

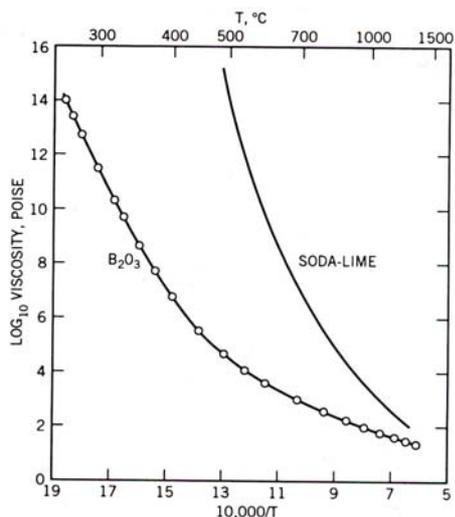
Lezione V

5.1 Dipendenza della viscosita' dalla temperatura

La viscosita' dei liquidi newtoniani decresce con l'aumentare della temperatura secondo la relazione di Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT) \tag{5.1}$$

dove η_0 e' una costante legata al peso molecolare ed al volume molare del fluido, E_η e' l'energia di attivazione necessaria per iniziare il flusso tra molecole, RT e' la costante dei gas moltiplicata per la temperatura assoluta ($R = 8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

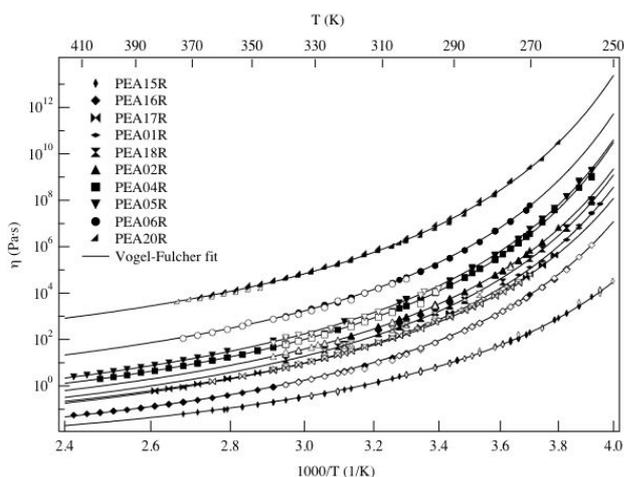


Questa relazione rappresenta solo una approssimazione del reale comportamento di un fluido viscoso, essa sarebbe infatti valida per fluidi ideali con particelle perfettamente sferiche e perfettamente isotrope dal punto di vista delle forze di legame.

Figura 5.1 Arrhenius plot per la viscosita' di boro triossido (B_2O_3) e in un soda-lime (70% peso SiO_2 , 21% Na_2O , e 9% CaO). Nella regione di alta temperatura (ed eventualmente di molto bassa) sono evidenti gli andamenti alla Arrhenius.

Per molte piccole molecole si ha $E_\eta = 10 - 30 \text{ kJ/mol}$. Anche i fusi polimerici obbediscono a questa equazione per temperature ben al di sopra quella di transizione vetrosa T_g (Nota: la transizione vetrosa sara' oggetto di lezioni successive). E_η varia da circa 25 kJ/mol per il polietilene a 60 per il polistirene e 85 per il policarbonato ed il polivinilcloride.

