

# Materiali Polimerici e Compositi

4 - Viscoelasticità

*Si era detto...*

Per i polimeri la risposta all'applicazione di un carico VARIA CON IL TEMPO

FLUIDO VISCOSO ↔ SOLIDO ELASTICO

a seconda della VELOCITA' con cui vengono deformate le sue molecole

→ COMPORTAMENTO VISCO-ELASTICO

# Viscoelasticità

3 aspetti

soluzione di polimero in solvente

→ viscosità

-misure per determinare  $[\eta]$ , M

- processi di polimerizzazione
- processi di trasformazione (miscelazioni)
- processi di applicazione → colle  
→ pitture

fuso polimerico

→  $\eta(T)$ ,  $\eta(\dot{\gamma})$

→ processi di trasformazione

solido viscoelastico

→  $\sigma(\epsilon, t, T)$ ,  $\epsilon(\sigma, t, T)$

→ comportamento in opera

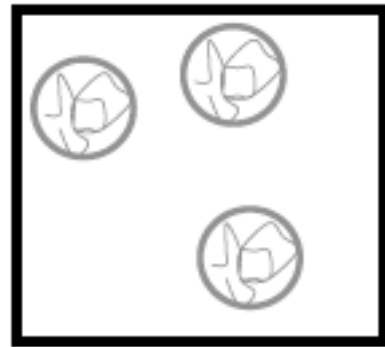
1

2

3

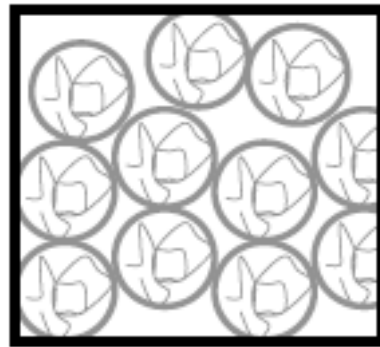
# 1. soluzione di polimero in solvente

Dallo stato diluito a quello concentrato



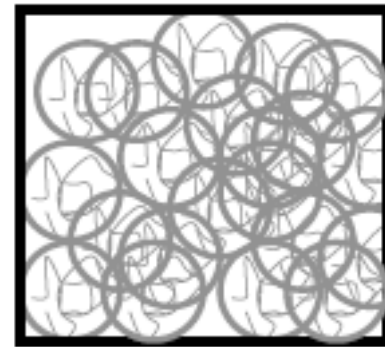
$$c < c^*$$

*Soluzione diluita*



$$c = c^*$$

*Soluzione semidiluita*



$$c > c^*$$

*Soluzione concentrata o fusi*

# 4 categorie di comportamento reologico in flusso laminare

a) Flusso Newtoniano (fluido Newtoniano)

$$\eta = \text{cost}$$

b) Indipendente da  $t$  (shear thinning-pseudoplastico / shear thickening-dilatante)

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

sabbie mobili / yogurt / ketchup

slime

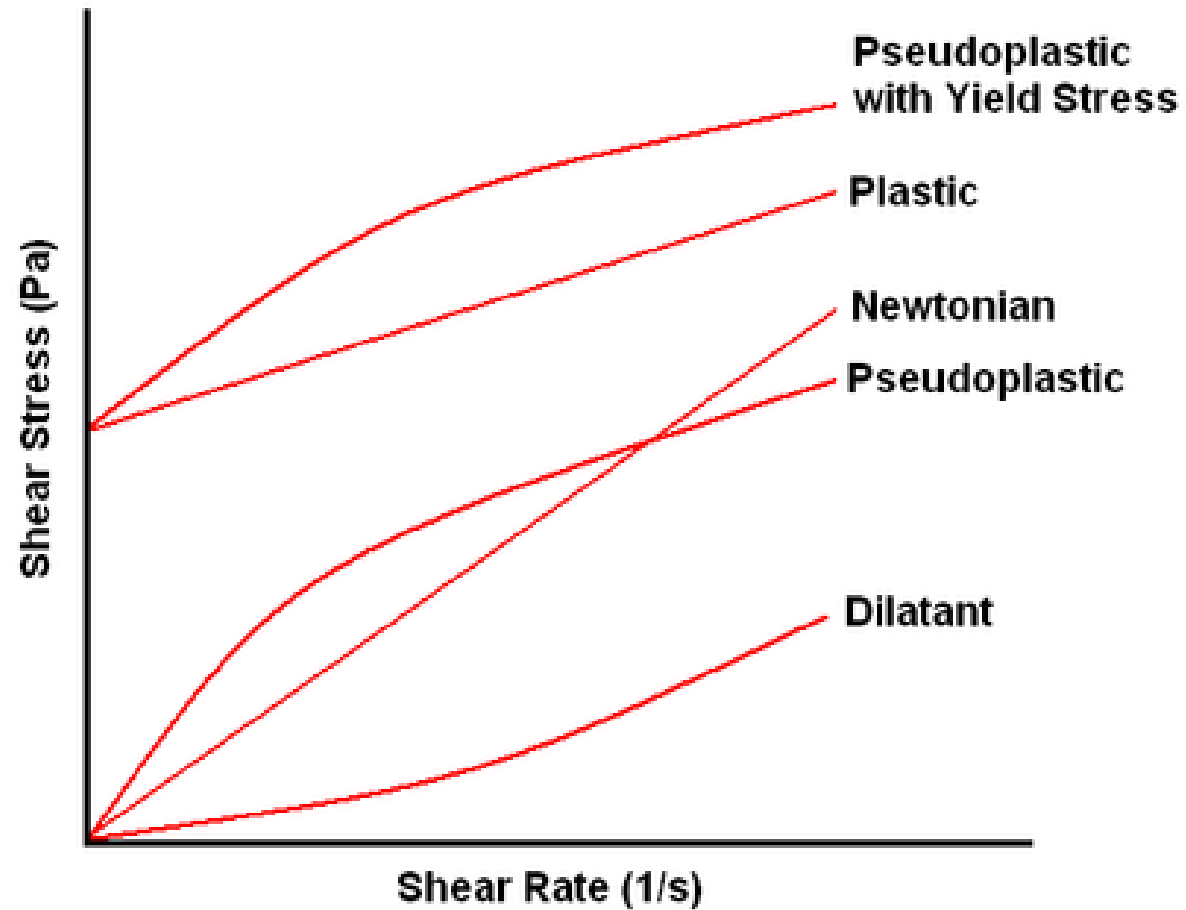
c) Effetti temporali **reversibili** (tissotropici / antitissotropici)

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, t)$$

d) Effetti temporali **irreversibili** o viscoelastici o *elastoviscosi*

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, \dot{\gamma}(t))$$

# Comportamento reologico in flusso laminare



La risposta viscoelastica (*deformazione*) ad uno sforzo possiede generalmente 3 componenti:

deformazione **elastica** (istantanea)  $\gamma_e$

$$\gamma_e = \frac{\tau}{G}$$

deformazione **viscosa** (tempo-dipendente)  $\gamma_v$

$$\tau = \eta \frac{d\gamma_v}{dt} = \eta \dot{\gamma}$$

deformazione **elastica ritardata**  $\gamma_{rit}$

$$\gamma_{rit} = \frac{\tau}{G} \left[ 1 - e^{-t/t_{ril}} \right]$$

*tempo di rilassamento/ritardo [s]:*

$$t_{ril} = \frac{\eta}{G}$$

Il *tempo di ritardo* (= tempo di rilassamento) è il tempo necessario a raggiungere l'equilibrio quando una sollecitazione viene rimossa

Un sistema può comportarsi da solido o da liquido, in funzione del  suo tempo caratteristico ( $\tau = t_{rij}$ ) e del tempo caratteristico del processo di deformazione o di flusso ( $t$ )

<i>Liquido</i>	<i>Viscosità[Pa·s]</i>
Acqua	$10^{-3}$
Olio d'oliva	$10^{-1}$
Glicerina	$10^0$
Miele	$10^1$
Polimeri fusi	$10^3$ ←
Bitume	$10^6$
Vetri 'fusi'	$10^{12}$
Vetri	$10^{40}$

