

## Applicazioni comuni di reologia dei polimeri

### Parte I: fluidi non-Newtoniani

**Vincenzo Villani**

Laboratorio di Chimica delle Macromolecole,  
Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata  
e-mail: vincenzo.villani@unibas.it

---

**Abstract:** In Elementary Principles of Polymer Rheology, found in the *Keywords section* of this issue, the fundamentals of viscosity of polymer materials have been introduced and pseudoplastic, dilatant, thixotropic, rheopectic, and plastic non-Newtonian behaviors have been discussed. In this contribution some significant cases of non-Newtonian behavior of common polymers will deal with. It is a very vast subject which often, due to its complexity, is not explored in school programs, but whose knowledge is increasingly required in current technological applications.

**Keywords:** fluidi tixotropici; fluidi reopectici; liquidi di Bingham; addensanti; gelificanti; Effetto ketchup

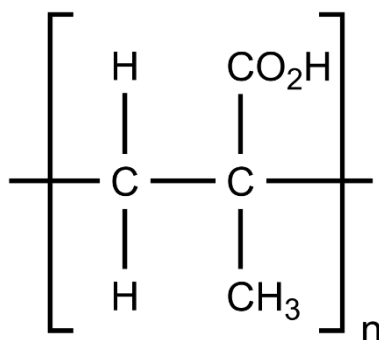
---

### Un viaggio nei polimeri che incontriamo quotidianamente

I *fluidi tixotropici*, la cui viscosità diminuisce durante il flusso, sono comuni per le soluzioni di polisaccaridi e polipeptidi utilizzate nell'industria alimentare, cosmetica, farmaceutica, delle vernici, ecc. Al contrario, questo stato è poco comune per i polimeri allo stato fuso, il cui flusso è attivato dall'agitazione termica ad alta temperatura.

Un comune fluido tixotropico è il *ketchup* che passa per agitazione dalla fase *gel* a quella *sol*; le sue proprietà reologiche sono essenzialmente dovute ai polisaccaridi modificatori di reologia, come la pectina o la gomma xantana. In ambito tecnologico, abbiamo elastomeri liquidi (sigillanti siliconici) e vernici tixotropiche (a base di acido polimetacrilico, PMAA, Figura 1).

Questi liquidi, in quiete formano un labile *polymer network*, tuttavia durante il flusso danno la transizione *gel* → *sol* che permette una posa facile e senza gocciolamento.



**Figura 1.** Struttura molecolare dell'acido polimetacrilico, PMAA

Per un *fluido reopectico*, la cui viscosità aumenta durante il flusso, si genera una struttura interna che si oppone allo scorrimento: durante transizione *sol* → *gel*, gli aggregati isolati dello stato *sol* sono via via trasformati nell'aggregato connesso dello stato *gel* del fluido macromolecolare. Un comune fluido reopectico è la maionese, emulsione di olio-in-acqua, stabilizzata dalla

lecitina (un fosfolipide, Figura 2) del tuorlo d'ovo, che agisce da *tensioattivo*: sotto l'azione del flusso, le micelle si interconnettono formando una rete.

Altresì, sono tixotropici lo yogurt, in cui la caseina denaturata forma il *protein network*, e la sospensione acqua-argilla nella produzione della ceramica.

