

MACROS

SCIENZA E TECNOLOGIA DEI POLIMERI

3

Direttore

Vincenzo VILLANI
Università degli Studi della Basilicata

Comitato scientifico

Antonietta PEPE
Università degli Studi della Basilicata

Brigida BOCHICCHIO
Università degli Studi della Basilicata

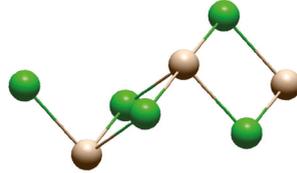
Giovanni VILLANI
Istituto di Chimica dei Composti Organometallici, CNR – Pisa

Rachele PUCCIARIELLO
Università degli Studi della Basilicata

Vito LAVALLATA
Università degli Studi della Basilicata

MACROS

SCIENZA E TECNOLOGIA DEI POLIMERI



Our minds, for some convenience, divide this Universe, into parts – physics, biology, geology, astronomy, psychology, and all. Remember that Nature does not know it! So let us put it all back together.

Richard FEYNMAN

Un polimero, dal greco *πολυμερής* (*polymeres*, “che ha molte parti”) composto da *πολύς* (*polýs*, “molto”) e *μέρος* (*méros*, “parte”) è una macromolecola, ovvero una molecola dall’elevato peso molecolare, costituita da un gran numero di monomeri, uguali o diversi, uniti “in catena” mediante legami covalenti.

Questo rappresenta la parte fondante della Scienza e la tecnologia dei materiali polimerici, una materia interdisciplinare che interessa tanto la scienza applicata quanto quella di base.

Il comportamento dei materiali polimerici, infatti, richiede la conoscenza delle leggi della Scienza dei materiali, della Chimica delle macromolecole naturali e di sintesi e delle tecnologie di processing. La trattazione matematica è indispensabile, simulazioni ed elaborazioni grafiche sono introdotte per facilitarne la comprensione.

Macros ospita testi dedicati agli studenti dei corsi di laurea di Chimica e di Ingegneria e a tutti coloro che desiderano approfondire la tematica. L’obiettivo principale della collana, infine, è ridurre il gap che esiste tra la resistenza dei materiali e i materiali polimerici.

VINCENZO VILLANI

LEZIONI DI CHIMICA E TECNOLOGIA DEI POLIMERI





ISBN
979-12-5994-343-9

PRIMA EDIZIONE
ROMA 5 AGOSTO 2021

La Natura fu qui molto gentile.
Difficilmente una qualche altra combinazione di dimensioni, intensità di
campo e materiali avrebbe potuto fornire i risultati ottenuti.

Robert Millikan

Indice

- 13 *Introduzione*
- 15 Capitolo I
 Fondamenti della reologia dei polimeri
- 27 Capitolo II
 Reometri rotazionali
- 37 Capitolo III
 Equazione caratteristica del reometro cono-piatto
- 45 Capitolo IV
 Triangolo tecnologico dei termoplastici
- 55 Capitolo V
 Viscosimetria dei polimeri
- 65 Capitolo VI
 Equazione caratteristica del reometro capillare
- 73 Capitolo VII
 Theory of capillary viscosimeter
- 85 Capitolo VIII
 Experiences by homemade capillary viscosimeter
 8.1. Operative method, 86 – 8.2. Brookfield viscosimeter, 87 – 8.3.
 Honey, a Newtonian fluid, 89 – 8.4. Experiments on honey, 90 – 8.5.
 Vinyl glue, a non-Newtonian fluid, 95 – 8.6. Toothpaste gel, 98.
- 105 Capitolo IX
 Termodurenti: resina fenolica, melamminica e ureica

