

# Reometria: Prove dinamiche in regime oscillatorio



Romano Lapasin  
DICAMP - Università di Trieste



# Contenuti

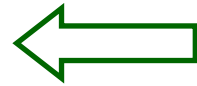
- il solido elastico e il liquido viscoso (richiami)
- il corpo viscoelastico (richiami)
- il modello di Maxwell nel dominio del tempo (richiami)
- l'esperimento in regime oscillatorio
- definizione di  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  e  $\tan\delta(\omega)$
- il modello di Maxwell in regime oscillatorio
- discussione di alcuni dati sperimentali  
relativi a polimeri termoplastici ed elastomeri
- il principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)
- la distribuzione di tempi di rilassamento
- la notazione complessa e la regola di Cox-Merz

## solido elastico



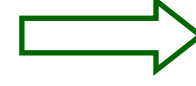
$$\sigma = G\gamma$$

Hooke

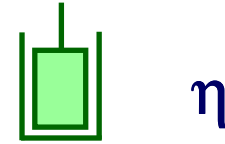


equazioni  
costitutive

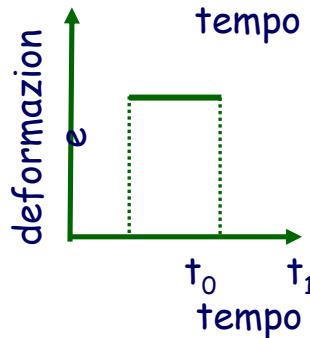
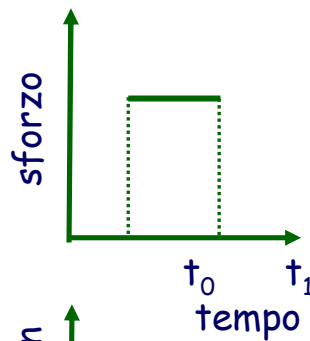
Newton



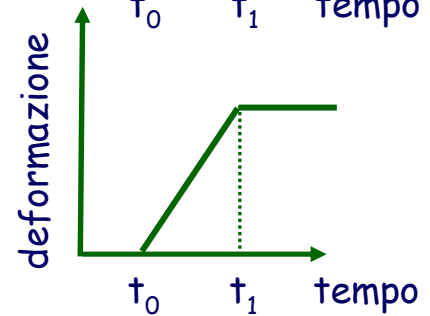
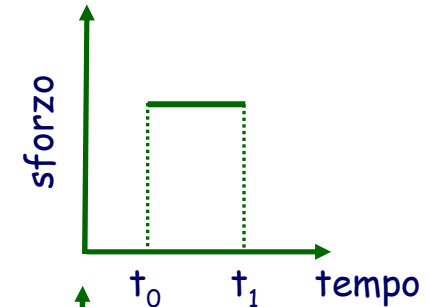
## liquido viscoso



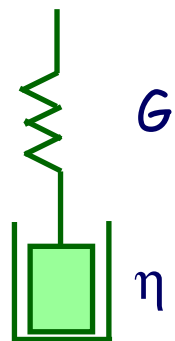
$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma}$$



immagazzina energia!



dissipa energia!



solido elastico + liquido viscoso



corpo viscoelastico

J. C. Maxwell (1868)

Il sistema può immagazzinare e dissipare energia

**Modello di Maxwell:** modello 'strain additive'

$$\gamma = \frac{\sigma}{G}$$

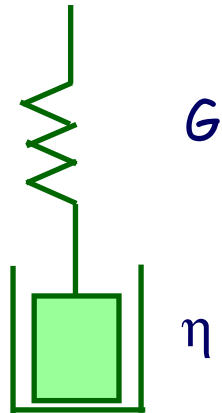
$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta}$$

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \rightarrow \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v \rightarrow \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\lambda = \frac{\eta}{G} \quad \text{tempo di rilassamento}$$

# Modello di Maxwell



creep ( $\sigma$  costante) + recovery ( $\sigma = 0$ )

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

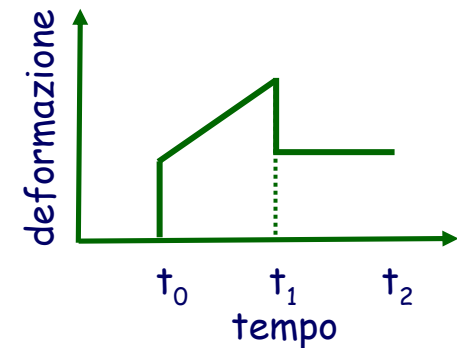
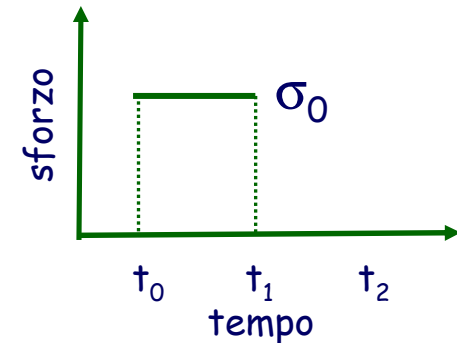


creep

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{G} + \frac{\sigma_0(t - t_0)}{\eta}$$

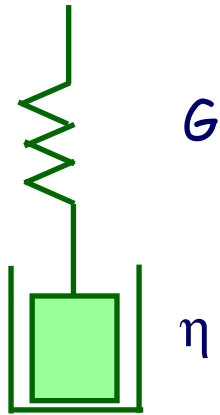
recovery

$$\gamma = \frac{\sigma_0(t_1 - t_0)}{\eta} = \text{costante}$$



Alla deformazione istantanea segue una deformazione viscosa (creep), che permane in fase di recovery dopo il recupero istantaneo della deformazione elastica iniziale

# Modello di Maxwell



rilassamento (stress relaxation)  
( $\gamma = \text{cost}$ )

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = 0$$

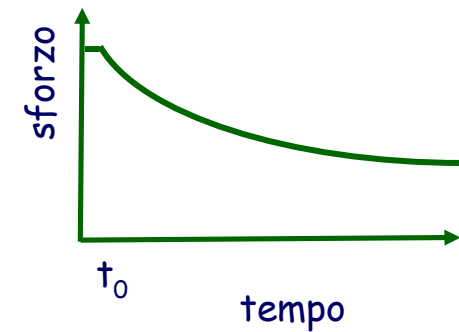
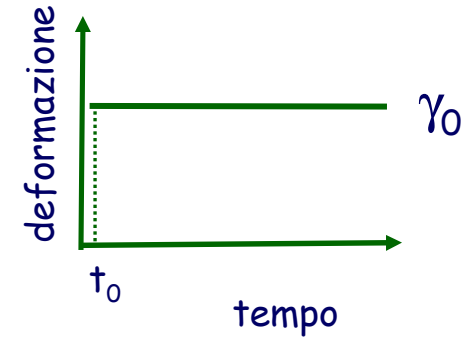


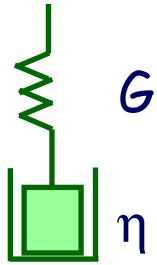
$$\sigma = G\gamma_0 \exp\left(-\frac{t-t_0}{\lambda}\right)$$

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

$$G(t) = G \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

**modulo di rilassamento (lineare)**  
indipendente dalla deformazione applicata





## Modello di Maxwell

caso particolare  
del modello viscoelastico lineare generalizzato  
scritto in termini tensoriali e in forma integrale

$$\overline{\overline{\sigma}} = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \overline{\overline{\dot{\gamma}}}(t') dt' \quad G(t-t') \text{ modulo di rilassamento} \\ \text{(relaxation modulus)}$$

$$\overline{\overline{\sigma}} = \int_{-\infty}^t M(t-t') \overline{\overline{\gamma}}(t') dt' \quad M(t-t') \text{ funzione di memoria} \\ \text{(memory function)}$$

$$M(t) = - \frac{dG(t)}{dt}$$

sostituendo l'espressione specifica del modulo

$$G(t) = G \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

# Test in regime oscillatorio (in shear) condotto in condizioni di piccole deformazioni (SAOS)

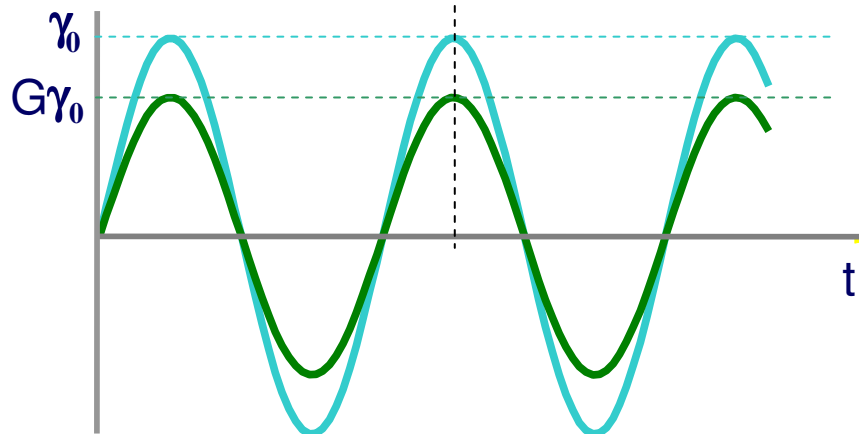
input sinusoidale  $\longrightarrow$  output sinusoidale

$\begin{matrix} \text{input} & \longrightarrow & \text{output} \\ \gamma(t) & \longrightarrow & \sigma(t) \\ \sigma(t) & \longrightarrow & \gamma(t) \end{matrix}$

$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$   
 $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \longrightarrow \sigma(t)?$

