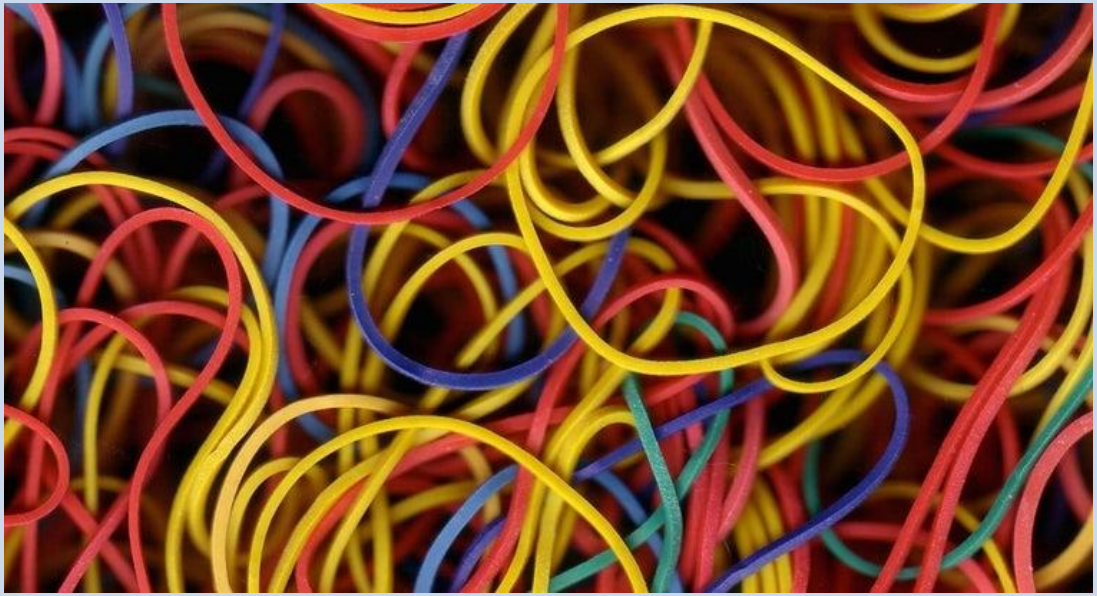
a.a. 2021-2022

Corso di

Chimica delle Macromolecole I

Prof. R. Urbani

ELASTOMERI ED ELASTICITA' DELLA GOMMA



ELASTOMERI ED ELASTICITA' DELLA GOMMA

Si definisce elastomero un materiale capace di subire deformazioni rilevanti sotto l'azione di sforzi relativamente piccoli e di recuperare rapidamente la forma e le dimensioni originali non appena la forza viene rimossa.

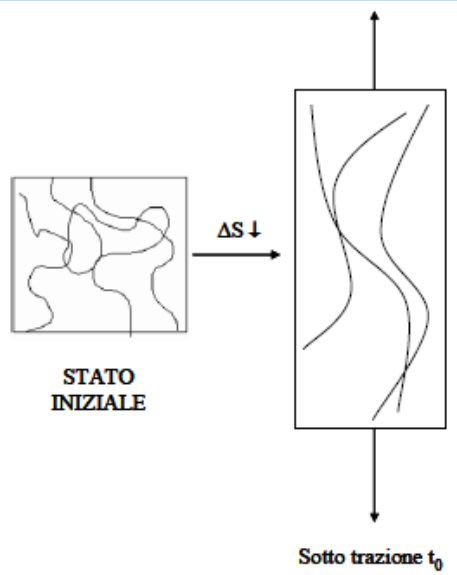
Un materiale cristallino ha un modulo di Young dell'ordine di **10^6 Kg/cm²** ed una deformazione a rottura dell'ordine del **10 %**;

I materiali elastomerici hanno valori di **10 Kg/cm²** e **10^3 %** di deformazione a rottura quindi sono altamente deformabili prima della rottura.

Elevata estensibilità → la macromolecola assume, in assenza di sollecitazioni esterne, una conformazione raggomitolata notevolmente deformabile per azione di una forza di trazione bassa.