La dipendenza in temperatura (5.1) e' di tipo esponenziale, ed e' rivelabile sperimentalmente come una linea retta nel grafico che riporti in ordinata il logaritmo della viscosita' ed in ascissa l'inverso della temperatura assoluta (Arrhenius plot). I risultati sperimentali in parecchi liquidi confermano questo andamento, tuttavia sono osservate profonde deviazioni da questa legge a basse temperature.



sample	η_{-} (Pa s)	T_b (K)	T_0 (K)
PEA15R	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	1070 ± 40	194 ± 3
PEA16R	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	1260 ± 40	200 ± 3
PEA17R	$(5.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	1310 ± 60	200 ± 4
PEA01R	$(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	1360 ± 50	201 ± 6
PEA18R	$(4.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	1400 ± 30	201 ± 3
PEA02R	$(8.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	1430 ± 30	200 ± 4
PEA04R	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	1480 ± 40	202 ± 3
PEA05R	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	1500 ± 40	201 ± 4
PEA06R	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	1480 ± 40	202 ± 7
PEA20R	$(8.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-1}$	1490 ± 40	202 ± 3

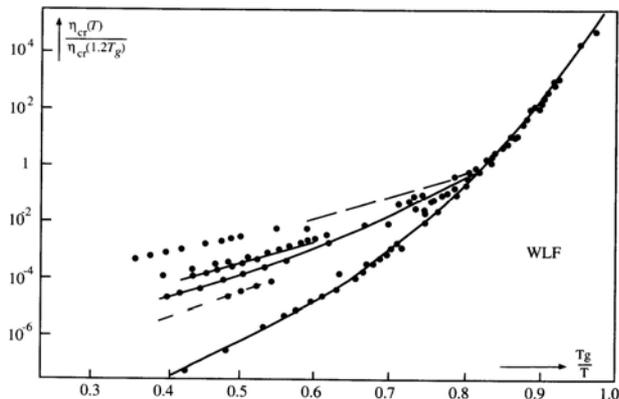
Tabella 5.1 Parametri VF della viscosita' dei polietilacrilati di figura 5.2. T_b e' il parametro B di equazione 5.2

Figura 5.2 Viscosita' di polietilacrilati di differenti pesi molecolari in funzione di $1000/T$. Le linee continue sono i fit secondo la equazione 5.2

A basse temperature, se il sistema non cristallizza, si trova sperimentalmente che la viscosita' segue una legge empirica nota come legge di Vogel-Fulcher :

$$\eta = \eta_0 \exp(B/(T-T_0)) \tag{5.2}$$

dove B e' una costante caratteristica del materiale espressa in K, i cui valori sono tipicamente 500 - 5000 K. $T_0 > 0$ e' chiamata la temperatura di Vogel, dipende dal materiale considerato ed e' la temperatura asintotica a cui la viscosita' diverge a un valore infinito.



Tipicamente si colloca ad un valore 30-50 K sotto la temperatura di transizione vetrosa T_g del sistema. Inoltre formalmente si ottiene $\eta \rightarrow \eta_0$ per $T \rightarrow \infty$. Entrambi gli asintoti, T_0 e η_0 , sono di gran lunga al di fuori del range di applicazione: la viscosita' nell'intervallo di lavoro e' parecchi ordini di grandezza maggiore di η_0 e T_g e' parecchie decine di kelvin sopra T_0 .

Figura 5.3 Mostra la transizioni tra i due tipi di andamento della viscosita'. A temperature maggiori di T_g ($T_g/T \sim 0.85$) l'andamento e' (5.1), mentre e' di tipo VF (in figura identificabile con la zona di regime WLF) avvicinandosi a T_g .

