

Analisi dinamico-meccanica in sistemi viscoelastici

L. Andreozzi

Dipartimento di Fisica dell'Università, Piazza Torricelli 2, 56126 Pisa

E-mail andreozz@ipifidpt.difi.unipi.it

1-La viscoelasticità lineare

E' difficoltoso classificare i polimeri come materiali solidi o fluidi viscosi, poichè le loro proprietà meccaniche dipendono molto dalle condizioni di test. Un polimero può mostrare tutte le caratteristiche di un solido vetroso o di una gomma elastica o di un fluido viscoso, a seconda della temperatura e della scala temporale della misura.

I polimeri sono usualmente descritti come materiali viscoelastici, un termine generico che enfatizza la loro posizione intermedia tra solidi elastici e liquidi viscosi. La viscoelasticità dei polimeri è senz'altro una delle proprietà con cui si manifestano palesemente la complessità e peculiarità di tali materiali. A basse temperature, o ad alte frequenze di misura, un polimero può essere vetroso, con modulo di Young di $10^9 - 10^{10} \text{ N m}^{-2}$, e rompersi o fluire per deformazioni maggiori del 5%.

Ad elevate temperature o basse frequenze, lo stesso polimero può essere gommoso con modulo di $10^6 - 10^7 \text{ N m}^{-2}$, potendo sopportare grosse estensioni (~100%) senza deformazione permanente.

A temperature ancora più elevate, si presentano deformazioni permanenti sotto carico, ed il polimero si comporta come un liquido molto viscoso. In un intervallo di frequenza o di temperature intermedi, comunemente chiamato range della transizione vetrosa, il polimero non si comporta ne' come gomma ne' come vetro. Mostra un modulo intermedio, è viscoelastico e può dissipare un considerevole ammontare di energia alla deformazione.

In genere vengono discussi due tipi particolari di materiali ideali: il solido elastico ed il liquido viscoso. Il solido elastico ha una forma ben definita ed è deformato dalle forze esterne a una nuova forma di equilibrio. Alla rimozione della forza, esso ritorna esattamente alla forma originaria. Il solido immagazzina tutta l'energia che ottiene dal lavoro fatto dalle forze esterne durante la deformazione. Tale energia è poi disponibile per riportare il solido alla forma originaria una volta rimosse le forze esterne. Un fluido viscoso, d'altra parte, non ha una forma definita e fluisce irreversibilmente sotto l'azione di forze esterne.

E' convenzione nelle analisi meccaniche usare, piuttosto che forza e deformazione, la pressione esercitata sul materiale (denominata *stress* e misurata in *Pascal*) e la deformazione percentuale (denominata *strain* ed *adimensionale*). Solitamente tali grandezze sono indicate con le lettere σ ed ϵ rispettivamente.

In tali notazioni, la legge della viscosità di *Newton*, che definisce la viscosità η stabilendo la proporzionalità tra stress σ e gradiente di velocità del liquido, vale:

$$\sigma = \eta \frac{\delta V}{\delta y} \quad [1]$$

dove V è la velocità, e y la direzione del gradiente di velocità. Per un gradiente di velocità nel piano xy

$$\sigma_{xy} = \eta \left(\frac{\delta V_x}{\delta y} + \frac{\delta V_y}{\delta x} \right) \quad [2a]$$

dove $dV_x(y)/dy(x)$ è il gradiente di velocità nella direzione $y(x)$.

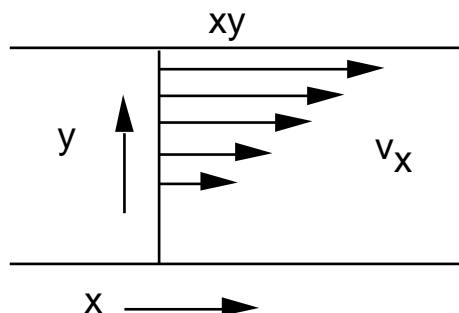


Figura 1 Il gradiente di velocità

Se u e v sono gli spostamenti nella direzione x e y rispettivamente,

$$\sigma_{xy} = \eta \left[\frac{\delta}{\delta y} \frac{\delta u}{\delta t} + \frac{\delta}{\delta x} \frac{\delta v}{\delta t} \right] = \eta \frac{\delta}{\delta t} \left[\frac{\delta u}{\delta y} + \frac{\delta v}{\delta x} \right] = \eta \frac{\delta e_{xy}}{\delta t} \quad [2b]$$

Quindi lo *shear stress* è direttamente proporzionale alla velocità di variazione dello *shear strain* col tempo.

Questa formulazione chiarisce la analogia tra legge di *Hooke* per il solido elastico e la legge di *Newton* per il liquido viscoso. Nella prima, lo *stress* è collegato linearmente allo *strain*, nella seconda lo *stress* è linearmente collegato alla velocità di variazione dello *strain* (*strain rate*).

Una semplice equazione costitutiva per l'andamento del solido lineare viscoelastico combina le due leggi.

$$\sigma_{xy} = \left(\sigma_{xy} \right)_E + \left(\sigma_{xy} \right)_V = G e_{xy} + \eta \frac{\delta e_{xy}}{\delta t} \quad [3]$$

dove G è lo *shear modulus*. Tale equazione implica la assunzione più semplice possibile che gli *shear stresses* connessi allo *strain* ed allo *strain rate* siano additivi (1).

2 - Creep e stress relaxation

E' conveniente accennare ad alcuni esperimenti "standard" che definiscono in modo naturale delle quantità di interesse.

Le particolari condizioni sperimentali (tipo di materiale studiato, apparato sperimentale

impiegato nell'indagine) ed i meccanismi di rilassamento che si intende investigare (processi α , β oppure γ) suggeriscono in generale se usare tecniche "impulsate" (esperimenti di *creep* e *stress relaxation*) oppure tecniche dinamiche in regime sinusoidale.

Il *creep* viene condotto applicando istantaneamente uno *stress* costante σ_0 al campione e misurando l'andamento temporale dello *strain* $e(t)$ indotto dal rilassamento.

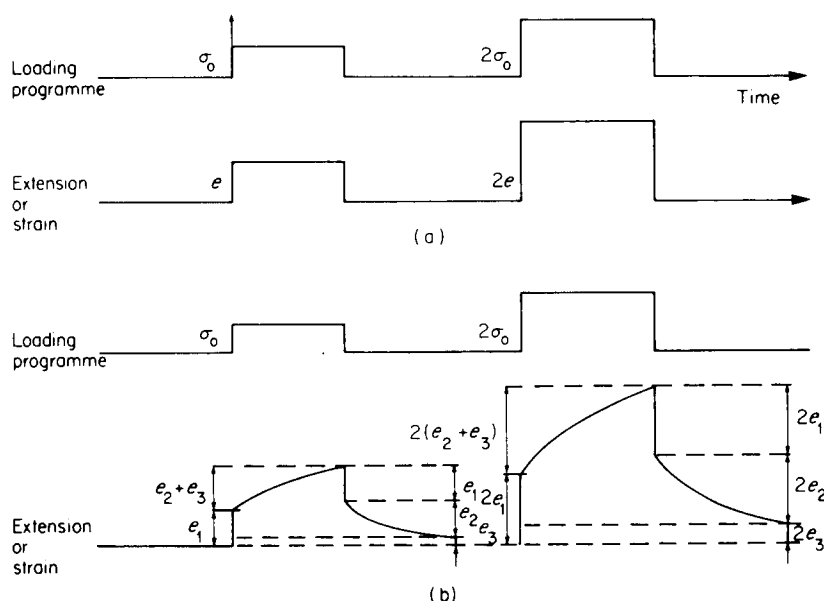


Figura 2 a) Deformazione di un solido elastico; b) deformazione di un solido viscoelastico lineare.

Nella figura 2a è riportata la risposta di un solido elastico ai livelli di stress σ_0 e $2\sigma_0$. La deformazione segue l'andamento del programma di carico esattamente ed in esatta proporzionalità alla grandezza del carico applicato. L'applicazione di un simile programma ad un solido viscoelastico ha parecchie somiglianze (figura 2b). Nel caso più generale lo strain totale è la somma di tre contributi separati: e_1 ed e_2 sono spesso chiamati la deformazione elastica istantanea e ritardata rispettivamente. e_3 è il *flusso newtoniano*, vale a dire la deformazione che è identica a quella del liquido viscoso che obbedisce alla legge di *Newton*. A causa dell'andamento lineare del materiale e_1 , e_2 ed e_3 sono proporzionali alla grandezza dello *stress* applicato. Viene in tal modo definita una grandezza $J(t)$, solo funzione del tempo, detta *creep compliance*:

$$\frac{e(t)}{\sigma} = J(t) = J_1 + J_2 + J_3 \quad [4]$$

Polimeri lineari per temperature inferiori a T_g sono dominati da J_1 e J_2 inoltre polimeri altamente reticolati o cristallini non presentano il termine J_3 . Restano così i termini J_1 e J_2 il cui contributo separato alla *compliance* è talvolta difficilmente individuabile. La risposta immediata ad un esperimento di *creep* è anche chiamata la risposta *unrelaxed*, per distinguerla dalla *relaxed* che avviene a tempi sufficientemente

lunghe quando sono avvenuti tutti i fenomeni di rilassamento.

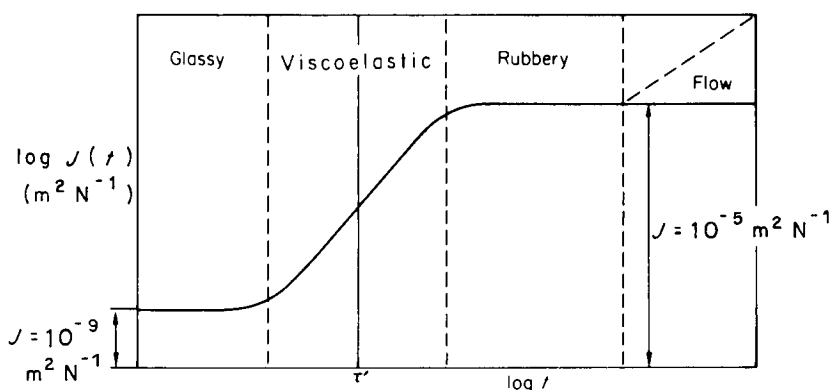


Figura 3 La creep compliance $J(t)$ in funzione del tempo t . τ' è il tempo caratteristico (tempo di ritardo).

La dipendenza dalla scala temporale di un esperimento di creep è visibile in figura 3 per un polimero amorfo idealizzato.

A tempi brevi la compliance è quella di un solido vetroso, a tempi molto lunghi è quella di un solido gommoso, entrambe sono indipendenti dal tempo. A tempi intermedi la compliance assume valori intermedi ed è indipendente dal tempo. L'andamento osservato dell'esperimento dipende dalla relativa grandezza della sua scala temporale rispetto a quella del materiale, in questo caso chiamato tempo di ritardo τ' , che è collegato alla struttura molecolare.

L'esperimento di *stress relaxation* rappresenta la controparte del creep; viene realizzato producendo sul materiale una *deformazione* costante e misurando il "rilassamento" dello *stress*. L'assunzione di linearità definisce lo *stress relaxation modulus*:

$$\frac{\sigma(t)}{e} = G(t) \quad [5]$$

Andamenti tipici di e e $\sigma(t)$ sono mostrati in figura 4. Quando c'è flusso viscoso, lo stress decade a zero a tempi sufficientemente lunghi, ma se non c'è flusso viscoso, lo stress decade ad un valore finito, fornendo il valore del *relaxed modulus* a tempo infinito.

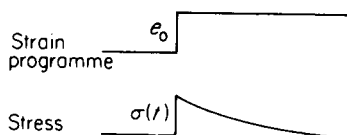


Figura 4: Esperimento di stress relaxation.

La figura 5 mostra l'andamento del *modulo* di rilassamento in funzione del tempo, che mostra le stesse regioni di andamento (vetroso, viscoelastico, gommoso, di flusso) come la *compliance*. Può essere identificato un tempo scala τ che risulta dello stesso ordine di grandezza di τ' ma non identico.

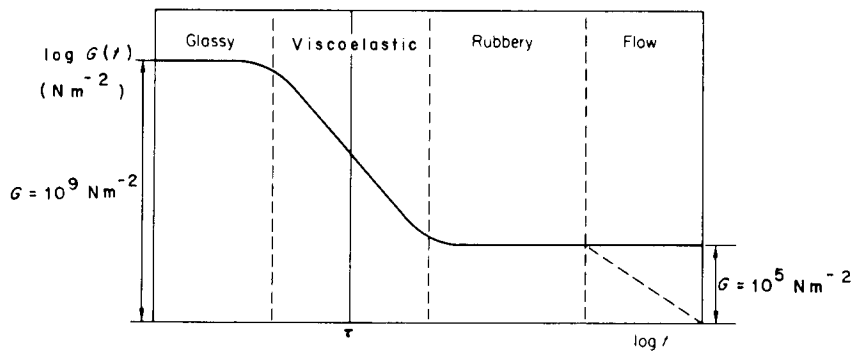


Figura 5 Il modulo di stress relaxation $G(t)$ in funzione del tempo. τ è il tempo caratteristico (tempo di ritardo).