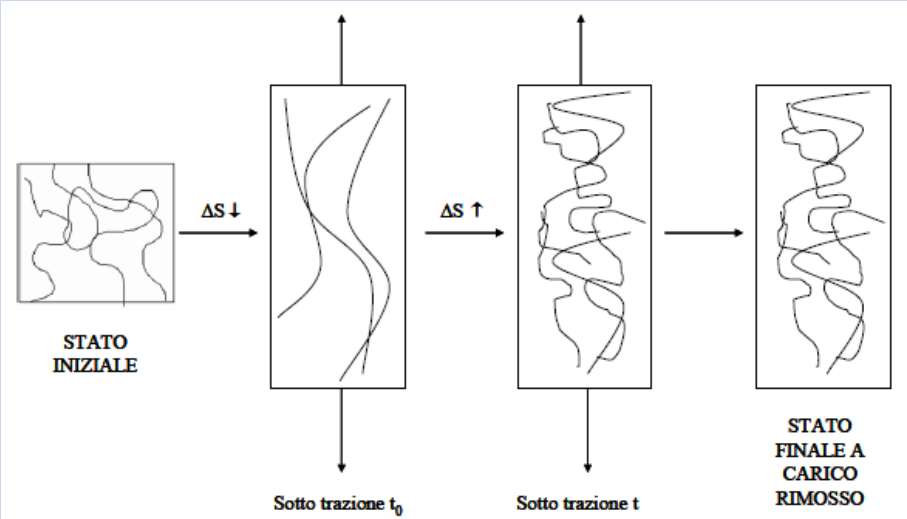
In un materiale polimerico viscoelastico i segmenti delle catene sono soggetti a moti browniani, per cui assumono una conformazione casuale, raggomitolata, che corrisponde al valore massimo possibile dell''entropia.

Applicando una forza di trazione, le macromolecole assumono una conformazione meno raggomitolata e gli assi delle singole catene si orientano preferenzialmente nella stessa direzione dello stiro; a ciò corrisponde una diminuzione nel numero dei modi diversi di realizzare il sistema e dunque una diminuzione di entropia.



Al di sopra della T_g, la struttura ha la possibilità di evolversi, anche se la forza **non** viene rimossa, ma si mantiene costante nel tempo: gli elementi di catena sono in grado di compiere piccoli movimenti e di spostarsi lentamente per ripristinare la conformazione raggomitolata di partenza → *materiale macroscopicamente deformato*, ma strutturalmente in condizioni di equilibrio (massimo valore dell'entropia).

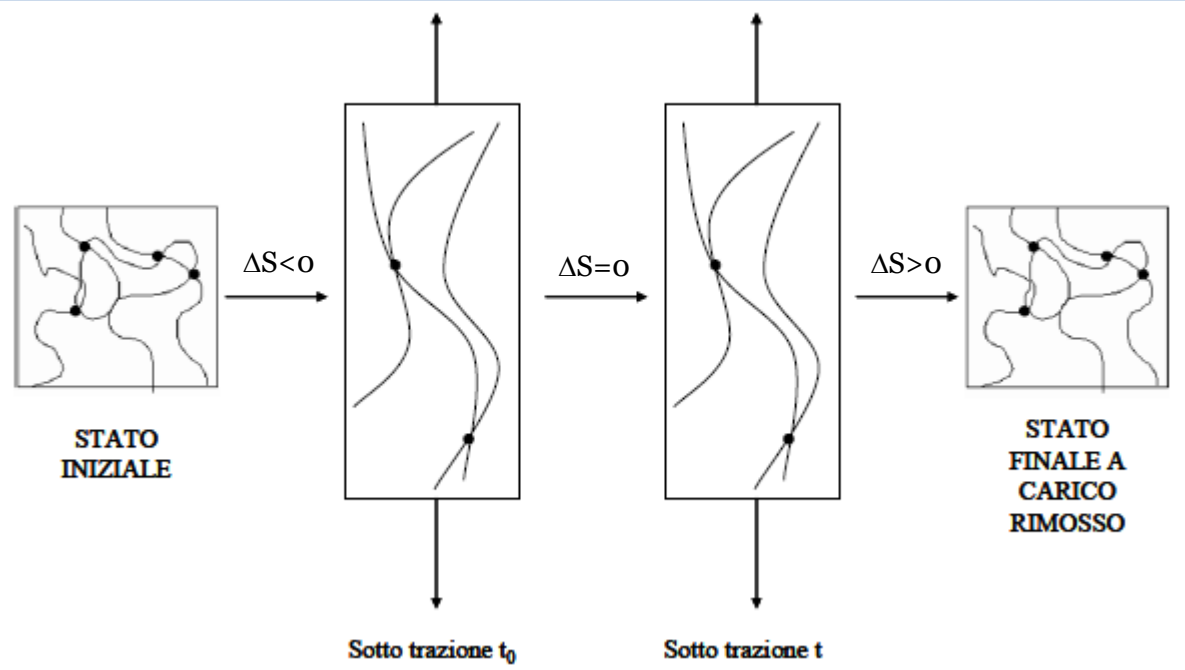
Togliendo il carico applicato il provino non cambia più la sua forma e rimane deformato in modo permanente: l'energia fornita è stata dissipata integralmente nello **scorrimento viscoso** delle macromolecole.



un materiale di questo tipo **NON è un elastomero**

Per avere elasticità è necessario che lo scorrimento dei segmenti delle macromolecole sia impedito, senza che ciò limiti la possibilità che le catene stesse assumano conformazioni casuali.