5.2 Tempo di rilassamento, tempo di Maxwell

In un liquido le molecole sono mantenute in uno stato di alta densita' dalle forze intermolecolari, ma in contrasto a un solido le molecole non sono vincolate rigidamente in ben definite posizioni del reticolo. Invece la posizione di una molecola relativamente alle sue vicine cambia in un tempo caratteristico di rilassamento τ_r che e' esso stesso determinato dalla maniera in cui il moto termico casuale delle molecole e' modificato dalle forze intermolecolari. E' questo tempo di rilassamento che determina la facilita' con cui il liquido fluisce quando gli e' applicato uno sforzo. Il tempo di rilassamento nei liquidi semplici assume valori dell'ordine 10^{-12} - 10^{-14} s. Poiche' questi tempi sono cosi' brevi rispetto ai tipici tempi sperimentali, i liquidi semplici apparentemente mostrano un comportamento puramente viscoso. Come vedremo nel seguito, esistono materiali, che costituiscono la materia condensata soffice, con proprieta' intermedie tra il solido (tempo di rilassamento infinito) ed il liquido, e che si comportano in modo da combinare risposta elastica e viscosa. Un esempio di questo tipo di comportamento e' quello del materiale silly putty (vedi figura 4.1 e didascalia). Tale tipo di comportamento e' noto come viscoelasticita'. Il tempo di rilassamento τ_r separa nel materiale viscoelastico il regime di risposta di tipo solido da quella di tipo liquido. Se uno stress e' applicato su una scala temporale che e' piu' breve del tempo di rilassamento, il materiale si comportera' come un solido, come fa il silly putty quando rimbalza sul pavimento. Per stresses applicati su scale temporali piu' lunghe del tempo di rilassamento, il materiale fluisce.

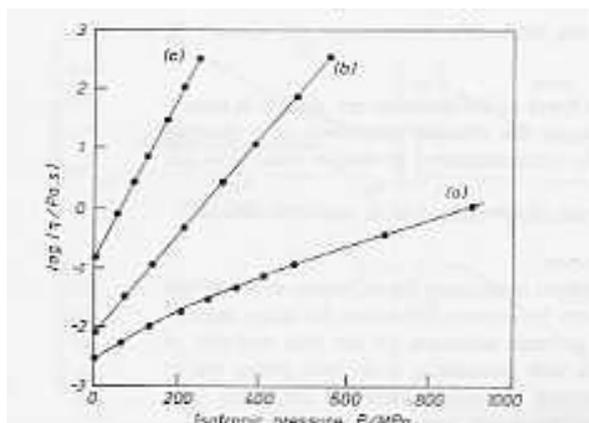
Se si definisce un modulo istantaneo G_0 che caratterizza la risposta elastica del materiale a tempi molto piu' corti del tempo di rilassamento τ_r , e si caratterizza la risposta a tempi lunghi con una viscosita' η , e' possibile scrivere una relazione tra G_0 , η , e il tempo di rilassamento τ_r (tempo di Maxwell):

$$\eta = G_0 \tau_r \tag{5.3}$$

Questa relazione puo' non essere direttamente applicabile a parecchi materiali reali, tuttavia e' dimensionalmente corretta e fornisce un riferimento concettuale utile. Inoltre dalle (5.1) e (5.3) si ha che per un liquido semplice

$$\tau_r = (\eta_0 / G_0) \exp(E_\eta/RT) \tag{5.4}$$

5.3 Dipendenza della viscosita' dalla pressione



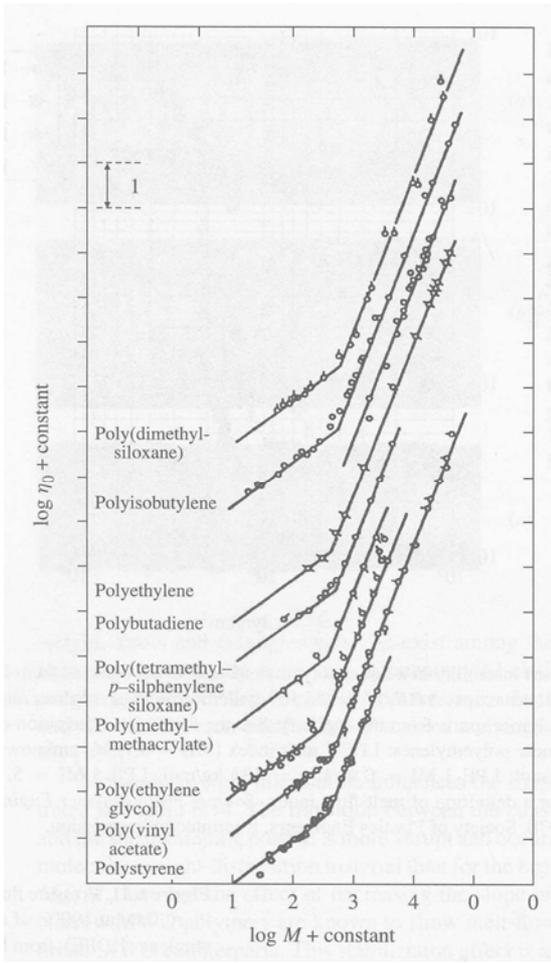
La viscosita' dei liquidi aumenta esponenzialmente con la pressione isotropa. L'acqua sotto i 30°C e' la sola eccezione, per cui si trova che la viscosita' decresce prima di aumentare in modo esponenziale.