3-Principio di sovrapposizione di Boltzmann e rappresentazione integrale della viscoelasticità lineare

La linearità del comportamento viscoelastico ha le sue basi nel principio di sovrapposizione di Boltzmann. Le ipotesi che Boltzmann avanzò sono essenzialmente due:

- 1) Le funzioni $J(t)$ e $G(t)$ dipendono, al tempo t , da tutto quanto è successo al materiale a tempi precedenti $t' < t$ (ipotesi di causalità).
- 2) Il contributo all'istante t a tali funzioni, prodotto ad un tempo qualunque $t' < t$ dallo stress o dallo strain imposti, ha un effetto che non dipende dai contributi a tempi $t'' < t'$. In altri termini, i contributi a tempi diversi $t', t'', \dots < t$ vanno semplicemente sommati tra loro per produrre l'effetto finale (ipotesi di scorrelazione a tempi differenti).

Immaginando ad esempio una sorta di esperimento di creep "multipasso" in cui a vari istanti $\tau_1, \dots, \tau_j, \dots$ viene applicato uno stress costante $\Delta\sigma_1, \dots, \Delta\sigma_j, \dots$ si avrà che il creep al tempo t è dato da (figura 6):

$$e(t) = \sum_i \Delta\sigma_i J(t - \tau_i) \quad [6]$$

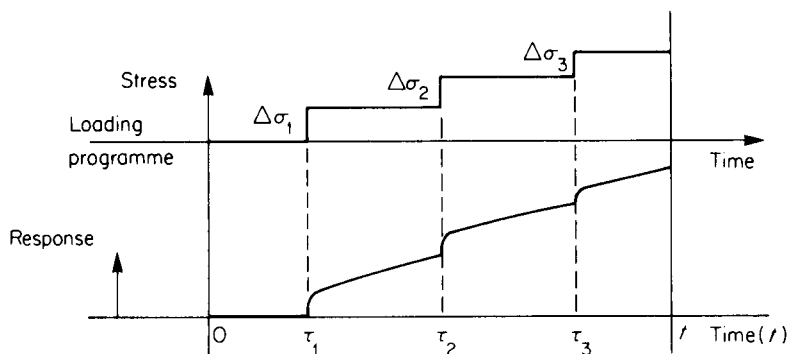


Figura 6 L'andamento di creep di un solido viscoelastico lineare.

Il passaggio al caso di stress imposto qualunque si ottiene nel limite $\tau_{j+1} - \tau_j \rightarrow 0$ con

l'equazione:

$$e(t) = \int_{-\infty}^t J(t-\tau) d\sigma(\tau) = \left[\frac{\sigma}{G_u} \right] + \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau \quad [7]$$

dove G_u è il modulo *unrelaxed*.

L'integrale [7] è chiamato integrale di *Duhamel* ed è un'utile illustrazione delle conseguenze del principio di *Boltzmann* per valutare la risposta a semplici programmi di carico. La figura 7 considera tre casi specifici. Nel caso 7c il recupero è definito come la differenza tra il creep previsto dalle condizioni di carico iniziali e la risposta effettivamente misurata.

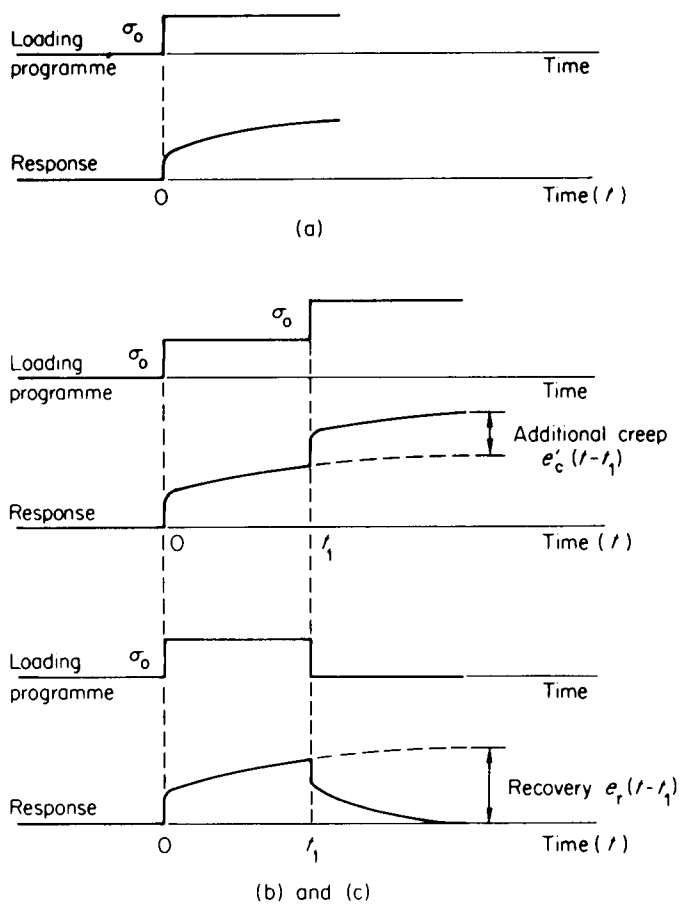


Figura 7 Risposta di un solido viscoelastico ad un carico singolo (a); a due stadi (b); a carico e scarico (c).

Analogamente, un esperimento di *stress relaxation multipasso* porta alla relazione:

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^n e_i G(t - t_i) \quad [8]$$

che si generalizza tramite l'equazione:

$$\sigma(t) = [G_r e] + \int_{-\infty}^t G(t-\tau) \frac{d e(\tau)}{d \tau} d \tau \quad [9]$$

dove G_r è il modulo di equilibrio o *relaxed*.

Il principio di sovrapposizione di *Boltzmann* fissa il legame esistente tra σ ed e tramite delle equazioni integrali.

Va notato che la relazione $G(t) = J(t)^{-1}$ è falsa. Si dimostra invece (1) che l'esatta correlazione tra le due funzioni è fissata dall'equazione:

$$\int_0^t J(t-\tau) \frac{dG(\tau)}{d\tau} d\tau = C \quad [10]$$

dove C è una costante.

Questa equazione fornisce una connessione formale tra le funzioni di *creep* e *stress relaxation*, in realtà nella pratica il problema della interscambiabilità tra dati di *creep* e *stress relaxation* è trattato attraverso gli spettri di rilassamento e di ritardo e con metodi approssimati.

4 - Modelli meccanici

Il principio di sovrapposizione di *Boltzmann* è un punto di partenza per la teoria della *viscoelasticità lineare*, ed è talvolta chiamato rappresentazione integrale della viscoelasticità lineare.

Un punto di partenza altrettanto valido è correlare lo *stress* allo *strain* per mezzo di una equazione differenziale lineare, arrivando alla rappresentazione differenziale della viscoelasticità lineare, in cui la più generale forma dell'equazione è:

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \frac{d^k \sigma(t)}{d t^k} = \sum_{k=0}^{\infty} b_k \frac{d^k e(t)}{d t^k} \quad [11]$$

della quale ogni modellizzazione costituisce necessariamente un'approssimazione.

La [11] è chiamata *equazione costitutiva* od *equazione di stato reologica* del materiale. Per rappresentare dati sperimentali in un ristretto intervallo è spesso sufficiente includere solo uno o due termini per membro dell'equazione. Il che è equivalente a descrivere il materiale viscoelastico con modelli meccanici costruiti con componenti elastiche e viscosi.

I più semplici modelli consistono di una singola molla e di un singolo pistone in serie o in parallelo, noti come il modello di *Maxwell* (figura 8a) ed il modello di *Voigt* (figura 8 b), quest'ultimo descritto dalla equazione [3].

Il modello di *Maxwell* è descritto dalla

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad [12]$$

Il modello di *Maxwell* è in grado di ben interpretare un esperimento di *stress relaxation* e quello di *Voigt* un esperimento di *creep*. Il viceversa non è vero (2).

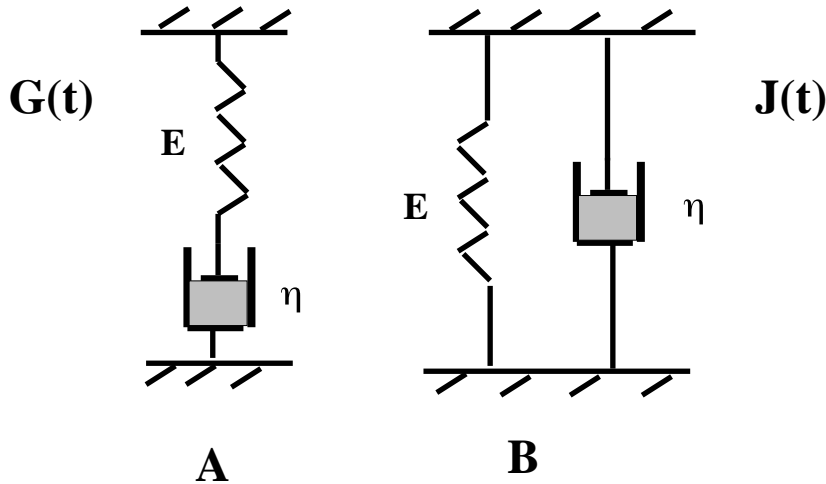


Figura 8 Elementi di Maxwell (A) e di Voigt (B).

In tabella 1 vengono riportati gli andamenti calcolati nei due casi, dove $\tau = \eta/E$ e $J = 1/E$.

In questo senso i due modelli si possono dire complementari.

	el. di Maxwell	el. di Voigt
$G(T)$	$E \exp -\frac{t}{\tau}$	$J + \frac{\tau}{\eta}$
$J(T)$	E	$J 1 - \exp -\frac{t}{\tau}$

Tabella 1 Andamenti previsti dagli elementi di Maxwell e Voigt.

Modelli che descrivono in modo più quantitativo l'andamento viscoelastico osservato, comprendenti per esempio decadimenti non esponenziali per il rilassamento, possono essere rappresentati da un gran numero di elementi di *Maxwell* in parallelo o di *Voigt* in serie.

5- Misure dinamico meccaniche; il modulo e la compliance complesse

In linea di principio, è necessario un solo parametro misurato sull'intera scala di tempo o frequenza per caratterizzare completamente la risposta di taglio di un materiale viscoelastico. Tuttavia, il *creep* e lo *stress relaxation* sono metodi convenienti per

misurare l'andamento a tempi lunghi, cioè da 10^{-2} a 10^7 s. I metodi dinamici in regime sinusoidale possono estendere le curve di caratterizzazione con misure di alta frequenza fino a 10^9 Hz.

La procedura sperimentale prevede l'applicazione di uno *strain* oscillante con una data pulsazione ω e la misura simultanea dello *stress* o viceversa. In condizioni di regime σ ed e sono sfasati a causa del rilassamento del materiale viscoelastico determinato dal tempo richiesto dalle molecole per riorganizzarsi. Si può scrivere:

$$e(t) = e_0 e^{i\omega t} \quad [13]$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad [14]$$

Le misure meccaniche forniscono il valore del modulo complesso $G^*(\omega)$, definito tramite la relazione:

$$\frac{\sigma(t)}{e(t)} = G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad [15]$$

$G'(\omega)$, componente in fase nella [15], è chiamato *storage modulus* e $G''(\omega)$ *loss modulus*.

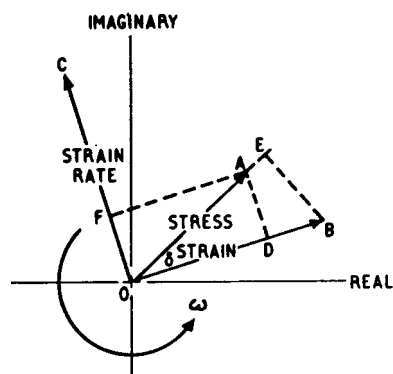


Figura 9 Relazione tra stress, strain e strain rate.

La nomenclatura sottolinea il fatto che G' descrive la capacità del campione ad immagazzinare l'energia elastica in un ciclo, mentre G'' è connesso alla sua capacità di dissiparla. Si può infatti dimostrare che l'energia dissipata in un ciclo dal materiale è proporzionale a G'' tramite la relazione:

$$E = e_0^2 G'' \quad [16]$$

Il rapporto tra *storage* e *loss modulus* definisce il *damping*:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad [17]$$

Valori tipici di G' , G'' e $\tan\delta$ per un polimero sono 10^9 Pa, 10^7 Pa e 10^{-2}

rispettivamente. Dalla relazione:

$$\frac{e(\omega)}{\sigma(\omega)} = J^*(\omega) = J'(\omega) + i J''(\omega) \quad [18]$$

è analogamente definita una compliance complessa, legata al modulo complesso dalla relazione:

$$G^* = \frac{1}{J^*} \quad [19]$$

E' da notare che la trattazione descritta è valida solo se lo *strain* e la sua derivata temporale sono molto piccoli. Solo in questo caso, infatti, la relazione costitutiva che lega stress e strain come funzioni del tempo è un'equazione differenziale lineare come la [11]. Casi diversi da questo sono argomento della teoria della viscoelasticità non lineare (1).

6 - Modello a singolo tempo di rilassamento (STR)

Un modello teorico semplice in grado di riprodurre qualitativamente il rilassamento di sistemi meccanici particolari è chiamato a singolo tempo di rilassamento (STR) e permette di descrivere le grandezze meccaniche come funzione del tempo o della frequenza in termini di un solo parametro τ .

Alla base di questo modello è l'ipotesi che tutte le unità cinetiche rilassino esponenzialmente con l'unico tempo caratteristico τ . Ciò equivale ad affermare l'equivalenza di queste unità o, alternativamente, l'uguaglianza degli ambienti che le circondano e ne regolano le modalità di rilassamento.