Numero di Deborah:  $De = \frac{\tau}{t}$

$De \rightarrow \infty$   
Solido Elastico

Vetrata in  
condizioni ordinarie

Impatto goccia acqua  
su superficie calda

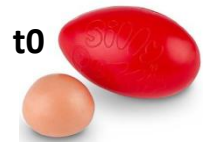
$De \rightarrow 0$   
Liquido Viscoso

Vetrata a distanza  
di secoli

Acqua che scorre in  
un canale



Esempio: Silly Putty *fluido non newtoniano a base siliconica* (ma anche **vinavil+amido 2:1**)



tempo lungo - fluisce



tempo medio - si deforma



se caricato con polvere di Fe,  
segue la calamita

tempo breve - si rompe



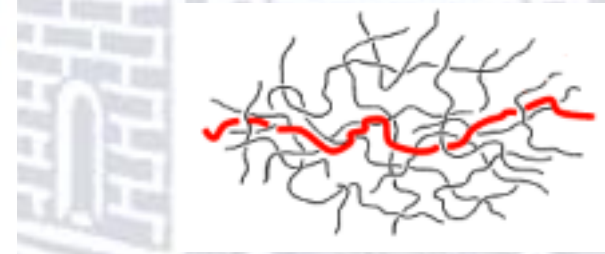
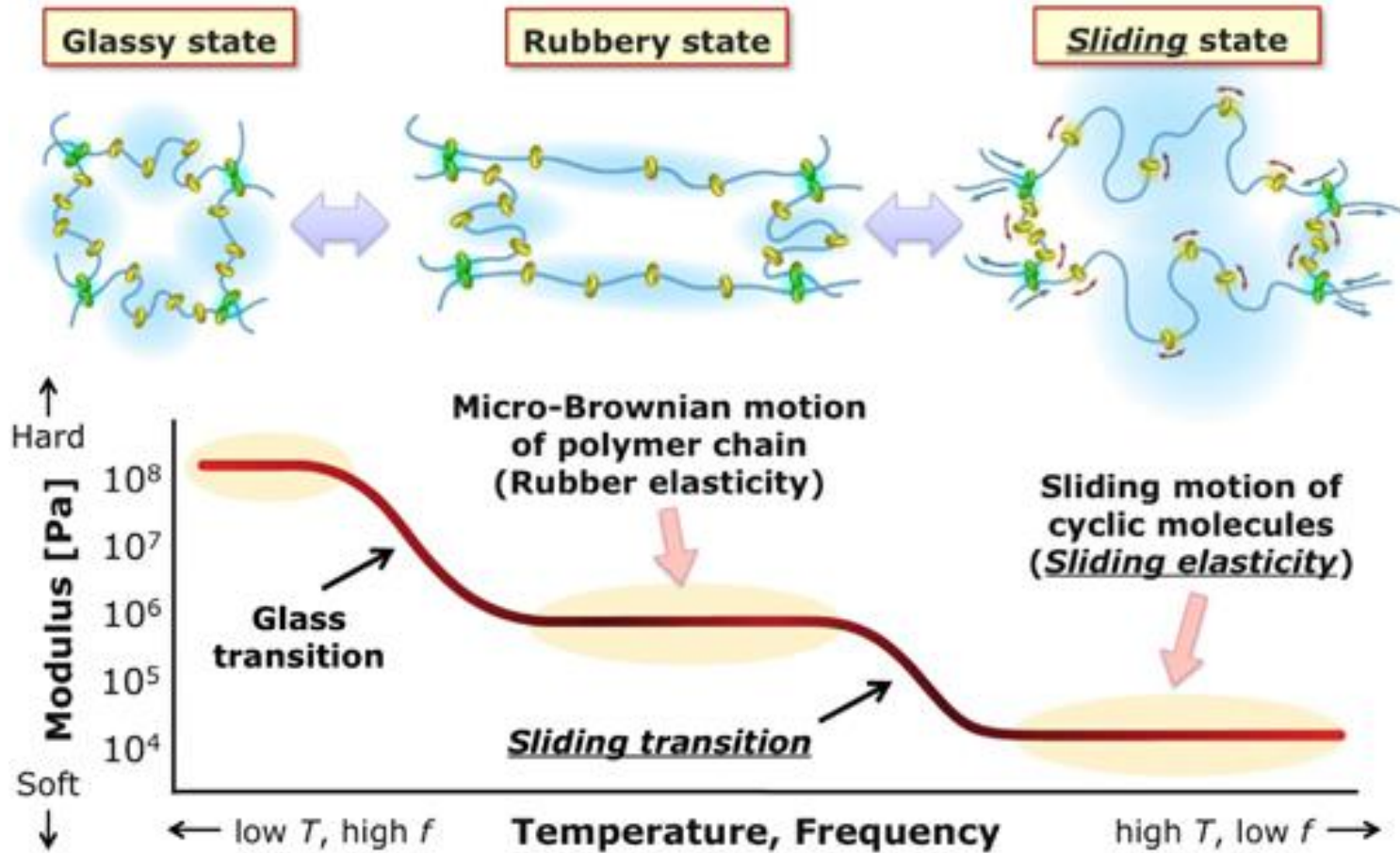
tempo brevissimo - rimbalza



Valori per il gradiente di velocità ( $dv_x/dy = \dot{\gamma}$ )

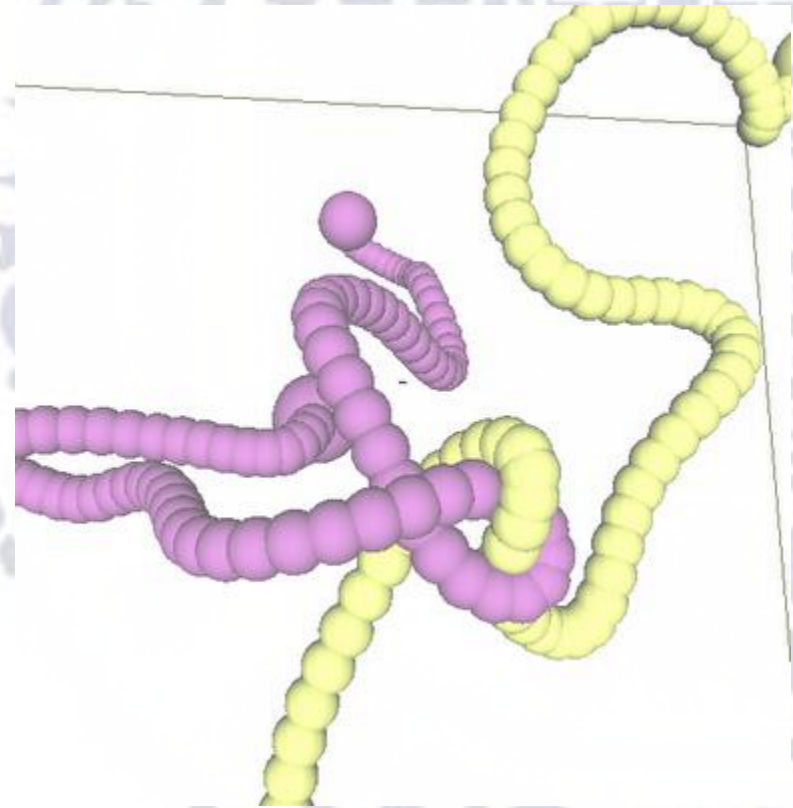
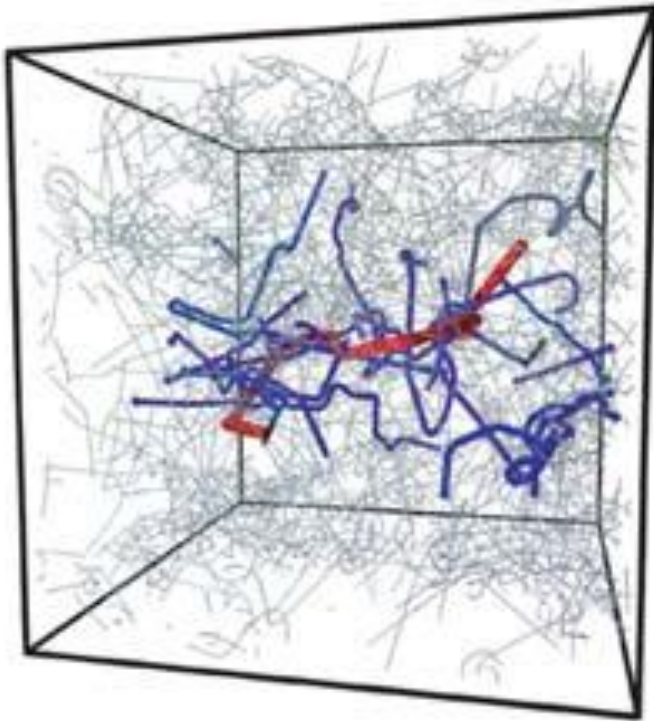
Situazione	$\dot{\gamma} [s^{-1}]$	Applicazioni tipiche
Sedimentazione di polveri fini in un liquido	$10^{-6} - 10^{-4}$	Vernici stoccate, farmaci
Scivolamento per gravità	$10^{-2} - 10^{-1}$	Vernici applicate
→ Estrusori	$10^0 - 10^2$	<b>Polimeri</b>
→ Miscelatori e agitatori	$10^1 - 10^3$	<b>Produzione</b> (stato fluido)
Flusso in condotte	$10^0 - 10^3$	Pompaggio, flusso del sangue
Applicazione a spruzzo e a pennello	$10^3 - 10^4$	Spry-drying, atomizzazione liquidi
Rubbing (sfregamento)	$10^4 - 10^5$	Applicazione di creme sulla pelle
Lubrificazione	$10^3 - 10^7$	Motori a scoppio