**solido elastico**

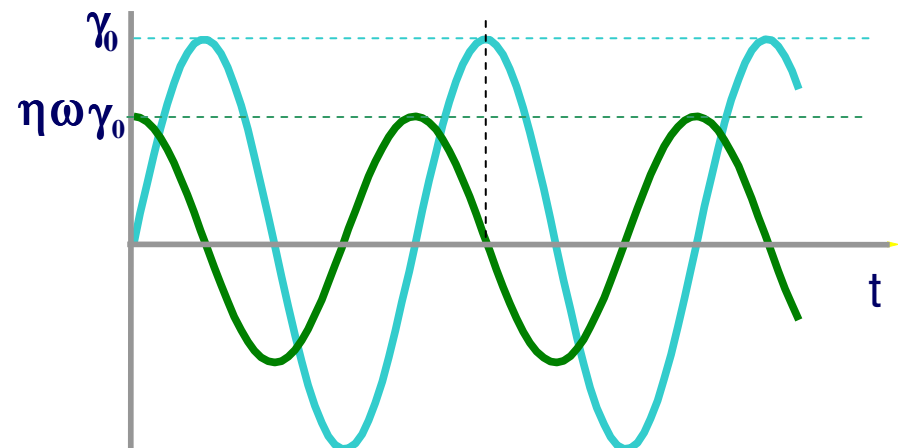
— deformazione  
— sforzo



$$\sigma(t) = G\gamma_0 \sin(\omega t)$$

**liquido viscoso**

— deformazione  
— sforzo



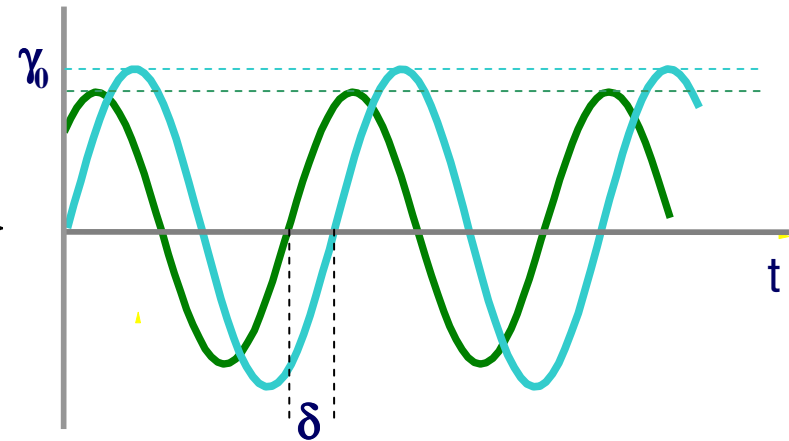
$$\sigma(t) = \eta\gamma_0\omega \cos(\omega t)$$



# Corpo viscoelastico in regime oscillatorio

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}^0 \cos \omega t \quad \dot{\gamma} = \text{Re} \{ \dot{\gamma}^0 e^{i\omega t} \}$$



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



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

**storage  
modulus**

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$$



$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

**loss  
modulus**

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]$$

**in fase con  $\dot{\gamma}$**

**in fase con  $\dot{\gamma}$**

$$\sigma = \text{Re} \{ \sigma^* e^{i\omega t} \}$$

$$\sigma^* = \eta^* \dot{\gamma}^0 \quad \eta^* = \eta' - i\eta''$$

$$\sigma^* e^{i\omega t} = \dot{\gamma}^0 (\eta' \cos \omega t + i\eta' \sin \omega t - i\eta'' \cos \omega t + \eta'' \sin \omega t)$$

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \dot{\gamma}^0 (\eta'' \sin \omega t + \eta' \cos \omega t) \\ \sigma(t) &= \sigma^0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma^0 \cos \delta &= \eta'' \dot{\gamma}^0 & \eta'' &= \frac{\sigma^0}{\dot{\gamma}^0} \cos \delta & \eta' &= \frac{\sigma^0}{\dot{\gamma}^0} \sin \delta & \tan \delta &= \frac{\eta'}{\eta''} \\ \sigma^0 \sin \delta &= \eta' \dot{\gamma}^0 \end{aligned}$$

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]$$

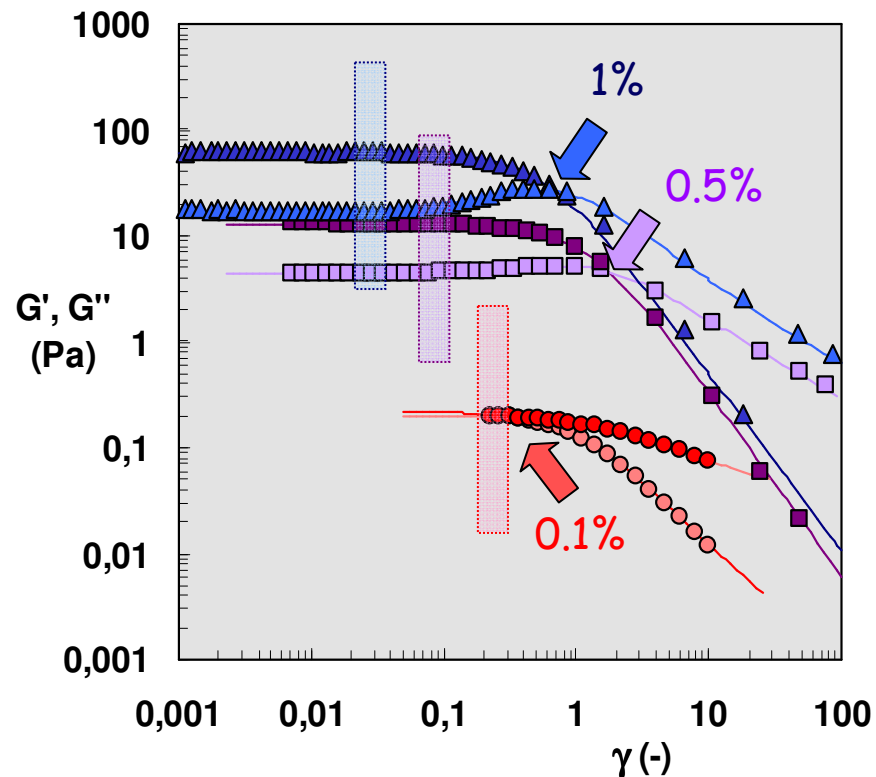
$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad \tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

# Funzioni materiali viscoelastiche

$G'$  e  $G''$  caratterizzano le componenti elastico e viscosa del materiale e sono funzioni della sola frequenza per condizioni di piccola ampiezza delle deformazioni ( $\gamma_0$ ) e degli sforzi corrispondenti ( $\sigma_0$ ) (SAOS)

$$\begin{aligned} G'(\gamma_0, \omega) &\rightarrow G'(\omega) \\ G''(\gamma_0, \omega) &\rightarrow G''(\omega) \end{aligned} \quad \text{per } \sigma_0 \propto \gamma_0$$

campo viscoelastico lineare  
valori piccoli di  $\gamma_0$  ( $\sigma_0$ )



soluzioni acquose di welan  
a differente concentrazione  
del polimero

limite del campo lineare  
spostato a deformazioni minori  
nella transizione da soluzione  
a gel debole

# Funzioni materiali viscoelastiche

La tangente di perdita (loss tangent) misura se a prevalere è il contributo elastico ( $\tan\delta < 1$ ) o viscoso ( $\tan\delta > 1$ ) nella risposta

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

modulo complesso  $G^* = G' + iG''$   $|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$

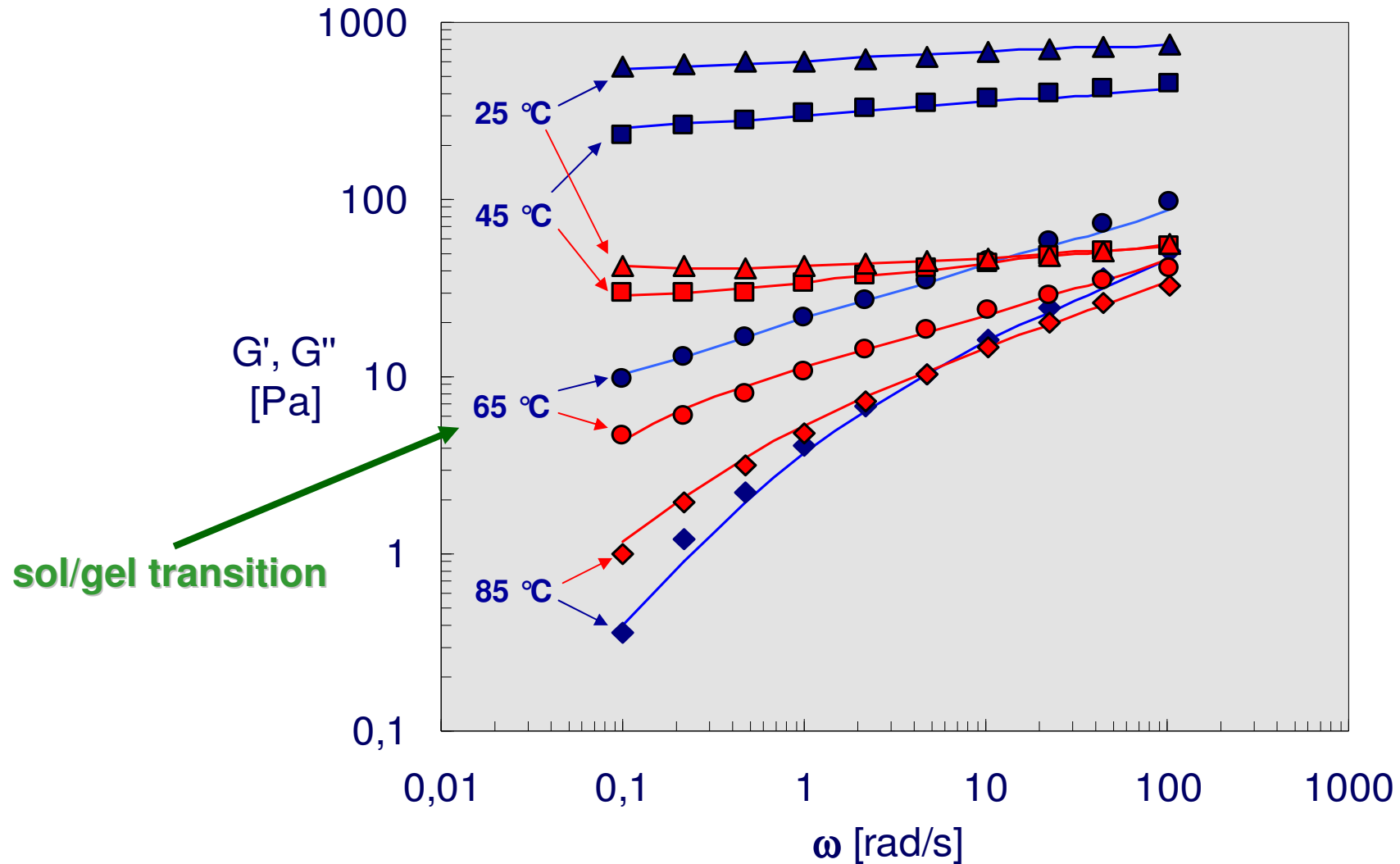
viscosità complessa  $\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \eta' - i\eta''$