Figura 5.4 Variazione di viscosita' con la pressione a) Di-(2-ethylhexyl) sebacato; b) Olio minerale naftalenico a 210°F; c) Olio minerale naftalenico a 100°F

I cambiamenti sono molto piccoli per pressioni che differiscono dalla pressione atmosferica di circa 1 bar. Quindi per la maggior parte dei casi pratici gli effetti della pressione sono ignorati. Ci sono delle situazioni dove però ciò potrebbe non essere giustificato. Per esempio, l'industria degli oli richiede misure di viscosità dei lubrificanti e fluidi per trapanazioni a pressioni elevate. Le pressioni a cui sono sottoposti lubrificanti negli ingranaggi possono spesso superare 1 GPa, mentre i pozzi petroliferi che trapanano melme devono operare a profondità dove la pressione è circa 20MPa. Alcuni esempi dell'effetto della pressione su lubrificanti è dato in figura 5.4 dove può essere osservato che può accadere un aumento della viscosità di quattro ordini di grandezza in corrispondenza di un aumento di pressione da atmosferica a 0.5GPa.

5.4 Dipendenza della viscosità dalla massa.

Ad alte concentrazioni o nello stato fuso, i fluidi che contengono lunghe molecole polimeriche diventano estremamente viscosi. La figura 5.5 mostra un grafico della zero-shear viscosità di un gran numero di materiali polimerici, ognuna in funzione del peso molecolare M del polimero.



Per ogni polimero esiste un peso molecolare M_c , al di sopra del quale la viscosità aumenta più rapidamente col peso molecolare di quanto non faccia al di sotto di M_c . Sotto M_c , la zero-shear viscosity η_0 dipende in modo approssimativamente lineare dal peso molecolare, sopra M_c aumenta con un esponente molto maggiore della legge di potenza

$$\eta_0 \propto M^p \quad (5.5)$$

dove $p \approx 3.4$. Il rapido aumento della viscosità col peso molecolare sopra M_c è causato dagli entanglements, che sono costrizioni topologiche sul moto molecolare derivanti dal fatto che le catene non possono attraversarsi vicendevolmente.

Figura 5.5 Relazione tra zero-shear viscosità e peso molecolare per parecchi fusi polimerici. Per chiarezza, le curve sono spostate una relativamente all'altra sia lungo le ascisse che le ordinate.

5.5 Viscosità dipendente dalla velocità di deformazione

L'andamento newtoniano negli esperimenti condotti a temperatura e pressione costanti ha le seguenti caratteristiche:

- 1) Il solo stress generato negli esperimenti di flusso di taglio descritti nel paragrafo 4.2 è lo stress di taglio τ .
- 2) La viscosità di taglio η non varia con la velocità di deformazione $d\gamma/dt$.
- 3) La viscosità è costante durante tutto il tempo in cui il materiale viene sottoposto ad una velocità di deformazione costante nel tempo e lo stress nel liquido decade immediatamente a zero quando la velocità di deformazione viene stoppata. Inoltre in ogni misura successiva, per quanto lungo sia il periodo di riposo tra misure successive, la viscosità è identica a quella misurata precedentemente.

