

La reologia dei fusi polimerici non entanglati non è più semplice di quella dei fusi entanglati

Antonio Brasiello¹, Hongwei Liu² e Giovanni Ianniruberto^{2*}

¹*Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali Ambiente, Sapienza Università di Roma,*

Via Eudossiana 18, 00184 Roma, Italia

²*Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università Federico II,*

Piazzale Tecchio 80, 80125 Napoli, Italia

Sommario

In questo contributo vengono analizzati dati di letteratura su polimeri fusi sia di basso sia di alto peso molecolare, ovvero sia unentangled sia entangled, con l'obiettivo di dimostrare inequivocabilmente (per la prima volta) che il comportamento reologico non-lineare dei fusi unentangled è complesso, e molto simile a quello dei polimeri entangled, nonostante l'assenza degli entanglements. Anche nei fusi unentangled si osserva infatti un significativo fenomeno di thinning della viscosità, sia in flussi di shear che in flussi elongazionali, contrariamente a quanto previsto dalle teorie esistenti, basate sul modello di Rouse, che descrivono invece in modo molto efficace la reologia lineare di tali sistemi. Tali evidenze sono compatibili con il fenomeno di riduzione del coefficiente di attrito monomero, dovuto al co-allineamento dei segmenti di Kuhn del polimero indotto dal flusso, fenomeno "locale" e quindi indipendente dalla presenza di entanglements.

Abstract

This paper analyzes literature data on both low and high molecular weight polymer melts, i.e., both unentangled and entangled, with the aim of unequivocally demonstrating (for the first time) that the non-linear rheological behavior of unentangled melts is complex, and very similar to that of entangled ones, despite the absence of entanglements. Indeed, even in unentangled melts a significant phenomenon of viscosity thinning is observed, both in shear and elongational flows, contrary to what is predicted by existing theories, based on the Rouse model, which instead well describe the linear rheology of such systems. These findings are compatible with the phenomenon of reduction of the monomeric friction coefficient, due to the flow-induced co-alignment of the Kuhn segments of the polymer, a "local" phenomenon, hence independent of the possible presence of entanglements.

Keywords: polymer melts, nonlinear rheology, monomeric friction

1. INTRODUZIONE

È ben noto che la reologia dei polimeri lineari allo stato fuso dipende in modo significativo dal peso molecolare M del polimero, ed in modo diverso a bassi o alti valori di M . Ad esempio, nei polimeri di basso peso molecolare (inferiore al cosiddetto peso molecolare critico M_c) la viscosità di zero-shear, η_0 , è proporzionale ad M , mentre nei polimeri di alto peso molecolare ($M > M_c$) risulta $\eta_0 \propto M^{3.4}$ (Doi e Edwards, 1986). Questo diverso scaling è dovuto ai cosiddetti entanglements, vincoli topologici che nascono dall'impenetrabilità tra le diverse catene polimeriche del fuso e che diventano sempre più significativi al crescere di M . Per questo motivo i fusi con $M \ll M_c$ vengono detti non entanglati (o unentangled) e quelli con $M \gg M_c$ entanglati (o entangled).

Le differenze tra polimeri unentangled ed entangled sono molto evidenti anche negli esperimenti di risposta in frequenza in cui si passa da una risposta Rouse-like per $M \ll M_c$, caratterizzata da un andamento monotono crescente sia del modulo elastico G' che del modulo viscoso G'' , ad una risposta completamente

diversa per $M \gg M_c$: dopo la zona terminale G' raggiunge un plateau, mentre G'' decresce al crescere della frequenza (Doi e Edwards, 1986). Ad alte frequenze il comportamento diviene poi indipendente da M , essendo la risposta reologica controllata dalla dinamica “locale”, cosiddetta “glassy”.