## 2. Soluzioni concentrate o fusi polimerici:



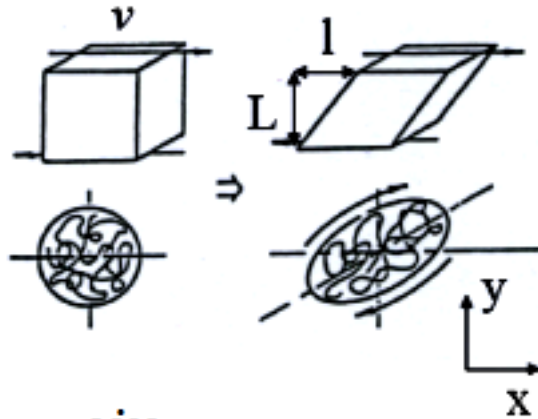
Le catene non sono nella loro forma stabile

Le catene non sono nella loro forma stabile: le altre catene impediscono il loro rilassamento  
(entanglement = intreccio non separabile)



# Proprietà del flusso

## Flusso di taglio

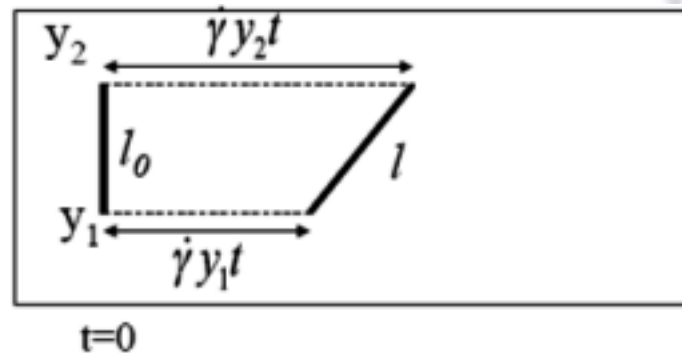


$$v_x = \dot{\gamma} y$$

$$v_y = v_z = 0$$

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{L}$$

Velocità di deformazione stazionaria (s<sup>-1</sup>)



$$l = (l_0^2 + \dot{\gamma}^2 l_0^2 t^2)^{1/2}$$

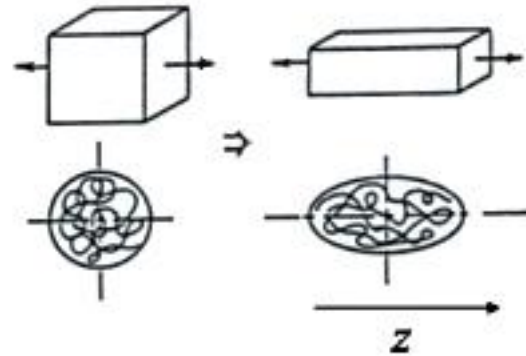
$$l \sim l_0 \dot{\gamma} t \quad \text{at large } t$$

Deformazione:  $\gamma = \frac{l}{L}$

Taglio:  $\tau_{xy} = G \frac{l}{L}$       G: modulo di taglio

$\tau_{xy} = \eta \dot{\gamma}$        $\eta$ : viscosità di taglio  
 $\eta = \text{cost}$       per fluidi Newtoniani  
 $\eta(t, \dot{\gamma})$       per fluidi Non Newtoniani

## Flusso di elongazione



$$v_x = -\frac{1}{2} \dot{\epsilon}(1+b)x$$

$$v_y = -\frac{1}{2} \dot{\epsilon}(1+b)y$$

$$v_z = \dot{\epsilon}z$$

← velocità di allungamento

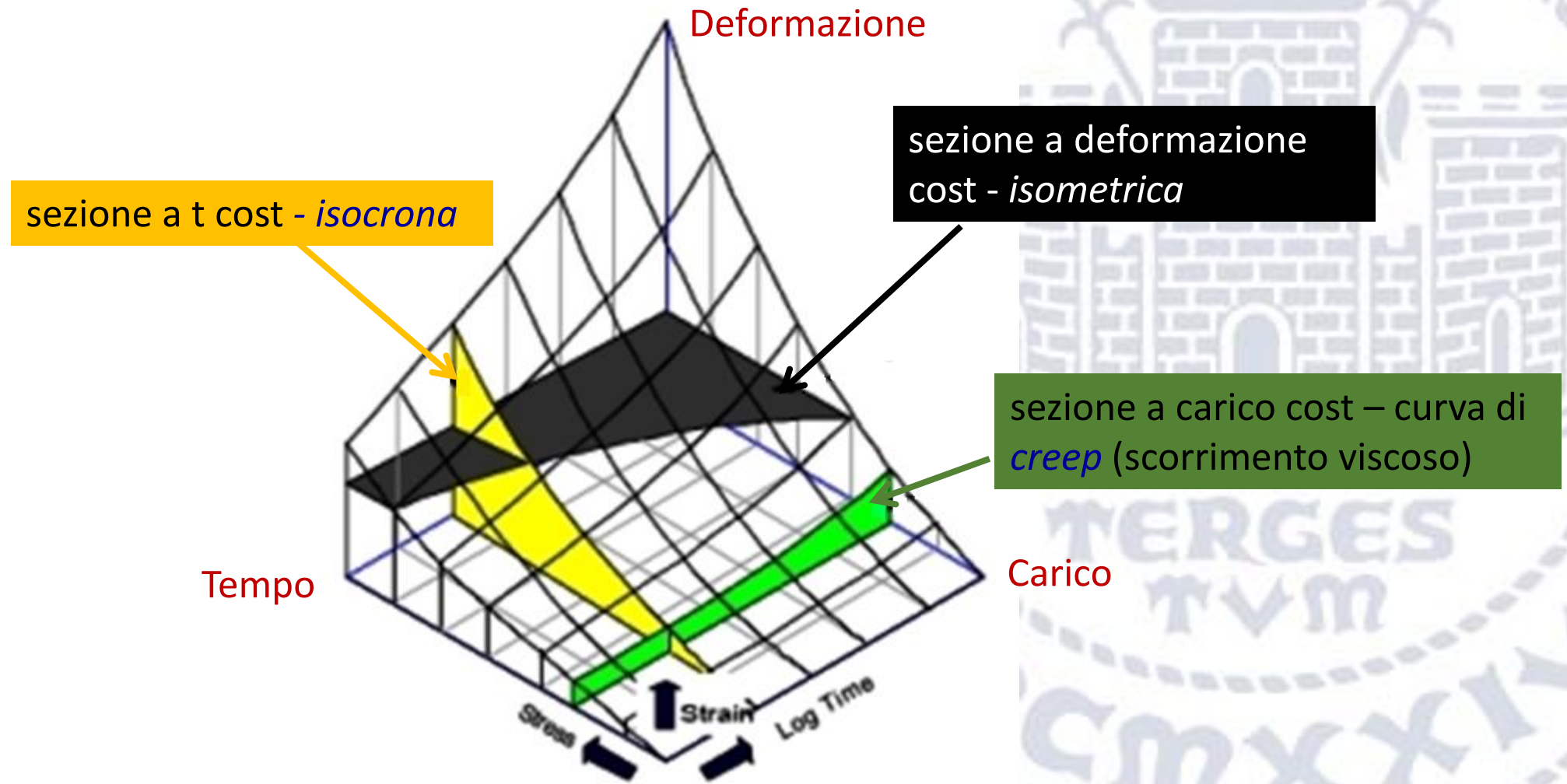
Durante il tempo:

SE  $b=0$ , velocità costante (elongazione uniassiale):

$$v_x = \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{1}{2} \dot{\epsilon}x \Rightarrow x(t_2) = x(t_1) \exp\left(-\frac{\dot{\epsilon}(t_2 - t_1)}{2}\right)$$

$$v_z = \dot{\epsilon}z \Rightarrow z(t_2) = z(t_1) \exp(\dot{\epsilon}(t_2 - t_1))$$

### 3. Solido viscoelastico (in opera)



Quando soggetti a uno stress esterno i polimeri possono deformarsi attraverso **due meccanismi** sostanzialmente differenti:

Su scala atomica: → lunghezze e angoli dei legami // tempi caratteristici  $10^{-12}s$   
→ aumento U maggiore energia interna

Su larga scala: → riarrangiamenti di catena, orientazione di catene (conformazione) // tempi caratteristici funzione della mobilità locale ( $f(T)$ )  
→ aumento di S domina l'effetto entropico

Il lavoro meccanico sarà quindi dato da:  $f dx = dU - T dS$

L'importanza relativa del contributo entropico aumenta con T



I fenomeni dominati

✓ dal contributo di *energia interna* → risposta elastica istantanea

✓ dall'*entropia* → velocità di risposta  $f(\text{mobilità locale})$

*dipende da molti fattori come architettura molecolare, T e presenza di solventi*

$T < T_g$ : il materiale si trova nello *stato vetroso*: i meccanismi di deformazione entropica sono sostanzialmente bloccati.

