

Materiali Polimerici e Compositi

6 - Viscoelasticità

La Viscoelasticità

- **Consideriamo dapprima come varia il comportamento meccanico di un polimero sottoposto ad un'azione meccanica applicata dall'esterno per tempi lunghi.**

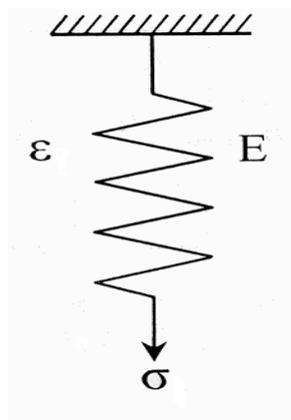
La Viscoelasticità

Il comportamento meccanico dei polimeri è caratterizzato da un mix tra una risposta elastica e una viscosa. A bassa T e ad alta velocità di trasformazione prevale il comportamento elastico. Viceversa lo scorrimento viscoso.

COMPORAMENTO ELASTICO

- Risposta istantanea
- Memoria configurazione

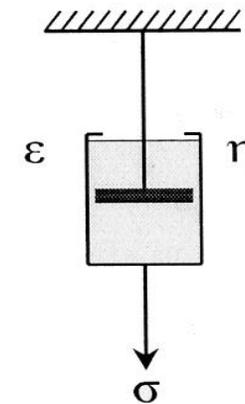
$$\sigma = E\varepsilon$$



COMPORAMENTO VISCOSO

- Comportamento t-dipendente
- Perdita configurazione
- Dissipazioni

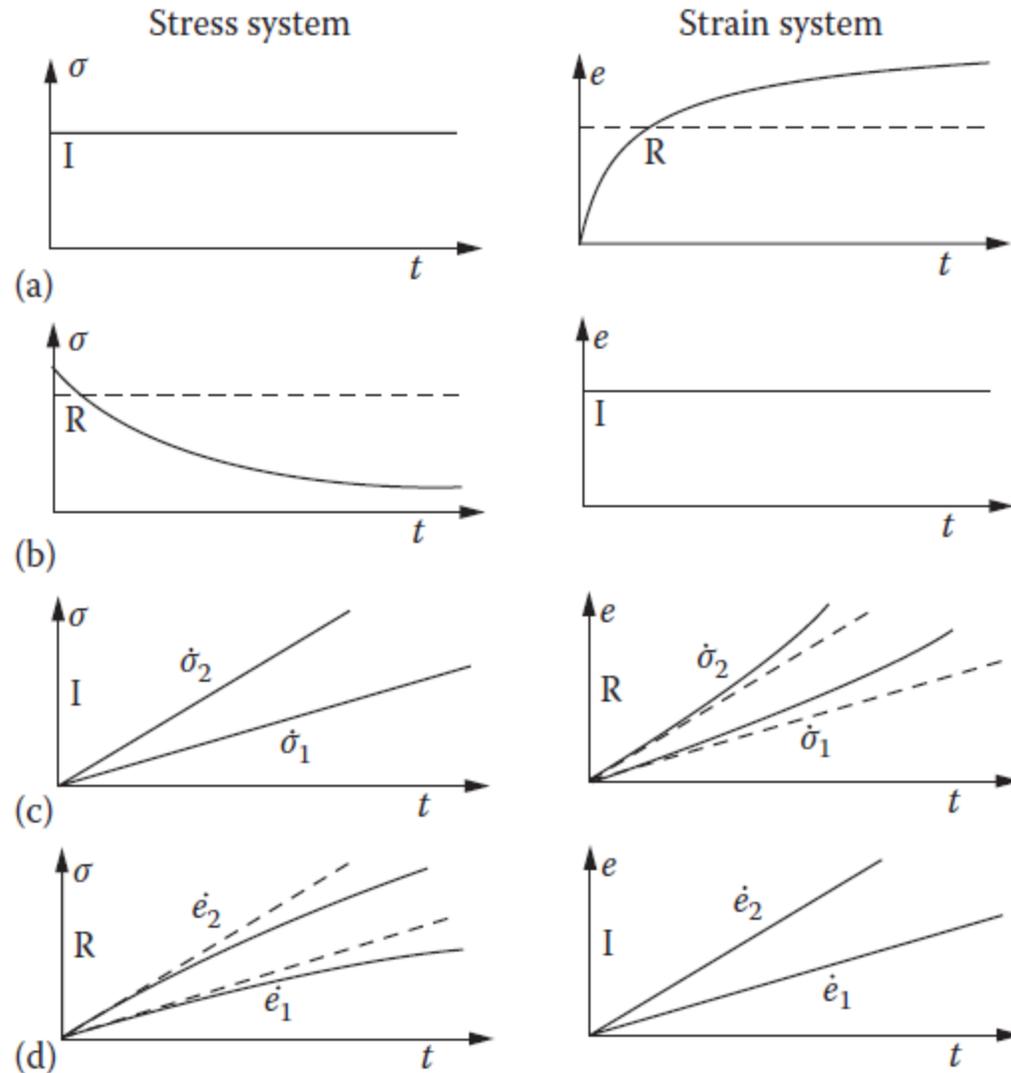
$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$



La Viscoelasticità

----- = comportamento perfettamente elastico

Risposta viscoelastica



CREEP

RILASSAMENTO

$\dot{\sigma}$ COSTANTE

\dot{e} COSTANTE

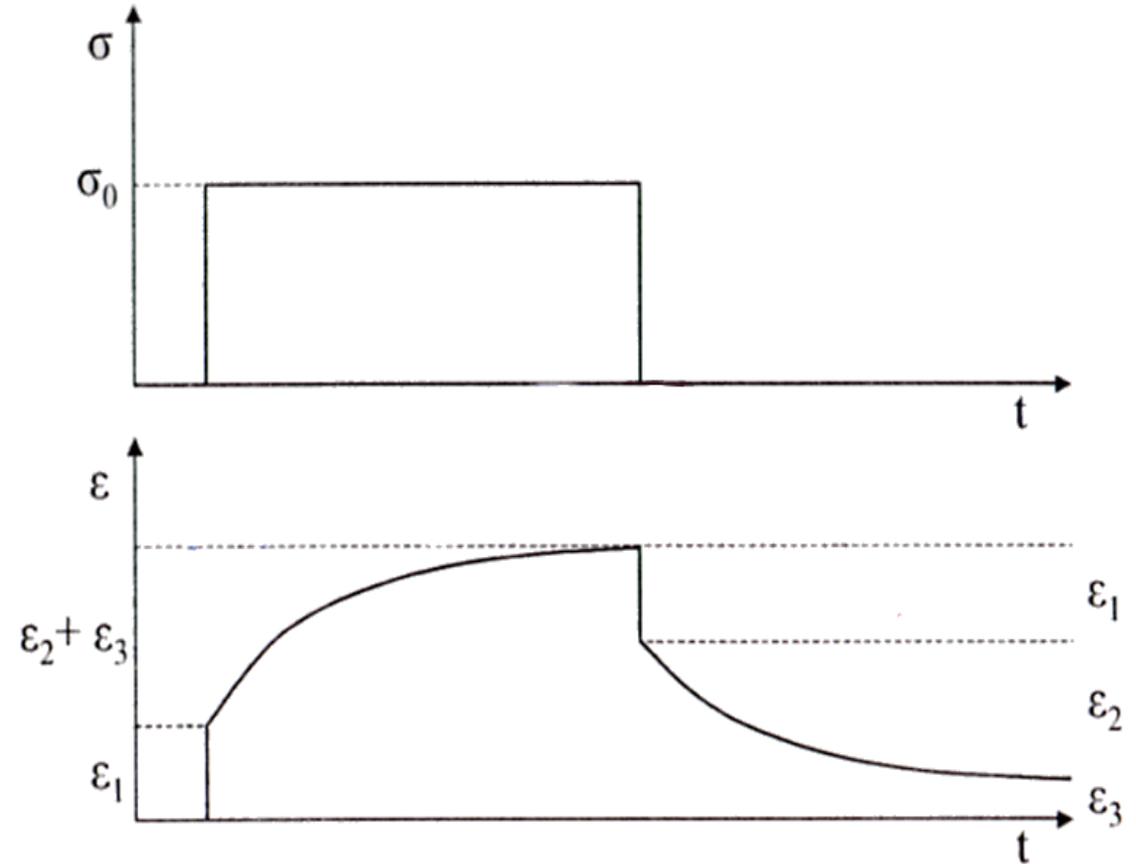
Risposta viscoelastica

CREEP = CARICO COSTANTE

Teoricamente è possibile prevedere il comportamento durante il rilassamento conoscendo la curva di creep.