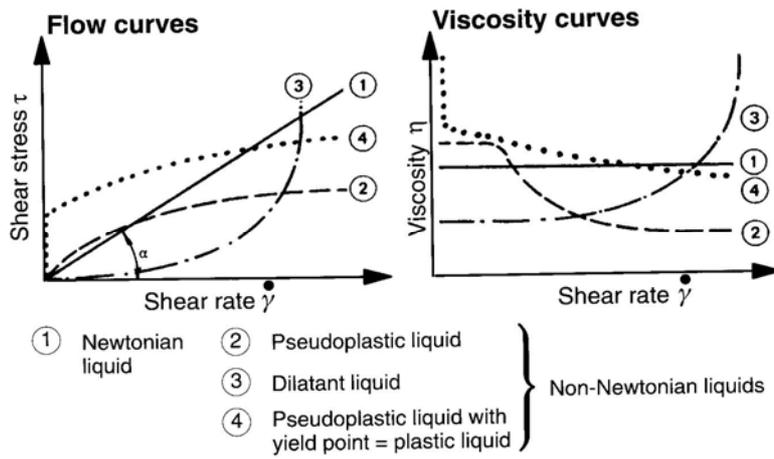


Figura 5.6 Tipi di andamento sotto flusso

- 4) La viscosità misurata in geometrie diverse da quelle di flusso di taglio stanno in semplici relazioni di proporzionalità (per esempio la viscosità misurata in flusso estensionale

uniassiale ha un valore tre volte maggiore di quella misurata in flusso di shear).

Un liquido che mostra deviazioni da questo tipo di andamento 1)-4) e' detto non-newtoniano, e il loro numero supera di gran lunga quello dei liquidi newtoniani. La figura 5.6 mostra vari tipi comuni di andamento dei fluidi sotto flusso di shear.

5.5.1 Liquidi che presentano un andamento pseudoplastico, noto come shear thinning

Molti materiali presentano una drastica diminuzione della viscosita' quando lo shear rate e' aumentato ad alti livelli (curve 2 in figura 5.6). In altri termini:

- quanto piu' velocemente i prodotti farmaceutici sono pompati attraverso pipette o capillari
 - quanto piu' rapidamente le vernici sono spruzzate da una pistola a spruzzo o pennellate su una parete
 - quanto piu' fortemente i dentifrici o le creme di bellezza per il viso sono pressate fuori dal tubetto o agitate nelle bottiglie
 - quanto piu' intenso il processo di mescolamento puo' essere, quanto piu' velocemente i fusi polimerici sono forzati a fluire attraverso gli ugelli delle apparecchiature per stampaggio a iniezione
- tanto maggiore e' il decremento della viscosita' di questi materiali. I materiali che mostrano diminuzione di viscosita' all'aumentare dello shear rate sono detti pseudoplastici. Moltissime sostanze come le emulsioni, le sospensioni, o le dispersioni di importanza tecnica e commerciale estremamente elevata appartengono a questo gruppo di materiali non-newtoniani.

Alcune ragioni per lo shear thinning in materiali pseudoplastici sono mostrate in figura 5.7 .