Nel modello a singolo tempo di rilassamento, l'equazione differenziale che regola l'andamento temporale di $J(t)$ è (3):

$$\frac{dJ(t)}{dt} = - \frac{J(t) - J_R}{\tau} \quad [20]$$

che integrata con la condizione iniziale $J(0) = J_U$, fornisce:

$$J(t) = J_U + (J_R - J_U)(1 - e^{-t/\tau}) \quad [21]$$

dove J_U , (*unrelaxed*) rappresenta il valore della *compliance* a tempi piccoli e J_R è il valore limite della *compliance*, supposto proporzionale allo stress applicato $e_R = J_R \sigma_0$

L'andamento della compliance nel dominio della frequenza è ottenuta dalla trasformata di Fourier di $(J(t) - J_R) / (J_U - J_R)$:

$$J^*(\omega) = J_U + \frac{J_R - J_U}{1 + i\omega\tau} \quad [22]$$

Le espressioni per la parte reale ed immaginaria della compliance calcolate dalla [22] per il modello a singolo tempo di rilassamento sono:

$$J'(\omega) = \frac{J_R + J_U \tau_1^2 \omega^2}{1 + \tau_1^2 \omega^2} \quad [23]$$

$$J''(\omega) = (J_R - J_U) \frac{\tau_1 \omega}{1 + \tau_1^2 \omega^2} \quad [24]$$

La relazione che descrive il *modulo* G^* può essere ottenuta, in accordo con la [19], invertendo la [22].

L'espressione risulta formalmente analoga a quella della *compliance* ponendo:

$$G_R = J_R^{-1} \quad [25]$$

$$G_U = J_U^{-1} \quad [26]$$

$$\tau_2 = \tau_1 \frac{G_R}{G_U} \quad [27]$$

Ne consegue per il *modulo complesso* l'espressione:

$$G^*(\omega) = G_U + \frac{G_R - G_U}{1 + i \tau_2 \omega} \quad [28]$$

che fornisce immediatamente le relazioni per $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$:

$$G'(\omega) = \frac{G_R + G_U \tau_2^2 \omega^2}{1 + \tau_2^2 \omega^2} \quad [29]$$

$$G''(\omega) = (G_U - G_R) \frac{\tau_2 \omega}{1 + \tau_2^2 \omega^2} \quad [30]$$

Per il *damping*:

$$\tan \delta = J''(\omega) = \frac{(J_R - J_U) \tau_1 \omega}{J_R + J_U \tau_1^2 \omega^2} \quad [31]$$

Con il pedice U si indicano le quantità misurate a tempi brevi (*unrelaxed*) mentre con R si indicano quelle relative a tempi lunghi (*relaxed*). Spesso si riportano anche grandezze normalizzate ponendo $J_U = 0$, $J_R = 1$, $G_U = 1$, $G_R = 0$.

Patterns tipici di queste grandezze sono mostrati nella figura 10 dove si è usato un valore

di $\tau = 1.6 \cdot 10^{-5}$ s e di τ_2 di $1.6 \cdot 10^{-5}$ s.

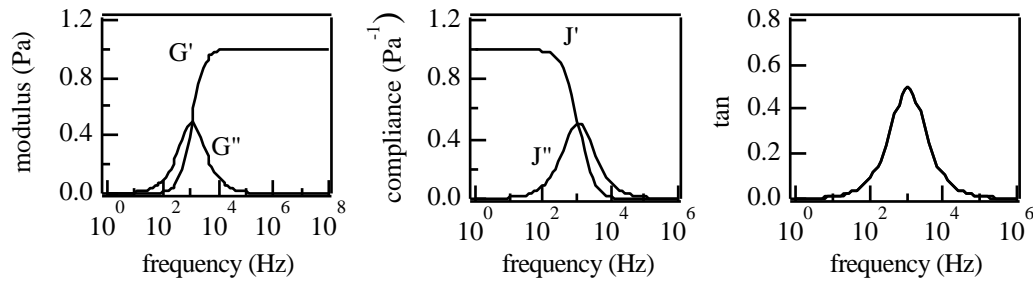


Figura 10: Andamento in frequenza delle principali grandezze meccaniche.

7 - Funzioni empiriche di rilassamento e distribuzione di tempi di rilassamento

Solo pochi sistemi semplici possono essere descritti dal modello a singolo tempo di rilassamento (STR). In particolare i polimeri possiedono una struttura molecolare così articolata da presentare meccanismi di rilassamento ben più complessi. Questo fatto ha indirizzato l'attenzione allo studio di molte funzioni empiriche di rilassamento il cui compito è quello di meglio simulare il comportamento viscoelastico.

Tra le tante verranno descritte le due più usate in letteratura, ovvero la funzione *Cole-Cole* e la funzione *Cole-Davidson*. Entrambe si possono vedere come estensioni del modello STR.

La funzione *Cole-Cole* prevede per la compliance la seguente espressione:

$$J^*(\omega) = J_U + \frac{J_R - J_U}{1 + (i\omega\tau)^{cc}} \quad [32]$$

La funzione di *Cole-Davidson* prevede invece per la compliance la relazione:

$$J^*(\omega) = J_U + \frac{J_R - J_U}{(1 + (i\omega\tau)^{cd})} \quad [33]$$

dove β_{CC} e β_{CD} sono parametri che assumono valori compresi tra 0 ed 1. Tali espressioni si riconducono alla [22] nel limite $\beta_{CC} > 1$ e $\beta_{CD} > 1$.

L'equazione che contiene entrambi le precedenti, è quella di *Havriliak-Negami* (3), (4):

$$J^*(\omega) = J_U + \frac{J_R - J_U}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad [34]$$

con α e β che assumono valori compresi tra 0 ed 1.

Va anche notato che molto spesso la differenza tra le funzioni empiriche è molto piccola in ampie zone sia di frequenza che di temperatura.

Un approccio, utile per interpretare la consistenza dei dati sperimentali con queste funzioni empiriche, è quello che prevede la definizione di una *distribuzione di tempi di rilassamento* $f(\tau)$; $f(\tau) d\tau$ indica la percentuale di unità cinetiche che possiedono un tempo caratteristico nell'intervallo $(\tau, \tau+d\tau)$.

Invece di $f(\tau)$ sono solitamente utilizzate le distribuzioni logaritmiche di tempi di rilassamento $H(\tau)$ e $L(\tau)$, relative alla percentuale di tempi caratteristici nell'intervallo $(\tau, \tau+d\log\tau)$.

Le relazioni che ne derivano per le grandezze meccaniche sono (1)-(3):

$$G(t) = G_R + \int_0^{\infty} H(\tau) \exp(-t/\tau) d(\ln \tau) \quad [35]$$

$$J(t) = J_U + \int_0^{\infty} L(\tau) [1 - \exp(-t/\tau)] d(\ln \tau) \quad [36]$$

Le funzioni $H(\tau)$ e $L(\tau)$ sono note rispettivamente come *spettro dei tempi di rilassamento* e *spettro dei ritardi*.

Va notato come questa descrizione assuma che il campione sia eterogeneo.

E' possibile alternativamente pensare ad interpretazioni delle funzioni *Cole-Cole*, *Cole-Davidson* e *Havriliak-Negami* in cui il campione sia omogeneo ed i rilassamenti viscoelastici siano intrinsecamente non esponenziali. La discriminazione tra i due punti di vista appare tuttora complessa e costituisce un problema ancora aperto nel campo dei sistemi viscoelastici.

La funzione di risposta più usata nella descrizione omogenea di tali sistemi è la *Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)*, detta anche *stretched exponential*:

$$f(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\gamma\right] \quad [37]$$

dove τ è il tempo di rilassamento caratteristico e γ è il parametro di stiramento, il cui valore è compreso fra 0 e 1. Questa funzione, introdotta da *Kohlrausch* nel 1863 per descrivere il *creep meccanico* (5) (confronta eqs. [4], [20], [21], in quest'ultima $f(t)$ è un esponenziale) ed impiegata in seguito da *Williams* e *Watts* (6) nel 1970 nella descrizione del rilassamento dielettrico nei polimeri, rappresenta una funzione che varia nel tempo più lentamente di un semplice esponenziale. A ciò corrispondono quindi una dispersione ed un assorbimento allargati rispetto a quelli di un singolo esponenziale.

Un confronto analitico preciso della *KWW* con le funzioni fenomenologiche *CC*, *CD* ed *HN* non è possibile poichè non esiste una forma analitica generale per la *trasformata di Fourier* della *KWW*. Tuttavia, in un recente lavoro (7) è stato mostrato che tale *trasformata* può essere approssimata in modo soddisfacente tramite una funzione di *HN*.

8 - Diagrammi Cole-Cole

Un modo utile di rappresentare i dati meccanici consiste nel graficare $G''(\omega)$ contro $G'(\omega)$ oppure $J''(\omega)$ contro $J'(\omega)$.

Entrambe queste funzioni possono essere guardate, a temperatura fissata, come dipendenti dalla sola frequenza. Si può quindi pensare di utilizzare ω come un parametro per ottenere la curva $G'' = f(G')$ oppure $J'' = f(J')$.

Il risultato della procedura esposta è chiamato *diagramma Cole-Cole* e la curva che ne risulta *arco di Cole* (3).

Un aspetto interessante di questi grafici è che risultano indipendenti dalla frequenza e consentono spesso di elaborare una modellizzazione del comportamento viscoelastico del materiale studiato (8). Essi si rivelano inoltre indispensabili tutte le volte che si intenda trarre informazioni sulla distribuzione dei tempi di rilassamento.

Nei materiali polimerici, per i quali una descrizione in termini di un singolo tempo di rilassamento è insufficiente, il carattere più o meno simmetrico dell'arco fornisce utili informazioni sulla funzione empirica di rilassamento più opportuna.

Per il modello a singolo tempo il diagramma *Cole-Cole* è una semicirconferenza (vedi figura 11).

Nel caso della funzione di *Cole-Davidson* l'arco risulta asimmetrico. Il parametro β_{CD} misura il grado di asimmetria. Per $\beta_{CD} = 1$, la funzione si riduce al modello a singolo tempo di rilassamento. Si nota in figura 11 che per $\omega \rightarrow 0$ (lato destro dell'arco) la *Cole-Davidson* coincide con il modello a singolo tempo di rilassamento. Questo implica che per $t \rightarrow \infty$ le $G(t)$ e $J(t)$ decadono con legge esponenziale.

Nel caso della funzione di *Cole-Cole* invece l'arco si presenta in forma simmetrica. Il parametro β_{CC} misura lo schiacciamento dell'arco. Tale funzione si riduce al modello a singolo tempo di rilassamento (STR) per $\beta_{CC} = 1$. In figura 11 sono graficati questi diagrammi per le funzioni citate.

(SRT $\tau = 10^{-9}$ s, $\tau = 10^{-9}$ s e $\beta_{CD} = 0.7$ per la *Cole-Davidson*, $\tau = 10^{-9}$ s e $\beta_{CC} = 0.3$ per la *Cole-Cole*).

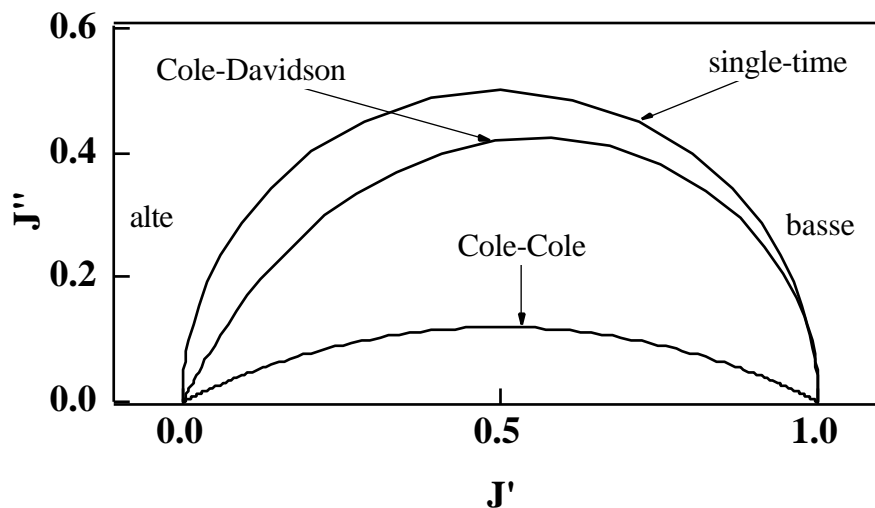


Figura 11: Diagramma *Cole-Cole* per alcune funzioni di rilassamento speciali.

9 - Relazione tra le funzioni viscoelastiche

Finora sono state descritte funzioni di rilassamento nel dominio del tempo, come per esempio $G(t)$, o nel dominio della frequenza, come $G^*(\omega)$. Inoltre, sono anche stati definiti gli spettri dei ritardi $H(\tau)$ e dei rilassamenti $L(\tau)$.

E' di interesse, non solamente teorico, esaminare quale sia l'esatta relazione tra queste grandezze per la possibilità di calcolare le grandezze nel dominio della frequenza note

che siano nel dominio del tempo e viceversa. L'operazione è comunque abbastanza delicata perché spesso mancano dati in un intervallo di tempi o frequenze vasti a sufficienza da rendere le conversioni affidabili.