$G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  definiscono lo spettro meccanico di un materiale e permettono di distinguere tipi di comportamento differenti e condizioni strutturali differenti all'interno di classi di sistemi

v. sistemi polimerici: soluzioni, gel deboli, gel forti  
transizioni sol/gel

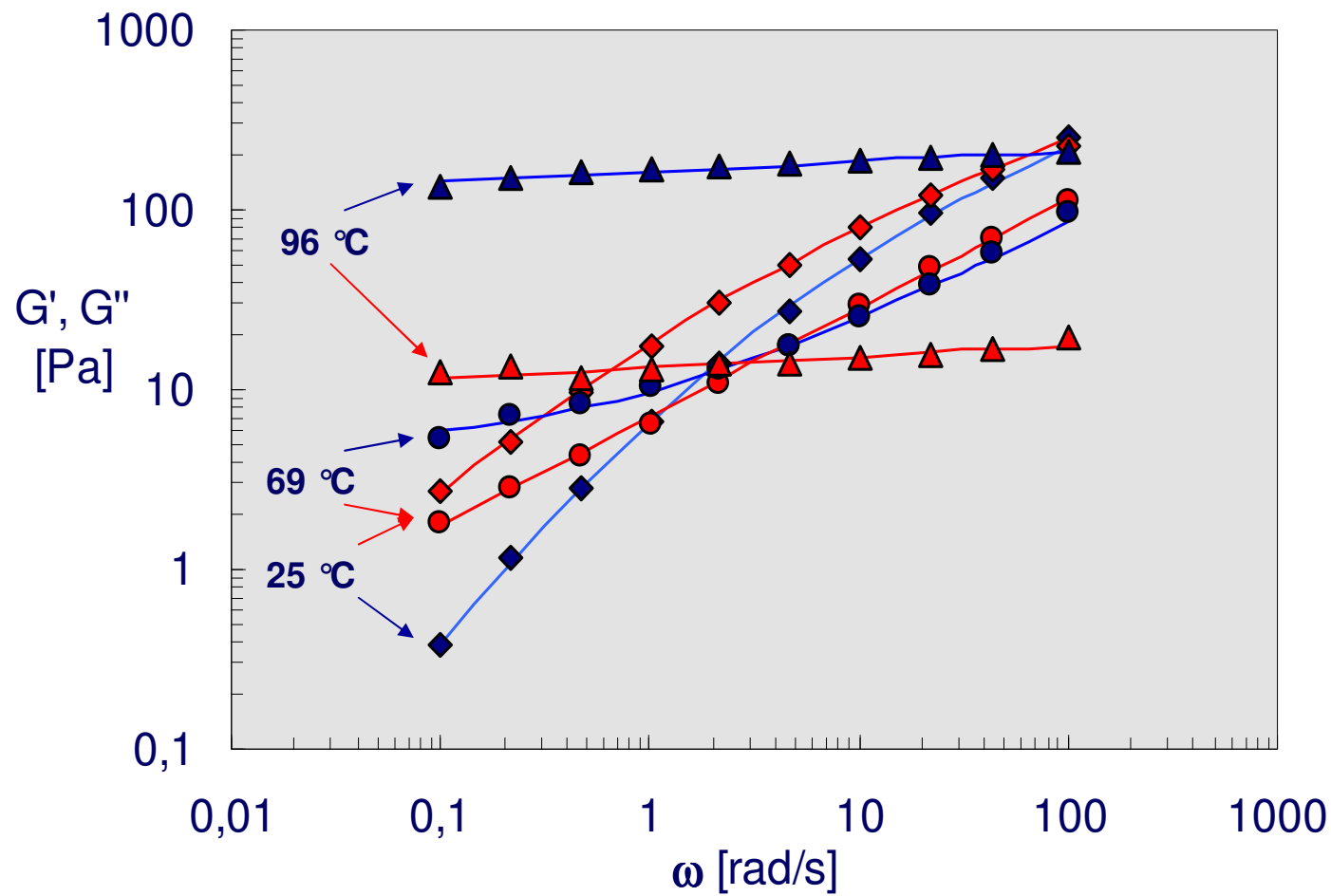
# Spettri meccanici di soluzioni e gel polisaccaridici

aqueous xanthan-locust bean gum blend (1:1)  
KCl 20mM, total polymer concentration 1%  
25 - 85 °C



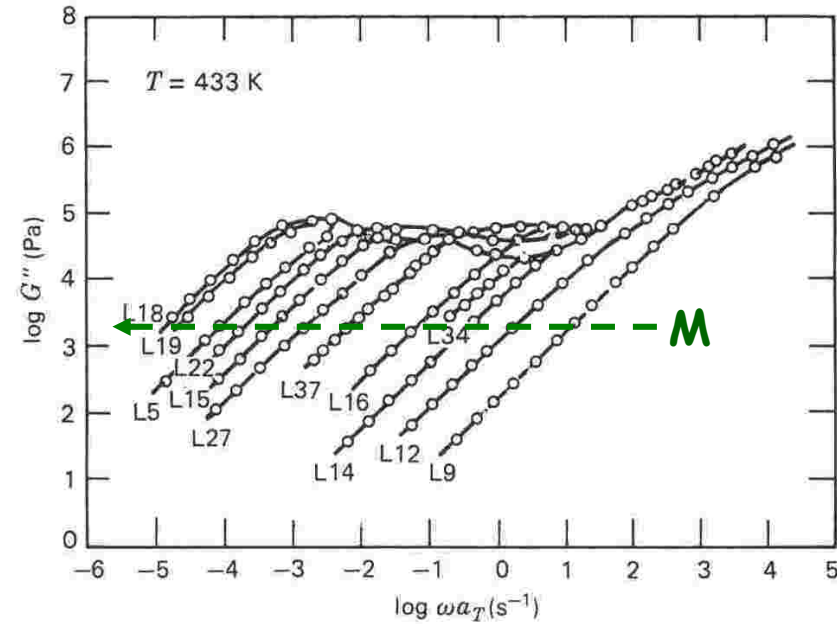
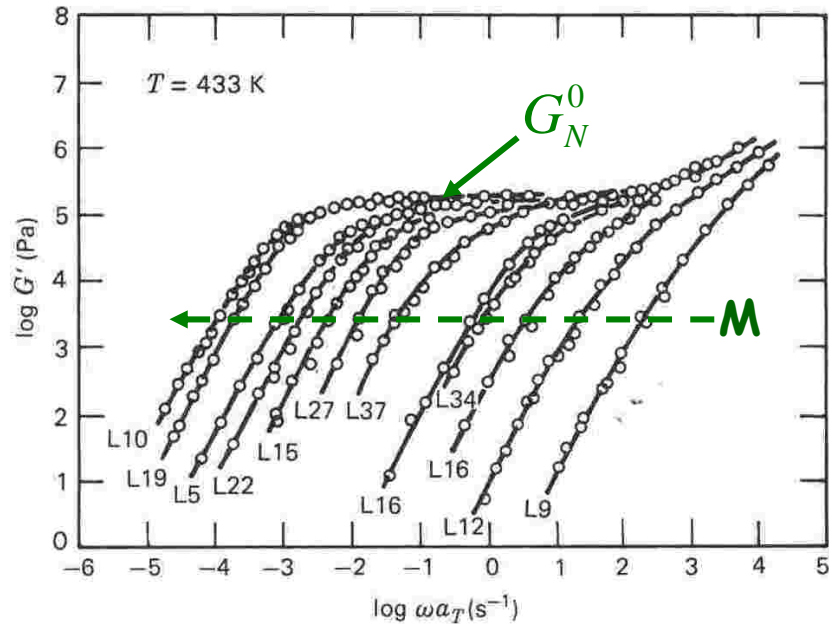
# Spettri meccanici di soluzioni e gel polisaccaridici

aqueous methylhydroxypropyl cellulose K4M  
polymer concentration 3%  
25 - 96 °C



# polimeri fusi: proprietà viscoelastiche e peso molecolare

polistirene : pesi molecolari crescenti (8900 → 580000)