→ *risposta rapida reversibile* **ma** con deformazioni contenute (imputabili ai soli meccanismi atomici)

il materiale è caratterizzato da un modulo  $E_g$  “vetroso” [3GPa]

In prossimità di  $T_g$  : sono attivi entrambi i meccanismi

→ *risposta elastica immediata e reversibile*

→ scorrimento viscoso dilazionato nel tempo: il materiale si trova in regime viscoelastico

quando  $T > T_g$  il modulo crolla al valore  $E_r$  “gommoso”

$T \gg T_g$ : velocità molte elevate → *risposta quasi immediata*: il materiale si trova nello *stato gommoso* ed esibisce deformazioni estese e *irreversibili*

La corretta modellizzazione del comportamento viscoelastico è la chiave per la comprensione del meccanismo interno di rilassamento degli sforzi.

Un materiale viscoelastico esibisce caratteristiche sia del solido che del fluido

La viscoelasticità dipende in larga misura dalle condizioni ambientali (**temperatura**) e dal regime di carico applicato (**velocità di applicazione del carico**)

$$\begin{array}{lcl} \text{Solido elastico} & + & \text{Fluido viscoso} & \rightarrow & \text{Solido viscoelastico} \\ \sigma = E\varepsilon & & \sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} & & \sigma = f(\varepsilon, t) \end{array}$$

SE  $\varepsilon < 1\%$ , allora si parla di solido viscoelastico lineare  $\rightarrow \sigma = \varepsilon \cdot g(t)$

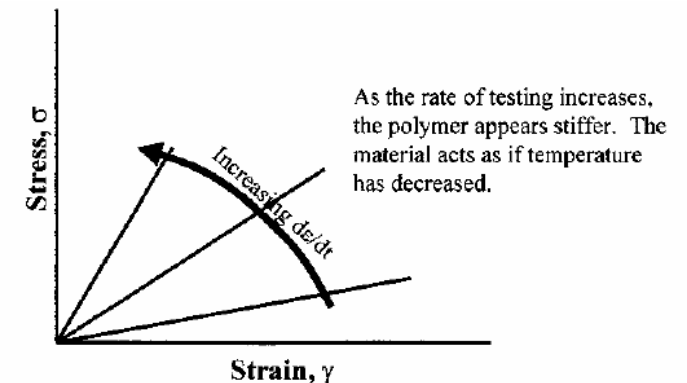


FIGURE 2.18 Rate of testing affects polymers because they are viscoelastic, not Hookean solids. Increasing the rate of applying stress acts as if we raised the temperature. All materials are at least slightly rate dependent, but the effect is small in elastic materials.

Durante un caricamento dinamico il materiale viscoelastico si comporta in modo da  
immagazzinare energia → **comportamento elastico**  
dissipare energia → **comportamento viscoso**

Si definisce

$G'$  storage modulus – rappresenta la parte di energia di deformazione immagazzinata – elastica –  
**reversibile**

$G''$  loss modulus - rappresenta la parte di energia di deformazione dissipata per attrito viscoso –  
**irreversibile**

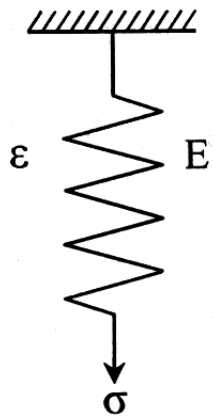
Il rapporto  $G''/G' = \tan\delta$  → **fattore di perdita**  
rappresenta la quota di comportamento **viscoso** rispetto quello **elastico**

# Viscoelasticità

Comportamento elastico



- Risposta istantanea
- Memoria conformazione

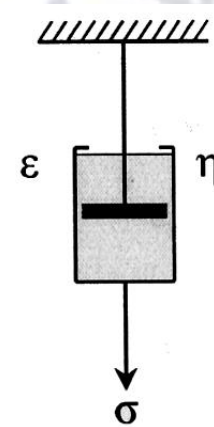


$$\sigma = E\varepsilon$$

comportamento viscoso



- Risposta tempo-dipendente
- Perdita conformazione
- Dissipazioni

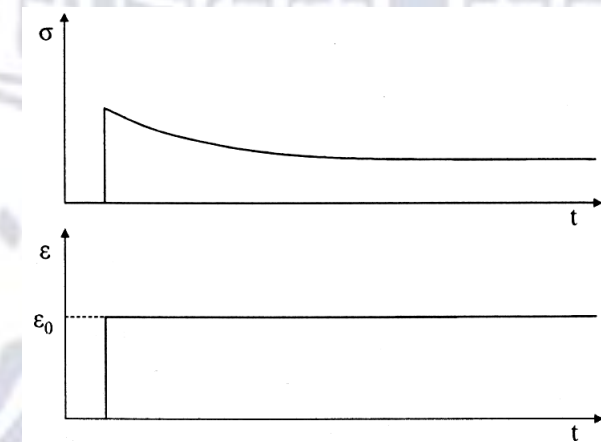
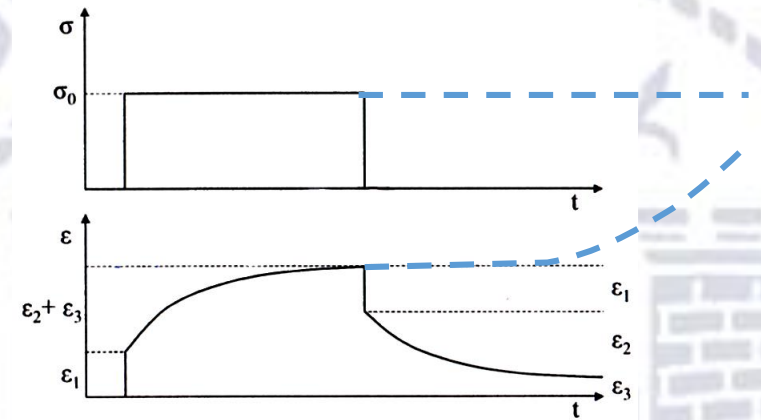


$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

# Solido viscoelastico

Caratterizzazione di materiale viscoelastico:

- creep (scorrimento) – carico costante
- rilassamento (stress relaxation) – deformazione costante
- dinamico (dynamic loading) – carico/deformazione ciclici



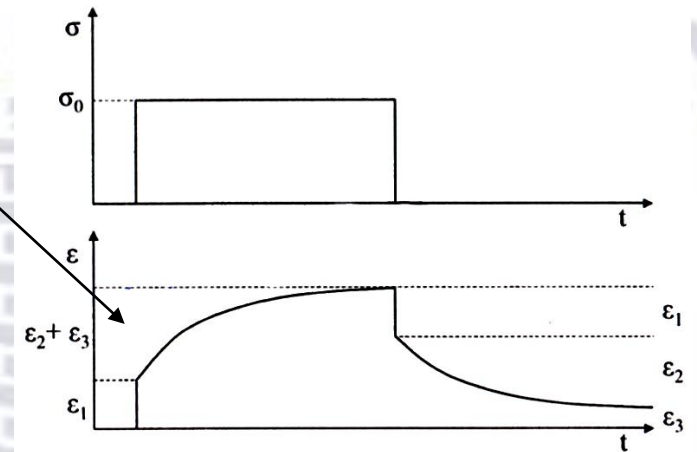
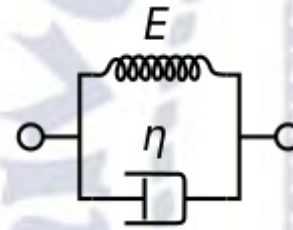
# Caratterizzazione di materiale viscoelastico

➤ creep (scorrimento) – carico costante

$$\sigma_{tot} = \sigma_1 + \sigma_2 = E \cdot \varepsilon + \eta \cdot \dot{\varepsilon}$$

$$\varepsilon(t) = C\sigma_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{rit}}\right) \right], \text{ dove } t_{rit} = \frac{\eta}{E}$$

Kelvin/Voigt

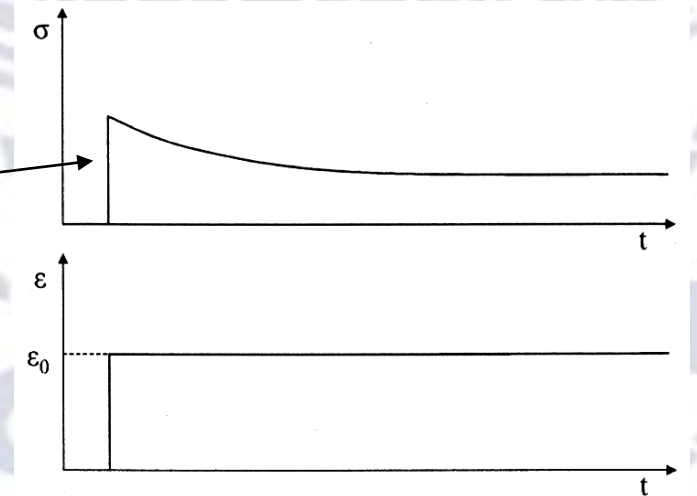
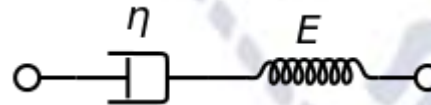