Se un sistema è costituito da N elementi di *Maxwell* in serie, si può dimostrare (2) che possiede una *compliance* pari alla somma delle *compliances* dei singoli elementi e che vale la relazione:

$$G(t) = \sum_{k=1}^N G_k \exp\left[-\frac{t}{\tau_k}\right] + G_R \quad [38]$$

dove G_i è la costante elastica dell'elemento i -esimo. Passando ad un numero infinito di elementi di *Maxwell* si ottiene la [35].

Per un'assemblea di elementi di *Voigt* connessi in parallelo, nel limite di infiniti elementi, si ottiene la [36]. In modo analogo la parte reale ed immaginaria di G^* possono essere ottenute con un'integrazione, equivalente a sommare su tutti gli elementi di un modello di *Maxwell* ad infiniti componenti dalle relazioni:

$$G'(\omega) = G_R + \int_0^\infty H(\tau) \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad [39]$$

$$G''(\omega) = \int_0^\infty H(\tau) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad [40]$$

Per un modello ad infiniti elementi di *Voigt* valgono invece le relazioni:

$$J'(\omega) = J_U + \int_0^\infty L(\tau) \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad [41]$$

$$J''(\omega) = \int_0^\infty L(\tau) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad [42]$$

La dipendenza dagli spettri dei ritardi e dei rilassamenti può essere eliminata nelle [39]-[42], per ottenere:

$$G'(\omega) = G_R + \int_0^\infty [G(t) - G_R] \text{sen}(\omega \tau) d\tau \quad [43]$$

$$G''(\omega) = \int_0^\infty [G(t) - G_R] \cos(\omega \tau) d\tau \quad [44]$$

$$J'(\omega) = J_U - \int_0^\infty [J_U - J(t) + t/\omega] \text{sen}(\omega \tau) d\tau \quad [45]$$

$$J''(\omega) = J_U - \int_0^{\infty} [J_U - J(t) + t/\eta_0] \cos(\omega \tau) d\tau + 1/\eta_0 \quad [46]$$

dove η_0 rappresenta la viscosità del materiale a frequenza zero.

Nel dominio del tempo, si dimostra che valgono le seguenti relazioni:

$$G(t) = G_R + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [(G'(\omega) - G_R)/\omega] \sin(\omega t) d\omega \quad [47]$$

$$G(t) = G_R + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [G''(\omega)/\omega] \cos(\omega t) d\omega \quad [48]$$

$$J(t) = J_U + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [(J'(\omega) - J_R)/\omega] \sin(\omega t) d\omega + t/\eta_0 \quad [49]$$

$$J(t) = J_U + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [J''(\omega) - 1/\eta_0^2] [1 - \cos(\omega t)] d\omega + t/\eta_0 \quad [50]$$

Le equazioni [43]-[50] completano il quadro delle relazioni tra le funzioni viscoelastiche e dimostrano l'equivalenza delle varie procedure sperimentali (*creep*, *stress relaxation* ed esperimenti in *regime sinusoidale*).

10 - Teoria di Rouse e principio di equivalenza tempo-temperatura (TTS)

Le proprietà viscoelastiche sono spesso fortemente dipendenti dalla temperatura. Si trova spesso che dati come $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ registrati a temperature diverse possono essere riuniti insieme in un'unica *master curve* per mezzo del principio di *equivalenza tempo-temperatura*, noto anche come *principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)*.

Il principio implica che la stessa variazione di una grandezza meccanica (il *modulo*, la *compliance* o il *damping*) ottenuta variando la temperatura a frequenza fissata può essere ottenuta variando la frequenza e tenendo fissa la temperatura (figura 12a).

Immediata conseguenza è la possibile visualizzazione su una singola curva del comportamento viscoelastico del materiale in esame in un range di frequenze assai più vasto di quello accessibile all'apparato sperimentale a temperatura fissata.

I materiali il cui comportamento si può visualizzare in tal modo si dicono *termoreologicamente semplici*. Il principio di sovrapposizione tempo-temperatura prevede quindi che una variazione di temperatura cambi tutti i tempi di rilassamento di uno stesso fattore (figura 12b).

Se cioè $\tau(T_0)$, $\tau_2(T_0)$, $\tau_3(T_0)$,... sono i tempi di rilassamento ad una temperatura di riferimento T_0 allora l'effetto di variare la temperatura ad un valore differente T sarà quello di cambiare questi tempi in: τa_T , $\tau_2 a_T$, $\tau_3 a_T$ dove a_T è una funzione di T che vale 1 per $T=T_0$. Quindi:

$$i(T) = a_{T_i}(T_0)$$

[51]

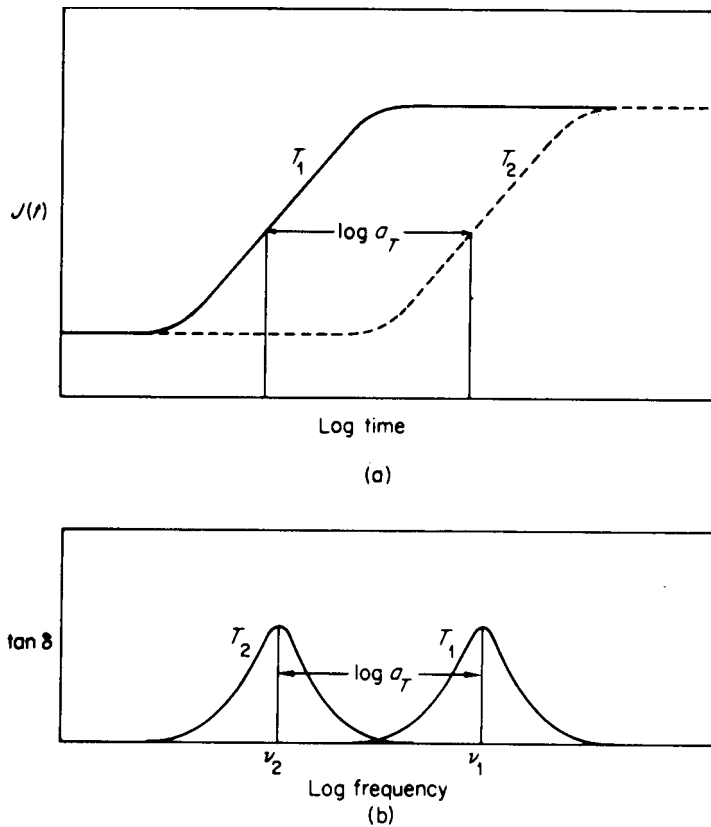


Figura 12 Diagrammi schematici che illustrano l'equivalenza tempo temperatura a) per la *compliance* b) per $\tan \delta$

P.E.Rouse propose una teoria in grado di spiegare le origini e dedurre le implicazioni del principio di sovrapposizione tempo-temperatura (9). Essa prende in esame il moto di una catena polimerica schematizzata come una *collana* di masse collegate da molle (figura 13). Le masse subiscono poi l'effetto di forze viscoso. Il problema è studiato ricercando i modi normali di oscillazione. I risultati prevedono il principio di sovrapposizione tempo-temperatura.

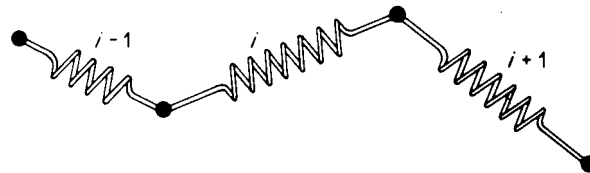


Figura 13 Modello di Rouse: catena di masse e molle.

Si può poi dimostrare che il modulo $G'(t)$ varia nel passare da T a T_0 in accordo con l'equazione:

$$G'(T) = G'(T_0) \frac{T_0}{T}$$

[52]

Per un sistema con N masse vengono calcolati N differenti tempi caratteristici di rilassamento τ_i ; si avrà allora dall'equazione [38]:

$$G(T, t) = G_R + \frac{T_0 - T}{T} \sum_{i=1}^N G_i(T_0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_i(T_0)}\right] \quad [53]$$

E' possibile definire un modulo ridotto tramite la relazione:

$$G_R(T_0) = G(T, t) \frac{T}{T_0 - T} \quad [54]$$

ed un tempo ridotto con l'equazione:

$$t_R = \frac{t}{a_T} \quad [55]$$

si può scrivere:

$$G_R(t_R, T_0) = \sum_{i=1}^N G_i(T_0) \exp\left[-\frac{t_R}{\tau_i(T_0)}\right] \quad [56]$$

L'equazione [56] implica che se $G(t)$ e t sono riscritti tramite [54] e [55] dovrebbero tutti cadere sulla curva ottenuta alla temperatura di riferimento T_0 . La funzione a_T si può determinare empiricamente come "fattore di traslazione". Graficando $\text{Log}G'$ contro $\text{Log}\omega$ (o $\text{Log}t$) la quantità a_T è ottenuta dallo *shift orizzontale* necessario per sovrapporre i dati ottenuti a qualunque temperatura T sulla medesima curva dei dati ottenuti a temperatura T_0 .

L'interesse della procedura esposta risiede nel fatto che il fattore di traslazione a_T è *proporzionale* alla viscosità macroscopica $\eta(T)$ del materiale (1-3).

Dalla teoria esposta risulta in modo evidente che il metodo delle "variabili ridotte" così come sono state precedentemente definite in [54] e [55] si rivela un utile strumento per l'analisi di dati che coprono molte più decadi di tempo o di frequenza di quelle esplorate dai comuni reometri. Esso semplifica inoltre enormemente la descrizione dell'effetto della temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- 1) I.M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, Chirchester (1983)
- 2) J.D.Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1970)
- 3) N.G. McCrum, B.E.Read, G.Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York (1967)
- 4) A.R.Blythe, *Electrical properties of polymers*, Cambridge University Press, Cambridge (1979)
- 5) F.Kohlrausch, Pogg. Ann.Phys., **119**, 352 (1863)
- 6) G.Williams, D.C.Watts, Trans.Faraday Soc., **66**, 80 (1970)
- 7) F.Alvarez, A.Alegría, J.Colmenero, Phys.Rev.B, **44**, 7306 (1991)
- 8) C. Gauthier, J.F. Chailan, J. Chauchard, *Makromol. Chem.*, **194**, 1421 (1993)
- 9) P.E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953)

Appendice

Tecniche di analisi dinamico meccanica

A1 - Metodi sperimentali di analisi meccanica

Esiste un gran numero di test meccanici specializzati, molti dei quali non ufficialmente standardizzati. Quelli standardizzati sono descritti nelle pubblicazioni dell'*American Society for Testing and Materials* (ASTM).

La particolare tecnica da utilizzare va scelta in base alle caratteristiche del materiale e alla scala temporale da esplorare. Infatti, è impossibile realizzare analizzatori meccanici in grado di coprire un vasto intervallo di frequenze, come accade ad esempio per gli apparati usati per le misure dielettriche.

I principali metodi di analisi meccanica si possono raggruppare in cinque categorie e sono mostrati in figura A1 insieme all'intervallo di frequenze a loro accessibile (A1), (A2).

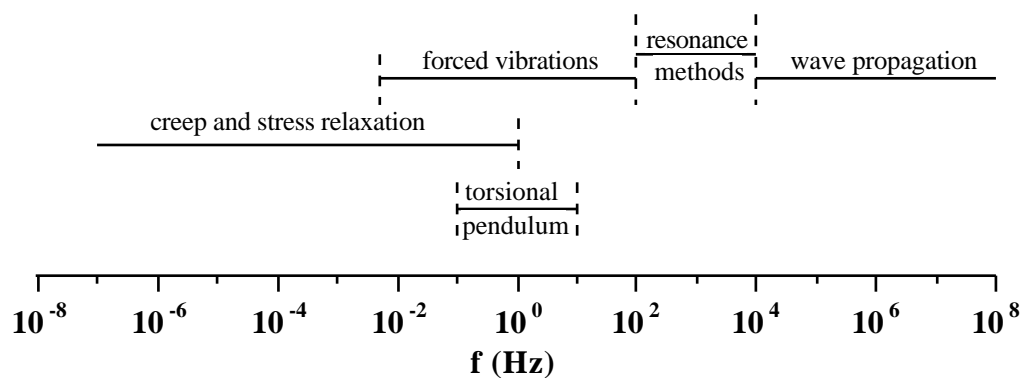


Figura A1: Scale di frequenza per diverse tecniche sperimentali meccaniche.

Gli esperimenti di *creep* e *stress relaxation* coprono l'intervallo da 1 Hz fino a frequenze molto basse (10^{-7} Hz). La loro precisione è limitata dalle procedure preliminari di *conditioning* necessarie per far perdere al campione memoria della sua storia meccanica passata.

Particolare successo ha avuto tra gli strumenti di questa classe l'apparato di *Mc Crum* per la misura del *creep* di *torsione* di materiali polimerici (A3).

Il pendolo di torsione prevede che il campione opportunamente modellato a forma di disco venga appeso ad un filo rigido. Tale unità è poi posta in rotazione dando luogo ad oscillazioni smorzate dalle quali è possibile calcolare poi il valore del modulo. Le frequenze coperte sono comprese tra 10^{-2} e 50 Hz. Sopra i 50 Hz le dimensioni del campione divengono dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda di *stress* che lo interessa rendendo necessario l'uso di altre procedure.

I metodi basati sul fenomeno della risonanza sono applicabili solo in un ristretto intervallo di frequenze, in quanto prevedono che il campione si comporti nella sua totalità come un sistema vibrante. Ciò significa che si possono usare solo quelle frequenze che danno luogo ad onde di *stress* la cui lunghezza d'onda è minore o al più

paragonabile alle dimensioni del campione.

