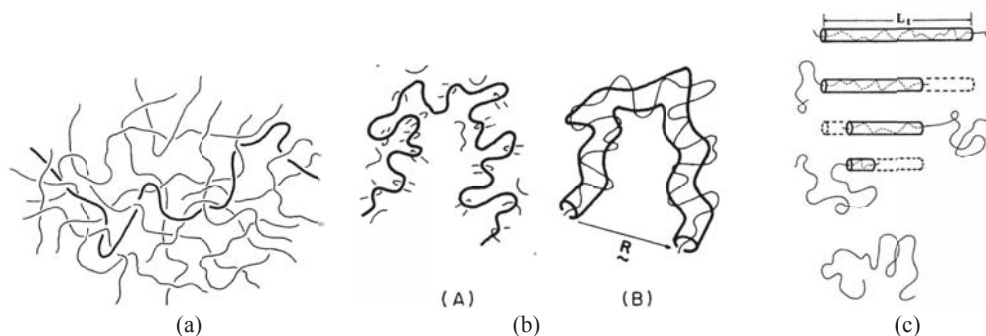


Figura 18 - (a) La catena polimerica e gli entanglement; (b) il tubo generato dagli entanglement (A) la catena circondata dagli entanglement; (B) la catena confinata nel tubo; (c) La dinamica di reptation dopo l'estensione della catena

Una rappresentazione alternativa della catena polimerica circondata dagli entanglement è quella proposta in Figura 18a. Come si vede, i segmenti statistici della catena sono ancora liberi di orientarsi in qualunque direzione dello spazio. Presa nella sua interezza, tuttavia, la catena può fluttuare in maniera molto più limitata, assumendo solo quelle conformazioni che non oltrepassano le catene circostanti (Figura 18b-A). Gli entanglement possono allora essere schematizzati immaginando che la catena sia contenuta in una regione a forma di tubo (Figura 18b-B), le cui “pareti” simulano l'effetto di contenimento degli ostacoli.

La conseguenza fondamentale della presenza degli entanglement è che il moto della catena può avvenire solo per spostamenti lungo la direzione del tubo nel quale essa è confinata, l'unico permesso dalla presenza degli entanglement. Qualunque movimento nella direzione trasversale è invece sostanzialmente vietato, causa la presenza degli ostacoli. Per tale tipo di moto, che ricorda quello di un serpente, fu coniato negli anni '70 il termine *reptation* (dal latino *reptare*).

Possiamo a questo punto “tradurre” la microstruttura molecolare del fuso polimerico nelle proprietà reologiche fondamentali immaginando di effettuare un esperimento simile a quello di Figura 17: applichiamo cioè, in tempi molto rapidi, una deformazione al sistema polimerico costituito dalle catene e gli entanglement, ad esempio tirandolo alle due estremità. Immediatamente dopo la deformazione le catene, intrappolate dagli entanglement, si deformano e si orientano proprio come una maglia costituita da molle elastiche. È possibile mostrare che la risposta del fuso polimerico in questa prima fase è proprio quella di un solido elastico, caratterizzata da un modulo pari a:

$$G_0 = cNkT \propto M^0 \quad (51)$$

dove c è il numero di catene per unità di volume e N il numero entanglement per catena. Ne risulta che il modulo elastico è indipendente dal peso molecolare e funzione crescente della temperatura. Tale dipendenza è tipica di tutti i sistemi la cui elasticità è di natura entropica.

Una volta deformato, il network polimerico rilassa a causa della tendenza delle catene a dimenticare la loro orientazione e raggiungere di nuovo una conformazione di equilibrio. A differenza del caso della catena singola, tuttavia, il tempo caratteristico di rinnovo delle conformazioni risulta fortemente aumentato a causa degli entanglement. La diffusione Browniana della catena può avvenire solo attraverso una sequenza di moti di reptation con i quali la catena “esce” dal vecchio tubo deformato ed “entra” in un nuovo tubo di entanglement orientati in maniera casuale. Il moto di reptation e il rinnovamento del tubo sono schematizzati nella sequenza di Figura 18c. La catena “repta” in maniera casuale avanti e indietro: come conseguenza le parti più centrali del tubo originario sono quelle che sopravvivono per più tempo; le parti più periferiche vengono “dimenticate” perché abbandonate dalla catena, mentre si formano nuove porzioni di tubo non orientate.