➤ rilassamento (stress relaxation) – deformazione costante

$$\dot{\varepsilon}_{tot} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 = \frac{\dot{\sigma}}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{E}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{t_{ril}}\right), \text{ dove } t_{ril} = \frac{\eta}{E}$$

Maxwell



➤ dinamico (dynamic loading) – carico/deformazione ciclici

Per una deformazione ciclica:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

anche lo stress sarà ciclico:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

e si può anche scrivere come:

$$\sigma = \sigma_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta)$$

formato da 2 contributi:  $G'$  e  $G''$  tali che

$$G' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad \text{e} \quad G'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta,$$

$$\text{quindi } \sigma = \varepsilon_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t)$$

$G'$  = *storage modulus* rappresenta la parte di energia di deformazione immagazzinata dal materiale (elastica, reversibile)

$G''$  = *loss modulus* rappresenta l'energia dissipata per attrito viscoso (irreversibile)

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta$$

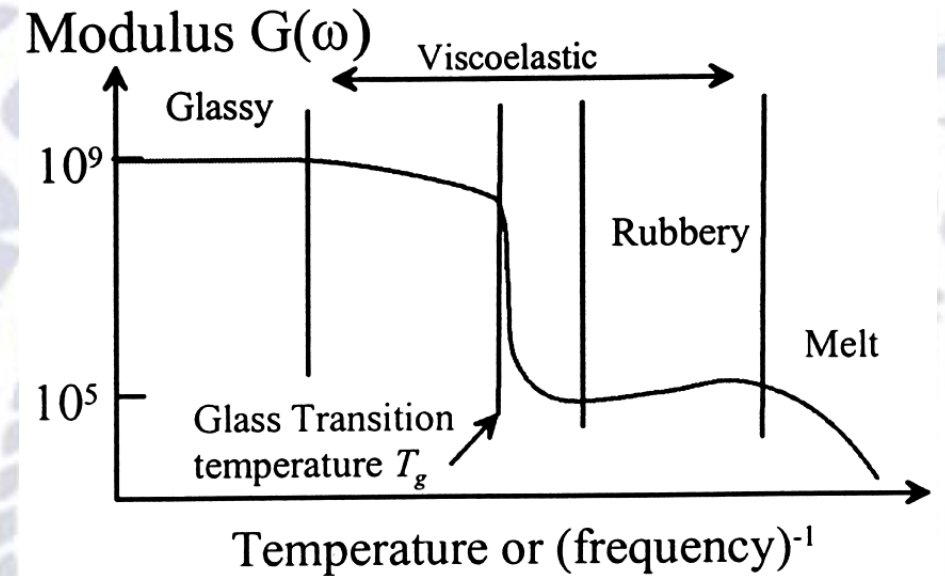
fattore di perdita

ritardo di fase

➤ dinamico (dynamic loading) – carico/deformazione ciclici

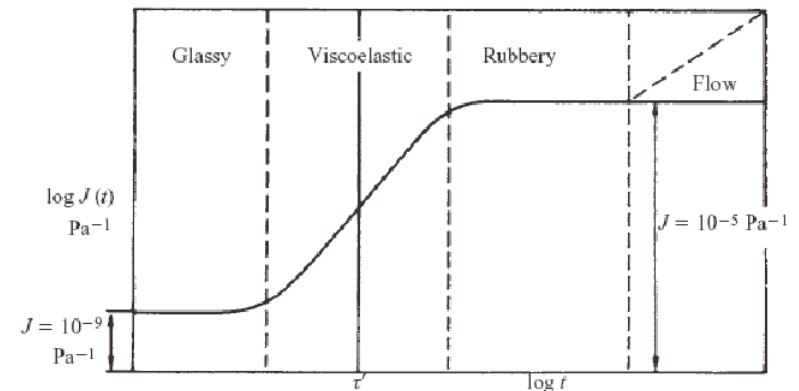
dati  $\epsilon = \epsilon_0 \sin \omega t$        $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$

si definisce il modulo armonico  $G(\omega, T) = \sigma_0 / \epsilon_0$



L'andamento di  $G(\omega, T)$  con la **Temperatura** o con **Frequenza<sup>-1</sup>** è praticamente identico

Modulo di cedevolezza  $J = 1/G$





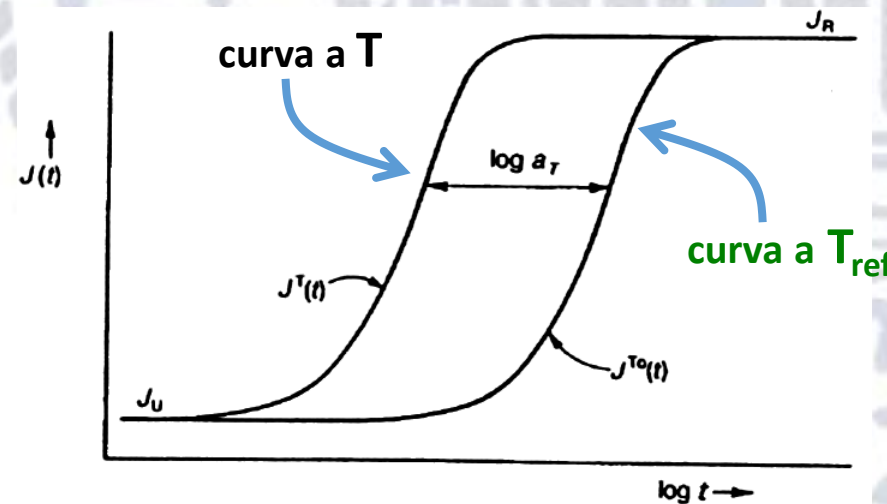
# Equivalenza tempo-temperatura

SE  $T \downarrow \Rightarrow$  la risposta viscoelastica (diagrammata rispetto il logaritmo del tempo) si sposta **verso destra** (tempi maggiori) senza variazioni nella forma.

Si definisce il **fattore di spostamento** (shift-factor)  $a_T(T)$  lo spostamento della curva (p.es.  $J$  vs.  $\log t$ ) misurata ad una temperatura arbitraria  $T$  rispetto la curva ad una temperatura di riferimento  $T_{ref}$ :

$$\text{Log}(a_T) = \text{Log}t(T) - \text{Log}t(T_{ref}) = \text{Log}t(T/T_{ref})$$

qui  $T > T_{ref}$



SE la legge con cui il tempo di rilassamento varia con T,  $t=f(T)$ , obbedisce alla relazione di Arrhenius:

$$t(T) = t_0 \exp(E_{att}/RT)$$

apparente energia di attivazione del  
processo

R = 8,314  
J/mol K

Il fattore di spostamento ( $a_T$ ) sarà dato dalla:

$$\text{Log}(a_T) = \frac{E_{att}}{2,303R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

Una cinetica di Arrhenius è solitamente applicabile a transizioni secondarie. La transizione vetroso-gommoso è *una transizione di secondo ordine*

## Equazione Williams, Landel e Ferry (W.L.F.)

A temperature prossime o superiori la  $T_g$  empiricamente si trova che

$$\log a_T = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)}$$

$C_{1,2}^0$  sono COSTANTI dipendenti da  $T_0$  e dal tipo di polimero

generalmente come **temperatura di riferimento** si prende la  $T_g$ :  $T_0 = T_g$

$\Rightarrow C_1$  e  $C_2$  assumono un valore universale (valido cioè per quasi tutti i polimeri):

$$C_1 = -17,4$$

$$C_2 = 51,6$$

$$[T] = [^\circ\text{C}]$$

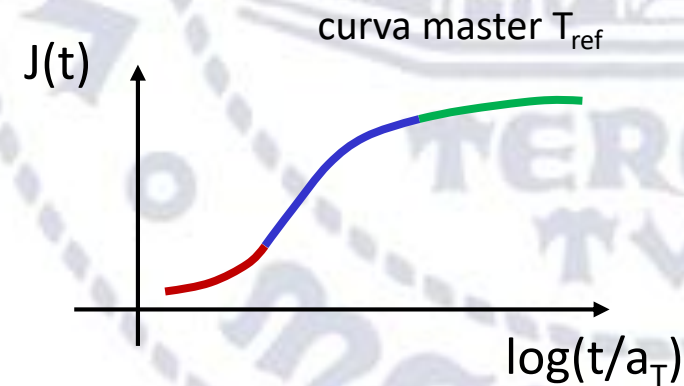
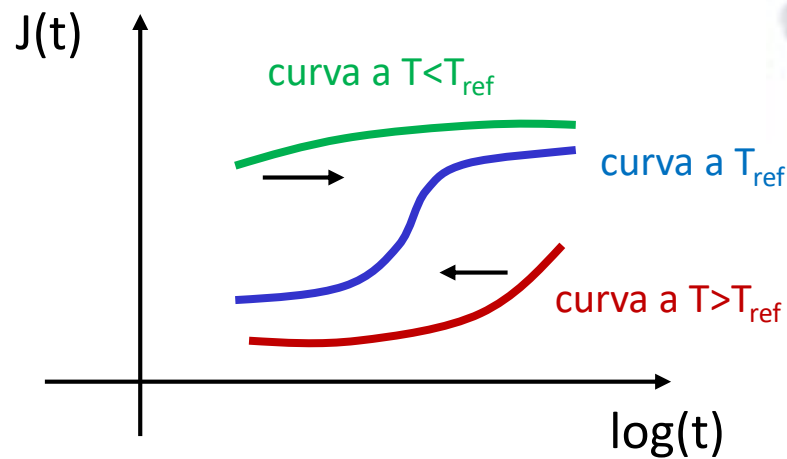
$$\text{Log}(a_T) = \frac{-17.4(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