Quanto detto sinora si riferisce alla risposta reologica lineare. In ambito non-lineare, infatti, la situazione è meno chiara, soprattutto perché la caratterizzazione reologica in flussi veloci è ben più complessa. Basti pensare, ad esempio, che solo in tempi molto recenti sono stati pubblicati articoli sulla risposta reologica di fusi polimerici in flussi elongazionali, grazie allo sviluppo del “Filament Stretching Rheometer” (FSR) da parte di Hassager e collaboratori (Bach *et al.*, 2003; Matsumiya *et al.*, 2018). L’obiettivo di questo breve contributo è quello di discutere queste recenti evidenze sperimentali, evidenziando analogie e differenze tra fusi unentangled ed entangled, anche alla luce degli ancor più recenti progressi sull’interpretazione molecolare della risposta reologica dei fusi polimerici in flussi veloci (Ianniruberto *et al.*, 2020).

2. FUSI UNENTANGLED E ENTANGLED IN FLUSSI DI SHEAR ED ELONGAZIONALI

Ci limiteremo ad esaminare dati relativi al polistirene (PS), uno dei polimeri più studiati in letteratura, soffermandoci per brevità su flussi di shear ed elongazionali uniassiali in condizioni stazionarie. La Figura 1 riporta la viscosità al variare della shear rate per diversi fusi di PS (con conformazione lineare), con $M = 10, 14, e 20 kDa$. Essendo $M_c \approx 30 kDa$ per il PS (Doi e Edwards, 1986), si tratta di fusi unentangled.

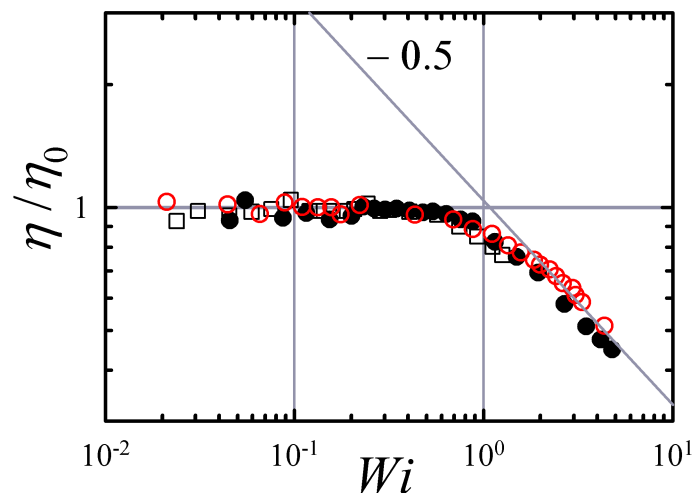


Figura 1. Viscosità (normalizzata con il valore di zero-shear) al variare del numero di Weissenberg (prodotto di shear rate e tempo di rilassamento più lungo) per diversi fusi unentangled di PS. I quadrati vuoti e i cerchi pieni neri sono dati di Stratton (1972) di fusi con $M = 10 kDa$ e $20 kDa$, rispettivamente. I cerchi vuoti rossi si riferiscono ad un fuso con $M = 13.7 kDa$ (Santangelo e Roland, 2001).

La Figura 2 mostra invece dati di viscosità per fusi di PS con $M = 133$ e $185 kDa$ di Costanzo *et al.* (2016), e quindi certamente entangled.