Praticamente no → il comportamento viene descritto assumendo che il polimero abbia un comportamento viscoelastico lineare suddividendo ε in:

- elastica: legge di Hooke
 - viscosa: legge di Newton
- e combinando le due.



La Viscoelasticità – Modelli matematici

Modello di Maxwell: prevedere il comportamento meccanico del polimero



(a)

Dato che gli elementi sono in serie, il carico applicato al sistema sarà: $\sigma_s = \sigma_d = \sigma$

e la deformazione: $\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_d = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta}t$

differenziando: $\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_s}{dt} + \frac{d\varepsilon_d}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$

La Viscoelasticità – Modelli matematici

Modello di Maxwell: prevedere il comportamento meccanico del polimero

RILASSAMENTO: la deformazione è costante $\rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_s}{dt} + \frac{d\varepsilon_d}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$

Separando le variabili e integrando: $\int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} \int_0^t dt$

Da cui risulta: $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$

Dove: $\tau = \frac{\eta}{E}$

Tempo di rilassamento $\left[\frac{Pa \cdot s}{Pa} \right]$

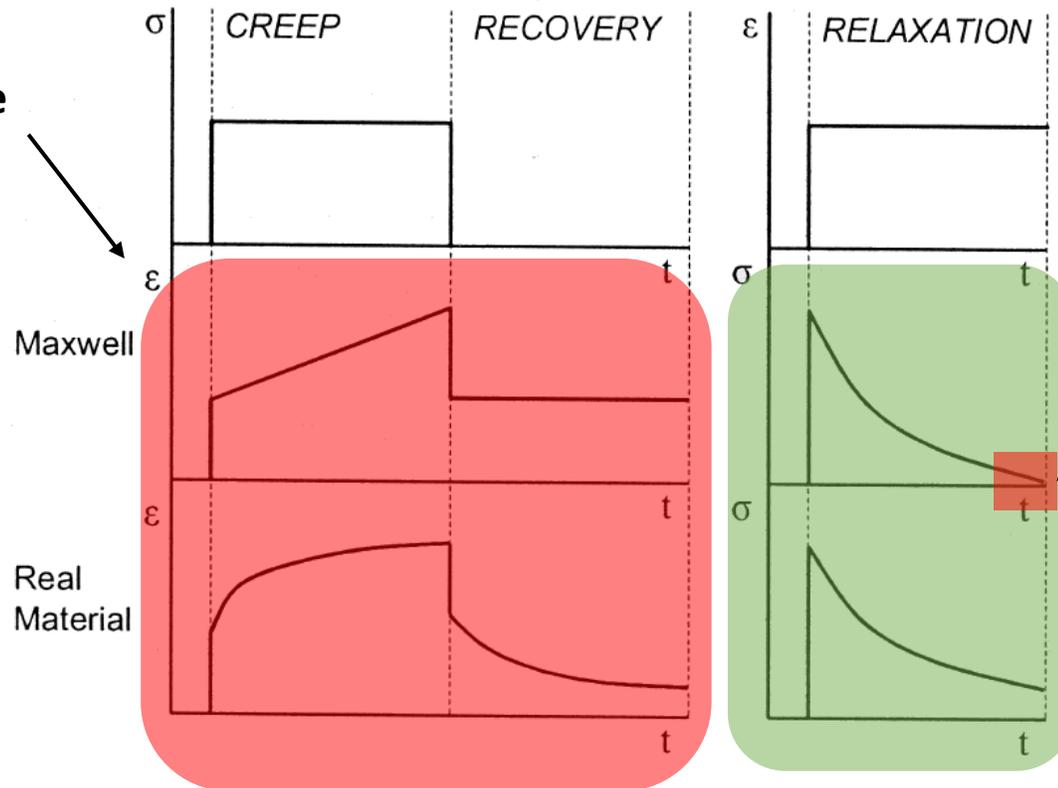
La Viscoelasticità - Modelli matematici

Modello di Maxwell: prevedere il comportamento meccanico del polimero

CREEP: il carico è costante

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_s}{dt} + \frac{d\varepsilon_d}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

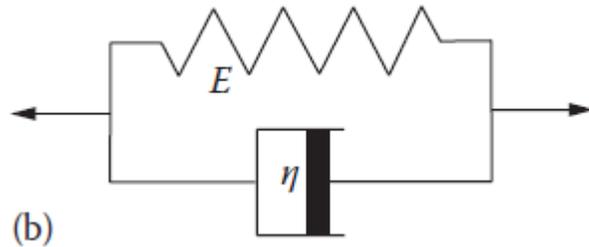
Non utilizzabile per predire il comportamento al creep



Può rappresenta il comportamento per un polimero sottoposto a rilassamento anche se prevede che lo stress vada a zero per un lungo periodo di tempo (falso per i polimeri).

La Viscoelasticità - Modelli matematici

Modello di Kelvin - Voigt: prevedere il comportamento meccanico del polimero



Dato che gli elementi sono in parallelo, la deformazione del sistema sarà: $\epsilon_s = \epsilon_d = \epsilon$

e il carico: $\sigma = \sigma_s + \sigma_d = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}$

CREEP: il carico è costante $\sigma = \sigma_s + \sigma_d = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} = \sigma_0$

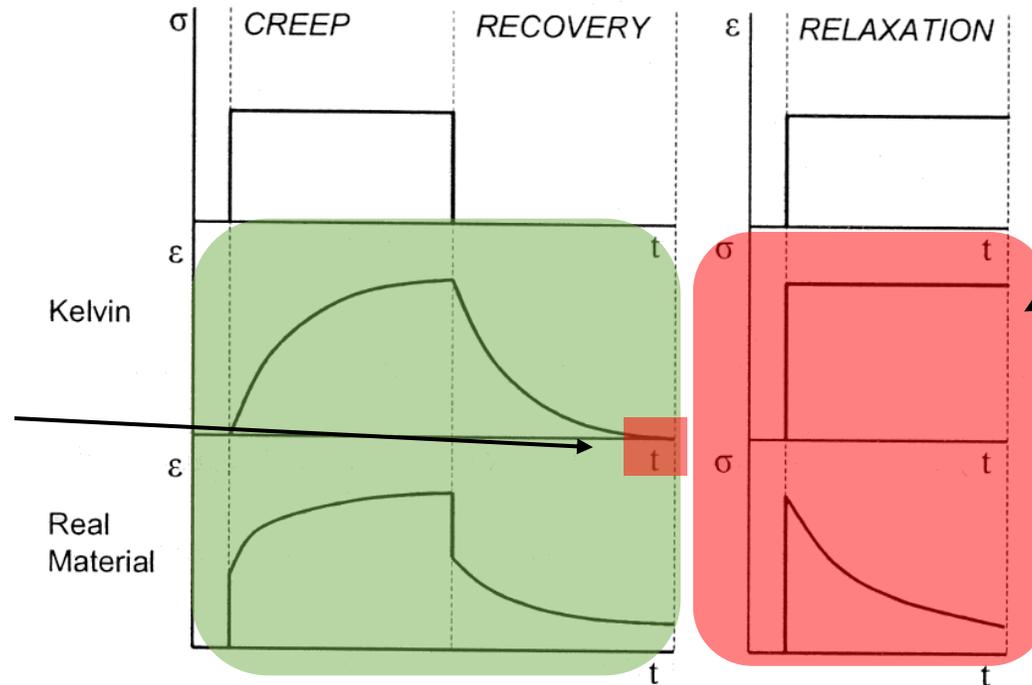
e allora:
$$\epsilon = \frac{\sigma_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$