10	Indice
117	Capitolo X <i>L'esperienza di creep</i>
127	Capitolo XI <i>Esperimento di stress-relaxation</i>
137	Capitolo XII <i>Esperimento dinamico-meccanico</i>
147	Capitolo XIII <i>Modelli della viscoelasticità dei polimeri</i>
161	Capitolo XIV <i>Modelli molecolari di catena polimerica</i>
175	Capitolo XV <i>La catena polimerica su reticolo periodico</i>
183	Capitolo XVI <i>Il modello Freely Jointed Chain</i>
193	Capitolo XVII <i>Modelli di catena polimerica in soluzione</i>
203	Capitolo XVIII <i>Il dumbbell model della catena polimerica</i>
211	Capitolo XIX <i>Rouse Chain e Tube model</i>
223	Capitolo XX <i>Le protoplastiche, ieri e oggi</i>
237	Capitolo XXI <i>L'estrusore per polimeri</i>
255	Capitolo XXII <i>La teoria della portata dell'estrusore</i>

- 271 Capitolo XXIII
Teoria del mescolamento dell'estrusore
- 279 Capitolo XXIV
Variabili operative dell'estrusione

Introduzione

Lezioni di Chimica e Tecnologia dei Polimeri (come già *Lezioni di Scienza dei Materiali Polimerici*, presentato nella stessa collana) nasce dall'esperienza didattica dell'Autore nel corso tenuto per gli studenti del secondo anno della laurea magistrale in Chimica all'Università della Basilicata. Il corso ha interessato altresì gli studenti d'Ingegneria, ed è a questi e a ogni studioso interessato che il libro è rivolto. L'opera è organizzata in tre momenti: reometria, viscoelasticità e *processing* dei polimeri. In tutti i casi, gli aspetti sperimentali, teorici e modellistici vengono considerati con cura. Inoltre, vengono trattati in modo esemplificativo diverse classi di polimeri termoplastici, termoindurenti, elastomeri e di fuso polimerico, allo scopo di contestualizzare il discorso e interessare il lettore all'universo dei materiali polimerici. L'Autore, per tener viva l'attenzione del lettore, ha scelto di scandire i capitoli, intercalando argomenti prevalentemente tecnologici e matematici con quelli più chimici e discorsivi, che rappresentano le due anime del discorso svolto. Ovviamente, l'opera non vuole essere un trattato, ma una sezione significativa del vasto panorama della Scienza e Tecnologia dei Polimeri; non avendo lo scopo di considerare tutta l'enorme e vasta materia nella cui area il lavoro si pone, vuole essere un'introduzione a essa. L'opera oltre a tentare di colmare un vuoto di cui si sente l'esigenza, vuole essere altresì un esperimento didattico nell'impostazione originale, affianca costantemente al testo una grafica elaborata, considera alcuni casi in modo particolarmente dettagliato (come l'esercitazione del *homemade capillary viscosimeter*, riportata in Inglese) e riporta, alla fine di ogni capitolo, domande con risposte degli argomenti trattati.

Fondamenti della reologia dei polimeri

La *Reologia dei Polimeri* si occupa sia della resistenza allo scorrimento dei sistemi polimerici allo stato liquido, ovvero del fuso (*polymer melt*) e delle soluzioni, sia della resistenza alla deformazione dei termoplastici, termoindurenti, elastomeri allo stato solido, nonché dei compositi eterogenei. Elasticità, viscosità e viscoelasticità sono le sue *keyword* fondamentali.

Per un polimero termoplastico amorfo il fuso polimerico si realizza a temperature maggiori della transizione vetrosa, $T > T_g$; per un polimero semicristallino a temperature maggiori della fusione, $T > T_m > T_g$. Le soluzioni polimeriche sono ideali o non-ideali a seconda della concentrazione, solvente e temperatura. In tutti i casi, il comportamento delle grandezze reologiche è funzione del peso molecolare medio del polimero.

L'*Equazione di Newton* è alla base dello scorrimento dei fluidi durante la deformazione di taglio:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Nello sforzo di taglio applicato a un liquido, la costante di proporzionalità η è la *viscosità*, quindi lo *sforzo di taglio* (*shear-stress*) τ è proporzionale alla *velocità di deformazione* (*shear-rate*) $\dot{\gamma}$, *gamma punto* o *gamma dot*.