Quindi, nota la curva  $G(t)$  o  $J(t)$  a  $T_g$ , tale curva sarà nota a qualunque  $T$

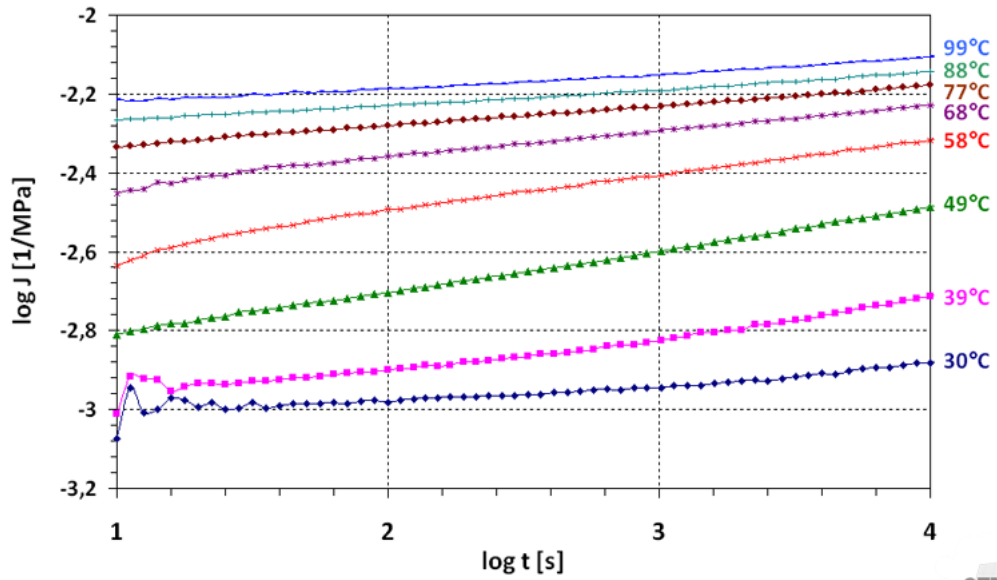
Dati di creep o di rilassamento ottenuti a varie  $T$ , possono venir convertiti in una singola “*curva master*” attraverso uno slittamento orizzontale.

Una curva particolare viene presa come riferimento  $\Rightarrow$  le altre curve vengono spostate orizzontalmente per ottenere una curva singola che copra un ampio campo di tempi ( $\log(t)$ ).

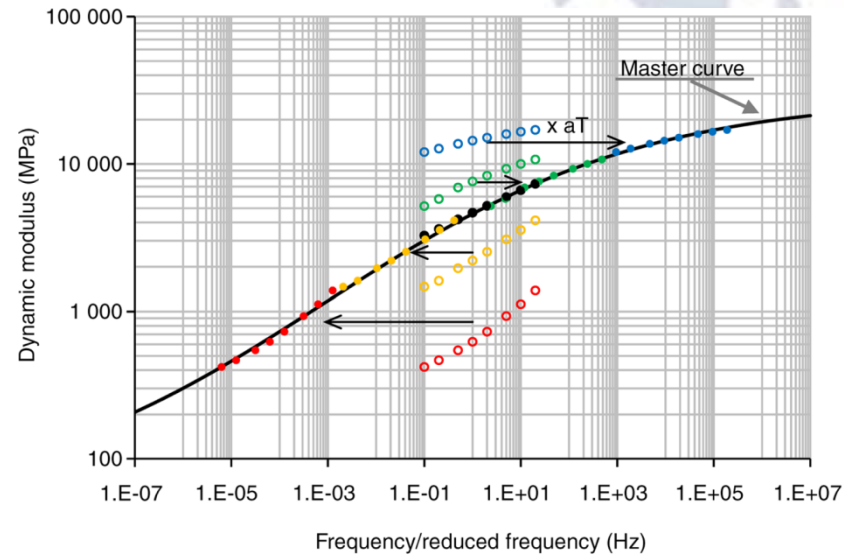
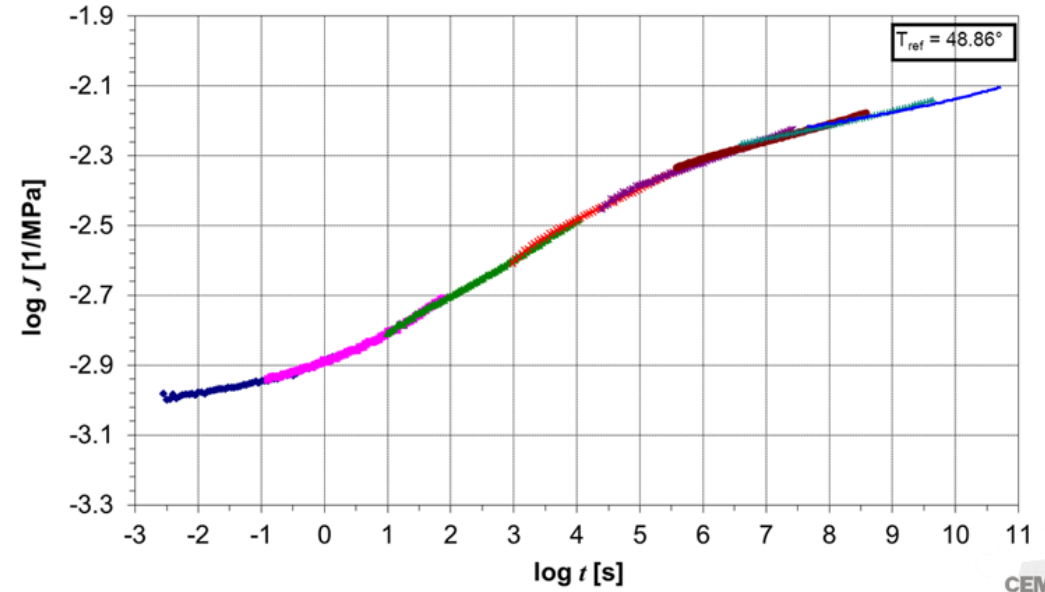
Curve che rappresentano dati a  $T > T_{ref}$  andranno a sinistra della curva di rif (**tempi <**), curve dati a  $T < T_{ref}$  andranno verso destra (**tempi >**)



Shear creep compliance segments



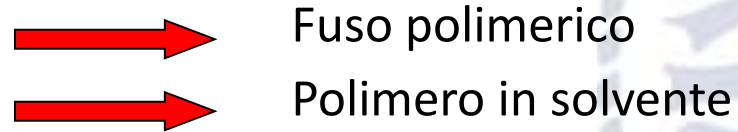
Shear creep compliance master curve



- vs freq.
- -5 °C
- 10 °C
- 20 °C
- 35 °C
- 50 °C
- freq. shift
- vs red. freq.
- -5 °C
- 10 °C
- 20 °C
- 35 °C
- 50 °C

# Viscosità

Lo scorrimento di un fluido è connesso alla capacità di scorrere delle molecole,  $\Rightarrow$  più lento è il movimento e più viscoso sarà il fluido.



In presenza di molecole grandi (polimero) e piccole (solvente) il moto complessivo è *governato dall'elemento più lento*

Oltre ad un effetto puramente meccanico, si ha anche un effetto chimico-fisico di rallentamento, dovuto alle interazioni intermolecolari che si instaurano tra il polimero e il solvente.

Sistema *soluto (polimero)/ solvente*

⇒ soluzione=soluto+solvente

Definizioni:

Viscosità Relativa

$$\eta_{rel} = \frac{\eta(\text{soluzione})}{\eta_0(\text{solvente})} = \frac{t(\text{soluzione})}{t_0(\text{solvente})}$$

Viscosità Specifica

$$\eta_{sp} = \frac{\eta(\text{soluzione}) - \eta_0(\text{solvente})}{\eta_0(\text{solvente})} = \eta_{rel} - 1$$

Viscosità Ridotta

$$\eta_{rid} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Viscosità Inerente

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad c = \text{concentrazione}$$

Viscosità Intrinseca

$$[\eta] = \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c=0}$$

una molecola di polimero che si muove in una soluzione diluita

→ interazioni frizionali con le molecole di solvente

La natura e gli effetti di queste interazioni dipendono da:

- dimensione e forma delle molecole di polimero
- da come si modifica a causa delle interazioni termodinamiche con il solvente

Si possono identificare 2 comportamenti estremi:

*a) scorrimento libero*

Quando le molecole di solvente sono libere di fluire oltre ogni segmento di catena.