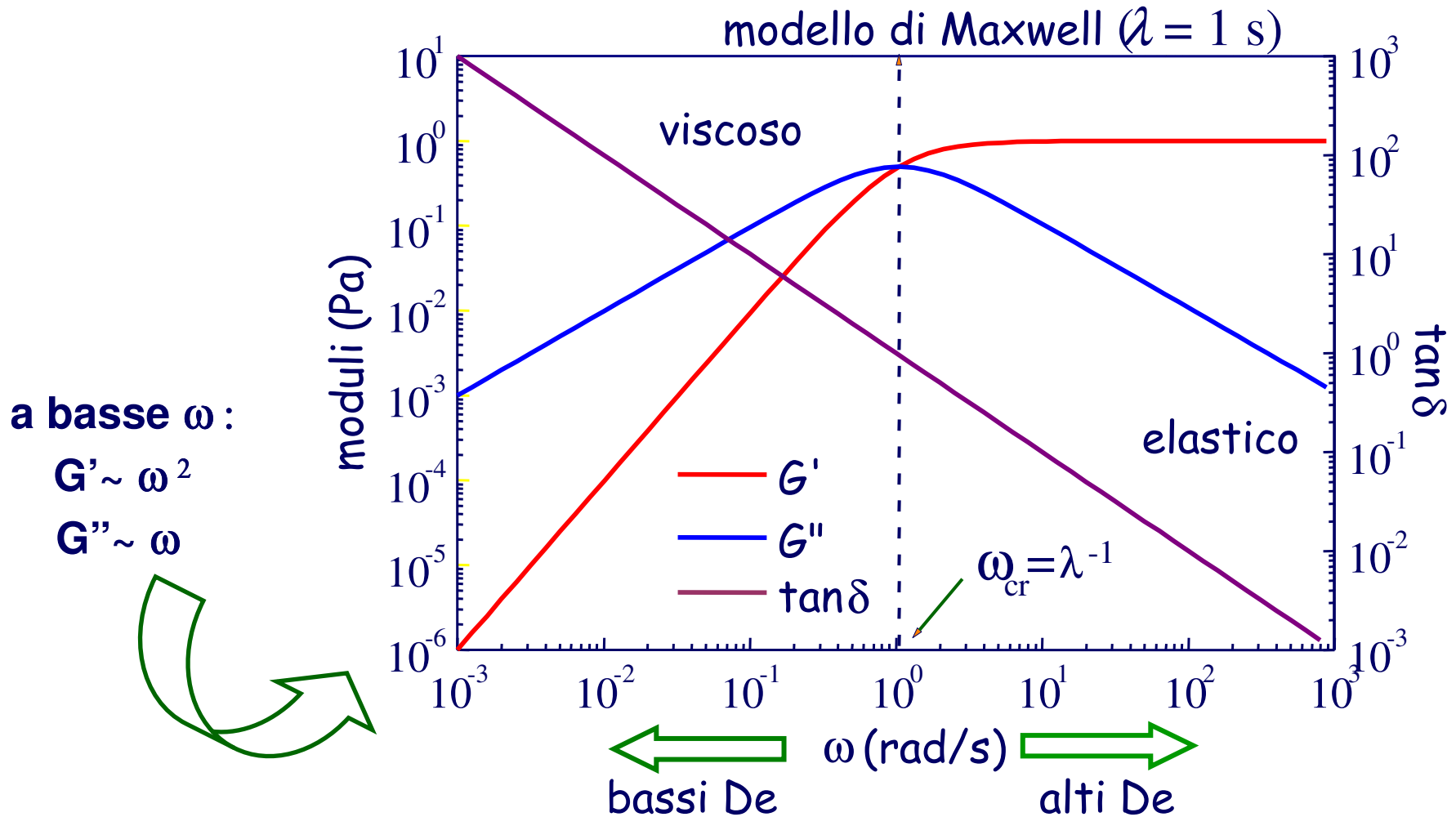


comparsa di un plateau ( $G' \cong G_N^0$ ) per  $M > M_c$

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho N_A k T}{M_e}$$

# Modello di Maxwell in regime oscillatorio

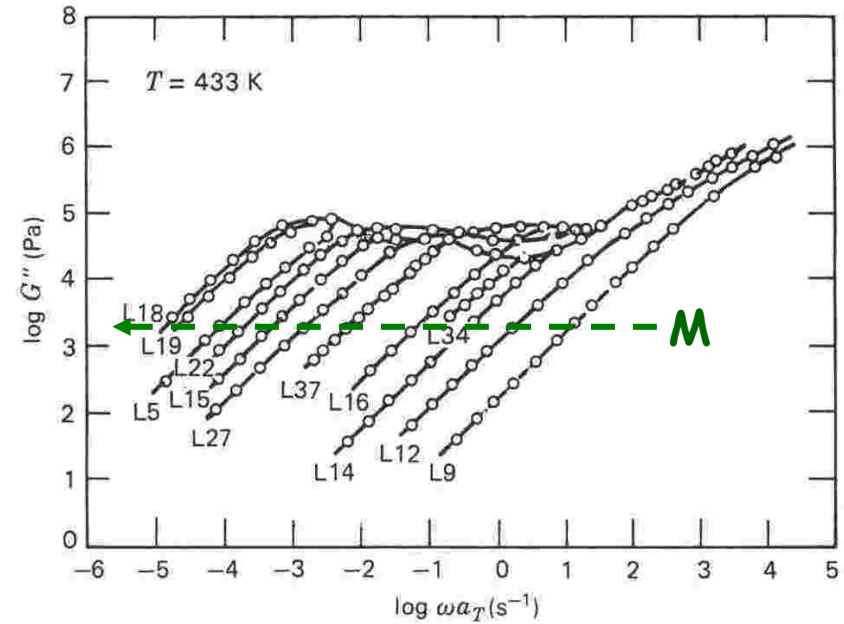
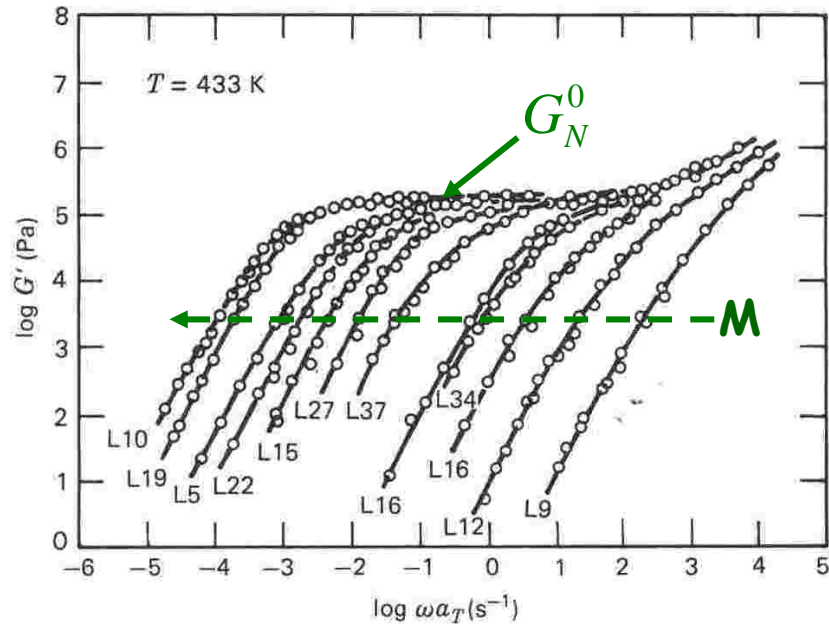
$$G' = \frac{G \omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad G'' = \frac{G \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad \tan \delta = \frac{1}{\omega \lambda}$$





# polimeri fusi: proprietà viscoelastiche e peso molecolare

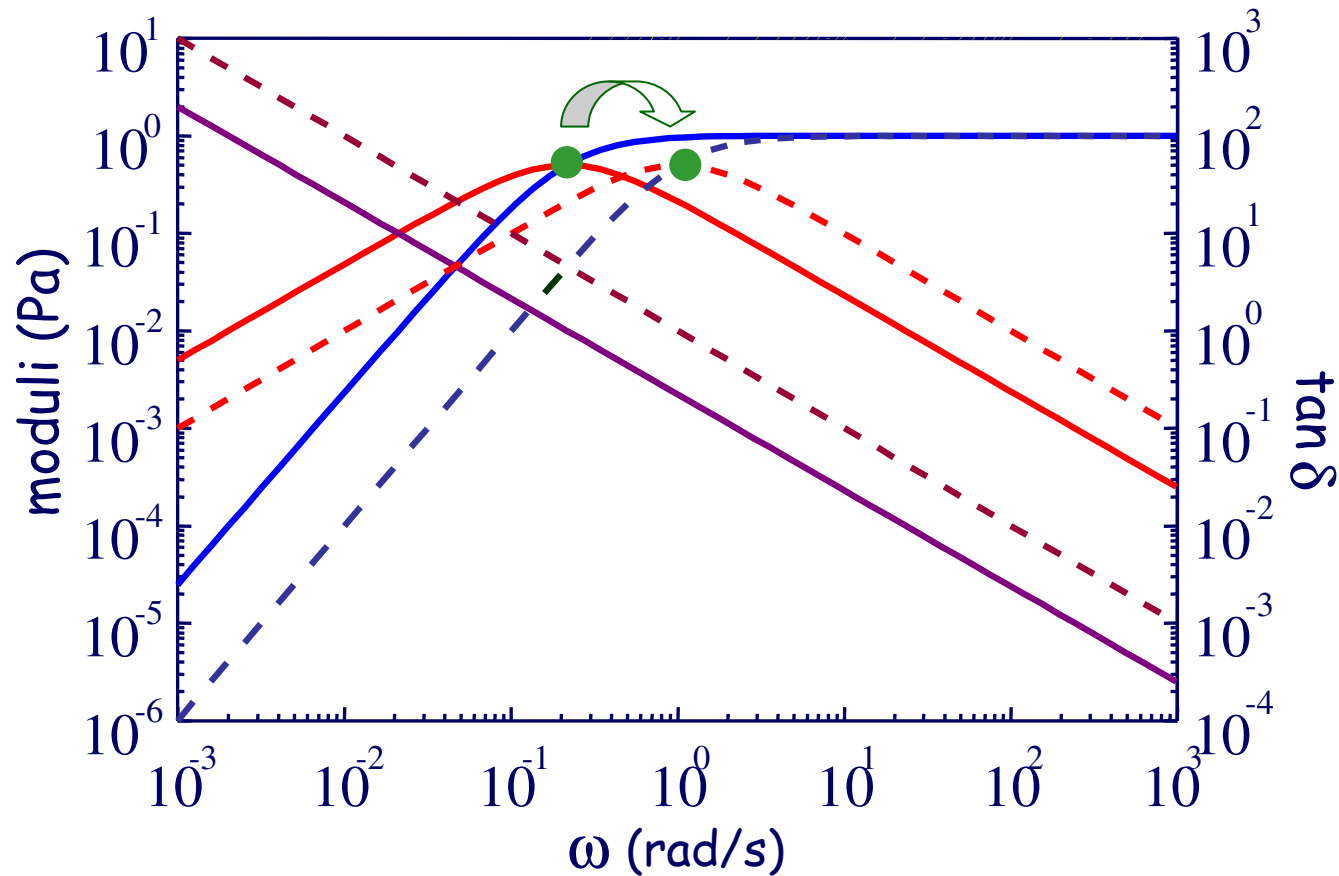
polistirene : pesi molecolari crescenti (8900 → 580000)