La Viscoelasticità - Modelli matematici

Modello di Kelvin - Voigt: prevedere il comportamento meccanico del polimero

RILASSAMENTO: la deformazione è costante $\longrightarrow \sigma = \sigma_s + \sigma_d = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$

Può rappresenta il comportamento per un polimero sottoposto a creep anche se prevede che la deformazione vada a zero per un lungo periodo di tempo (falso per i polimeri).

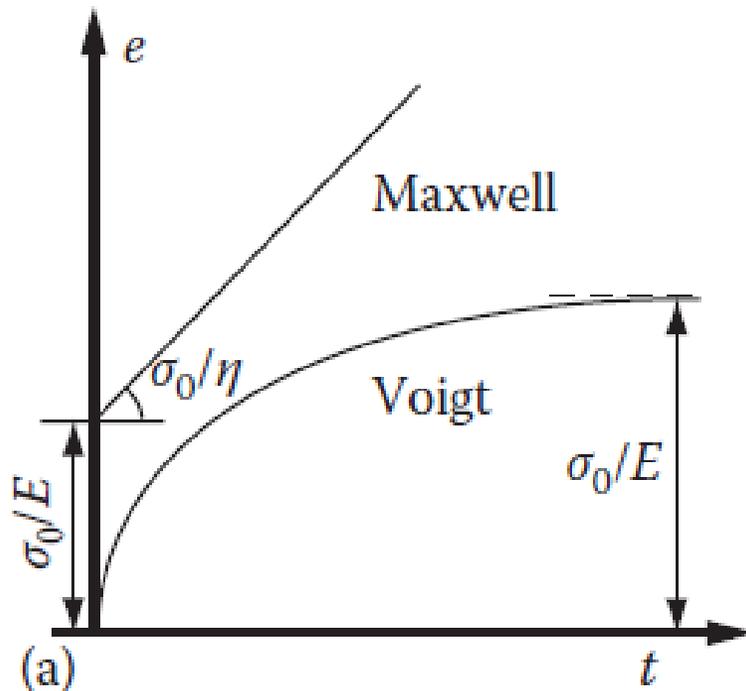


Non utilizzabile per predire il comportamento al rilassamento

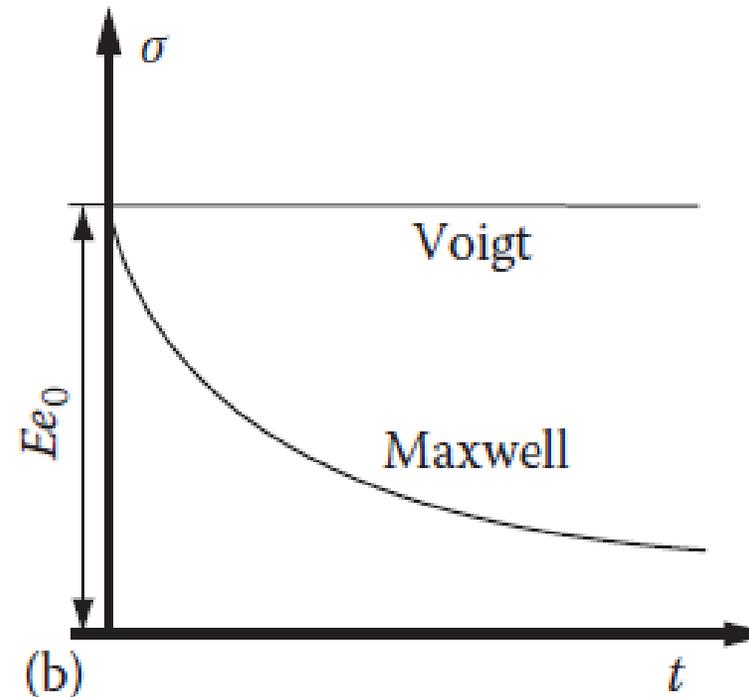
La Viscoelasticità – Modelli matematici

Confronto tra modelli: Maxwell vs. Kelvin - Voigt

CREEP: il carico è costante



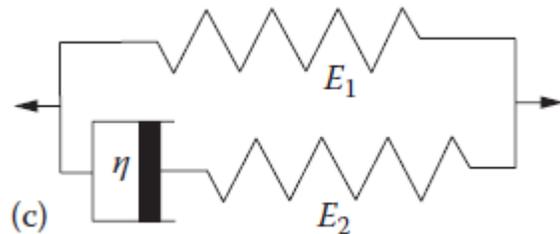
RILASSAMENTO: la deformazione è costante



La Viscoelasticità – Modelli matematici

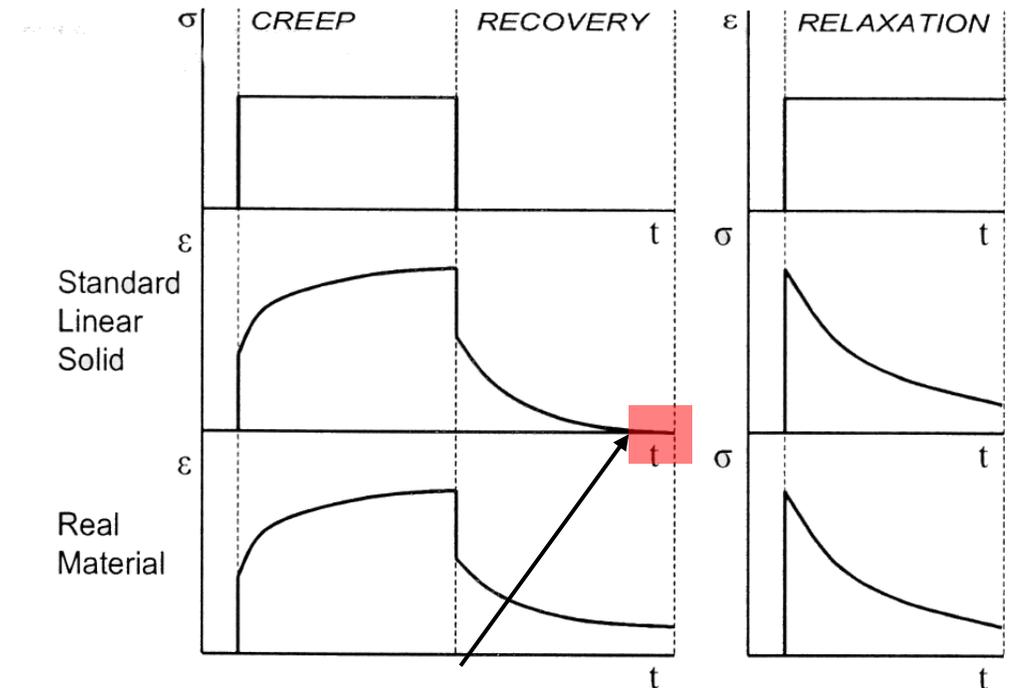
Modello Standard Linear Solid (SLS): prevedere il comportamento meccanico del polimero

Poiché nessuno dei due modelli precedenti è in grado di descrivere in maniera generale il comportamento viscoelastico di un solido:



L'equazione generale è data dalla:

$$(E_1 + E_2)\sigma + \eta \frac{d\sigma}{dt} = E_1 E_2 \varepsilon + \eta E_1 \frac{d\varepsilon}{dt}$$



Può rappresenta il comportamento per un polimero sottoposto a creep anche se prevede che la deformazione vada a zero per un lungo periodo di tempo (falso per i polimeri).