*b) non scorrimento*

Quando le molecole di solvente all'interno della catena aggrovigliata di polimero, si muovono con il polimero.



b) il sistema può essere rappresentato come una *particella* idrodinamica impermeabile *equivalente* (sfera di raggio  $R_h$ ) con coeff. di frizione uguale a quello del polimero:

vale la legge di Stoke per la forza di attrito:  $F_0 = 6\pi\eta_0 R_h$

Ove  $\eta_0$  è la viscosità del solvente puro

### *Volume idrodinamico e Viscosità intrinseca (VI)*

Modello delle sfere equivalenti → Stokes

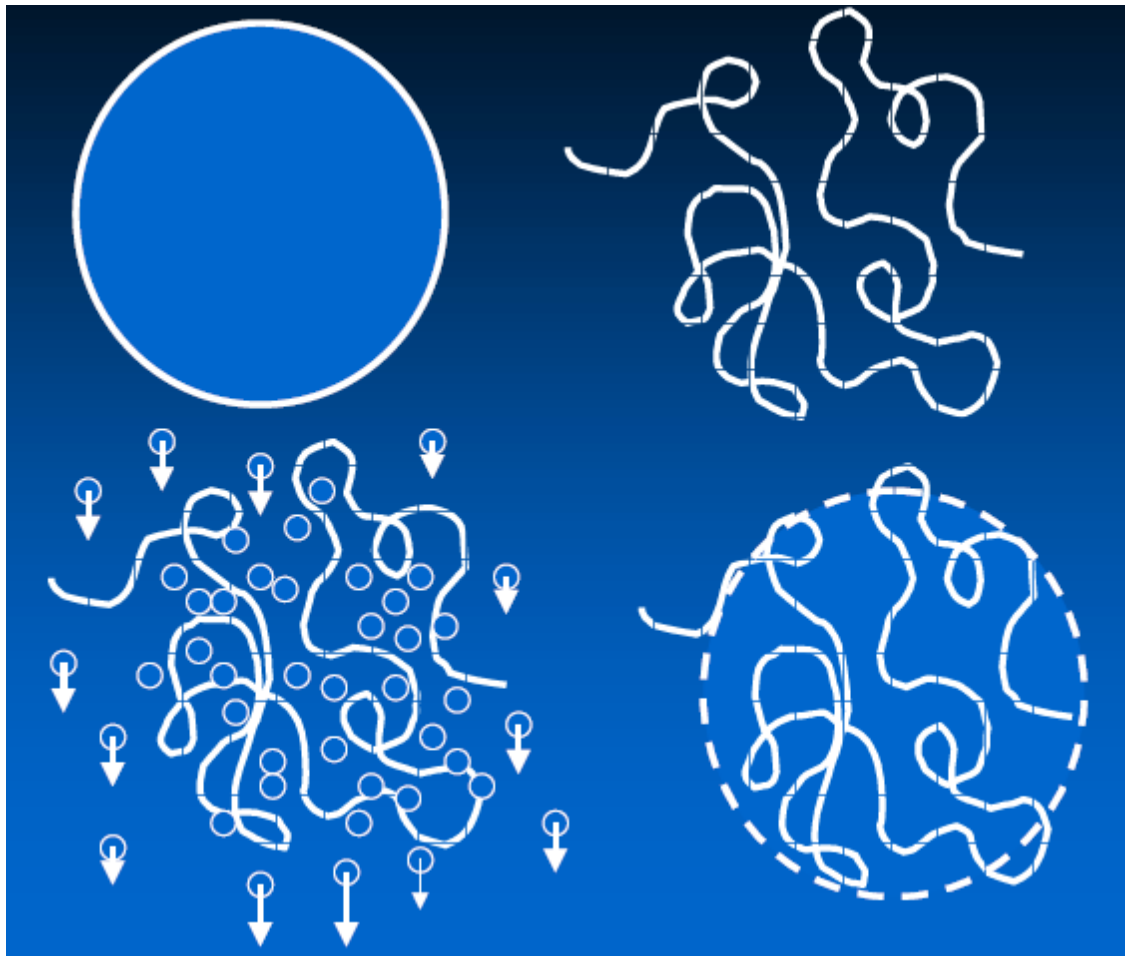
La viscosità di una sospensione di sfere rigide non interagenti è data

dall'equazione di Einstein:

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + \left( \frac{5}{2} \right) \phi_s \right]$$

Diagram illustrating the components of the Einstein equation for the viscosity of a suspension of rigid spheres:

- $\eta$ : sospensione
- $\eta_0$ : solvente
- $\left( \frac{5}{2} \right) \phi_s$ : frazione volumetrica sfere



SE 1 molecola = 1 sfera impermeabile, di volume idrodinamico  $V_h$

$$\Phi_s = \frac{V_{sfere}}{V_{tot}}$$

$$V_{sfere} = V_h \cdot n_{sfere}$$

$$n_{sfere} = n_{moli} \cdot N_A$$

$$n_{moli} = \frac{m}{\bar{M}}$$

$$\Phi_s = \frac{c}{\bar{M}} N_A V_h$$

$c$ : concentrazione del polimero (massa/volume)

$\bar{M}$ : massa molecolare media del polimero

$N_A$ : numero di Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ )

⇒ la viscosità specifica risulta:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \frac{c}{M} N_A V_h$$

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + \left( \frac{5}{2} \right) \phi_s \right]$$

$$\phi_s = \frac{c}{M} N_A V_h$$

**SE** non  $\exists$  interazioni dei gomitoli di polimero ⇒ diluizione infinita

⇒ definizione della Viscosità Intrinseca (VI)  $[\eta]$ :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \quad \text{e quindi si ottiene}$$

$$[\eta] = \frac{5}{2} N_A \frac{V_h}{M}$$

$[\eta] \cdot M$  viene anche chiamato **volume idrodinamico**

## Volume escluso

La porzione di volume della soluzione che è inaccessibile ai segmenti di catena del polimero perché già occupata da altri segmenti di catena è noto come *volume escluso*.

⇒ le dimensioni spaziali di una catena polimerica reale saranno maggiori rispetto a quanto predetto dai modelli di catena semplice.

Un solvente (cattivo) che, per una data T, riesca a compensare l'espansione della catena causata dal volume escluso, è chiamato *solvente theta*

*Effetto del solvente* sulle dimensioni della catena (in termini di R):

solvente buono → espansione della catena (della sfera)  $\alpha > 1$

solvente cattivo → contrazione della catena (della sfera)  $\alpha < 1$

solvente *teta* → contrazione della catena compensata esattamente dall'effetto del volume escluso, ovvero  $\alpha = 1$



$(\alpha > 1)$



$(\alpha = 1)$



$(\alpha < 1)$

$\alpha$  è il fattore di espansione

## Effetto della concentrazione per una soluzione diluita

Ricordando le definizioni

Viscosità Specifica

$$\eta_{sp} = \frac{\eta(\text{soluzione}) - \eta_0(\text{solvente})}{\eta_0(\text{solvente})} = \eta_{rel} - 1$$

Viscosità Intrinseca

$$[\eta] = \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c=0}$$

Per una soluzione *diluita*:

$$\ln \eta_{rel} = \ln(\eta_{sp} + 1) \cong \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \dots$$

$$\left[ \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right]_{c=0} = [\eta]$$

Equazione di Huggins:  $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$

Per la maggior parte dei polimeri in *buoni* solventi

$$k_H = 0,4 \pm 0,1 \quad \text{e} \quad k_K = 0,05 \pm 0,05$$

Equazione di Kraemer:  $\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k_K [\eta]^2 c$

### Relazione tra la viscosità intrinseca e la massa molare media del polimero

Si considerino  $i$  frazioni monodisperse di massa  $M_i$ ;

Mark-Houwink-Sakurada  $[\eta]_i = K M_i^a$

Per un campione a diluizione infinita

$$(\eta_{sp})_i = [\eta]_i c_i + k_H [\eta]_i^2 c_i^2 \cong [\eta]_i c_i = K M_i^a c_i$$

Per la soluzione non frazionata si ha:

$$\eta_{sp} = K \sum_i M_i^a c_i$$

La viscosità intrinseca osservata (misurata), si può quindi ottenere da:  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right] = K \sum_i M_i^a \left( \frac{c_i}{c} \right)$

tenuto conto che:  $\frac{c_i}{c} = \frac{c_i}{\sum_i c_i}$      $\frac{w_i}{w} = \frac{w_i}{\sum_i w_i}$      $\Rightarrow$   $[\eta] = \frac{K \sum_i w_i M_i^a}{\sum_i w_i} = K \sum_i W_i M_i^a$

Si definisce quindi la *massa molecolare media viscosimetrica* come:

$$\bar{M}_v \equiv \left( \sum_i W_i M_i^a \right)^{1/a}$$

$$\Rightarrow [\eta] = K \bar{M}_v^a \quad \text{equazione di Flory-Fox (Mark-Houwink)}$$

$K$  ed  $a$  sono costanti per un dato sistema Polimero/Solvente/Temperatura



$[\eta] = K\bar{M}_v^a$  equazione di Flory-Fox (Mark-Houwink)

$K$  ed  $a$  sono costanti per un dato sistema Polimero/Solvente/Temperatura

Per le condizioni *teta*  $a = 0,5$

$a$  aumenta con l'aumento della qualità del solvente

$M_v$  sta tra  $M_n$  ed  $M_w$  (più vicino a  $M_w$ )

Se  $a=1$ ,  $M_v=M_w$

La viscosità è quindi strettamente collegata con il peso molecolare del polimero.