L'equazione di Newton è l'analogia per i liquidi viscosi dell'equazione di Young per i solidi elastici:

$$\tau = G \cdot \gamma$$

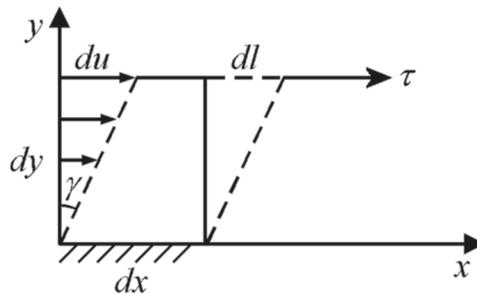
dove il modulo di taglio G è la costante di proporzionalità tra lo sforzo di taglio e la deformazione: entrambe le equazioni descrivono la resi-

stenza meccanica del materiale, allo stato solido o allo stato liquido, rispettivamente.

La velocità di deformazione è la derivata temporale $\frac{dy}{dt}$, ma è altrettanto utile esprimerla come derivata spaziale o gradiente di velocità, $\frac{du}{dy}$, dove u è il profilo di velocità lungo lo spessore y dello strato liquido:

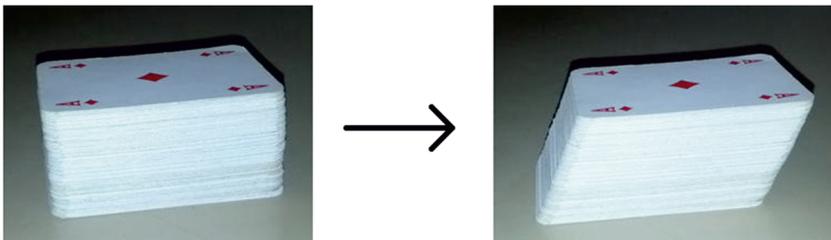
$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} \rightarrow \dot{\gamma} = \frac{du}{dy}$$

Consideriamo un liquido tra due piatti (superfici piane) paralleli, uno fisso (quello inferiore) e l'altro mobile (quello superiore):



Allora, du è la velocità infinitesima di deformazione e dy lo spessore infinitesimo del liquido.

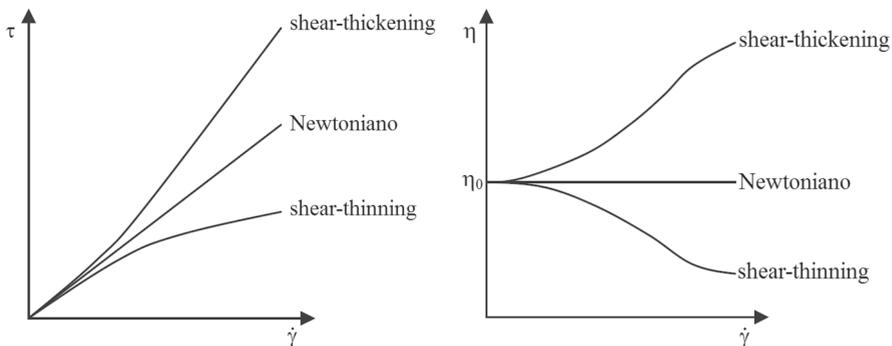
Il liquido scorre secondo la deformazione di taglio, come quando si deforma un mazzo di carte: si conservano volume, superficie totale, altezza; non si conservano lunghezza degli spigoli laterali e forma delle facce:



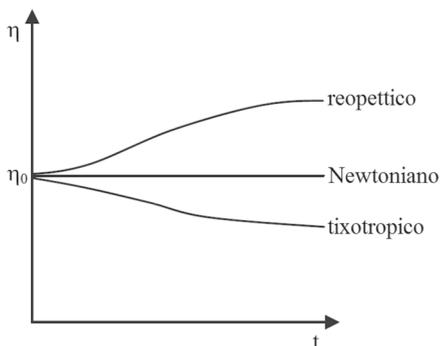
La velocità u varia lungo y , secondo la funzione $u = u(y)$ detta *profilo di velocità*. La velocità del fluido è solidale con i piatti (*no-slip condition*): a contatto con il piatto superiore, la velocità di flusso è massima e coincide con la velocità di taglio applicata, diminuisce man mano che si scende nello strato, finché a contatto con il piatto inferiore il fluido è fermo. Il profilo di velocità $u(y)$ può essere una retta o una funzione qualsiasi (ad esempio, un polinomio).