Uno strumento molto semplice e largamente usato è il *cantilever* che prevede lo studio di un campione modellato a forma di asticella in oscillazione con un estremo fissato ed uno libero.

I metodi che sfruttano le vibrazioni forzate non risonanti del campione sono molto precisi e semplici. Il principio di funzionamento prevede la sollecitazione del materiale con uno *stress sinusoidale* (oppure uno *strain sinusoidale*) e la lettura contemporanea dello *strain* (o dello *stress*) con il relativo sfasamento. La frequenza non deve essere ovviamente tanto alta da produrre onde di *stress* di lunghezza d'onda confrontabile con quella del campione, pena la risonanza di quest'ultimo. Questo effetto identifica il limite superiore della scala di tempi accessibile a questa tecnica.

I metodi che sfruttano la propagazione di onde di *stress* nei campioni coprono la zona più bassa della scala dei tempi. Generalmente il campione viene preparato come filamento ad un capo del quale viene trasmessa la sollecitazione che deve presentare lunghezze d'onda minori delle dimensioni del mezzo in cui si propaga. Il generatore dell'onda acustica può essere ad esempio la membrana di un altoparlante.

A2 - Analizzatore dinamico meccanico: descrizione e principi di funzionamento

Un maniera di misurare le proprietà viscoelastiche dei materiali consiste nel sottoporre il campione ad oscillazioni forzate non risonanti. Uno strumento impiegato in questo tipo di analisi è l'analizzatore dinamico-meccanico *DMA 7* della *Perkin-Elmer*, corredato di un dispositivo per il controllo dell'analisi termica (*TAC 7/DX*) e di un computer predisposto per la gestione degli strumenti e l'elaborazione dei dati. Lo schema a blocchi dell'intero apparato è mostrato in figura A2.

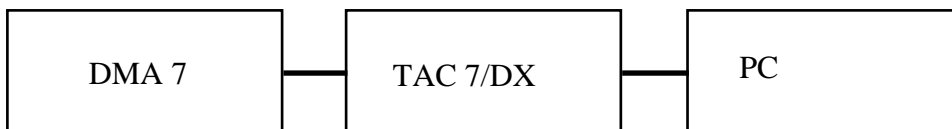


Figura A2: Schema a blocchi dell'analizzatore dinamico-meccanico.

La funzione del dispositivo *TAC 7/DX* è quella di collegare il *DMA 7* al *PC* ed insieme di eseguire il programma termico impostato. L'analizzatore *DMA 7* è costituito essenzialmente da cinque componenti (vedi figura A3):

- 1) Il portacampione, la cui geometria dipende dalla tecnica di sollecitazione utilizzata.
- 2) Un dispositivo, costituito da un'asta opportunamente sagomata.
- 3) Un rivelatore di spostamento dell'asta ad alta sensibilità (*LVDT*, *Linear Voltage Differential Transformer*).
- 4) Un motore lineare per la generazione della forza di sollecitazione.
- 5) Una fornace.

Il dispositivo *LVDT* è il sistema di rivelazione del *DMA 7* che rivela ogni variazione del comportamento meccanico del campione. Esso garantisce alta sensibilità in un vasto intervallo dinamico.

Il motore lineare permette un controllo preciso di tutti gli *stress* applicati al materiale.

La fornace impiegata costituisce l'ambiente che ospita il campione durante l'analisi. La sua massa è relativamente piccola allo scopo di assicurare una risposta veloce alle variazioni di temperatura richieste. L'ambiente che circonda il campione è depurato con azoto gassoso per migliorare il risultato dell'analisi.

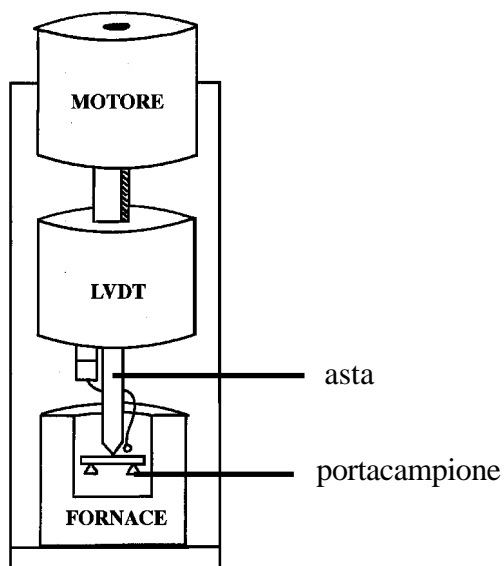


Figura A3: Rappresentazione del DMA 7.

Il DMA 7 può essere usato per la misura di numerosi parametri meccanici. Dei sette modi di analisi disponibili tre sono di particolare interesse.

Nel *temperature scan mode*, la temperatura viene programmata mentre la frequenza e lo stress sono tenuti fissati. Il comportamento reologico viene studiato in funzione della temperatura (o del tempo, se vale il principio di sovrapposizione tempo-temperatura) registrando i cambiamenti dello *strain* e di $\tan \delta$. Ciò consente di investigare numerosi meccanismi di rilassamento di tipo α , β oppure γ nell'intervallo di temperatura da 103 K a 1273 K.

Nel *frequency scan mode*, la frequenza di oscillazione è variata in un intervallo che si estende da 10^{-2} Hz a 51 Hz. Le curve isoterme così ottenute consentono la eventuale ricostruzione della master curve.

Nello *stress scan mode* vengono fatti variare linearmente nel tempo *stress statico* e *dinamico*. Temperatura e frequenza sono invece mantenute ad un valore fissato.

È possibile poi scegliere più di un sistema di misura semplicemente cambiando la testa dello strumento, ossia montando sulla parte terminale dell'asta un diverso equipaggiamento.

Le due configurazioni più usate sono quelle denominate *three point bending* (flessione vincolata in tre punti) e *parallel plates* (piatti paralleli).

Il *three point bending* viene utilizzato tipicamente per materiali ad alto modulo come resine e polimeri nello stato vetroso. Questa geometria produce una flessione su di un campione sorretto da due "coltelli" posti simmetricamente rispetto al punto di contatto dell'asta come mostrato nella figura A4.

E' necessario che il *probe* (come viene comunemente chiamata la punta) oltre che

applicare uno *stress oscillante* al campione (denominato *stress dinamico*) imponga anche un carico costante allo stesso (denominato *stress statico*). E' anche indispensabile che lo *stress statico* sia maggiore del massimo valore dello *stress dinamico*.

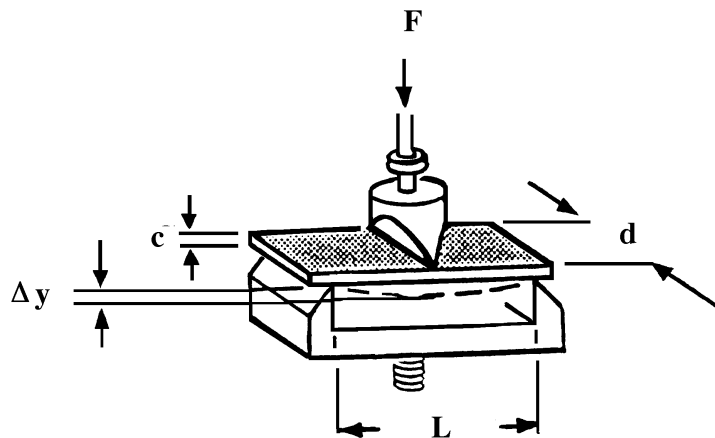


Figura A4: La geometria *three point bending*.

Se così non fosse il campione non risulterebbe sempre premuto sui coltelli di appoggio con il rischio quindi di scivolamenti. Lo strumento consente di regolare il rapporto tra il carico statico e dinamico a seconda delle esigenze. La situazione è evidenziata in figura A5.

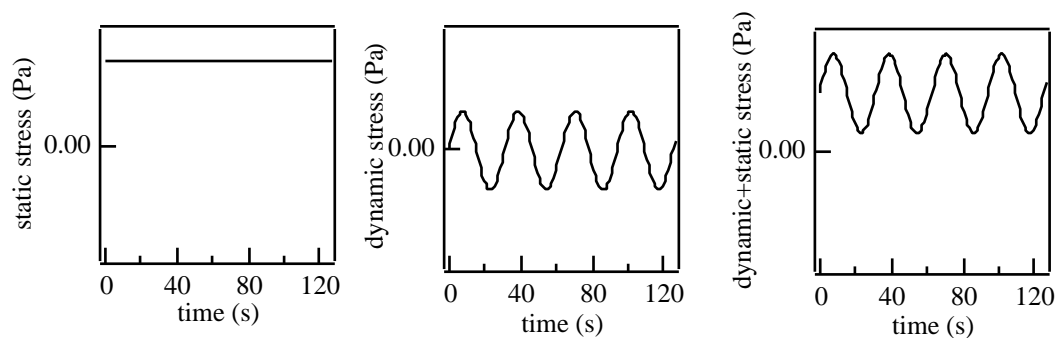


Figura A5: Carico statico e dinamico applicati nell'analisi dinamico meccanica.

I primi due grafici sulla sinistra in figura A5 mostrano i due diversi tipi di sollecitazione applicati dal *DMA* 7:

- 1) lo stress statico, che risulta costante nel tempo
- 2) lo stress dinamico, che invece varia sinusoidalmente.

La condizione di stabilità dell'analisi viene evidenziata nella terza figura.

Il vantaggio della geometria a flessione è quello di essere in grado di produrre deformazioni relativamente grandi. Per il calcolo delle grandezze meccaniche lo *stress statico* è influente, a meno di possibili ripercussioni sul rapporto segnale/rumore. Il *DMA* utilizza pertanto solo il massimo *stress dinamico* e la massima ampiezza di deformazione prodotta (insieme naturalmente ai parametri geometrici del campione) per il calcolo del modulo, come è mostrato in figura A6.

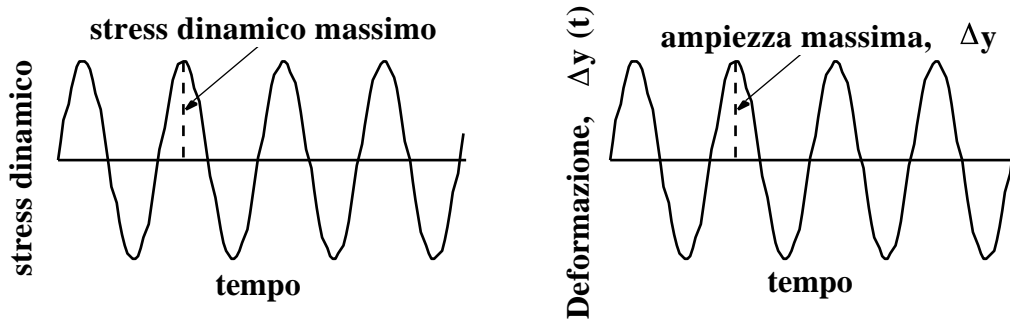


Figura A6: Stress dinamico ed ampiezza letti dal DMA 7.

Vale la relazione:

$$\frac{e}{F} = B \frac{y}{F} \quad [A1]$$

dove F è la forza applicata, Δy lo spostamento lineare (perpendicolare alla direzione di stiramento del campione) e B è un opportuno fattore di forma con le dimensioni di una lunghezza dato da:

$$B = \frac{4cd^3}{L^3} \quad [A2]$$

dove L , c , d sono rispettivamente la lunghezza, la larghezza e lo spessore del campione (A2) come mostrato in figura A4.

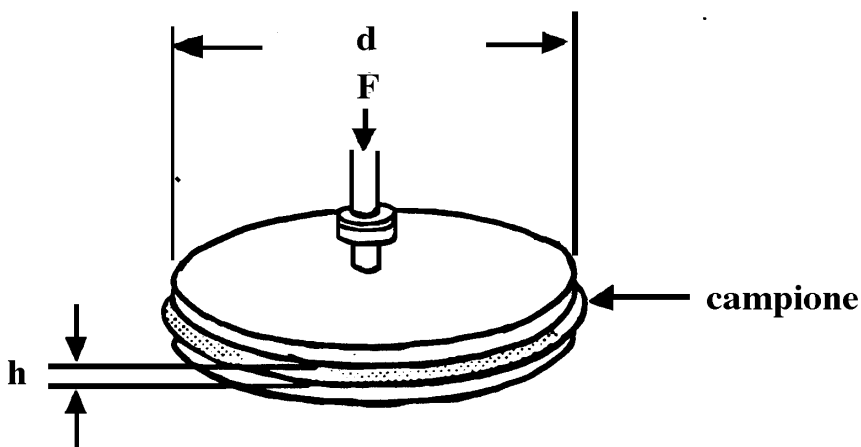


Figura A7: La geometria *parallel plates*.

La geometria *parallel plates* è usata invece per lo studio di materiali di basso modulo a partire da sistemi come polimeri a temperature superiori a quella di transizione

vetrosa fino a campioni a bassa consistenza (ad esempio come la maionese). Produce una compressione statica o dinamica del materiale tra due dischi paralleli di uguale diametro, come mostrato in figura A7.

Anche in questo caso, il modulo è calcolato indipendentemente dal carico statico imposto. La relazione tra stress σ e strain ϵ relativa a questo tipo di misura è la [A1], dove B , in questo caso, è dato da:

$$B = \frac{A}{h} \quad [A3]$$

con h ed A rispettivamente spessore ed area del campione in contatto con i piatti (A4) (vedi figura A7).