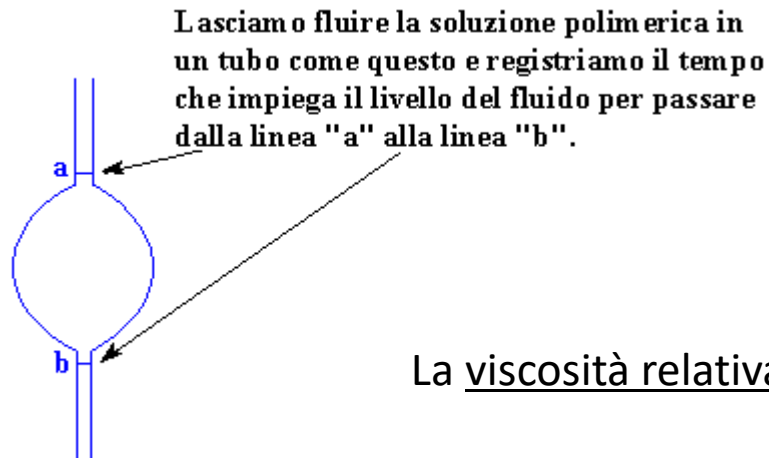
>  $M \Rightarrow$

> il volume idrodinamico (volume che il polimero avvolto acquista nella soluzione)

> le forze secondarie che il polimero esercita nei confronti del solvente

Per la maggior parte dei polimeri esiste una relazione ben definita tra  $M$  e la viscosità ( $\eta$ ), e attraverso misure di viscosità si può risalire al peso molecolare  $M$

# Misura della viscosità di una soluzione polimerica diluita



$n$  soluzioni a diverse concentrazioni

Misura di

$t_i$  tempo di efflusso della soluzioni di  $i$ -esima concentrazione

$t_0$  = tempo di efflusso del solvente puro

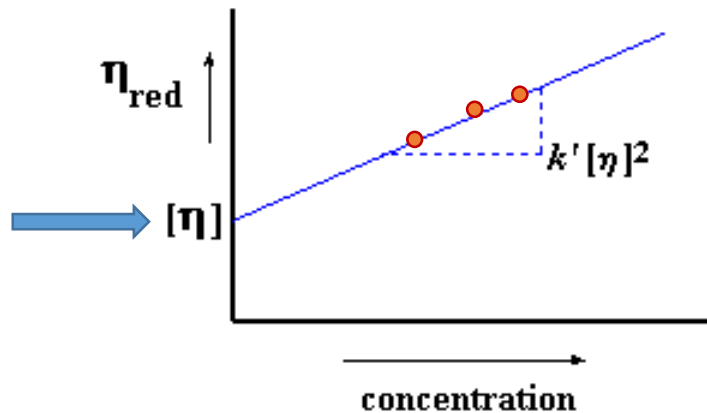
La viscosità relativa ( $\eta_r$ ) è data, per ogni concentrazione, dal rapporto tra  $t_i$  e  $t_0$  
$$\eta_r = \frac{t_i}{t_0}$$

La viscosità specifica ( $\eta_{sp}$ ) è data, per ogni concentrazione, dal rapporto della differenza dei tempi di deflusso soluzione - solvente, e il tempo di deflusso del solvente:

$$\eta_{sp} = \frac{t_i - t_0}{t_0}$$

La viscosità ridotta ( $\eta_{rid}$ ) è il rapporto tra la viscosità specifica e la concentrazione  $i$ -esima 
$$\eta_{rid} = \frac{\eta_{sp}}{c_i}$$

La viscosità intrinseca ( $\eta$ ) si ottiene estrapolando a  $c \rightarrow 0$  la retta dell'andamento della viscosità ridotta in funzione della concentrazione:



Un grafico della viscosità ridotta vs concentrazione. Chiamiamo l'intercetta sull'asse  $y$   $[\eta]$  o viscosità intrinseca. La pendenza è collegata a  $[\eta]$ , uguale a  $k' [\eta]^2$

La pendenza della retta è proporzionale al quadrato della viscosità intrinseca  $\Rightarrow$

$$\eta_{rid} = k' \eta^2 c + \eta$$

Esiste un altro metodo per la derivazione della viscosità intrinseca, passando attraverso la viscosità inerente

La viscosità inerente ( $\eta_{inh}$ ) è data dal rapporto del logaritmo naturale di  $\eta_r$  e la concentrazione  $c$

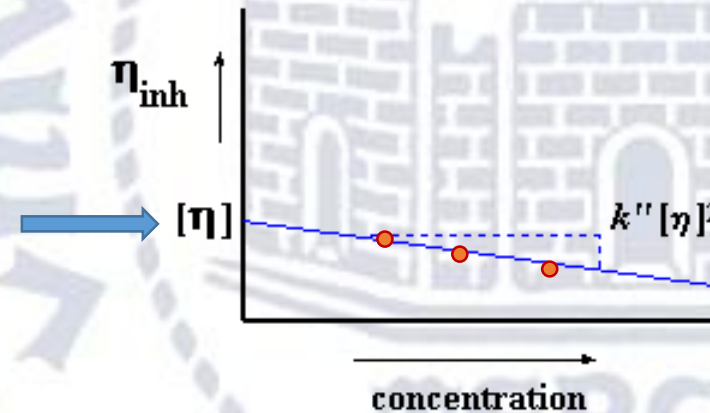
$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{c_i}$$

Diagrammando la viscosità inerente contro la concentrazione, si ottiene una retta la cui pendenza è proporzionale al quadrato della viscosità intrinseca che si trova come intercetta per  $c \rightarrow 0$

$$\eta_{inh} = k'' \eta^2 c + \eta$$

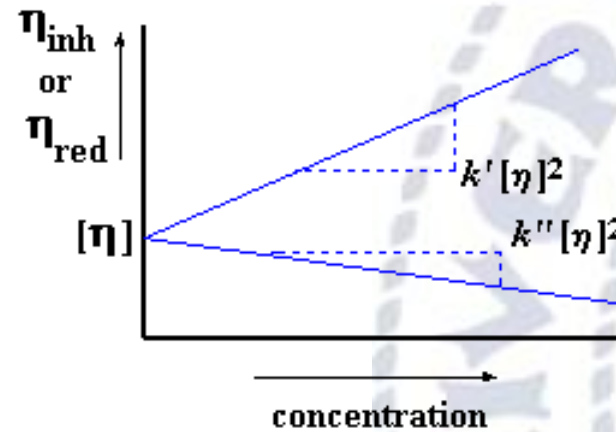
Con  $k' \neq k''$   
dev'essere:

$$k' - k'' \geq 0,5$$



Un grafico della viscosità inerente vs. concentrazione. L'intercetta sull'asse  $y$  è  $[\eta]$  o viscosità intrinseca, proprio come nel grafico della viscosità ridotta vs. concentrazione. La pendenza  $a$  è di nuovo collegata a  $[\eta]$ . Questa volta è uguale a  $k'' [\eta]^2$ .

In genere si seguono i due metodi in parallelo  $\Rightarrow$  maggior sicurezza sul risultato.



Dalla viscosità intrinseca si ricava il peso molecolare medio viscosimetrico  $M_v$  attraverso l'equazione di Mark-Houwink (Flory-Fox):

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

$K$  ed  $a$  sono le costanti Mark-Houwink.

Esiste una serie specifica di costanti Mark-Houwink per ogni combinazione polimero-solvente

<i>Polimero</i>	<i>Solvente</i>	<i>Temp. [°C]</i>	<i>Peso molecolare</i>	<i>100K</i>	<i>a</i>
PMMA	cloroformio	25	80.000-1.400.000	0,48	0,80
	Metil etil chetone	25	80.000-1.400.000	0,68	0,72
	acetone	25	80.000-1.400.000	0,75	0,70
PS	benzene	20	1.200- 140.000	1,23	0,72
	toluene	20-30	20.000-2.000.000	1,05	0,72
	Metil etil chetone	20-40	8.000-4.000.000	3,82	0,58

# Ricapitolando

- Il comportamento viscoelastico influenza tutte le fasi della vita di un polimero
- Esistono delle combinazioni di elementi elastici e viscosi in grado di modellizzare il comportamento dei polimeri
- Dal punto di vista meccanico, tempo e temperatura sono equivalenti
- La viscosità è strettamente legata al peso molecolare