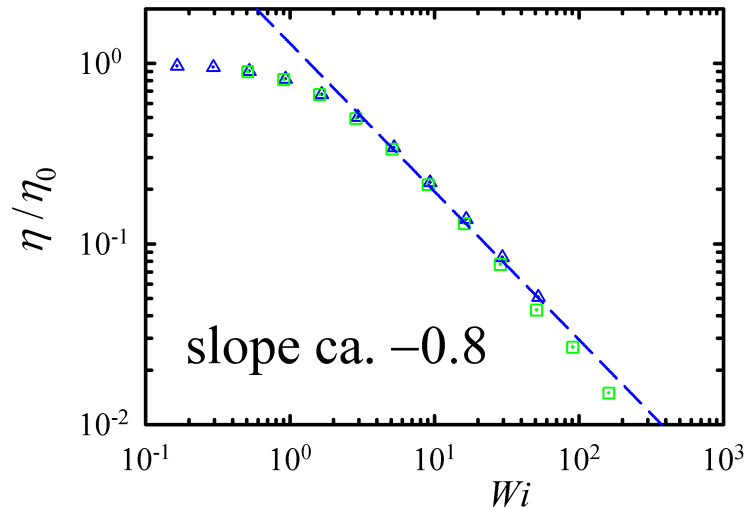


Figura 2. Viscosità (normalizzata con il valore di zero-shear) al variare del numero di Weissenberg per diversi fusi entangled di PS. I triangoli blu e i quadrati verdi sono dati di Costanzo *et al.* (2016) relativi a fusi con $M = 133 \text{ kDa}$ e 185 kDa , rispettivamente.

Le Figure 1 e 2 mostrano che sia i fusi unentangled sia quelli entangled sono shear thinning. Sebbene i dati indichino un comportamento asintotico a legge di potenza con esponenti diversi, è importante notare che i dati relativi ai fusi unentangled raggiungono valori del numero di Weissenberg ($Wi \approx 4$) decisamente inferiori rispetto a quelli dei fusi entangled ($Wi \approx 100$). In particolare, si può notare che a $Wi \approx 4$ sia i fusi unentangled sia quelli entangled mostrano un thinning simile, $\eta/\eta_0 \approx 0.5$. Ciò è in qualche modo sorprendente in quanto in letteratura viene spesso detto che i fusi unentangled sono ben descritti dal modello di Rouse (si veda ad esempio Larson, 1988), sebbene il modello di Rouse non preveda shear thinning. Il modello di Rouse è infatti adeguato a fusi unentangled ma solo nel limite viscoelastico lineare.

È utile a questo punto fare un analogo confronto tra fusi unentangled e fusi entangled in flussi elongazionali. La Figura 3 riporta dati molto recenti di viscosità in flussi elongazionali uniassiali, relativi ad un fuso unentangled di PS con $M = 27 \text{ kDa}$ (Matsumiya *et al.*, 2018), al variare del numero di Weissenberg, $Wi = \dot{\epsilon}\tau$ (dove $\dot{\epsilon}$ è la velocità di stiro e τ il tempo di rilassamento più lungo)

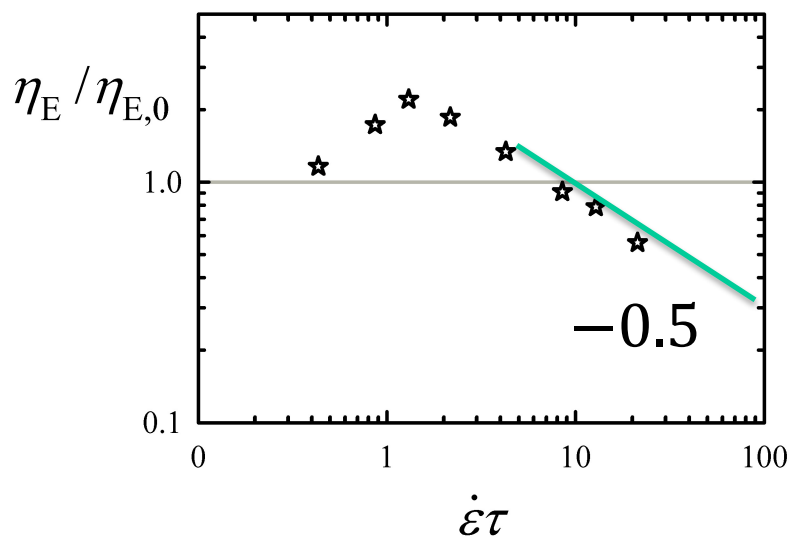


Figura 3. Viscosità elongazionale (normalizzata con il corrispondente valore in flussi lenti) al variare di $Wi = \dot{\epsilon}\tau$ per un fuso di PS con $M = 27 \text{ kDa}$.

La Figura 4 riporta invece dati di viscosità elongazionale per gli stessi fusi entangled di Figura 2.