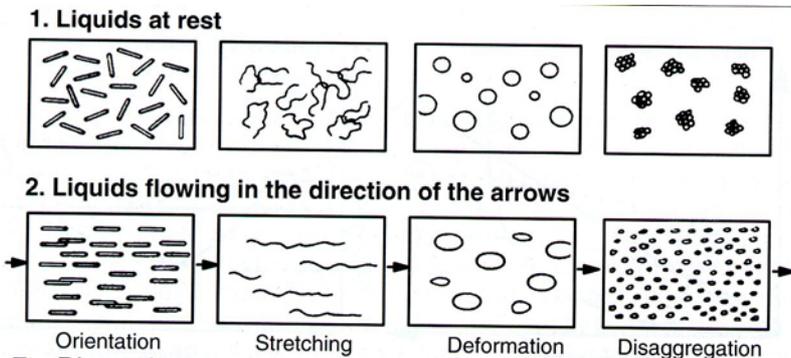
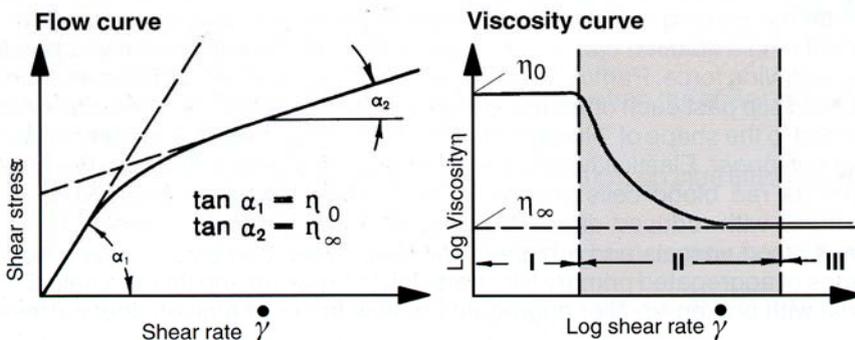


Figura 5.7

Infatti parecchi materiali che sembrano omogenei sono in realta' costituiti di parecchi ingredienti: particelle di forma irregolare o goccioline di un liquido sono disperse in un altro. Di altra parte ci sono soluzioni di polimeri con catene lunghe ed aggrovigliate. A riposo tutti questi materiali mantengono un ordine interno irregolare e corrispondentemente sono caratterizzati da una certa resistenza al flusso, cioe' elevata viscosita'. All'aumentare del gradiente di deformazione, particelle a bastoncino sospese nel liquido si orienteranno con il lato lungo in direzione del flusso. Molecole a catena in un fluido o in soluzione potranno disattorcigliarsi, allungarsi e orientarsi parallelamente alla direzione della forza applicata. Un allineamento delle particelle o delle molecole consente alle molecole e alle particelle di scivolare piu' facilmente le une sulle altre. Particelle a forma sferica possono essere deformate in forme con minor diametro ma piu' allungate (tipo pallone da rugby). Cellule corpuscolari a forma di moneta e deformabili elasticamente come le cellule rosse del sangue sospese nel plasma possono essere rimodellate a forma di lunghi ditali con diametro ridotto che implica un passaggio piu' facile attraverso piccoli vasi sanguigni ad una velocita' di flusso piu' elevata.



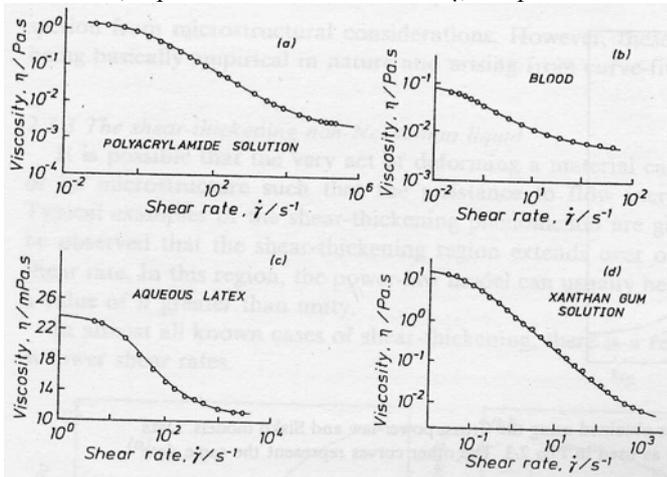
- I: First Newtonian range → viscosity η_0 not yet dependent on shear rate.
- II: In this range viscosity drops as a result of molecular or particle orientation.
- III: Second Newtonian range → viscosity η_∞ stays constant, independent of further increases of shear rate.