La Viscoelasticità – Modelli matematici

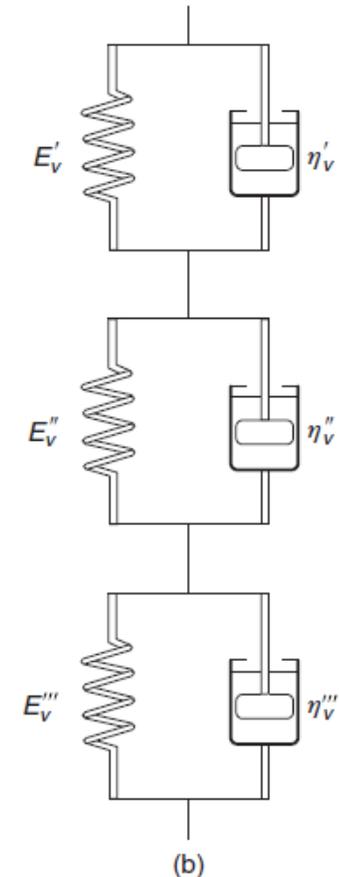
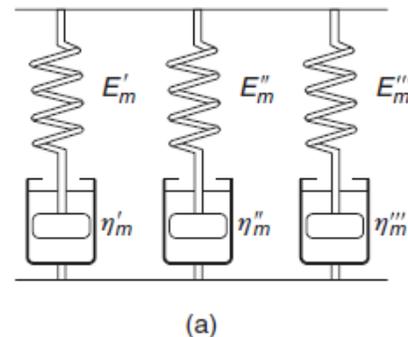
Altri modelli: prevedere il comportamento meccanico del polimero

Aumentando gli elementi si aumenta la complessità e l'accuratezza del modello.

L'equazione generale è data dalla:

$$\sum_{n=0}^N p_n \frac{d^n \sigma}{dt^n} = \sum_{n=0}^M q_n \frac{d^n \varepsilon}{dt^n}$$

Tutti i modelli danno una rappresentazione matematica del comportamento meccanico del polimero, ma non forniscono informazioni su scala molecolare!



Principio di sovrapposizione di Boltzmann

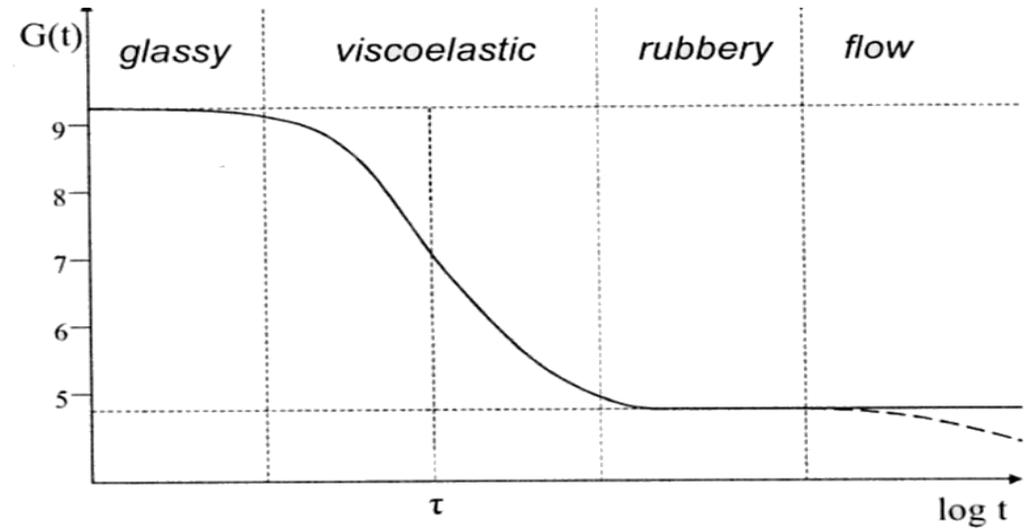
Consente di determinare lo stato di sollecitazione o di deformazione di un corpo viscoelastico a partire dalla sua storia di deformazione.

→ **L'assunzione generale si basa sul fatto che una deformazione viscoelastica in cui la sollecitazione applicata varia, la deformazione complessiva può essere determinata dalla somma algebrica delle deformazioni relative a ciascun passo di carico.**

Principio di sovrapposizione di Boltzmann

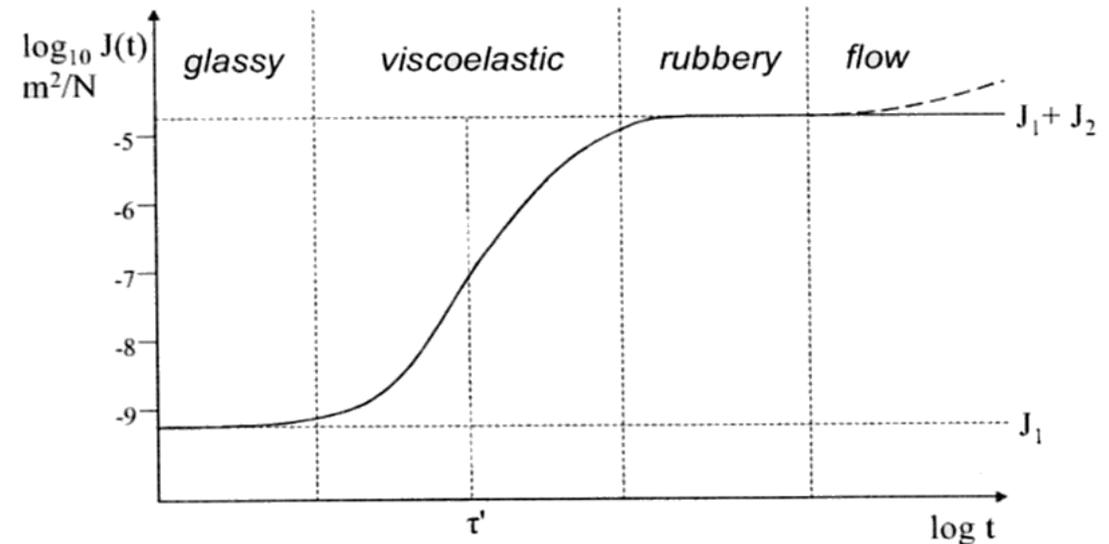
Modulo di rilassamento
(*Relaxation modulus*)

$$\sigma(t) = \varepsilon G(t)$$



Cedevolezza a scorrimento
(*Creep compliance*)