E' sufficiente che le macromolecole del sistema siano legate da legami chimici permanenti o da vincoli fisici di tipo diverso, così da formare un reticolo tridimensionale.



Condizioni necessarie per avere un elastomero:

1. il materiale sia costituito da molecole **a catena lunga**;

2. il materiale **non** sia cristallino;

3. **le catene siano flessibili**, cioè che si possa avere una rotazione sufficientemente libera attorno ai legami covalenti;

4. tra le molecole agiscano **basse forze di coesione**, come quelle che si hanno nei liquidi, in modo che i tratti delle catene abbiano ampia libertà di movimento (temperatura superiore alla T_g ; i polimeri usati nel settore degli elastomeri hanno una T_g generalmente minore di – 40 °C);

5. siano presenti punti di giunzione tra le macromolecole, cosicché sia **impedito lo scorrimento viscoso**.

Diversa è la natura dell'elasticità ***nei solidi cristallini di composti a basso peso molecolare.***

In questi ultimi l'elasticità è legata a deformazioni molto piccole del reticolo cristallino.

Gli elementi strutturali, sotto l'azione di una forza di tensione, di compressione o di taglio, vengono spostati dalle rispettive posizioni di equilibrio di quantità inferiori ai valori delle costanti reticolari, per cui **non vanno ad occupare posizioni contigue equivalenti del reticolo**;

Si genera, in tal modo, una **forza di retrazione elastica** direttamente proporzionale alla deformazione, che fa ritornare l'elemento strutturale nella posizione iniziale non appena il carico viene rimosso. Il sistema risponde alla **legge di Hooke**:

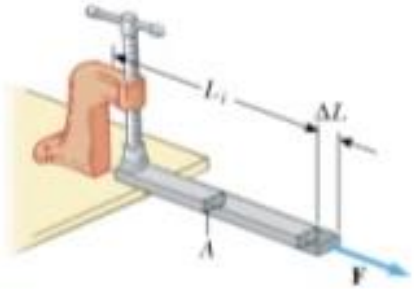
$$\sigma = E\varepsilon$$

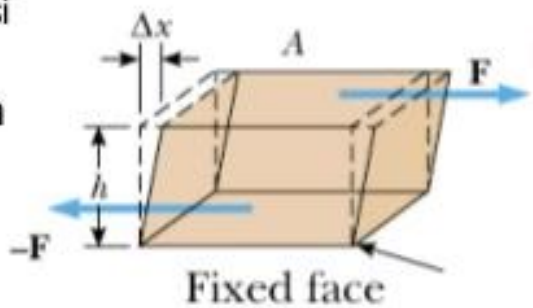
dove σ è lo sforzo, ε la deformazione ed E il modulo di Young.

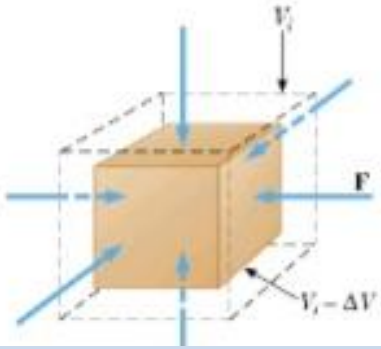
Il modulo elastico o di Young

- **La deformazione elastica** è la deformazione reversibile indotta da uno sforzo esterno agente sul materiale
  - Quando la forza agente viene annullata, si azzera anche la deformazione
- La proporzionalità tra σ ed ε è chiamata **legge di Hooke**
- La rigidità (stiffness) di un materiale è legata alla forza dei legami interni al materiale

$$E \equiv \frac{\text{tensile stress}}{\text{tensile strain}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} = \frac{F L_0}{A_0 \Delta L}$$







Elasticità nei solidi cristallini → origine puramente energetica (interazioni degli elementi del reticolo: per modificare le distanze relative è necessario vincere le forze di coesione).

Elasticità della gomma → natura entropica (la componente energetica è generalmente trascurabile).

DIVERSO ANDAMENTO ALL'AUMENTARE DELLA TEMPERATURA.

Nei **solidi cristallini** l'aumento della temperatura è accompagnato da una maggiore ampiezza delle vibrazioni degli elementi strutturali attorno alle posizioni di equilibrio → maggior distanza degli elementi stessi ed una minore energia di coesione → **diminuisce** lo sforzo necessario per ottenere una deformazione.
Il modulo di Young diminuisce con l'aumentare della temperatura.

Elastomeri macromolecolari → lo sforzo necessario per una deformazione **aumenta** con l'aumentare della temperatura → quanto più sono attivi i moti browniani, tanto più la macromolecola tende ad assumere la conformazione raggomitolata e quindi ad annullare la deformazione imposta dalla forza applicata.