Valgono anche in questo caso le considerazioni fatte nel caso della geometria *three point bending* relativamente all'uso combinato di *stress statico* e *dinamico*.

A3 Un esempio di misure DMA: il polimero PA

Note sul materiale e sul campione

La molecola del polimero a catena laterale *Poly[[4-Pentiloxo-3'-methyl-4'-(6-acryloxyoxyloxy)] azobenzene]* (acronimo PA) è mostrata in figura A8 (A5).

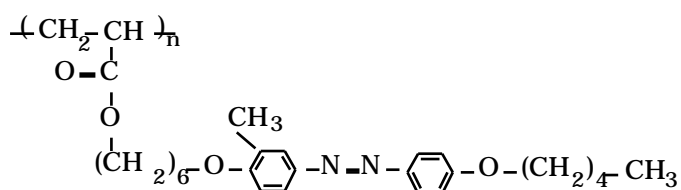


Figura A8 Il polimero PA.

Campioni di PA per misure dinamico-meccaniche sono stati così preparati: il polimero sotto forma di polvere è stato introdotto in uno stampo rettangolare e posto tra i piatti di una pressa (pressa idraulica da 15 tonnellate/cm² della Perkin-Elmer) ad una pressione nominale di 5 tonnellate/cm² per circa 20 minuti per eliminare eventuali bolle d'aria. La temperatura è stata portata a $T=383$ K, maggiore della temperatura di isotropizzazione del materiale (368 K), la pressione è stata quindi rilasciata fino a 0.5 tonnellate/cm². Dopo 30 minuti, il polimero è stato bruscamente raffreddato (*quench*) in acqua fredda fino ad una temperatura $T=283$ K (inferiore alla temperatura di vetro del materiale $T=293$ K). Il campione così preparato si presenta come una pasticca rettangolare di 18 mm × 5 mm × 1 mm.

Procedura di misura ottimale

Ogni insieme di misure meccaniche deve essere preceduto da una fase di studio e di verifica delle condizioni sperimentali ottimali per eseguire l'analisi.

La prima operazione è quella di assicurare che durante ogni scansione il campione sia

sottoposto a deformazioni sufficientemente piccole ($\Delta y \sim 3-8 \mu$) da garantire la linearità del comportamento viscoelastico del materiale.

Inoltre, è necessario tenere conto dell'esistenza di una zona lineare di funzionamento dell'analizzatore, intermedia tra deformazioni piccole ($\Delta y < 2 \mu$) e grandi ($\Delta y > 8 \mu$). Quindi solo per un certo intervallo di valori dello strain l'analizzatore è in grado di "leggere" il modulo corretto (ossia indipendente dalla deformazione prodotta).

Una scansione di forza preliminare come quella mostrata in figura A9 permette di scoprire quale sia lo stress corretto da imporre per garantire la linearità del comportamento viscoelastico del materiale.

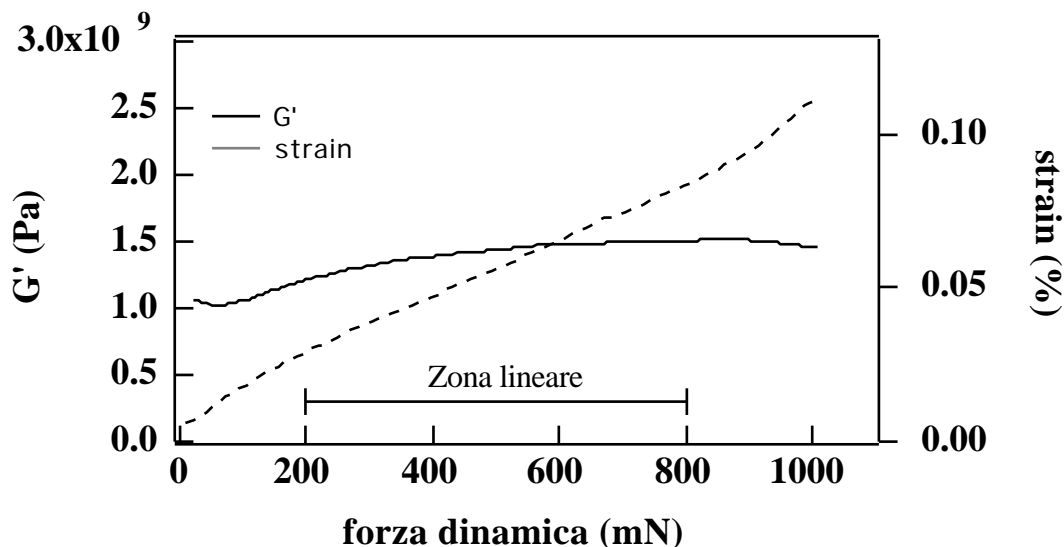


Figura 9 : Scansione di forza.

Nel grafico di figura A9, si nota chiaramente la deviazione dalla legge di Hooke per carichi applicati troppo piccoli ($F < 200 \text{ mN}$) o troppo grandi ($F > 800 \text{ mN}$).

Nel formalismo della teoria della risposta lineare (A6) questa richiesta di linearità equivale a mantenere il valore dell'ampiezza della sollecitazione al di sotto di un valore massimo, in modo che la suscettività $\chi(\omega)$ misurata sia funzione della sola frequenza e non dell'ampiezza della sollecitazione applicata al sistema.

Lo studio delle proprietà viscoelastiche attraverso la transizione vetrosa presenta il problema di misurare valori di modulo differenti anche per diversi ordini di grandezza. Al fine di localizzare la risposta dell'analizzatore nel regime lineare le spazzate in temperatura sono effettuate a strain fissato.

Un altro passaggio preliminare prima di iniziare le misure consiste nella calibrazione dello strumento. L'operazione si esegue in più fasi. Le principali sono:

- 1) La calibrazione della temperatura, ottenuta registrando il punto di fusione di uno standard noto (solitamente *indio*) e confrontandolo con quello noto in letteratura ($T_m = 156.6^\circ \text{C}$)
- 2) La calibrazione della forza, ottenuta impiegando uno standard di massa nota ($m = 50 \text{ g}$) caricato tramite un opportuno *weight tray*.
- 3) La calibrazione dell'autodeformazione. Questa calibrazione è necessaria perché alcune parti dello strumento stesso si deformano durante l'applicazione dello stress al campione.

Analisi multiplexing

Le proprietà meccaniche dei polimeri dipendono da cinque parametri fondamentali: il tempo, la temperatura, la frequenza, lo *stress* e lo *strain*.

L'analisi meccanica più elementare prevede di tenere costanti la temperatura del campione T e la frequenza della sollecitazione σ e di misurare lo strain e risultante dal carico applicato σ . Si può in tal modo misurare il modulo G^* .

Le proprietà meccaniche possono però essere rivelate anche variando la temperatura e la frequenza. Si dice in tal caso che si genera un insieme di dati "multiplo" (*multiplex data set*). Ad esempio è possibile registrare più scansioni di frequenza isoterme a varie temperature o, viceversa, più scansioni di temperatura a varie frequenze.

Per *analisi multiplexing* si intende l'analisi che prevede la variazione di temperatura e frequenza al fine di ottenere un insieme di dati multiplo. Su questo insieme di dati multiplo è possibile eventualmente verificare la validità del principio di sovrapposizione tempo-temperatura e quindi la semplicità o complessità del comportamento reologico del materiale. La procedura da seguire in tal caso è quella della traslazione dei dati.

Rilassamento α

Un set di curve caratteristiche, ottenute con la geometria three point bending ed alla frequenza di 1 Hz, è mostrato in figura A10 (A7).

La velocità di scansione, per il temperature scan mode, è stata scelta 4 K/ min in modo da consentire la completa termalizzazione del campione durante l'analisi.

Il rapporto tra stress statico e dinamico è del 120%, risultato particolarmente adatto per scansioni di temperatura con geometria *three point bending*.

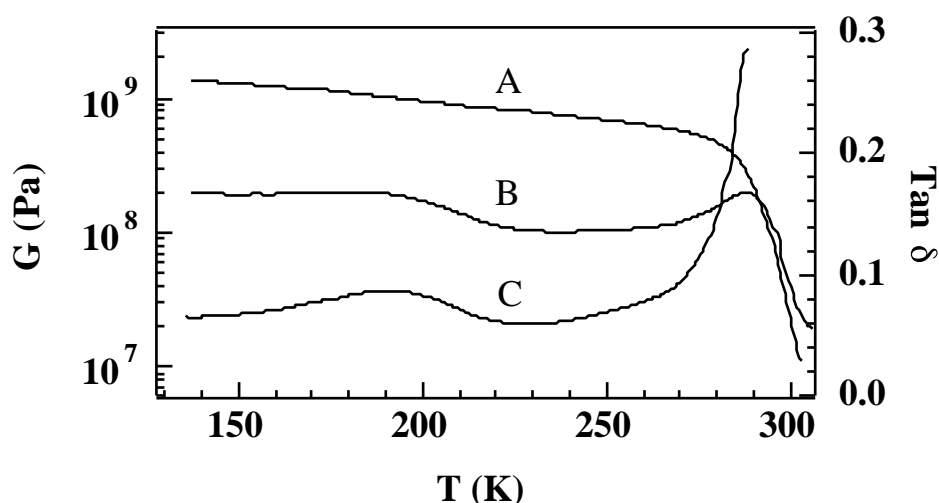


Figura A10: Tipica scansione di temperatura sul PA amorfo alla frequenza di 1 Hz; G' (curva A), G'' (curva B), $\tan\delta$ (curva C).

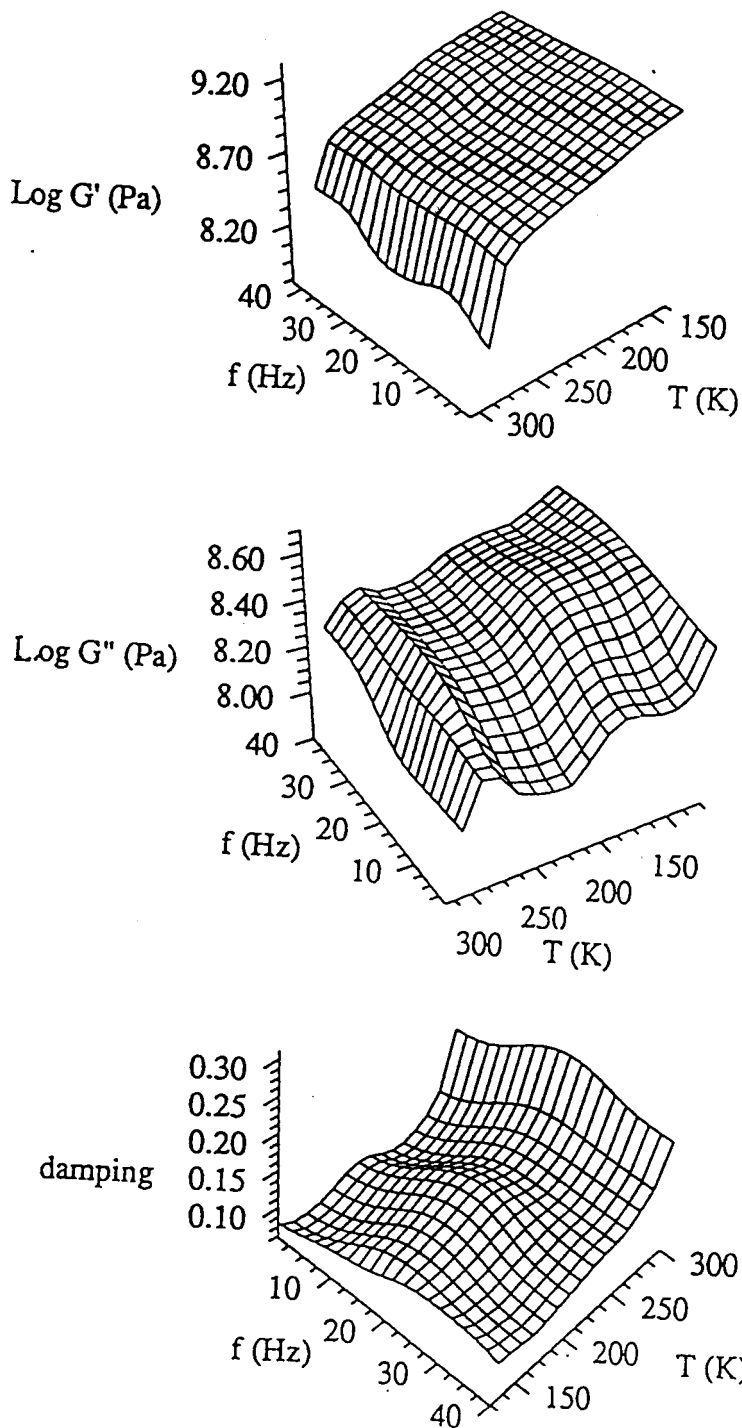


Figura A11 Grafici 3D delle principali grandezze meccaniche per il PA amorfo (A8).

Nella zona di temperatura tra 270K e 300K è visibile l'inizio del fenomeno della transizione vetrosa. Purtroppo non è stato possibile seguire il rilassamento nella sua totalità (vale a dire fino al punto di fusione) per il cedimento del campione che, una volta superata la temperatura di transizione vetrosa, si è rivelato una gomma eccessivamente morbida per il *three point bending*.