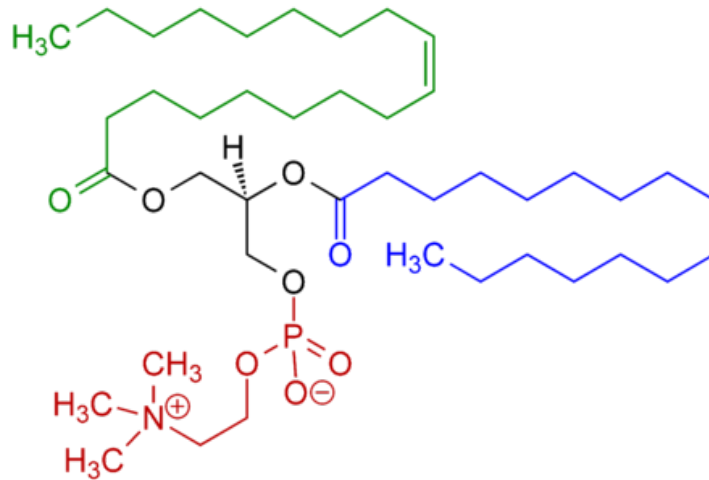


Figura 2. Formula di struttura della lecitina

I *liquidi plastici* o di Bingham, possono essere sia tixotropici che reopettici: sono caratterizzati dal fatto che presentano uno *sforzo di soglia allo scorrimento*, ovvero cominciano a scorrere solo al di sopra di un dato sforzo. Questo comportamento è dettato dalla presenza di una rete estesa di interazioni di non-legame del tipo legame idrogeno o aromatiche  $\pi-\pi$ . Si comportano come solidi fino alla soglia detta *yield-stress*  $\tau = \tau_y$  con modulo di taglio  $G$ , mentre per  $\tau > \tau_y$  scorrono come fluidi in modo lineare o non-lineare. Un comune liquido plastico è il dentifricio (a base di silicati o polisaccaridi come addensanti). Altresì, un composito termoplastico (il polistirene, ad esempio) o elastomerico (di gomma naturale o gomma stirene-butadiene, ad esempio) allo stato fluido, caricato con particelle di nerofumo (*carbon black*) o silice amorfa in percentuale sufficientemente alta, presentano una soglia di sforzo allo scorrimento e si comportano da fluido di Bingham (Figura 3).

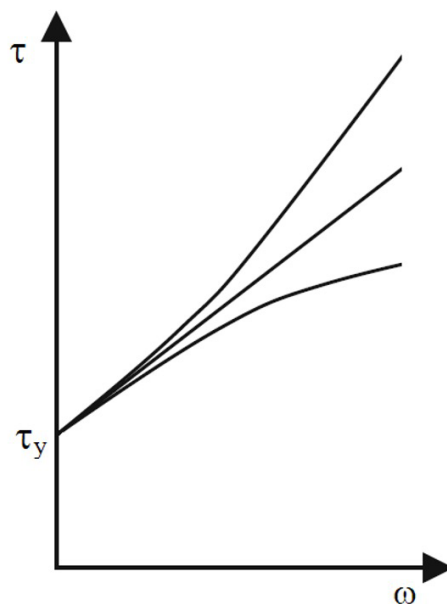


Figura 3. Curve di flusso  $\tau = \tau(\omega)$  di un fluido plastico di Bingham

Come è stato spiegato nella *sezione Keywords* di questo numero, per descrivere il comportamento di un fluido sia Newtoniano che non-Newtoniano vale una legge di potenza. Analogamente, per un fluido plastico scriveremo:

$$\tau = \tau_y + \eta_p \omega^n$$

Oltre a essere spesso dipendente dalla velocità di scorrimento e dal tempo, la viscosità è altamente sensibile alla temperatura. L'effetto di quest'ultima sulla viscosità dei liquidi è descritto dall'*Equazione esponenziale di Andrade* (1913):

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T}} \Rightarrow \ln \eta = \ln A + \frac{B}{T}$$

dove  $A$  e  $B$  sono costanti caratteristiche del materiale e  $T$  è la temperatura assoluta. In particolare, la costante  $B$  descrive l'energia d'attivazione dello scorrimento viscoso:

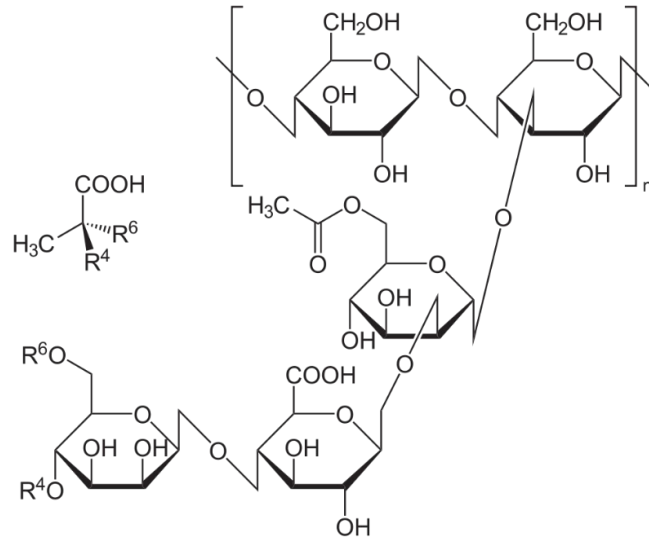
$$B = \frac{\Delta E}{R} \Rightarrow \eta = A \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

Come si può notare, la dipendenza è esponenziale e comporta importanti implicazioni nella lavorazione e caratterizzazione dei materiali polimerici.