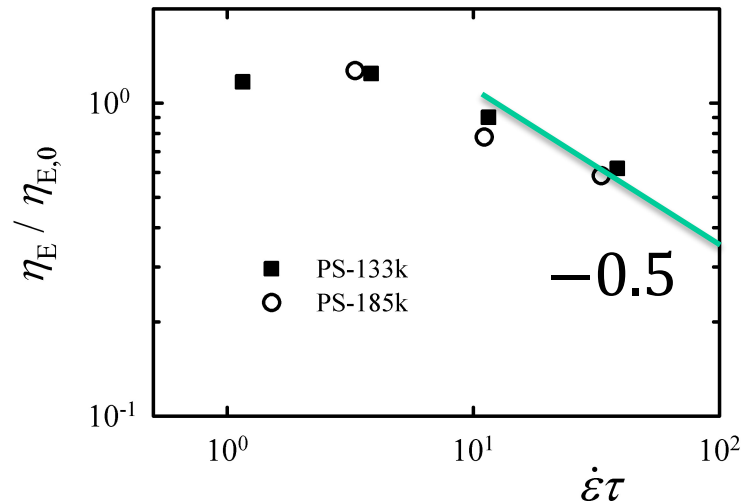


Figura 3. Viscosità elongazionale (normalizzata con il valore in flussi lenti) al variare di $Wi = \dot{\epsilon}\tau$ per gli stessi fusi di PS di Figura 2.

Esaminando le Figure 3 e 4 si nota che anche in flussi elongazionali il comportamento dei fusi unentangled è simile a quello dei fusi entangled, in particolare in flussi veloci. Infatti, in entrambi i casi la viscosità diminuisce al crescere della velocità di stiro con una legge di potenza avente esponente pari circa a -0.5 . Differenze, ma solo di tipo qualitativo, si osservano a velocità di stiro intermedie, dove i fusi unentangled mostrano un fenomeno di thickening, ovvero di incremento della viscosità, decisamente più marcato dei fusi entangled.

I risultati riportati nelle figure precedenti evidenziano con chiarezza che i fusi unentangled hanno un comportamento reologico non lineare molto simile a quello dei fusi entangled. In altre parole, nonostante l'assenza degli entanglements, i fusi di basso peso molecolare hanno una reologia altrettanto, se non addirittura più complessa dei fusi di alto peso molecolare. Questo fatto in letteratura non è assolutamente enfatizzato. Anzi, nella comunità reologica, è diffusa l'idea che i sistemi unentangled siano più semplici. Questo è vero, ma solo nel limite lineare in cui tali sistemi sono ragionevolmente descritti dal modello di Rouse. In flussi veloci, invece, il modello di Rouse è totalmente inadeguato. Basti pensare che in flussi di shear stazionari il modello di Rouse prevede una viscosità costante al variare della shear rate, in contrasto con i dati in Figura 1. In flussi elongazionali uniassiali, lo stesso modello prevede il fenomeno del thickening (osservato in Figura 3 a rate moderate), ma con una divergenza della viscosità elongazionale per $Wi \gtrsim 1$. In altre parole, il modello di Rouse non prevede assolutamente il thinning che emerge dai dati in Figura 2 a velocità di stiro più elevate.

3. DISCUSSIONE E CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Per potere descrivere la reologia non lineare dei fusi di basso peso molecolare è evidente che occorre modificare il modello classico di Rouse. Prima di tutto occorre tenere conto della estensibilità finita delle catene polimeriche, ovvero del loro comportamento non-Gaussiano. In letteratura esistono modelli che tengono conto di tale fenomeno, noto anche come effetto FENE (Finite Extensible Nonlinear Elastic), e che prevedono shear thinning in flussi di shear stazionari ed una mitigazione del thickening in flussi elongazionali, con un plateau ad alte velocità di stiro (dovuto appunto all'estensibilità finita). Tuttavia, lo shear thinning previsto è quantitativamente modesto rispetto a quello che mostrano i dati in Figura 1, ed in flussi elongazionali tali modelli non prevedono affatto la diminuzione di viscosità che emerge dalla Figura 3.