$$\varepsilon(t) = \sigma J(t)$$



Principio di sovrapposizione di Boltzmann

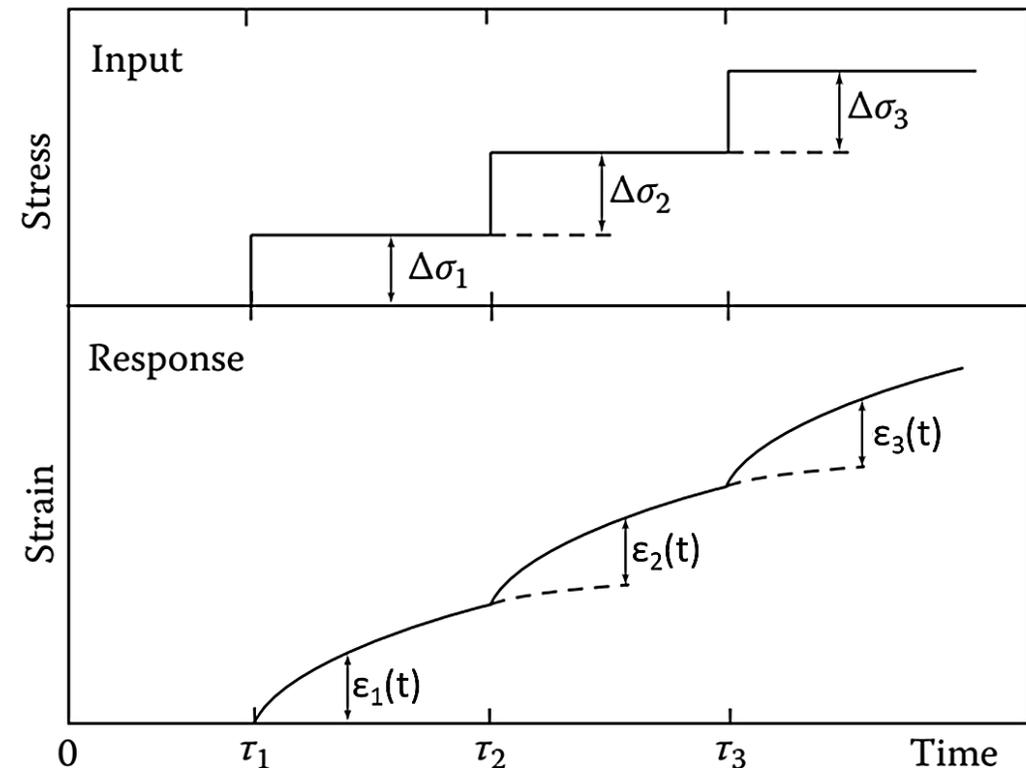
Definiamo quindi $J(t)$ la cedevolezza a scorrimento (*creep compliance*), parametro che è funzione solo del tempo t . Questa permette di scrivere la seguente:

$$\varepsilon(t) = J(t)\sigma$$

Il principio di sovrapposizione può essere dimostrato considerando la deformazione che avviene durante il creep causata da una serie di carichi a gradino.

La deformazione al tempo t dovuta ad una sollecitazione $\Delta\sigma_1$ applicata a un tempo τ_1 è data da:

$$\varepsilon_1(t) = \Delta\sigma_1 J(t - \tau_1)$$

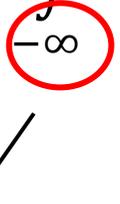


Principio di sovrapposizione di Boltzmann

Se si applicano ulteriori $\Delta\sigma$ (positivi o negativi) il principio presuppone che i contributi alla deformazione derivanti da ciascun $\Delta\sigma$ si sommino:

$$\varepsilon(t) = \sum_{n=0}^n J(t - \tau_n) \Delta\sigma_n$$

Passando alla forma integrale:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \tau) d\sigma(\tau)$$


Questa equazione può essere utilizzata per determinare la deformazione dopo qualsiasi storia di carico. Normalmente è espressa come funzione di τ :

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau$$

Bisogna considerare tutta la storia di deformazione del materiale, perché questa influisce sul comportamento!

Principio di sovrapposizione di Boltzmann

Consideriamo il caso del **creep**:

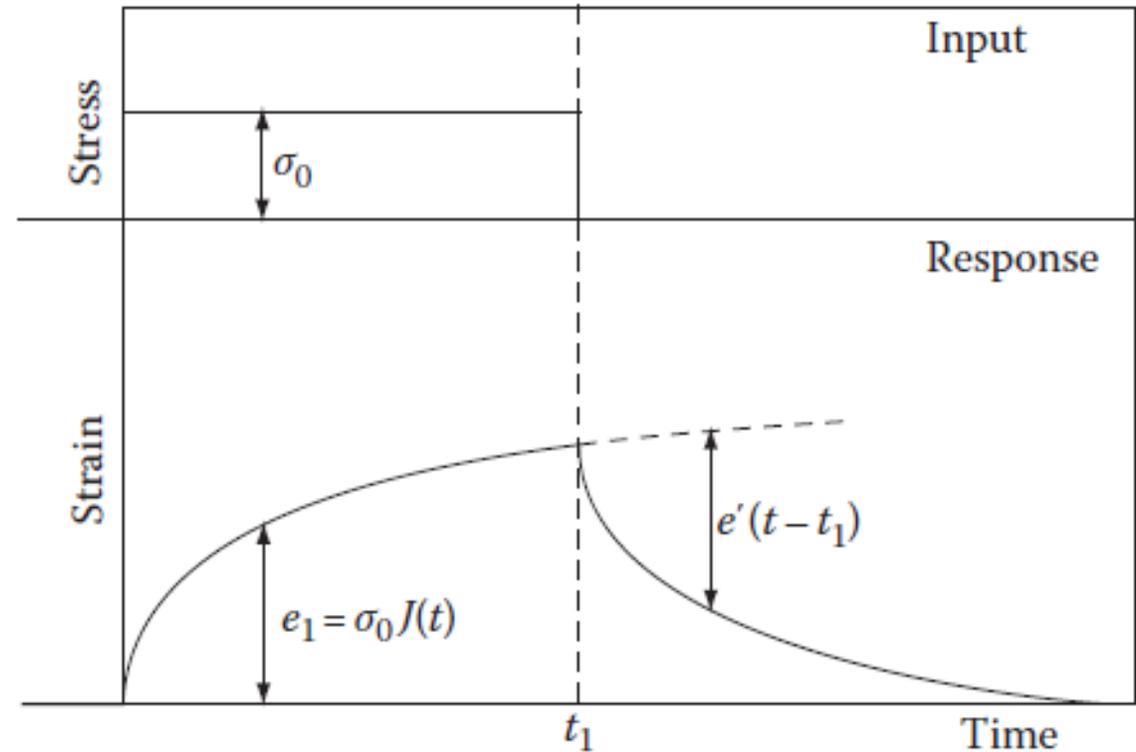
Per $\tau = 0$, $\sigma = \sigma_0$ e $\epsilon_1 = \sigma_0 J(t)$

Per $\tau = t_1$, $\sigma = 0$ e $\epsilon_2 = -\sigma_0 J(t - t_1)$

La deformazione complessiva ad un istante $t > t_1$ è data da:

$$\epsilon(t) = \sigma_0 J(t) - \sigma_0 J(t - t_1)$$

Rilassamento!