Nelle applicazioni tecnologiche si utilizzano una moltitudine di polimeri tixotropici, reopettici, di Bingham come modificatori di reologia (*rheology modifier*). In questo modo abbiamo i *thinning agent* che riducono la viscosità del materiale, i *thickening agent* (*addensanti*) che aumentano la viscosità, i *gelificanti* (*gelling agent*) che formano lo stato gel. Questi *modifier* sono importanti nell'industria alimentare, cosmetica, farmaceutica, della detergenza, del cemento, ecc. Vediamo qualche esempio. Sono *thinning agent*, il poliossietilene (PEG,  $(-O-CH_2-CH_2-)_n$ ) le cui soluzioni acquose diluite presentano un comportamento *pseudoplastico*: a questo scopo sono utilizzate dai vigili del fuoco in quanto permettono un getto della soluzione molto maggiore di quello ottenuto con sola acqua. Analogamente, polimeri tipo PEG sono utilizzati come *superplasticizer* per diminuire la viscosità del cemento, riducendo in questo modo il rapporto acqua/cemento e migliorando le proprietà finali.

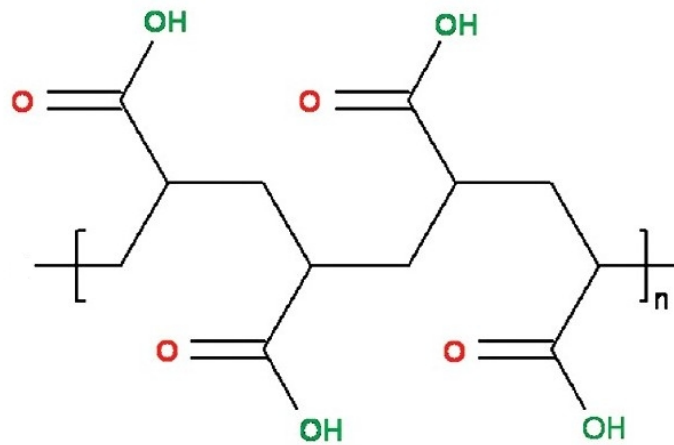
È un *gelling agent* la Xanthan gum, largamente usata nell'industria alimentare e cosmetica. Si tratta di un polisaccaride ramificato (Figura 4) che è stato ottenuto negli anni 1960 da processi fermentativi e che ha sostituito in larga misura la pectina.

Alla concentrazione di meno dell'1% in peso, produce un forte aumento di viscosità creando uno stato *gel* nell'alimento; aumentando, però, la velocità di scorrimento permette il passaggio allo stato *sol* proprio del comportamento tixotropico: è il responsabile dell'*Effetto ketchup*, in cui, come è noto, la salsa passa facilmente dallo stato *gel* allo stato fluido per scuotimento. L'effetto tixotropico della Xanthan gum è sfruttato nei prodotti più svariati, dal dentifricio alla cosmetica, agli *hydrogel* bio-compatibili.



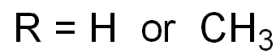
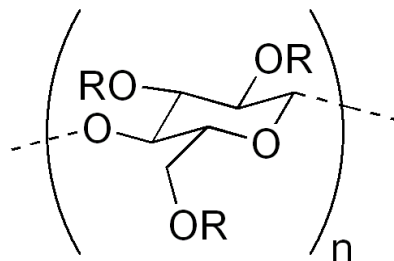
**Figura 4.** La struttura ramificata della Xanthan gum

È un *thickening agent* il Carbopol, ovvero l'acido poliacrilico e suoi copolimeri,  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}(\text{O})-\text{OH}))_n-$  (Figura 5); è utilizzato come agente addensante nei detersivi, in cosmetica e nella preparazione del calcestruzzo, rendendo il prodotto più coeso.