comparsa di un plateau ( $G' \cong G_N^0$ ) per  $M > M_c$

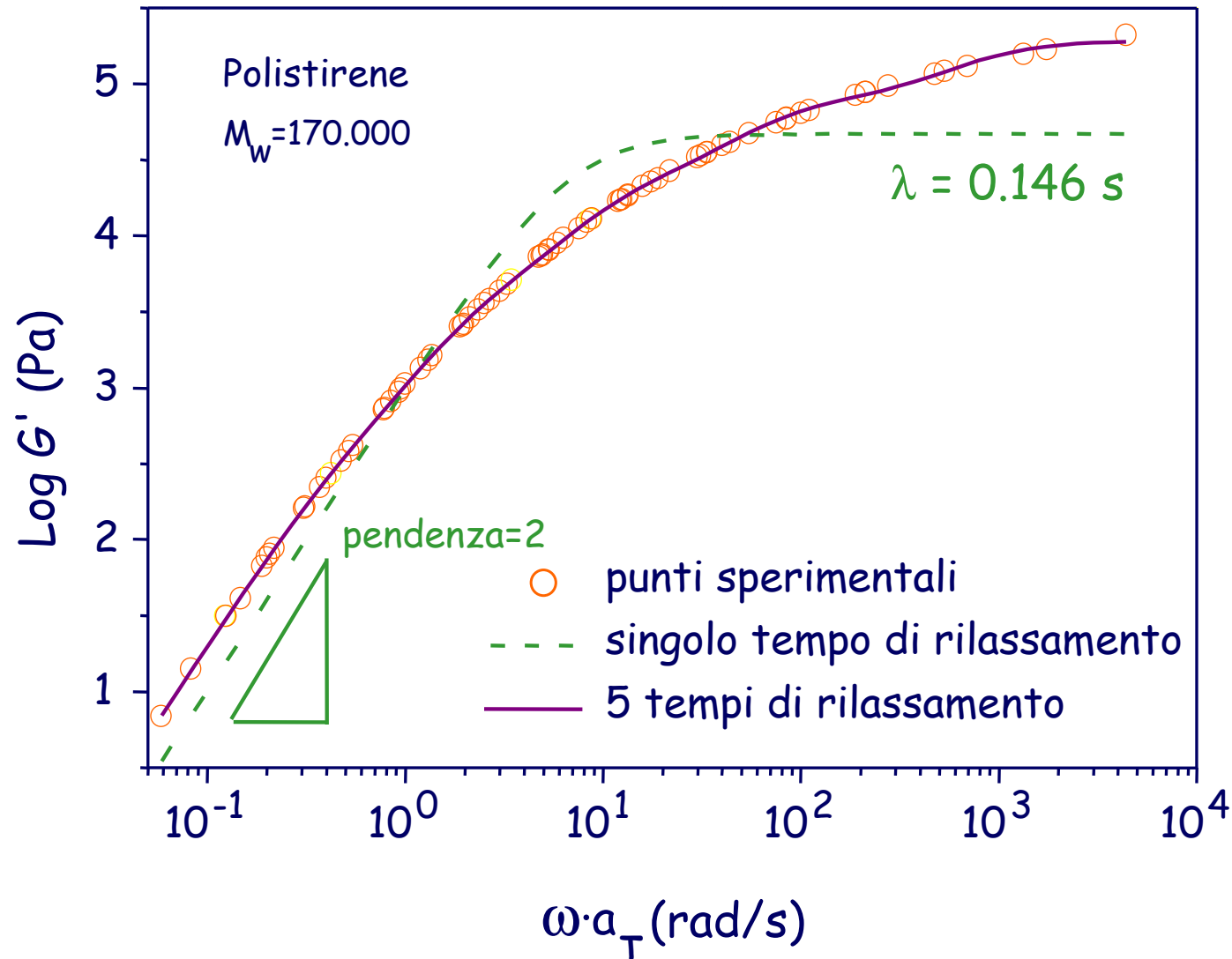
$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho N_A k T}{M_e}$$

# variazioni del tempo di rilassamento $\lambda$ sul modello di Maxwell ( $\lambda = 5$ s linea continua $\rightarrow$ $\lambda = 1$ s linea tratteggiata)



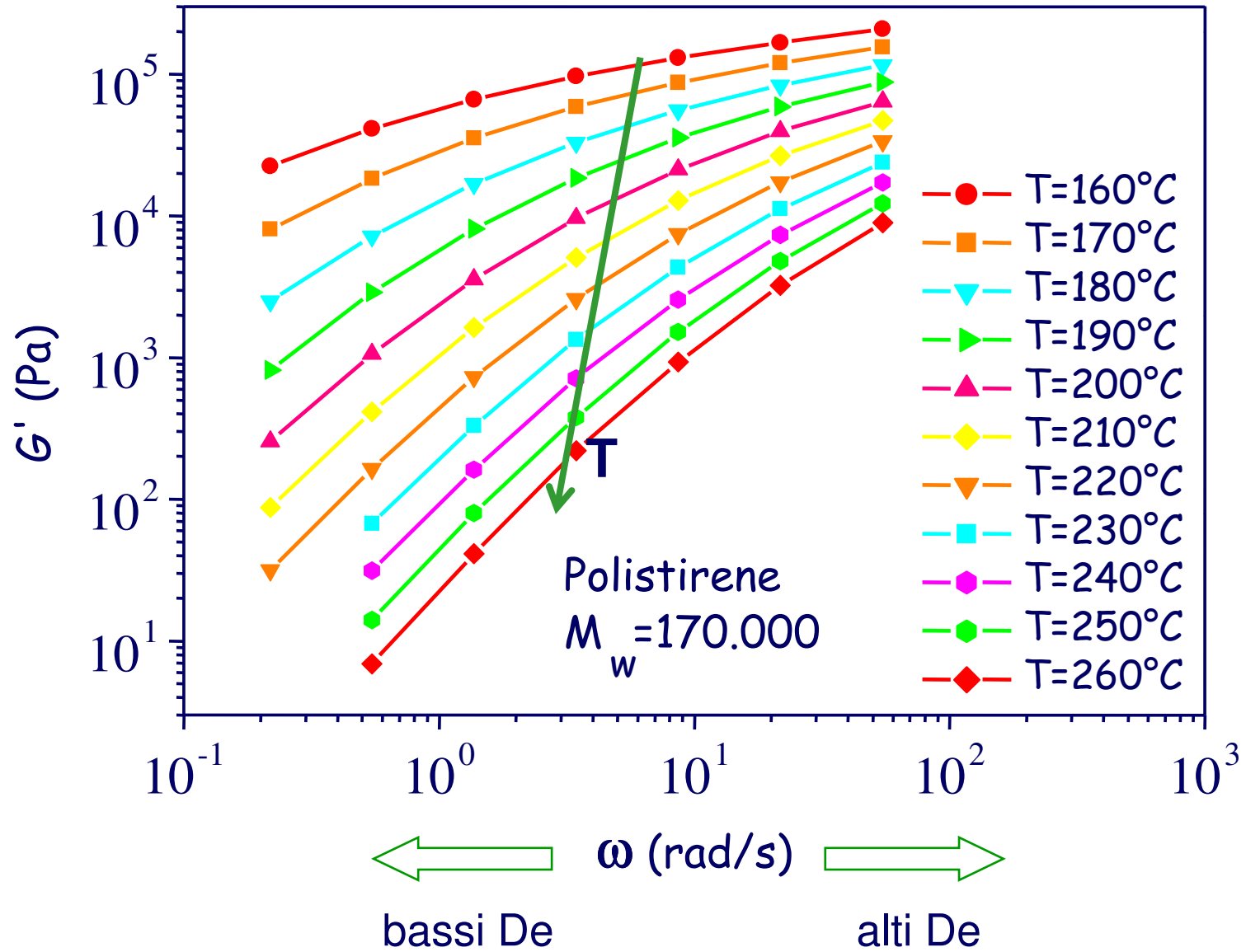
le curve traslano lungo l'asse delle frequenze

Per descrivere i sistemi reali servono più tempo di rilassamento



$$G' = \sum_{i=1}^N \frac{G_i \omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad G'' = \sum_{i=1}^N \frac{G_i \omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad G_i(\lambda_i) \quad \text{spettro dei tempi di rilassamento}$$

# Scansioni di frequenza a differente T



# Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)

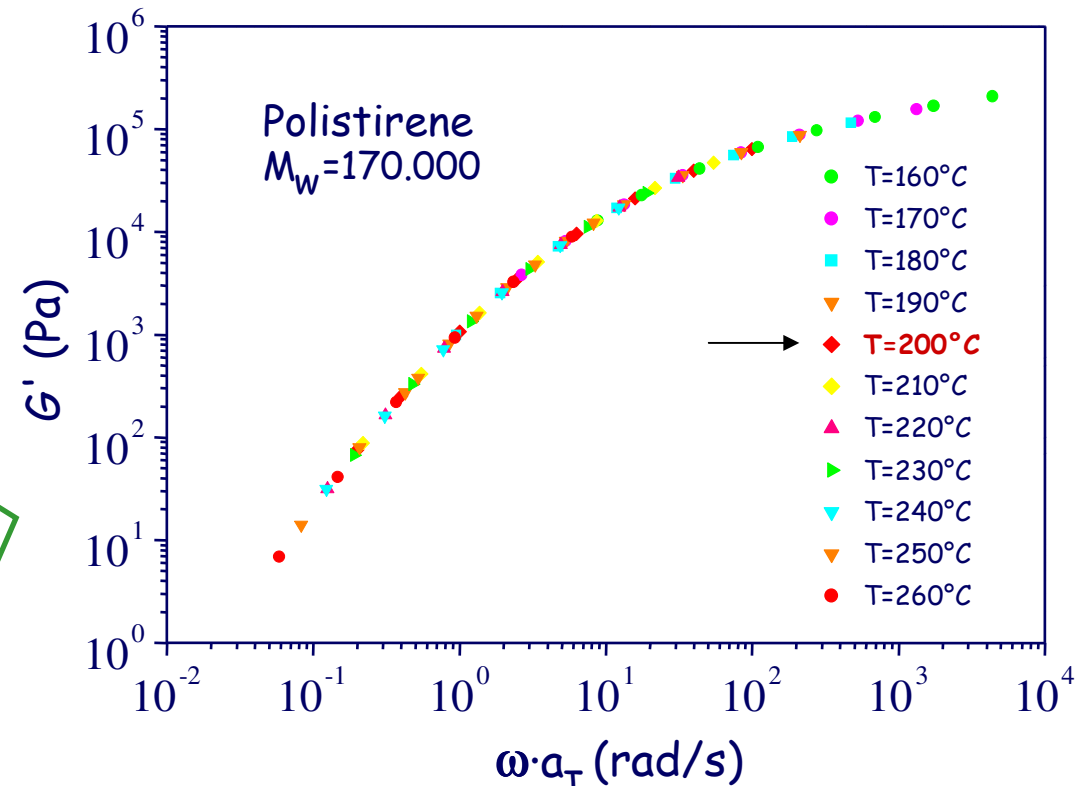
se il materiale ha uno o più tempi di rilassamento a  $T_0$   
ed è termoreologicamente semplice