Le curve tridimensionali delle grandezze registrate sono mostrate in figura A11. Si

notano, in funzione della frequenza, lo spostamento del massimo di $\tan \delta$ e G'' e dell'onset della caduta di G' verso valori più alti all'aumentare della temperatura. Si osserva, inoltre, il progressivo collasso del rilassamento β e di quello α all'aumentare della frequenza a causa della diversità di legge di attivazione dei due processi.

Informazioni sulla viscosità η possono essere ottenute tramite la tecnica di costruzione della *master curve*.

La costruzione si basa sulla opportuna traslazione di archi isoterma ottenuti al variare della frequenza. L'entità della traslazione fornisce l'andamento in temperatura della viscosità. Tale procedura è basata sul principio di equivalenza tempo-temperatura. Si può valutare a posteriori la correttezza del principio valutando la qualità della *master curve* così costruita.

L'analisi è estesa nell'intervallo di frequenze di sollecitazione da 50 Hz a 10^{-2} Hz partendo sempre dalle frequenze alte verso le più basse, poiché l'acquisizione dei dati a 50 Hz risulta più veloce permettendo una rapida verifica sulla qualità della presa dati.

Il rapporto tra stress statico e dinamico scelto è del 150%, in grado di ottimizzare il rapporto segnale/rumore.

Alcuni esempi tipici di curve nel *frequency scan mode* sono riportati in figura A12.

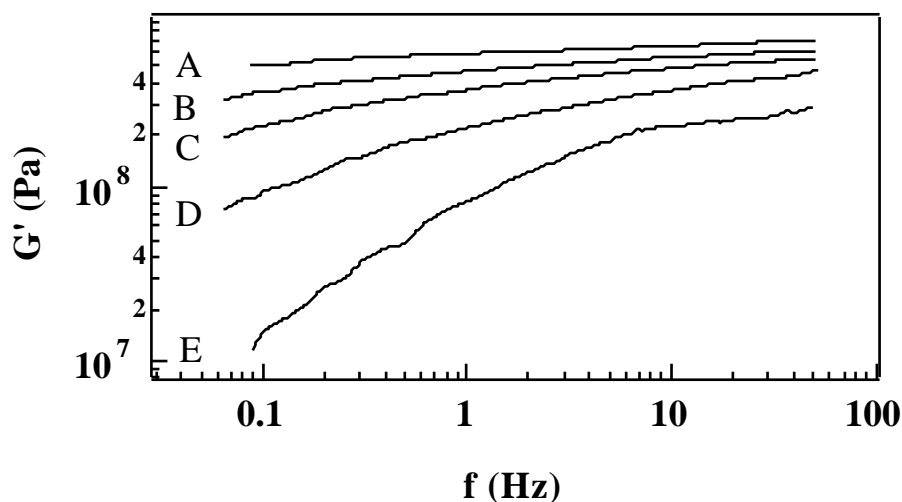


Figura A12 Isotherme a 272 K(A), 283 K(B), 288 K(C), 291 K(D) e 298 K(E).

In materiali *termoreologicamente semplici*, variare la temperatura equivale ad esplorare zone diverse (in frequenza) della *master curve* (A4).

La costruzione effettiva della *master curve* è stata preceduta da una rinormalizzazione dei dati relativi a G' , per correggere le inevitabili variazioni di geometria del campione da stampaggio a stampaggio. Tale procedura di rinormalizzazione consiste in:

- 1) La registrazione di una curva di taratura $G'(T)$ a frequenza costante ($f_0=1\text{Hz}$).
- 2) La riscaltatura di tutte le curve isoterme $G'(f)$ in modo che per $f=f_0$ coincidessero con la curva di taratura nel punto in temperatura corrispondente.

In figura A13 viene mostrato il risultato della ricostruzione della *master curve* indicando con differenti simboli grafici i vari archi isoterma utilizzati. Per rendere maggiormente comprensibile il disegno sono riportati solo alcuni punti per ogni arco.

La temperatura di riduzione è stata 298K. La bontà della curva ottenuta è un segno della

validità del *TTS* per il polimero amorfo e giustifica a posteriori l'uso della procedura seguita.

L'andamento del fattore di traslazione a_T , il cui andamento in temperatura è proporzionale a quello della viscosità macroscopica, è riportato nella figura A14. La funzione di fit scelta e sovrapposta ai punti sperimentali è una *Vogel Fulcher*, i cui parametri di fit sono dati in tabella A1:

$$\tau_{VF} = \tau_0 \exp\left[\frac{T_a}{T - T_b}\right] \quad [4]$$

T_b è la temperatura di *Vogel* (A4).

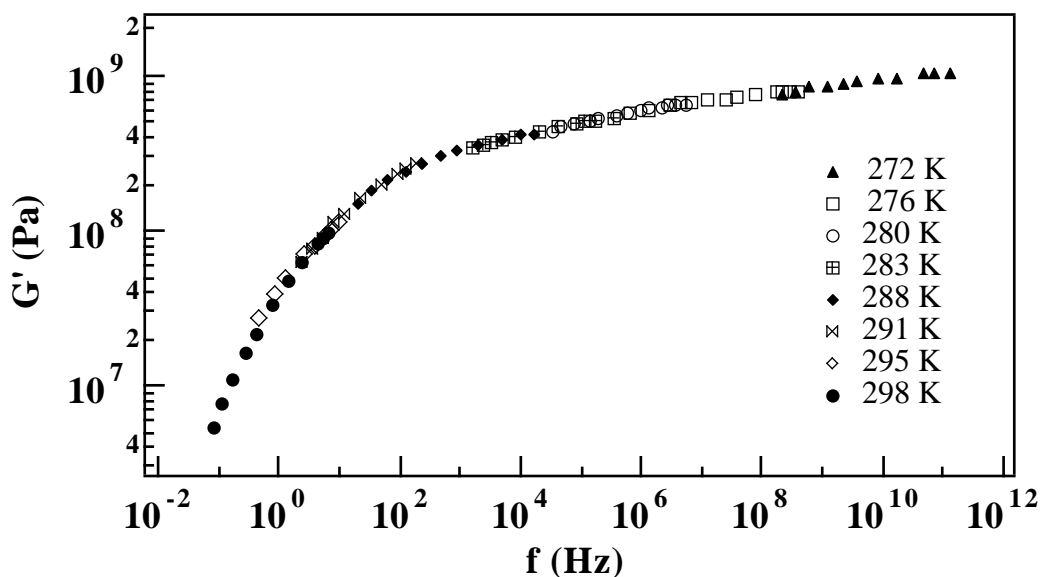


Figura A13: Master curve del PA amorfo.

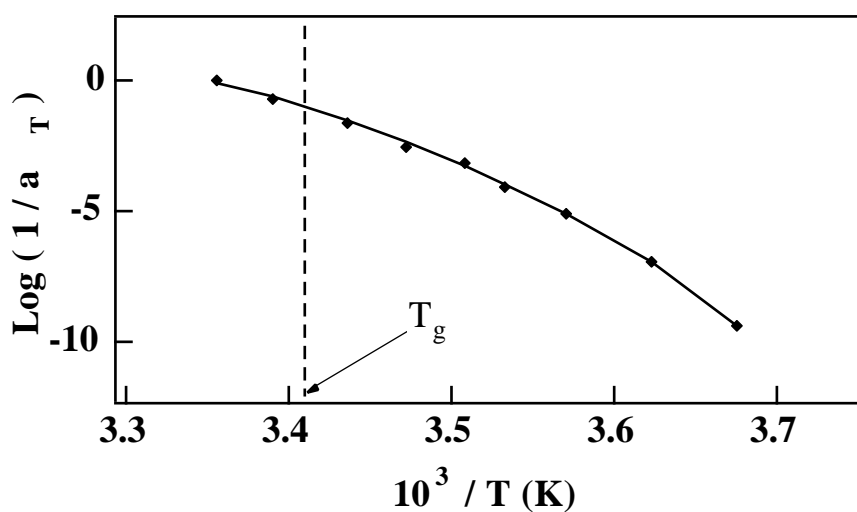


Figura A14: Andamento in temperatura del fattore di traslazione a_T del PA amorfo (A7).

$\text{Log } \tau_0$	$T_a (K)$	$T_b (K)$
10 ± 0.1	1270 ± 20	243 ± 3

Tabella A1

La caduta di modulo $\Delta G'$ che si manifesta nella transizione vetrosa è notevole ed interessa in media due o tre ordini di grandezza. Il valore dell'eventuale riscalatura verticale di G' durante la costruzione della master curve può essere riscritto, assumendo la costanza della densità ρ al variare della temperatura, nella forma seguente:

$$G'(T) = G'(T_0) \frac{T_0}{T} \quad [5]$$

Vista la grande escursione di G' durante l'attraversamento di $T = T_g$, lo shift verticale imposto dall'equazione [5] può essere trascurato.

I numeri mostrati in tabella A1 sono del tutto tipici per la classe dei poliacrilati (A2), (A9).

Rilassamento β e decoupling dei modi.

Il rilassamento β visibile nella zona di temperatura tra 150 K e 230 K nei polimeri side chain viene solitamente attribuito a moti localizzati nella catena laterale (vedi figura A10).

Anche se l'assegnazione di un fenomeno di rilassamento ad un ben definito tipo di moto è a tutt'oggi materia di discussione, sembra ormai universalmente accettato il fatto che nei poliacrilati SC questo rilassamento sia da attribuire a moti di tipo locale riguardanti parte della catena laterale (A2), (A9).

E' da notare anche come la grande zona di temperatura (100 K circa) che interessa il fenomeno, testimonia una funzione di distribuzione di tempi a largo spettro come sempre si verifica per questi rilassamenti secondari.

La minor intensità del fenomeno β rispetto a quello α è testimoniata dalla minor escursione del valore di $\tan\delta$ e dalla variazione più piccola di G' .

Dalle scansioni in temperatura è possibile calcolare il valore del massimo di $\tan\delta$ alle varie frequenze. Tale massimo corrisponde, con buona approssimazione, all'inverso del tempo di rilassamento medio $\langle\tau\rangle$ alla temperatura T . Le coppie (T_{\max} , $\langle\tau\rangle$) ottenute sono riportate in figura A15.

La curva di fit sovrapposta ai dati sperimentali è una legge di Arrhenius con energia di attivazione 70 KJ mole^{-1} .

La vistosa differenza di andamento in temperatura del tempo di rilassamento rispetto a quello relativo al processo di rilassamento α (figura A14) testimonia la diversità dei meccanismi α e β . I valori di τ_β osservati suggeriscono che la risposta meccanica sia dovuta a contributi locali. Il valore trovato per l'energia di attivazione ΔE è tipico dei poliacrilati (A9), (A10), (A11).

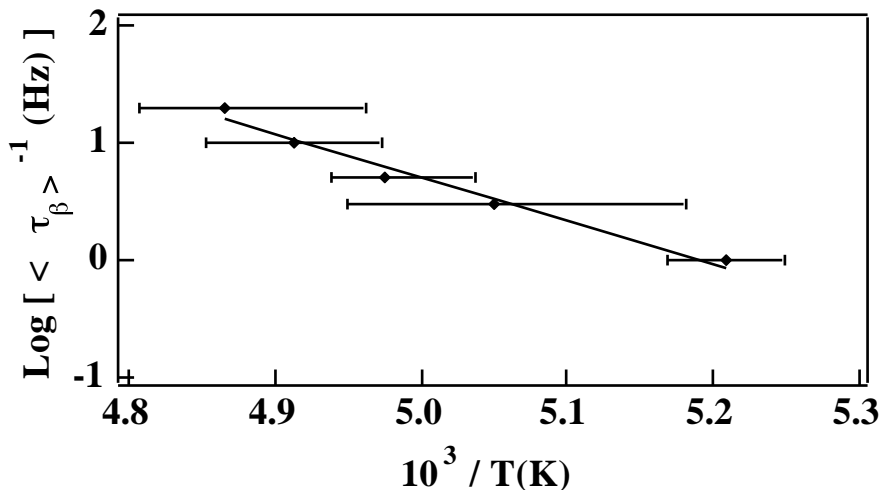


Figura A15 Andamento in temperatura del massimo della tangente di perdita $\tan\delta$ per il processo di rilassamento β del PA amorfo.

Rilassamento su PA semicristallino

Un'ulteriore serie di scansioni in temperatura è stata effettuata per studiare le proprietà del polimero PA semicristallino con un grado di cristallinità determinato da opportune storie termiche (A7).

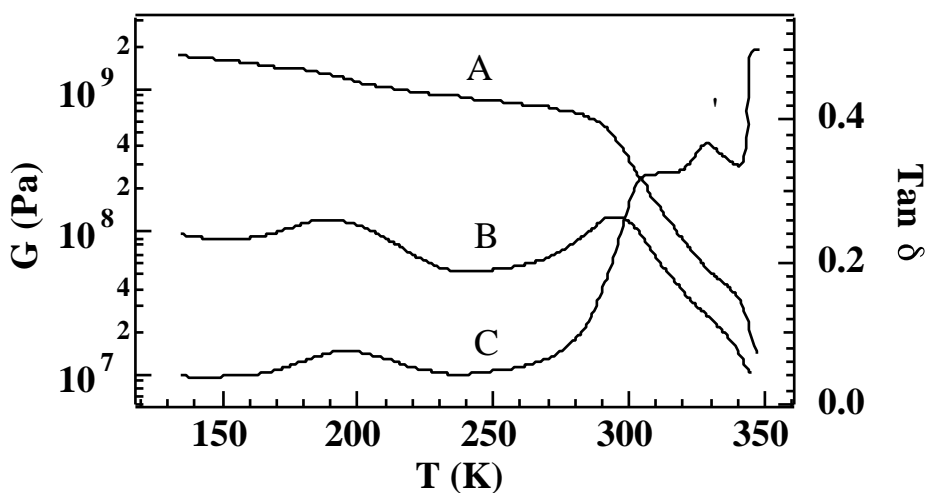


Figura A16 Tipica scansione di temperatura alla frequenza di 1 Hz per il PA semicristallino alla frequenza di 1 Hz; G' (curva A), G'' (curva B), $\tan\delta$ (curva C).