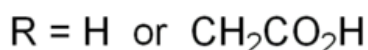
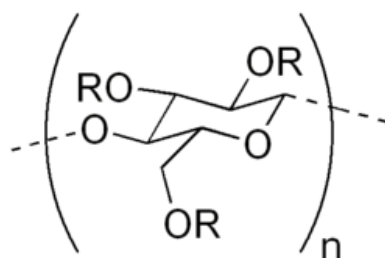
**Figura 5.** Struttura dell'acido poliacrilico (Carbopol)

La metilcellulosa (MC) è un agente addensante ed emulsionante largamente usato (Figura 6):



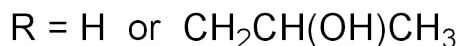
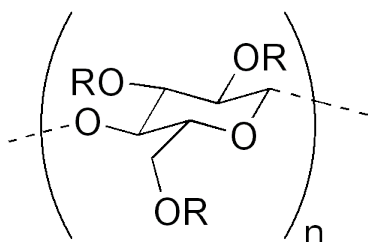
**Figura 6.** Struttura della metilcellulosa

La Cellulose gum, ovvero la carbossimetilcellulosa (CMC) (Figura 7), è un addensante alimentare che trova impiego anche dell'industria della carta.



**Figura 7.** Struttura della carbossimetilcellulosa (Cellulose gum)

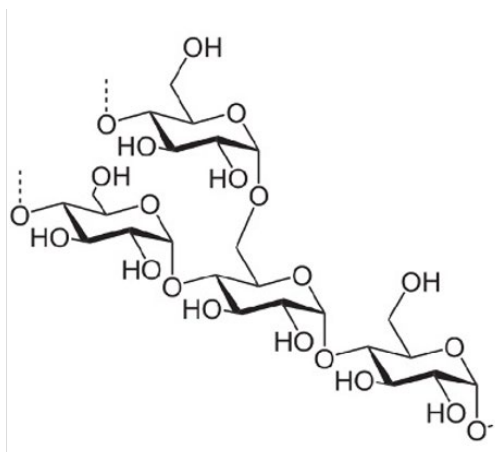
L'idrossipropilcellulosa (HPC) (Figura 8) è un *thickener* utilizzato come *emulsion stabilizer* in prodotti farmaceutici. Al variare della concentrazione in acqua dà luogo a mesofasi cristallo-liquido (comportamento *liotropico*). È il principale componente del Cellugel, per il trattamento e conservazione della pelle e del cuoio.



**Figura 8.** Struttura dell'idrossipropilcellulosa

Infine, consideriamo brevemente le ben note creme alimentari dal punto di vista reologico.

Nella crema pasticcera (o pasticciara, a base di latte, tuorlo d'uovo e zucchero) l'amido (amilopectina 80% e amilosio 20%, polisaccaridi rispettivamente ramificato o lineare) agisce da *gelling agent* (Figura 9). Si ottiene un materiale solido, ma facilmente scorrevole, dunque un *fluido di Bingham*.



**Figura 9.** La crema pasticcera (a destra) e la struttura dell'amilopectina, l'agente gelificante (a sinistra)

Nella crema Chantilly (crema pasticcera e panna montata) la lecitina del tuorlo agisce da agente emulsionante della panna (a base di trigliceridi di acidi grassi saturi) e l'amido da *gelling agent*. La crema inglese (crema pasticcera senza amido) resta un'emulsione fluida; al contrario nella crema bavarese, l'amido della crema pasticcera è sostituito dalla gelatina animale (a base di collagene), o vegetale (a base di carragenina).

La realizzazione delle creme alimentari può diventare un accattivante strumento didattico per introdurre allo studio degli intriganti comportamenti reologici dei materiali polimerici.

### **Bibliografia essenziale**

- N. Grizzuti, *Reologia dei materiali polimerici: scienza ed ingegneria*, Edizioni Nuova Cultura, 2012.
- V. Villani, *Lezioni di Scienza dei Materiali Polimerici*, Aracne Editrice, 2020.
- V. Villani, *Lezioni di Chimica e Tecnologia dei Polimeri*, Aracne Editrice, 2021