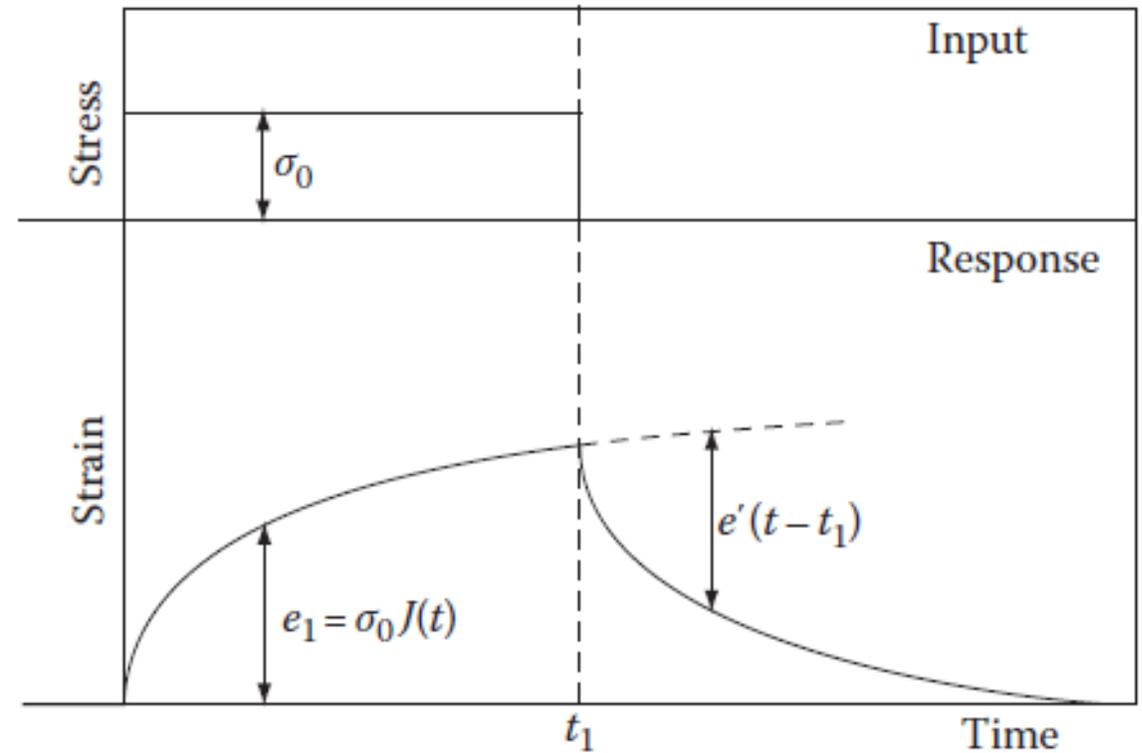
Principio di sovrapposizione di Boltzmann

Volendo esprimere la sola deformazione durante il rilassamento come quella che ci sarebbe stata se non avessimo tolto σ_0 :

$$\epsilon'(t - t_1) = \sigma_0 J(t) - \epsilon(t)$$

E quindi:

$$\epsilon'(t - t_1) = \sigma_0 J(t - t_1)$$



➤ Ecco che l'assunzione generale è dimostrata: la storia di carico ha la sua influenza e ciò che avviene dopo t_1 «si sovrappone» a ciò che è successo prima di t_1 !

Analogamente possiamo trattare il caso del rilassamento.

La Viscoelasticità

- **Consideriamo ora come varia il comportamento meccanico di un polimero sottoposto ad un'azione meccanica variabile avente una frequenza moderatamente elevata.**

Viscoelasticità e Analisi Meccanica Dinamica (DMA)

Consideriamo il caso di polimeri sottoposti a carichi variabili a una frequenza moderatamente elevata.

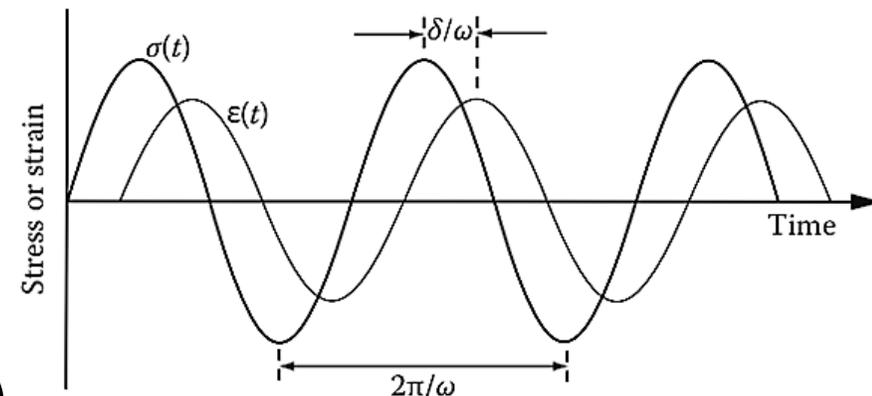
La sollecitazione applicata varia in funzione del tempo secondo la formula: $\sigma = \sigma_0 \sin \omega(t)$

La **deformazione** nel caso di **comportamento elastico** è: $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega(t)$

In un **materiale viscoelastico** la deformazione varia in modo sinusoidale, ma sfasata rispetto alla sollecitazione applicata → **Processo di smorzamento**.

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega(t) \\ \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \end{cases}$$

Dove δ è l'angolo di fase o ritardo di fase (**phase lag**).



Viscoelasticità e Analisi Meccanica Dinamica (DMA)

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

Possiamo identificare 2 componenti:

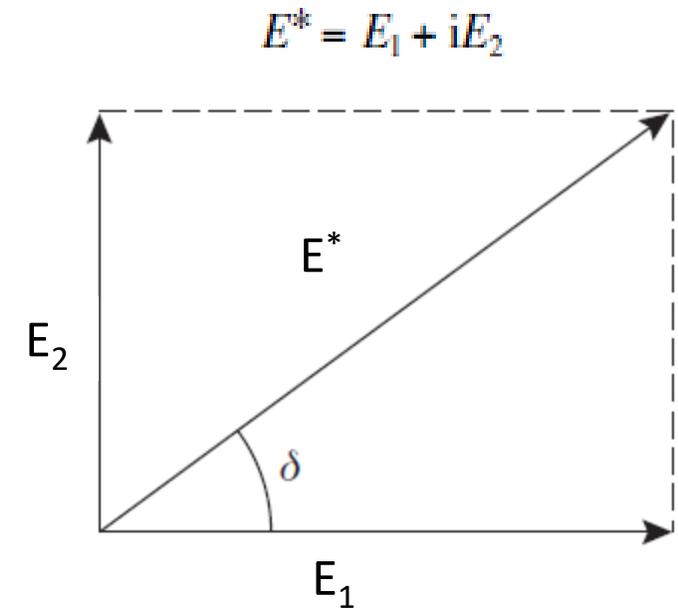
$\sigma_0 \cos \delta$ In fase con la deformazione

$\sigma_0 \sin \delta$ Sfasata di $\pi/2$

Poiché: $E_1 = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta$ e $E_2 = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \delta$

La prima equazione diventa: $\sigma = \varepsilon_0 (E_1 \sin \omega t + E_2 \cos \omega t)$