$$\lambda_i(T_0)$$
$$i = 1, \dots, n$$

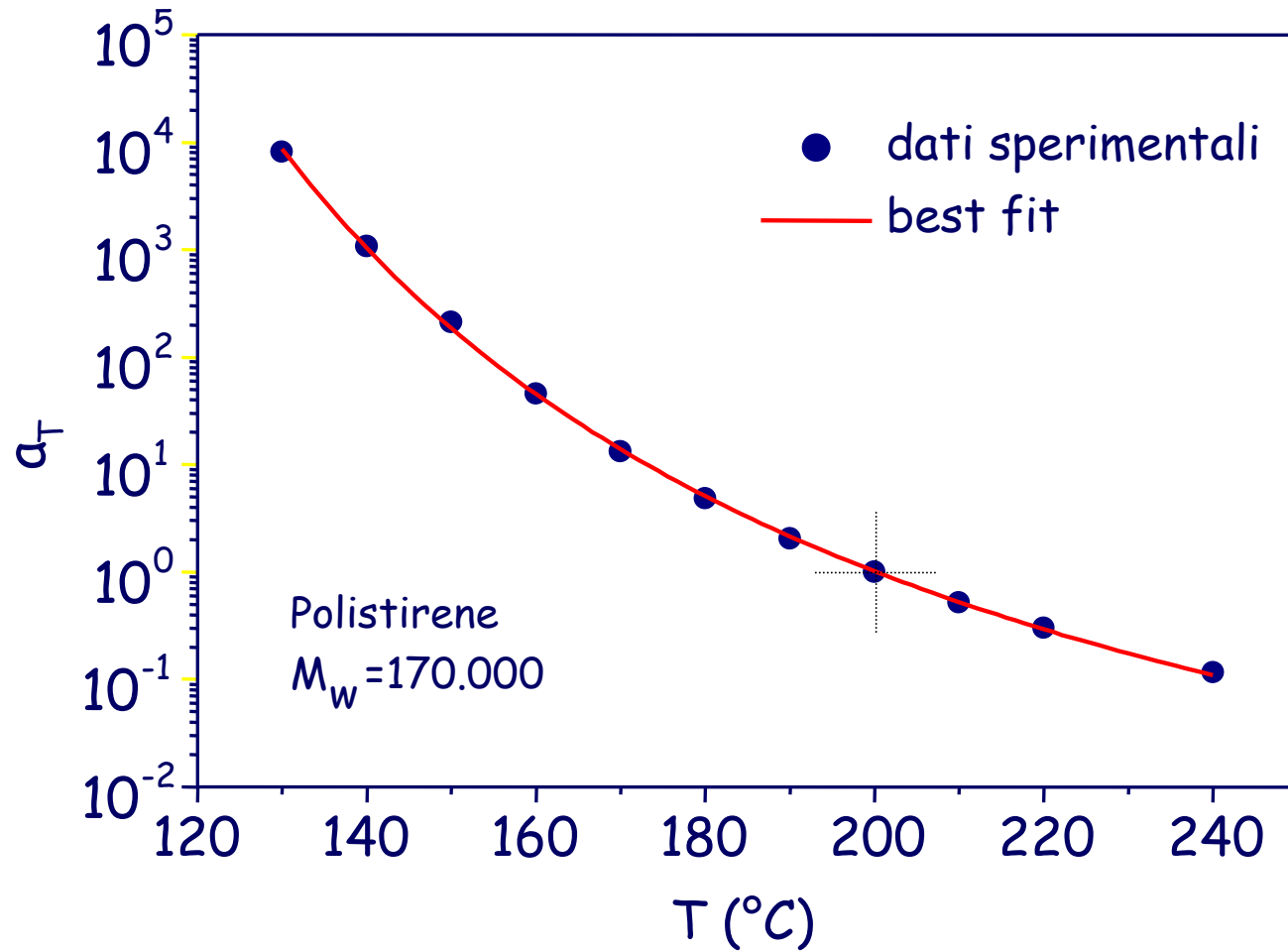
passando ad una nuova  $T$  le modalità di rilassamento della struttura  
non cambiano e cambiano solo i tempi ma in maniera simile  
(moltiplicati per lo stesso fattore  $a_T$ )

$$\lambda_i(T) = \lambda_i(T_0) \cdot a_T$$

le curve si sovrappongono  
perfettamente se traslate  
lungo l'asse delle frequenze  
ottenendo una **master curve**



# Fattore di traslazione come funzione della temperatura

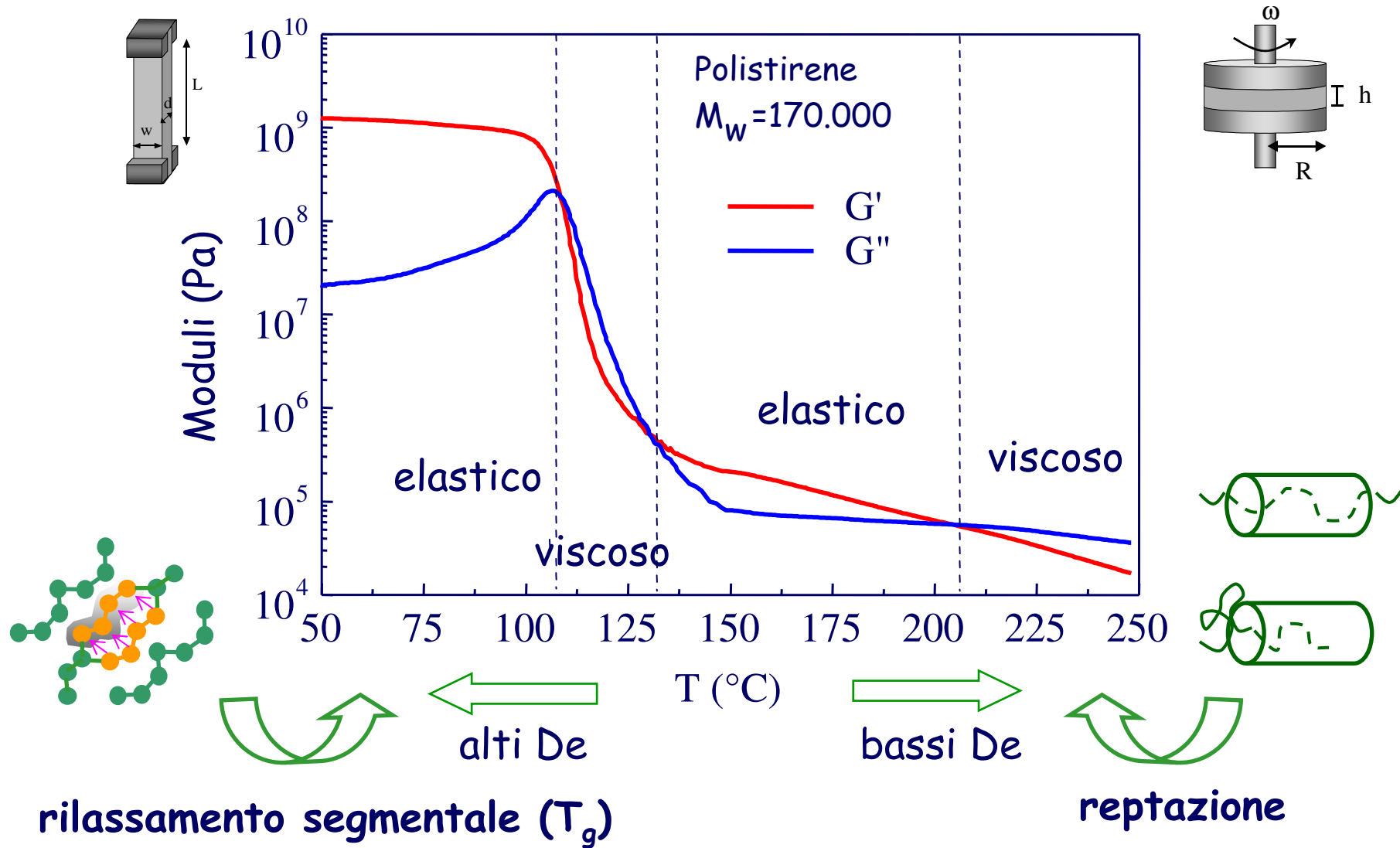


equazione di  
Williams-Landel-Ferry (WLF)