Figura 5.8 La dipendenza dallo shear rate di fluidi pseudoplastici

Il taglio puo' anche produrre che porzioni irregolari di particelle inizialmente aggregate di additivi si rompano risultando in un flusso piu' veloce ad una data velocita' di deformazione.

Per la maggior parte dei materiali lo shear thinning e' reversibile, spesso con un certo ritardo, cioe' le molecole tipo catena ritornano al loro stato naturale di non orientazione, le goccioline deformate ritornano alla forma sferica, e gli aggregati si riformano grazie al moto browniano.

A basse shear rates, il moto browniano mantiene isotropa la distribuzione delle molecole o particelle, nonostante gli effetti iniziali di orientazione al flusso. A basse shear rates i fluidi pseudoplastici vanno come i fluidi newtoniani, e presentano una viscosita' η_0 indipendente dallo shear rate, chiamata spesso delle molecole viscosita' di zero shear (figura 5.8).

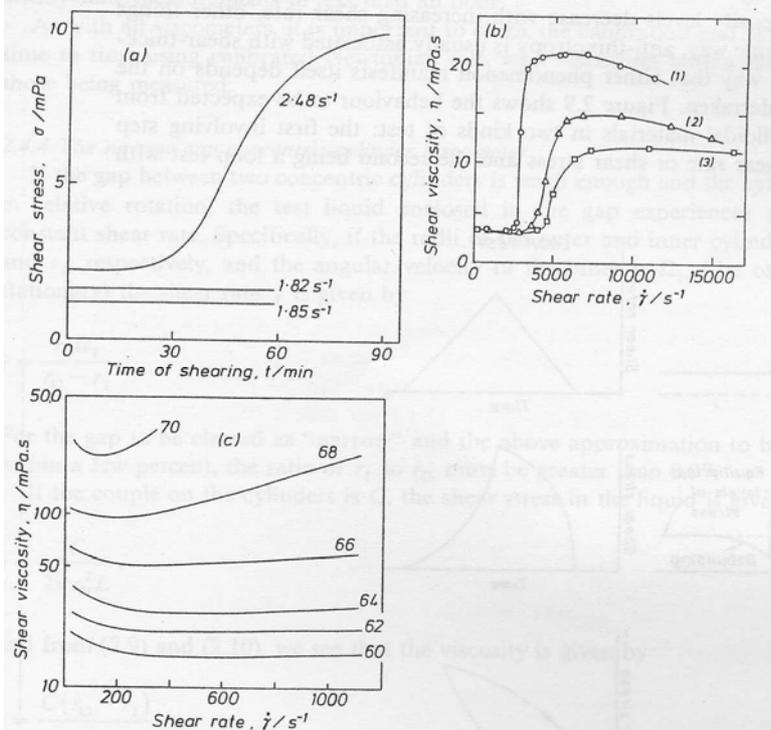


All'aumentare dello shear rate, l'orientazione molecolare indotta dal flusso supera l'effetto di orientazione casuale indotto dal moto browniano e la viscosita' decresce drasticamente. A livelli estremamente elevati di shear rate la viscosita' raggiunge asintoticamente un valore costante η_∞ . Nelle regioni di basso ed alto shear rate, chiamate prima e seconda zona di newtonianita', anche il liquido non newtoniano presenta una viscosita' costante