Dove: $\frac{E_2}{E_1} = \tan \delta$ **fattore di perdita**

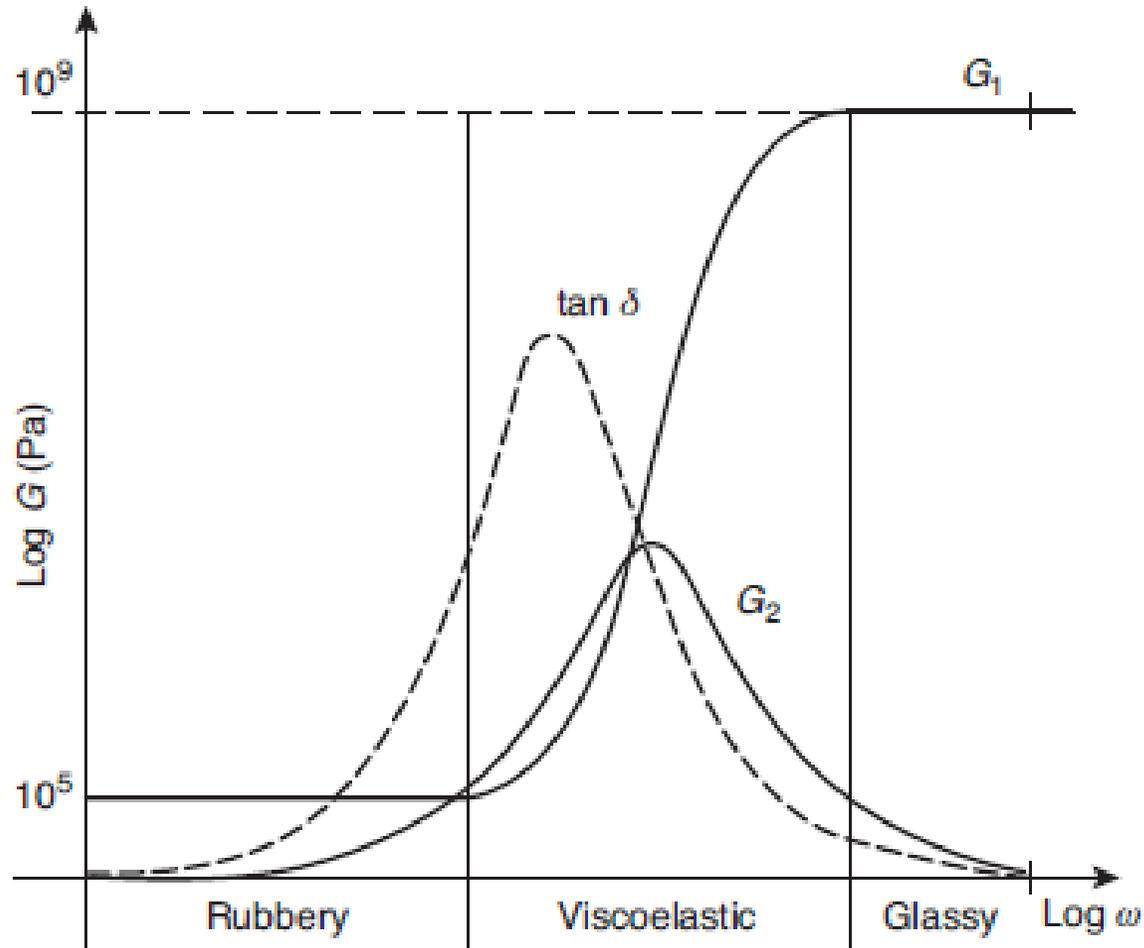


$E_1 = \textit{storage modulus}$ rappresenta la parte di energia di deformazione immagazzinata dal materiale (elastica, reversibile)

$E_2 = \textit{loss modulus}$ rappresenta l'energia dissipata per attrito viscoso (irreversibile)

Viscoelasticità e Analisi Meccanica Dinamica (DMA)

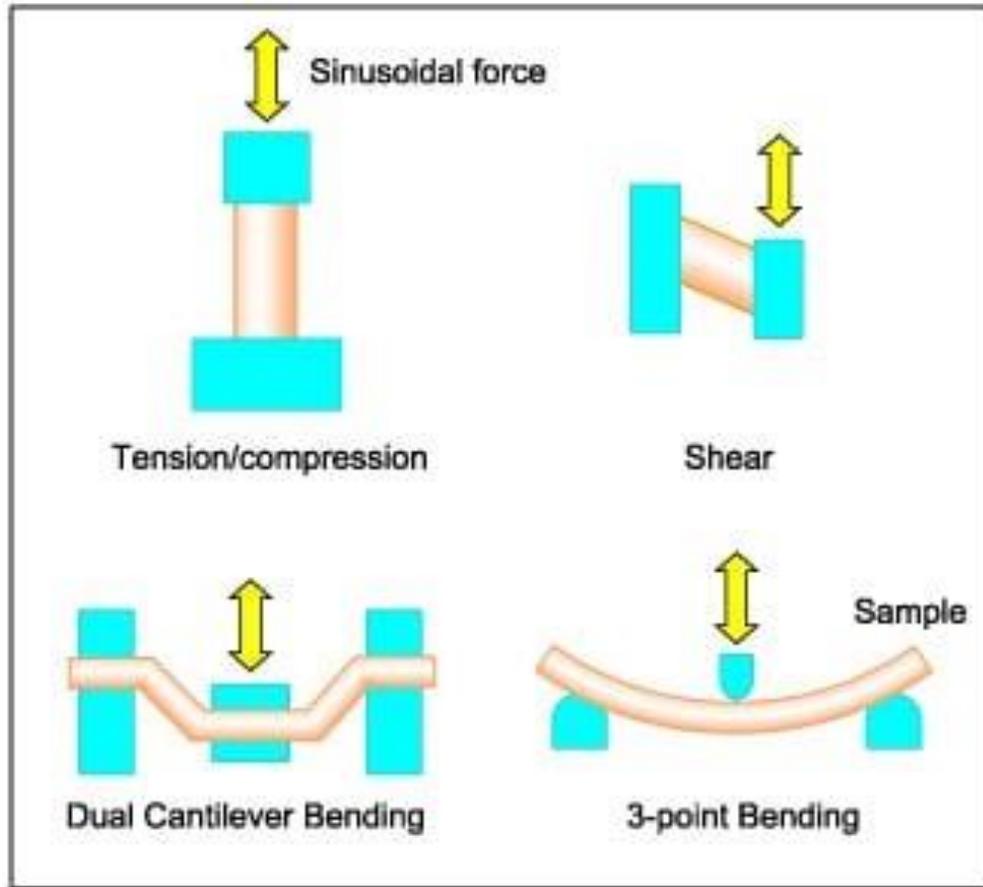
Comportamento viscoelastico e frequenza



Lo stesso discorso fatto per E, lo posso fare per G (modulo di taglio)

Viscoelasticità e Analisi Meccanica Dinamica (DMA)

Caratterizzazione



Viene realizzata applicando a un provino in esame una forza oscillante ad una data temperatura

I metodi di prova sono definiti dalle norme della serie ISO 6721

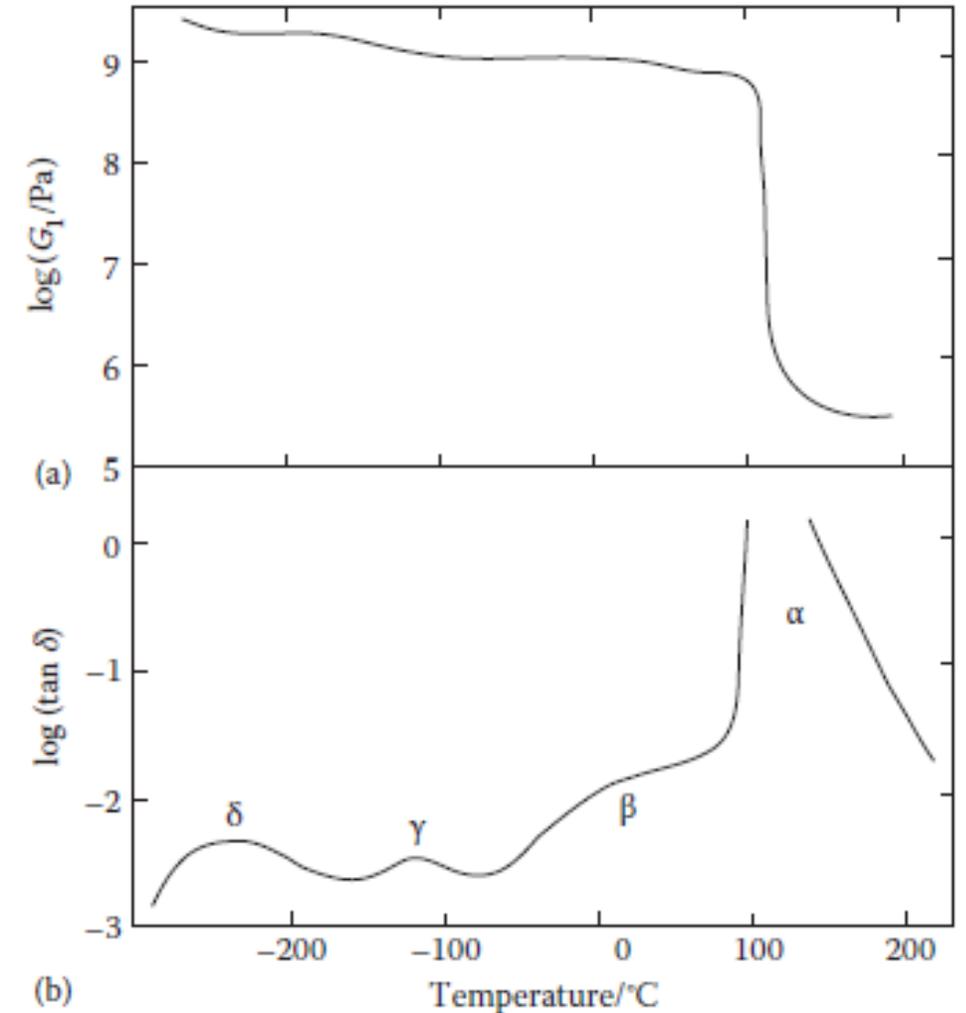
Viscoelasticità e Analisi Meccanica Dinamica (DMA)