È necessario conoscere il *gradiente di velocità* ovvero la derivata du/dy . Allora, se il profilo di velocità è una retta, il gradiente è costante e la relazione di Newton verificata; se il suo profilo è curvo, il suo gradiente non è più costante, ma varierà da punto a punto; ad esempio, a un profilo parabolico, corrisponderà un gradiente lineare, caratteristico di condizioni non-newtoniane.

Ora vogliamo vedere questa equazione all'opera, vogliamo fare delle misure, determinare la viscosità di un fluido che è data dal rapporto *shear-stress* su *shear-rate* (velocità di taglio o gradiente di velocità). Per conoscere la relazione tra sforzo e gradiente di velocità è necessario costruire le *Curve di flusso* $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ oppure $\eta = \eta(\dot{\gamma})$. In genere, il fuso polimerico ha una curva di tipo *thinning* che rappresenta la *fingerprint* della sua reologia.



Altresì, si può costruire la *Curva di viscosità a shear-rate* costante, e quindi riportare la viscosità in funzione del tempo, $\eta = \eta(t)$.



Desideriamo studiare lo scorrimento del *polymer melt* e ricavare le equazioni newtoniane o non-newtoniane che lo governano. Questo studio lo si fa attraverso apparecchiature complesse dette *reometri* (dal greco *ῥέω*, *reo*, ‘che scorre’ e *μέτρον*, *metron*, ‘misura’, la ‘misura di ciò che scorre’, come nel noto aforisma *πάντα ῥεῖ*, *panta rhei*, ‘Tutto scorre’).

La *Reologia dei materiali polimerici* è importante sia dal punto di vista puramente scientifico (caratterizzazione, teoria e modelli dei fluidi polimerici), sia applicativo (a livello tecnologico e industriale). Ovviamente, in biologia lo scorrimento dei fluidi è di importanza vitale, come per il sangue nell’apparato circolatorio.

Cosa succede quando un fluido scorre? Cominciamo con il sistema base. Consideriamo il fluido tra due piatti paralleli posti a distanza d : un piatto sta fermo e l’altro si muove. Le due lastre a contatto col fluido scorrono una rispetto all’altra, possono muoversi entrambe, l’importante è che siano in moto relativo, quindi assumiamo una ferma (all’origine del sistema di riferimento) e l’altra in movimento.

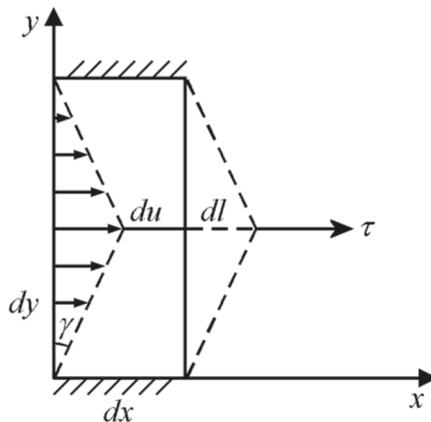
Alla lastra superiore di area superficiale A viene applicata una forza di taglio P , il fluido si deformerà con un certo profilo di velocità $u(y)$ (u è la velocità con cui il piatto superiore si muove ovvero la velocità di taglio applicata). Il sistema segue la legge di Newton: è sempre possibile realizzare le condizioni newtoniane considerando una velocità sufficientemente bassa. Nelle condizioni in cui il sistema segue la legge di Newton, abbiamo

$$\frac{P}{A} = \tau = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{u}{d} \rightarrow \eta = \frac{d \cdot P}{A \cdot u} = \frac{d \cdot \tau}{u}$$