La figura A16 mostra un esempio delle principali grandezze meccaniche registrate alla frequenza di 1 Hz, con velocità di riscaldamento di 4 K/min nell'intervallo di temperatura 130 K - 350 K. In essa sono visibili il rilassamento β (intervallo di temperatura 150-230 K) e la diminuzione di modulo nella regione della transizione vetrosa (intervallo 270-320 K). La transizione che si manifesta a circa 340 K come cedimento del campione è la fusione.

Nota come il campione presenti valori di modulo elastico G' più alti di quasi un ordine di

grandezza rispetto al caso del campione amorfo (figura A10).

Differentemente dal caso del campione amorfo, esiste un terzo meccanismo di rilassamento (indicato in figura A16 con la lettera α') che si colloca approssimativamente nella regione di temperatura tra 310 K e 340 K e che si sovrappone con il rilassamento α presente anche nel polimero amorfo.

La fenomenologia riguardante sdoppiamenti della transizione vetrosa in campioni semicristallini è ben nota da tempo (A12) e si manifesta solo se la fusione del materiale occorre a temperature sufficientemente alte da non nascondersela. Sulla natura di tali processi non esistono interpretazioni a tutt'oggi complete sebbene sia abbastanza plausibile collegare la loro presenza con l'esistenza di una struttura a più domini nel campione (A7).

E' stata verificata la possibilità di applicare il metodo delle variabili ridotte per costruire una master curve ed estrarre informazioni sulle proprietà di trasporto della parte amorfa del PA semicristallino.

Agli archi isoterma mostrati in figura A17, a cui è stata applicata la procedura di riscalatura.

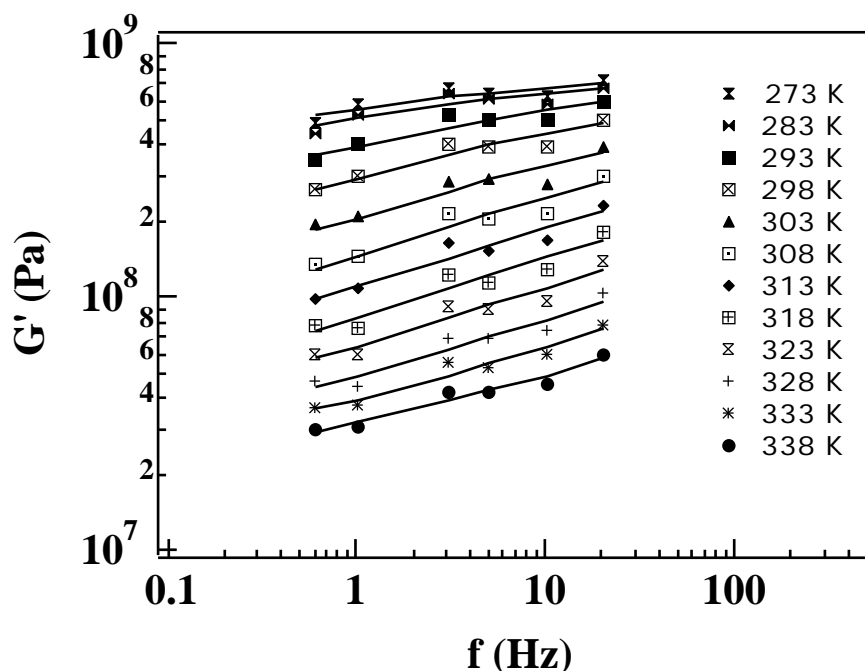


Figura A17 Archi isoterma relativi a $G' (f)$ per il PA3 semicristallino.

La master curve così ottenuta è riportata in figura A18. La temperatura a cui è stata ridotta la master curve è di 338 K.

Si nota per confronto con il modello a singolo tempo di rilassamento, che corrisponde in figura A18 alla curva in tratteggio, che non è possibile interpretare il rilassamento in termini di un singolo tempo caratteristico. In figura A18, la master curve è confrontata anche con l'andamento previsto dalla funzione di Cole-Cole, la cui espressione per la parte reale G' del modulo complesso G^* è:

$$G'(\omega) = \frac{G_R [1 + (\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi / 2)] + G_U (\omega\tau)^\beta [(\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi / 2)]}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi / 2) + (\omega\tau)^{2\beta}}$$

[6]

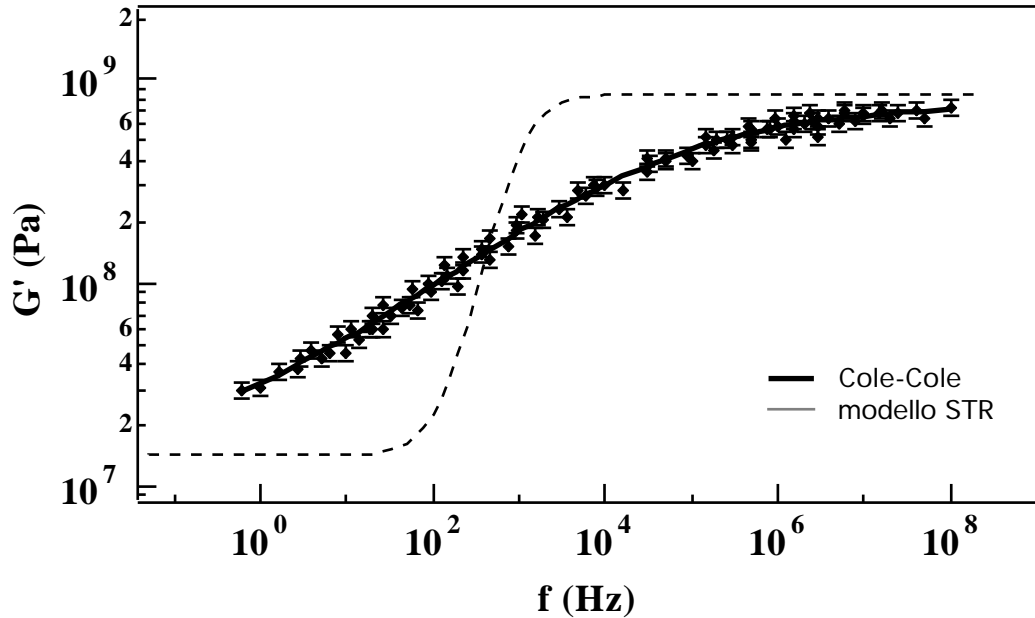


Figura A18 Master curve del PA semicristallino. Modello a singolo tempo di rilassamento (in tratteggio) e funzione di Cole-Cole (a tratto continuo).

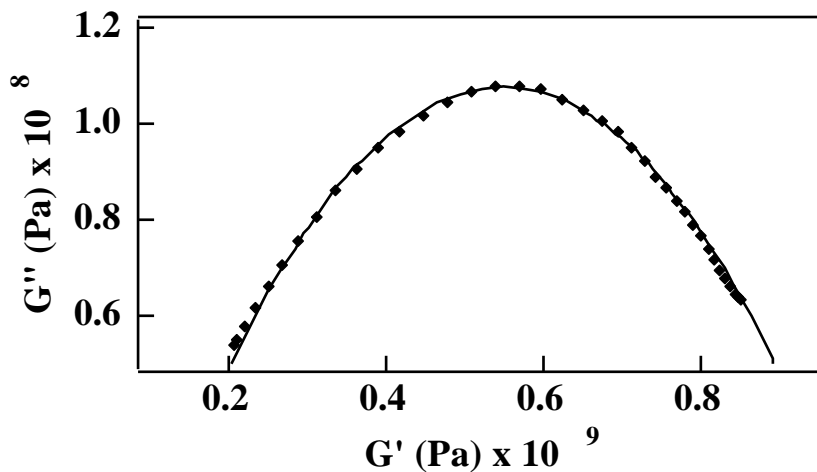


Figura A19 Diagramma Cole-Cole e curva di fit per il PA semicristallino.

Il Cole-Cole plot che riporta G'' contro G' è riportato in figura A19 per il PA semicristallino. La curva di fit sovrapposta è costruita tramite il modello di Cole-Cole ricordando che per la parte immaginaria G'' del modulo complesso G^* vale la relazione:

$$G''(\omega) = \frac{(G_U - G_R)(\omega\tau)^\beta \sin(\beta\pi / 2)}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi / 2) + (\omega\tau)^{2\beta}} \quad (3.5)$$

Tale grafico permette di ricavare valori indipendenti per β , G_U , G_R .

L'andamento ottenuto del tempo di rilassamento medio τ della funzione di *Cole-Cole* per il PA semicristallino è riportato in figura A20. L'effetto della cristallizzazione si manifesta modificando la dinamica delle macromolecole contenute in isole amorphe, la cui mobilità è strettamente connessa ai vincoli imposti dalle porzioni cristalline.

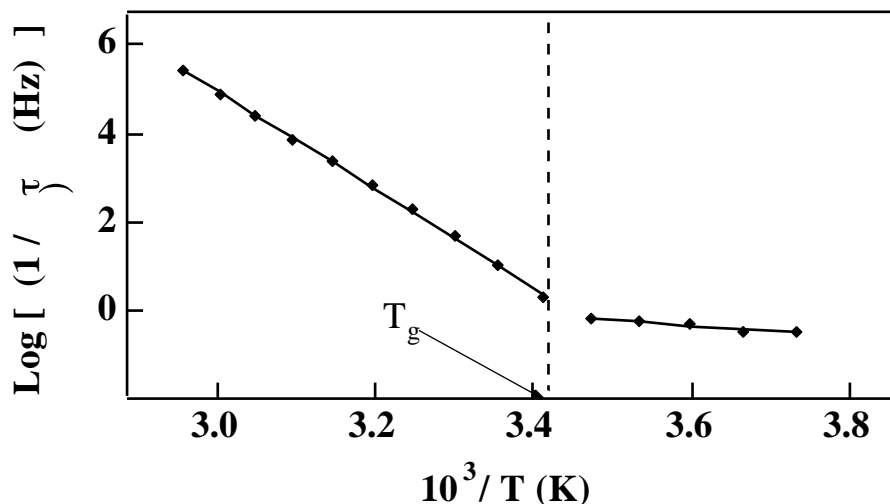


Figura A20 Andamento in temperatura del tempo di rilassamento medio τ della funzione di *Cole-Cole* per il PA semicristallino.

L'andamento del tempo di rilassamento strutturale mostrato in figura A20 per il polimero semicristallino è profondamente variato rispetto a quello del polimero amorfo (A7).

Per il polimero semicristallino sono distinguibili in figura A20 due diverse zone di temperatura in ciascuna delle quali il tempo di rilassamento medio della funzione di *Cole-Cole* è regolato da una legge di attivazione di tipo *Arrhenius*. Il cambiamento di regime si verifica proprio alla temperatura di transizione vetrosa T_g .

I valori ottenuti per le energie di attivazione nelle due zone di temperatura sono riportati in tabella A2.

Zona di alta temperatura ($T > T_g$)	$E_2 = (23 \pm 1) \text{KJ} / \text{mole}$
Zona di bassa temperatura ($T < T_g$)	$E_1 = (190 \pm 5) \text{KJ} / \text{mole} +$

Tabella A2 Valori delle energie di attivazione per il PA semicristallino in alta temperatura ($T > T_g$) ed in bassa temperatura ($T < T_g$).

BIBLIOGRAFIA

- A1) I.M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, Chirchester (1983)
- A2) N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York (1967).
- A3) N.G. McCrum, E.L. Morris, *Proc. Roy. Soc. A* , **281** 258 (1964)
- A4) J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymeric Materials*, Wiley, New York (1970)
- A5) A.S. Angeloni, D. Caretti, M. Laus, E. Chiellini , G. Galli, *J. Polym. Sci.*, **29** 1865 (1991)
- A6) M. Toda R. Kubo H. Hashitsume, *Statistical Physics*, Springer Verlag, Berlin (1978)
- A7) M.Laus, E.Chiellini, L.Andreozzi, D.Ferri, D.Leporini, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* , **266** , 73 (1995)
- A8) L. Andreozzi, D. Ferri, M. Giordano, M. Laus, D. Leporini, in *Non equilibrium phenomena in supercooled fluids, glasses and amorphous materials*, M. Giordano, D. Leporini, M.P. Tosi eds., World Scientific, Singapore (1996)
- A9) R.Zentel, G.R. Strobol, H.Rinfsdorf, *Macromolecules*, **18** , 960 (1985)
- A10) J.L.G.Ribelles, R.D.Calleja, *J.Macromol. Sci.-Phys.*, **23**, 255 (1984)
- A11) C.Gauthier, J.F.Chailan, J.Chauchard, *Makromol. Chem.*, **194**, 1421 (1993)
- A12) Y.Ishida, *Journ. Pol. Sci.*, **7**, 1835 (1969)