Figura 5.9 Esempi di materiali con shear thinning

5.5.2 Liquidi dilatanti, fenomeno dello shear thickening

I liquidi dilatanti aumentano la loro viscosita' all'aumentare dello shear rate (curve 3 in figura 5.6 e figura 5.10). L'andamento dilatante e' trovato per esempio in sospensioni altamente concentrate in cui particelle solide come emulsione-PVC sono mescolate con liquidi come plasticizzanti per formare plastisols. Le particelle sono densamente impacchettate e l'ammontare di plasticizzante aggiunto e' appena sufficiente a riempire gli interstizi tra particelle. A riposo o a basse velocita' il plasticizzante lubrifica completamente le superfici delle particelle e permette un facile cambiamento della loro posizione quando sino applicate delle forze: questa sospensione si comporta come un liquido a bassi shear rates. A shear rates piu' elevate, le particelle spingeranno via le altre causando un generale aumento di volume. A questo stadio la condivisione del volume totale del plastisol da parte del plasticizzante diminuisce. Poiche' il plasticizzante non e' piu' sufficiente a riempire tutti gli interstizi e a mantenere le superfici PVC-particella completamente lubrificate, il plastisol diventa piu' viscoso.



La dilatanza nei liquidi e' abbastanza rara. Poiche' comunque questo comportamento complica le condizioni di produzione, e' spesso opportuno riformulare la ricetta per ridurre la dilatanza.

Figura 5.10 Esempi di materiali con shear thickening. (a) soluzione surfattante CTA-sal a 25°C. (b) soluzione polimerica. Soluzione di polimero anti-nebbia nel carburante di un velivolo jet. Mostra effetti di fotodegradazione dopo (1) 1giorno, (2) 15 giorni, (3) 15 giorni di esposizione alla luce solare a temperatura ambiente. (c) Sospensione acquosa di particelle solide. Soluzione di argilla deflocculata in acqua che mostra l'effetto della concentrazione del solido. Il parametro e' la % della concentrazione peso/peso.

5.5.3 Plasticita'

Descrive l'andamento di fluidi pseudoplastici con l'aggiunta di un punto di scorrimento (curve 4 in figura 5.6) I fluidi plastici con buona ragione possono essere classificati come appartenenti sia ai solidi che ai liquidi. Sono

principalmente delle dispersioni che a riposo possono costituire un reticolo di forze di legame (forze polari, van der Waals...). Queste forze danno alla sostanza un carattere solido con viscosità infinitamente elevata. Se sono applicate forze esterne minori di quelle di legame che formano il reticolo, si presenterà una risposta del materiale con deformazione di tipo elastico. Solo quando le forze esterne diventano sufficientemente elevate, superando il punto di scorrimento, il reticolo collassa. Gli elementi di volume possono cambiare posizione in modo irreversibile e il solido si trasforma in un liquido che fluisce.

Tipici materiali che presentano un punto di scorrimento sono i rossetti, grasso lubrificante, creme gelato, margarina etc..

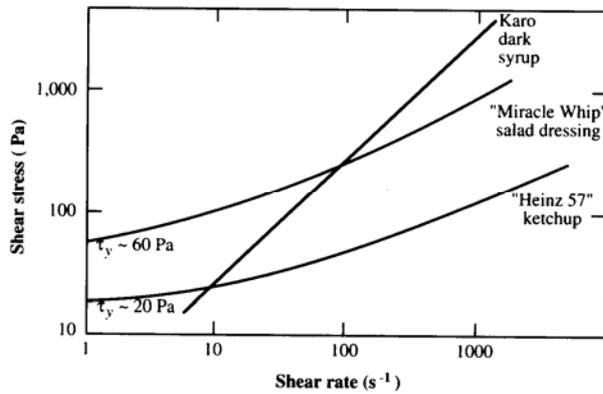


Figura 5.11 Curve di flusso di diversi cibi. Lo sciroppo newtoniano ha una viscosità più elevata ad alta shear rate, mentre il salad dressing e il ketchup mostrano un punto di scorrimento e viscosità molto più alta a basse shear rates.

Robert H. Doremus, Glass science, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994

Richard A.L. Jones, Soft condensed matter, Oxford University Press, Oxford 2002

Gebhard Schramm, A practical approach to rheology and rheometry, Gebrueder Haake GmbH, Karlsruhe

Christopher W. Macosko, Rheology, Wiley-VCH, New York 1994