dove P è la forza che si sta applicando o carico, d lo spessore del fluido, A l'area superficiale del piatto (la superficie di contatto), u è la velocità di deformazione. L'equazione che esprime la viscosità in funzione dello sforzo di taglio è detta *Equazione reologica*, ed è evidente l'utilità del concetto di gradiente di velocità. Quindi, per un sistema di piatti paralleli deformati con velocità sufficientemente bassa da osservare il regime newtoniano, la viscosità è definita in maniera completa conoscendo P e misurando la velocità u (essendo A e d parametri geometrici assegnati). È possibile costruire la curva di flusso del sistema variando la velocità di deformazione, determinando η vs $\dot{\gamma}$, verificando se η è una costante (fluido newtoniano) oppure no (fluido non-newtoniano).

Chiamiamo il sistema a piatti piani e paralleli con scorrimento traslazionale, *Reometro di Newton* o *ideale*: è un riferimento essenziale. Tuttavia, sebbene abbia un'equazione reometrica semplice, nella pratica è difficile da realizzare: man mano che il piatto superiore scorre, l'area di superficie di contatto diminuisce fino a tendere a zero. Quindi, ci sono problemi di realizzazione e raramente è stato utilizzato un sistema siffatto.

Uno sviluppo del reometro ideale è il *Reometro a sandwich*. Due piatti sono tenuti fermi (stazionari) tra i quali scorre una piastra a cui è applicato il carico P , estratta con una data velocità. Tra i piatti è posto il fuso polimerico in cui la piastra scorre.



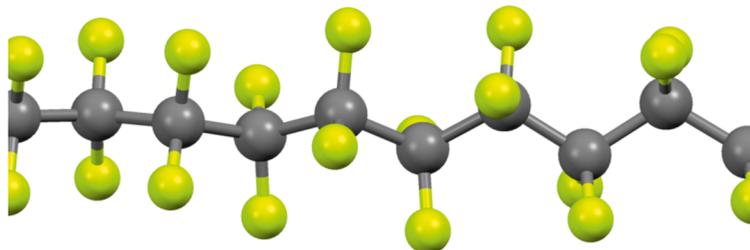
Nella pratica si possono usare tutta una serie di accorgimenti e rendere il sistema funzionante, ad esempio effettuare uno scorrimento in-

finitesimo o estrarre una lamina sporgente (e quindi tenere la superficie di contatto costante). Allora, per un polimero allo stato fuso è possibile misurare attraverso il reometro a sandwich la viscosità e costruire le curve di flusso e di viscosità. Vediamo com'è fatto il profilo di velocità di questo sistema: la velocità u degrada verso i piatti inferiore e superiore con il massimo al centro, quindi avrà un *profilo a freccia*. Nell'equazione reometrica terremo conto che la superficie di contatto è doppia rispetto al reometro di Newton, si ha

$$\eta = \frac{P \cdot d}{2A \cdot u} = \frac{\tau \cdot d}{u}$$

Il reometro a sandwich è risultato comodo in certi casi estremi, ad esempio è stato usato per determinare il peso molecolare medio del PTFE fuso, applicando velocità di taglio estremamente basse, in modo da porsi nel campo lineare in cui la viscosità è proporzionale al peso molecolare M , $\eta = kM$ secondo l'equazione di Mark-Houwink. In realtà, come vedremo, si risale al peso molecolare medio delle catene tra *entanglement* successivi, l'*entanglement molecular weight* M_e .

Il Politerafluoroetilene (*Polytetrafluoroethylene*, PTFE) $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$



ha proprietà eccezionali. È l'unico polimero quasi completamente cristallino (solo una frazione inferiore all'1% è amorfa); ha pesi molecolari piuttosto alti tra 1 e $5 \cdot 10^6$ che derivano da decine di migliaia di unità monomeriche in catena, questo implica viscosità enormi del *polymer melt*, insolubilità in qualsiasi solvente tranne che in perfluorocarburi bollenti a catena lunga; è resistente alle basse e alte temperature, $T_g = -110^\circ\text{C}$ e $T_m = 320^\circ\text{C}$ (per questo viene utilizzato nelle padelle teflonate); è chimicamente inerte (resistente ad acidi, alcali,