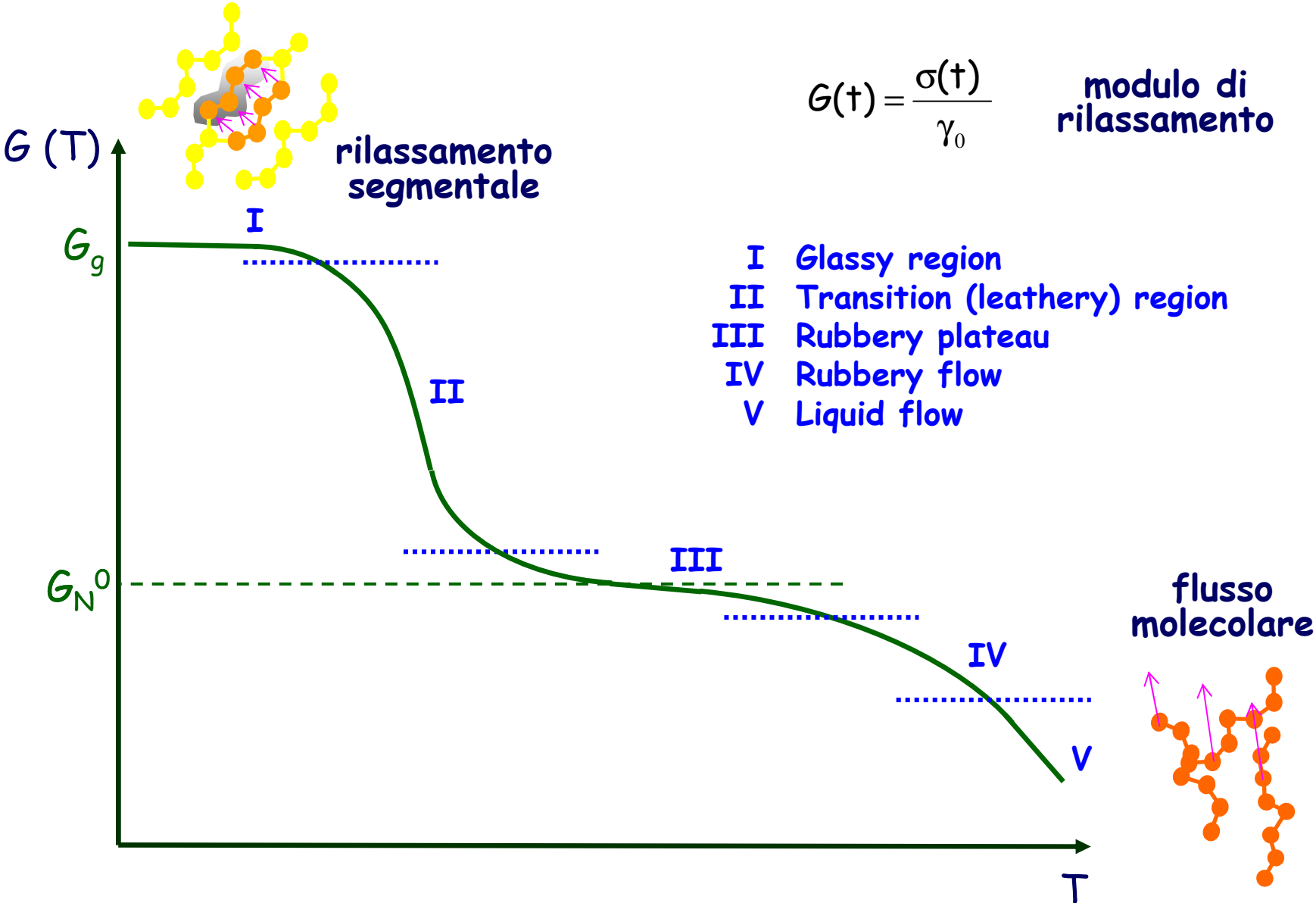


$$\log a_T = \frac{-C_{1,0}(T - T_0)}{C_{2,0} + (T - T_0)}$$

# Scansione di temperatura isocrona ( $\omega$ costante)



# Modulo elastico in funzione della temperatura per polimeri amorfi





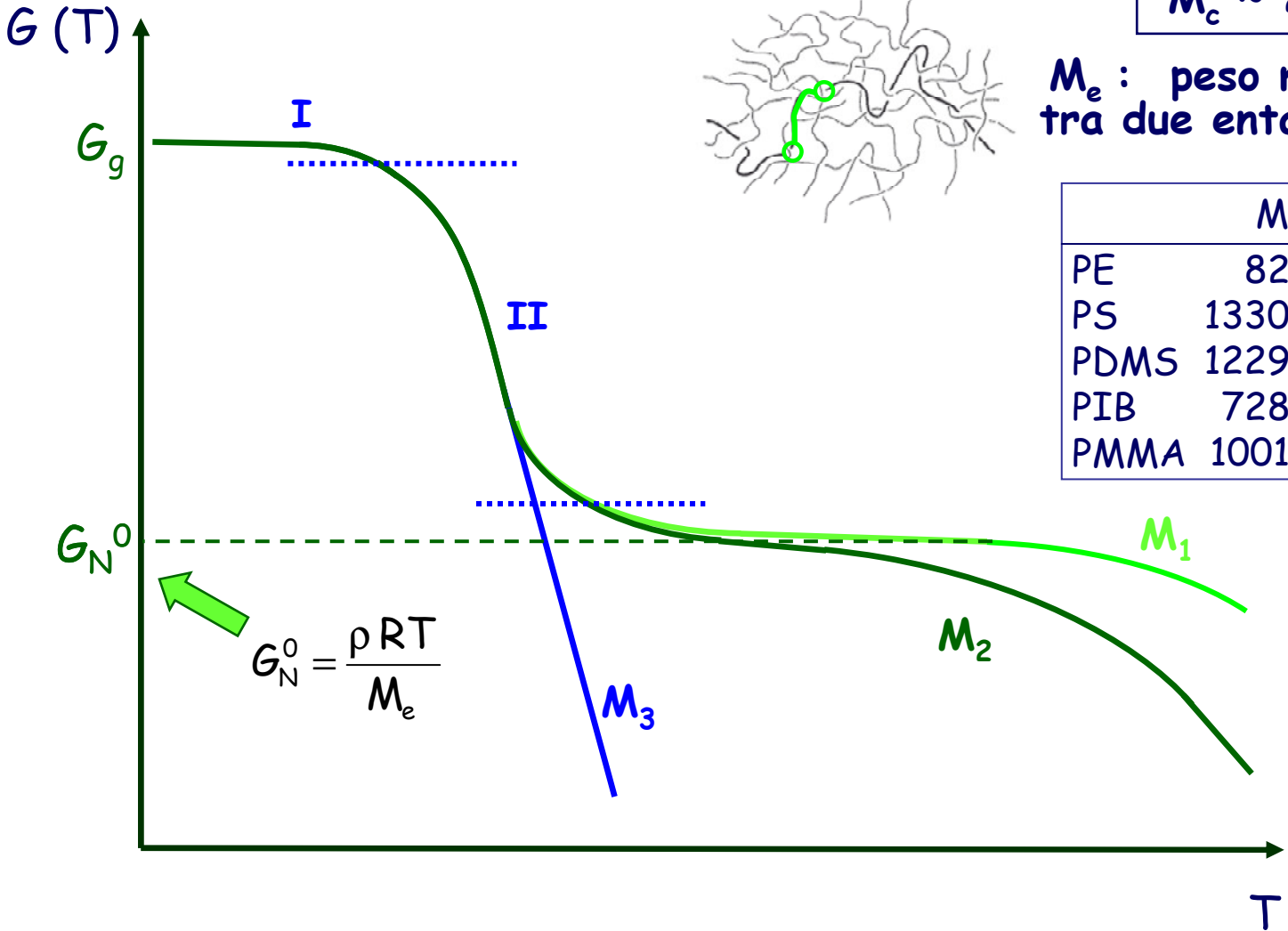
# Modulo elastico in funzione della temperatura per polimeri amorfi

$M_1 > M_2 > M_c > M_3$

$M_c$  : peso molecolare critico

$M_c \sim 2 \cdot M_e$

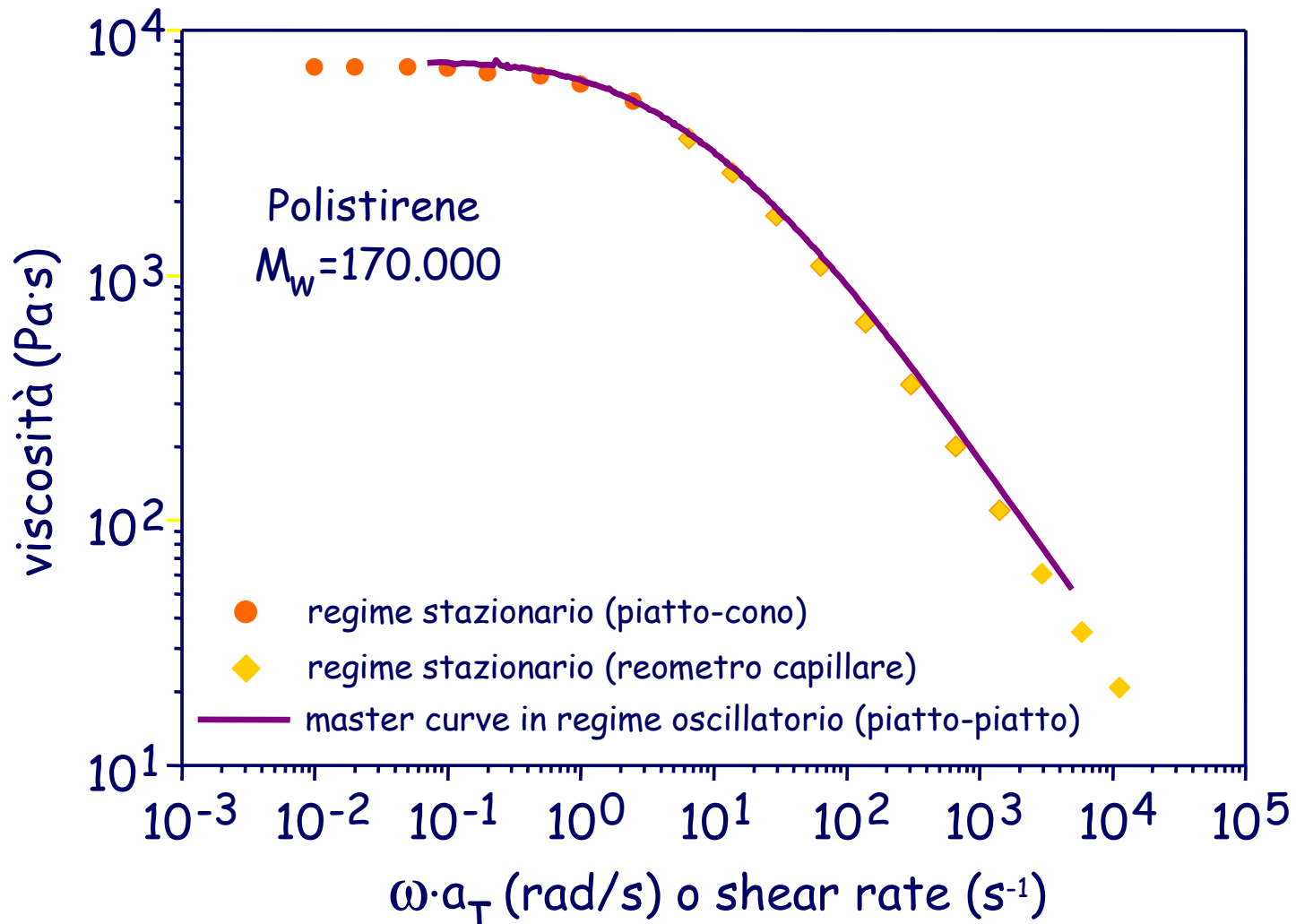
$M_e$  : peso molecolare tra due entanglements