Caratterizzazione e struttura dei polimeri

Se invece di variare la frequenza, vario la T a frequenza costante:

- un picco di $\tan \delta \rightarrow T_g$
- un picco di $E_2 \rightarrow T_m$ (per un semicristallino)
- altre variazioni minori \rightarrow movimenti molecolari (gruppi laterali).

Polistirene atattico

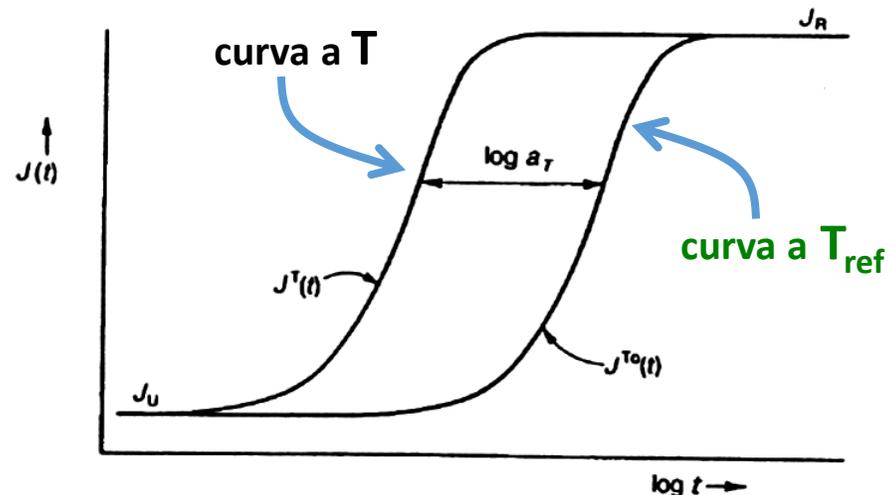


Equivalenza Tempo - Temperatura

Abbiamo visto che il comportamento meccanico di un polimero può essere prevalentemente elastica diminuendo la T o aumentando la frequenza di caricamento.

Viceversa (aumento T , diminuisco ω), il polimero mostrerà un comportamento tipicamente viscoso.

→ È stato dimostrato sperimentalmente che posso sovrapporre 2 curve misurate a T diverse nel dominio delle frequenze, considerando $J(t)$ la **cedevolezza allo scorrimento di taglio**.



Equivalenza Tempo - Temperatura

Definiamo:

ω_s la frequenza caratterizzata da un cedevolezza J_s alla T_s ;

ω la frequenza caratterizzata dallo stesso valore J_s ma alla $T \neq T_s$;

Il fattore di spostamento (shift-factor) a_T , funzione della sola T , sarà dato dalla:

$$\log(a_T) = \log \omega_s - \log \omega = \log (\omega_s / \omega)$$

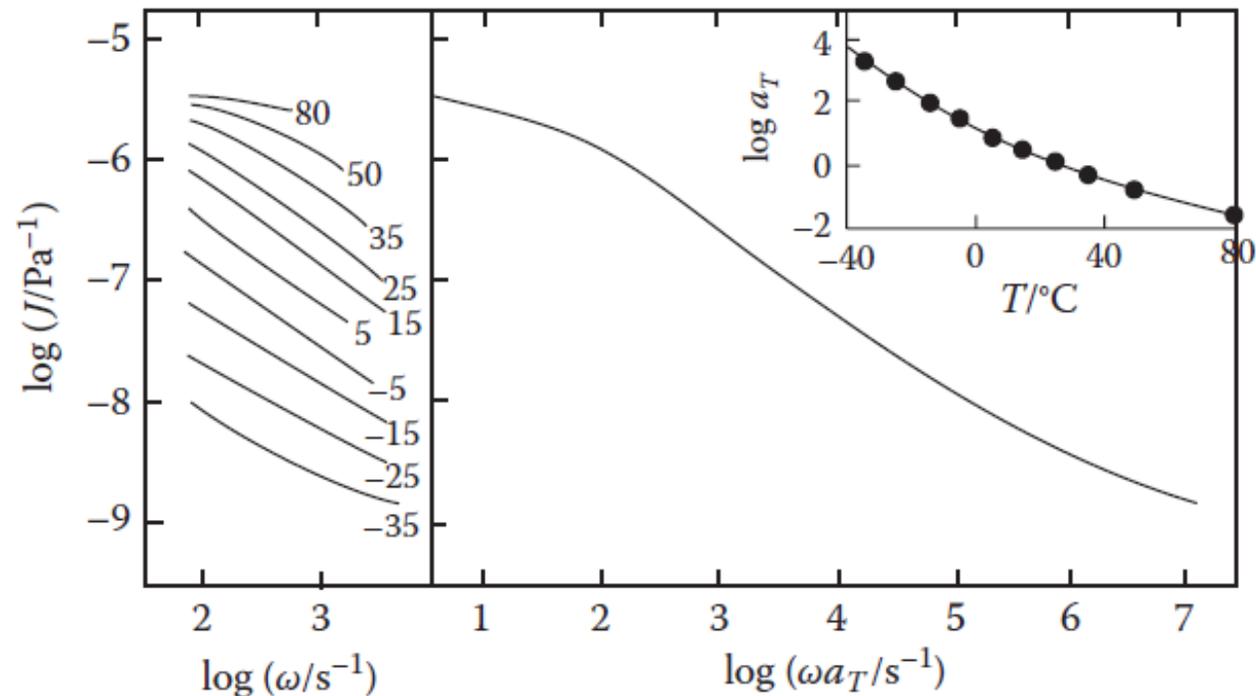
Williams, Landel e Ferry dimostrarono sperimentalmente che a_T può essere espresso:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad \text{dove } C_1 \text{ e } C_2, \text{ sono costanti che dipendono dal polimero}$$

Equivalenza Tempo - Temperatura

Il grafico mostra che:

- Eseguo una serie di misure tra -35°C e $+80^{\circ}\text{C}$ tra 2 e 4 s^{-1} ;
- Determino a_T ;
- Costruisco una **MASTER CURVE** in base ai valori $J(t)$ che mi preveda il comportamento meccanico del polimero anche fuori dall'intervallo di T e frequenza nel quale ho raccolto i dati sperimentali.



Equivalenza Tempo - Temperatura

Nel momento in cui si considera un intervallo di T attorno alla T_g di un qualsiasi polimero:

→ **C1 e C2 assumono un valore universale (valido cioè per quasi tutti i polimeri):**

$$C1 = 17,4 \text{ K}$$

$$C2 = 51,6 \text{ K}$$

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

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