Quanto detto sopra permette di stabilire immediatamente il legame con gli aspetti salienti del comportamento reologico del sistema. La matematica del processo di reptation non è particolarmente complessa, ma certamente esula dagli scopi di questo libro. Ci limitiamo quindi a fornire direttamente i risultati fondamentali.

Il moto di diffusione con cui la catena, muovendosi per reptation, rinnova il tubo di entanglements, fissa il più lungo tempo di rilassamento del fuso polimerico. A esso viene dato generalmente il nome di *tempo di disengagement*:

$$\tau_d \propto M^3 \quad (52)$$

La (52) mostra che il tempo di rilassamento dipende fortemente dal peso molecolare, la stessa prevista per la viscosità, in quanto:

$$\eta_0 \cong \tau_d G_0 \propto M^3 \quad (53)$$

La Figura 19 rappresenta una sorta di “monumento” al comportamento viscoso dei fusi polimerici. In essa è diagrammata la viscosità di plateau di numerosi materiali polimerici a catena lineare in funzione del peso molecolare. Il grafico è in doppia scala logaritmica e si può osservare che, indipendentemente dal dettaglio chimico della catena, tutti i fusi polimerici presentano un comportamento universale. In particolare, al di sotto di un peso molecolare critico, che dipende dal dettaglio chimico della catena, la viscosità cresce in maniera direttamente proporzionale al peso molecolare, come dimostrato dalla pendenza unitaria del tratto iniziale di ciascuna curva, mentre al di sopra del peso molecolare critico la dipendenza dal peso molecolare mostra il seguente andamento a legge di potenza:

$$\eta \propto M^{3.4} \quad (54)$$

L'esponente della (54) è molto vicino al valore di 3 previsto dalla teoria delle reptation. La previsione inesatta del modello originario, così come altre discrepanze tra previsioni e comportamento reologico reale, è stata corretta negli anni da successive "rifiniture" alla teoria iniziale.

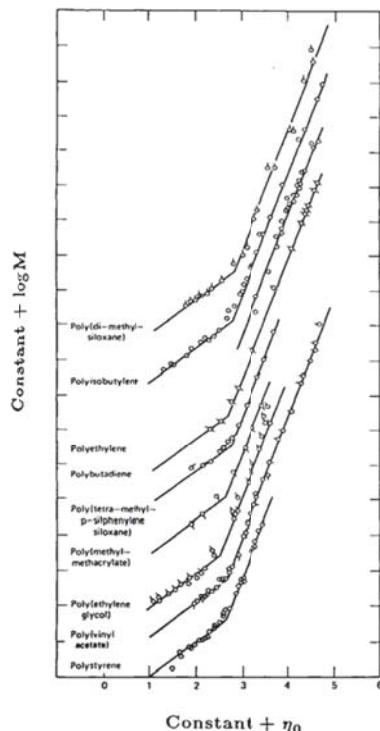


Figura 19 - La viscosità di alcuni polimeri a catena lineare in funzione del peso molecolare. Le curve sono state traslate di fattori arbitrari sia in orizzontale che in verticale per maggior chiarezza di lettura

Riferimenti bibliografici

1. C. Macosko, Rheology: Principles, Measurements and Applications, VCH Publishers, New York (1994)
2. R.G. Larson, The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press, New York (1999)
3. J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York (1980)
4. N. Grizzuti, Reologia dei Materiali Polimerici: Scienza e Ingegneria, Edizioni Nuova Cultura, Roma (2012)