Entrambe queste discrepanze possono essere risolte invocando il fenomeno di riduzione del coefficiente di attrito monomero, dovuto al co-allineamento dei monomeri indotto dai flussi veloci (Ianniruberto *et al.*, 2012 e 2020). Un coefficiente di attrito più basso, infatti, determina un calo di viscosità sia in flussi di shear sia in flussi elongazionali. È evidente che in questi ultimi il fenomeno è più marcato, essendo il flusso

elongazionale uniassiale irrotazionale, e quindi molto più “efficace” nell’allineare le catene polimeriche su scala monomerica.

Come recentemente evidenziato da Watanabe e collaboratori (Matsumiya *et al.*, 2021), un’ulteriore difficoltà è connessa con la possibile violazione in flussi veloci della legge di Einstein che lega il coefficiente di diffusione al coefficiente di attrito. In altre parole, non è detto che la riduzione del coefficiente di attrito determini un aumento del coefficiente di diffusione rispettando il legame di proporzionalità inversa predetto da Einstein in condizioni di equilibrio. In altre parole, in flussi veloci l’intensità delle forze Browniane non è detto rispetti più il cosiddetto teorema fluttuazione-dissipazione.

In conclusione, i dati recenti sulla risposta reologica non-lineare dei fusi di basso peso molecolare qui riassunti mostrano con chiarezza che siamo ancora lontani da una reale comprensione del comportamento dei polimeri in flussi veloci, persino nel caso dei “semplici” fusi unentangled. Ciò rappresenta una sfida importante per tutta la comunità reologica internazionale.

BIBLIOGRAFIA

Bach, A.; Rasmussen, H. K.; Hassager, O. Extensional Viscosity for Polymer Melts Measured in the Filament Stretching Rheometer. *Journal of Rheology* 2003, 47 (2), 429–441. <https://doi.org/10.1122/1.1545072>.

Costanzo, S.; Huang, Q.; Ianniruberto, G.; Marrucci, G.; Hassager, O.; Vlassopoulos, D. Shear and Extensional Rheology of Polystyrene Melts and Solutions with the Same Number of Entanglements. *Macromolecules* 2016, 49 (10), 3925–3935. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00409>.

Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press, 1986

Ianniruberto, G.; Brasiello, A.; Marrucci, G. Simulations of Fast Shear Flows of PS Oligomers Confirm Monomeric Friction Reduction in Fast Elongational Flows of Monodisperse PS Melts As Indicated by Rheoptical Data. *Macromolecules* 2012, 45 (19), 8058–8066. <https://doi.org/10.1021/ma301368d>

Ianniruberto, G., Marrucci, G., Masubuchi, Y., Melts of Linear Polymers in Fast Flows, *Macromolecules* 2020, 53, 5023–5033, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00693>.

Larson, R. G., *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Butterworths Series in Chemical Engineering (1988).

Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Masubuchi, Y.; Huang, Q.; Hassager, O. Nonlinear Elongational Rheology of Unentangled Polystyrene and Poly(p-Tert-Butylstyrene) Melts. *Macromolecules* 2018, 51(23), 9710–9729. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01954>.

Santangelo, P. G.; Roland, C. M. Interrupted Shear Flow of Unentangled Polystyrene Melts. *Journal of Rheology* 2001, 45(2), 583–594. <https://doi.org/10.1122/1.1349711>.

Stratton, R. A. Non-Newtonian Flow in Polymer Systems with No Entanglement Coupling. *Macromolecules* 1972, 5(3), 304–310. <https://doi.org/10.1021/ma60027a015>.

Watanabe, H., Matsumiya, Y., Sato, T., Revisiting Nonlinear Flow Behavior of Rouse Chain: Roles of FENE, Friction-Reduction, and Brownian Force Intensity Variation, *Macromolecules* 2021, 54, 3700-3715, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00013>.