	$M_e$	$M_c$
PE	828	3800
PS	13309	36000
PDMS	12293	29000
PIB	7288	17000
PMMA	10013	27500

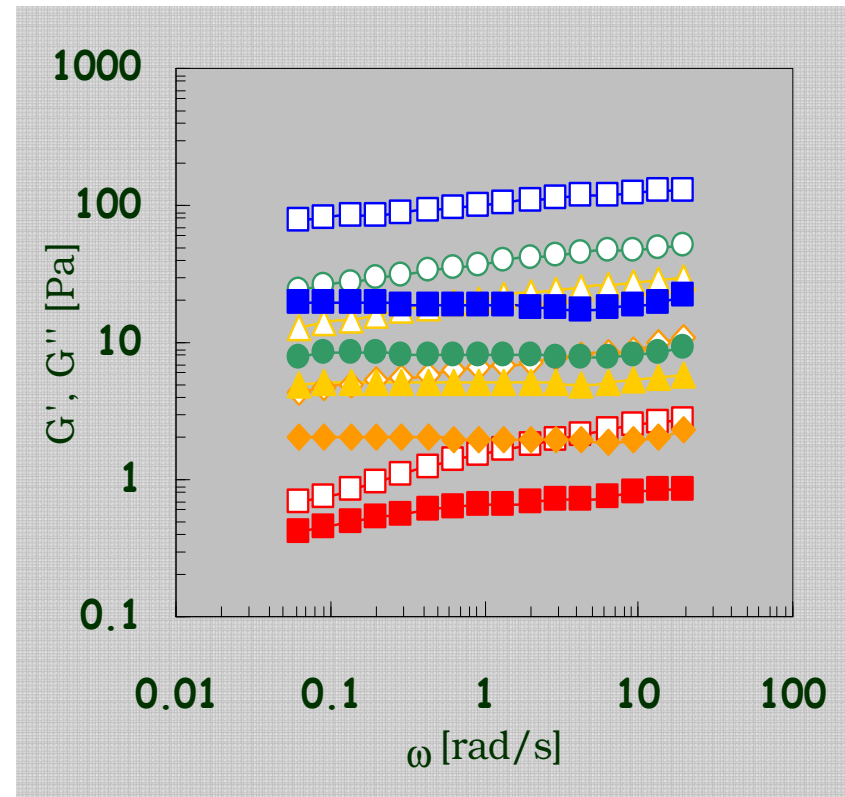
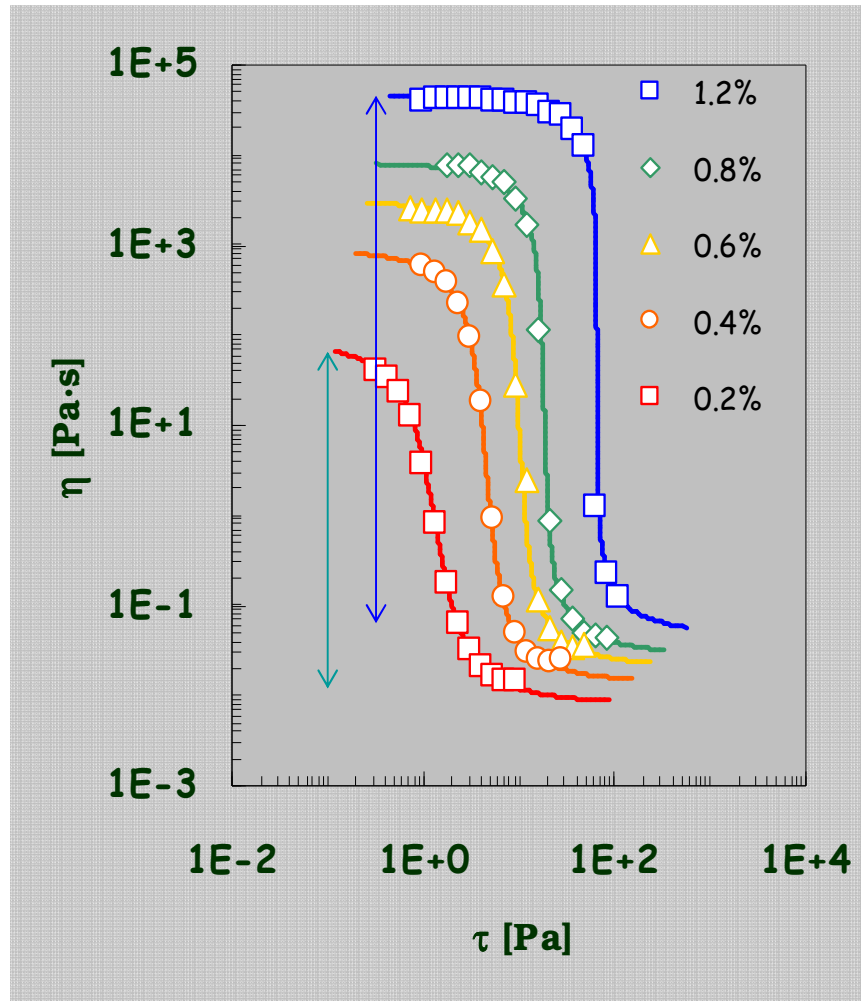
# Regola di Cox-Merz

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega) \right|_{\dot{\gamma}=\omega}$$

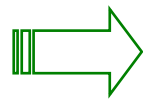


proprietà non lineari (in continuo) da prove in oscillatorio in regime lineare

# sistemi scleroglucano/acqua



curve di flusso  
viscosità - sforzo



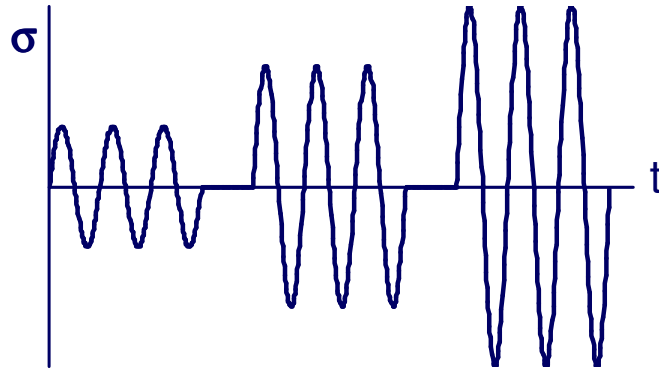
transizione sol/gel



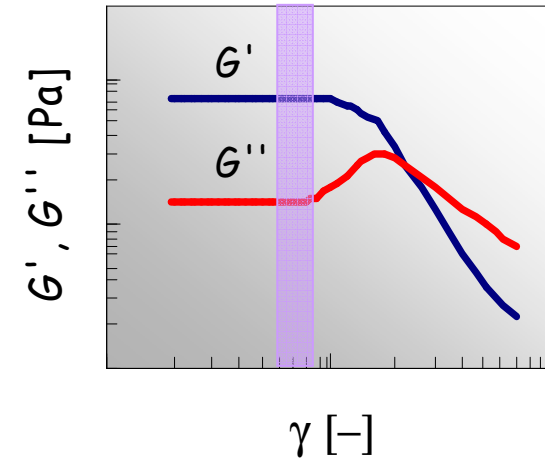
spettri meccanici  
moduli - frequenza

## *stress sweep tests (SS)*

moto oscillatorio a  $\omega$  costante e  $\sigma_0$  crescente

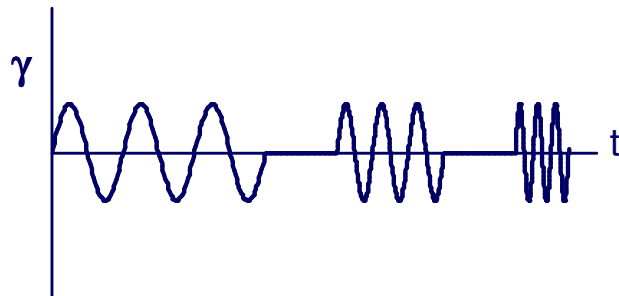


limiti del campo viscoelastico lineare  
( $\gamma_c, \sigma_c$ )

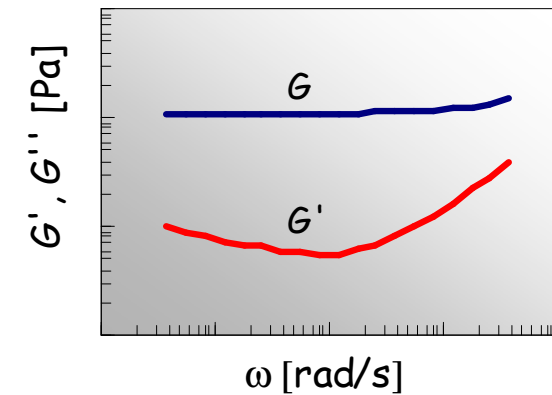


## *frequency sweep tests (FS)*

moto oscillatorio a  $\gamma_0$  costante e  $\omega$  (crescente o decrescente)



spettro meccanico



## Derivazione delle risposte in moto oscillatorio dal modello viscoelastico generalizzato

$$\tau_{yx} = \tau = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_{yx}(t') dt'$$

$$\tau = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_{yx}^0 \cos(\omega t') dt' = - \dot{\gamma}_{yx}^0 \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega(t-s)) ds$$

$$\tau = - \left[ \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds \right] \dot{\gamma}_{yx}^0 \cos(\omega t) - \left[ \int_0^{\infty} G(s) \sin(\omega s) ds \right] \dot{\gamma}_{yx}^0 \sin(\omega t)$$

$$\eta'(\omega) = \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds \quad \eta''(\omega) = \int_0^{\infty} G(s) \sin(\omega s) ds$$

$$\tau(t) = -\eta'(\omega) \dot{\gamma}_{yx}^0 \cos(\omega t) - \eta''(\omega) \dot{\gamma}_{yx}^0 \sin(\omega t)$$

modello di Maxwell



$$G(s) = \frac{\eta}{\lambda} \exp\left(-\frac{s}{\lambda}\right) \quad \Rightarrow \quad G' = \eta'' \omega = \frac{G \omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad G'' = \eta' \omega = \frac{G \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}$$