GOMME NATURALI E GOMME SINTETICHE

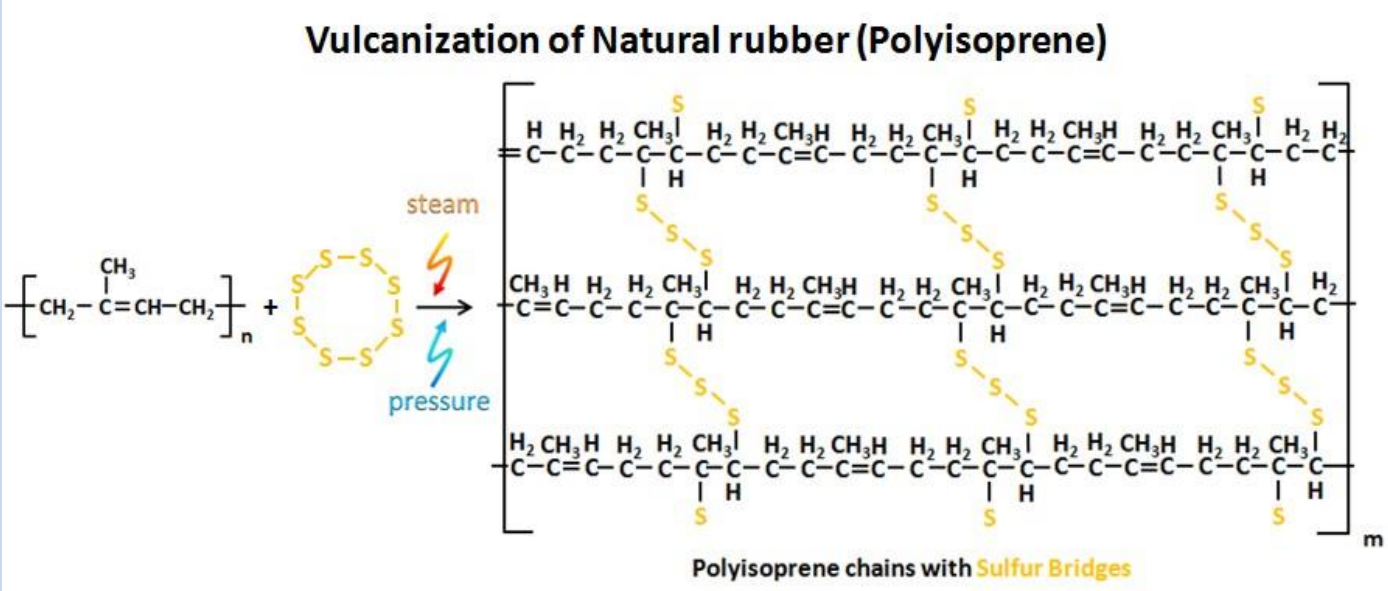
La gomma naturale era conosciuta da nativi americani da lungo tempo, ma usabile solo come materiale ceroso o impermeabile all'acqua. Solo nel 1830 una fortunata coincidenza portò gli americani C. Goodyear e T. Hancock a scoprire che quando la gomma miscelata con zolfo veniva riscaldata, essa si trasformava in un materiale duro, non più appiccicoso, altamente elastico.

L'artista inglese Brockedon, per indicare la trasformazione ad opera del calore e dello zolfo (di origine vulcanica) coniò il termine "vulcanizzazione" dal nome di Vulcano.

Vulcanizzazione

Il processo di reticolazione tradizionale della gomma naturale si realizza con zolfo a caldo → formazione di ponti zolfo (fino a 40 atomi di zolfo) tra catene vicine con l'apertura di alcuni doppi legami nella catena del poliisoprene 1,4 *cis*.

Il 3-8% di zolfo produce un elastomero capace di essere deformato reversibilmente del 700%; aumentando di dieci volte la quantità di zolfo (>25%) si ottiene un materiale rigido (*ebanite*).



Il termine vulcanizzazione è rimasto nell'uso corrente ad indicare la trasformazione della gomma da uno stato prevalentemente ***plastico*** ad uno principalmente ***elastico***, anche se questa reazione viene condotta senza l'uso del calore e con reagenti diversi dallo zolfo.

La reazione di vulcanizzazione richiede:

- apporto di energia;
- esistenza o la creazione di siti reattivi sulle molecole di elastomero: insaturazioni, atomi di idrogeno labili, gruppi polari, ecc.
- un composto in grado di collegare siti reattivi di molecole diverse in modo diretto, cioè entrando a far parte del nuovo materiale, o indiretto, fornendo solo il modo di formare i ponti senza entrare a modificare le molecole. Alla prima categoria appartiene lo zolfo mentre alla seconda appartengono i perossidi organici (produzione di radicali).

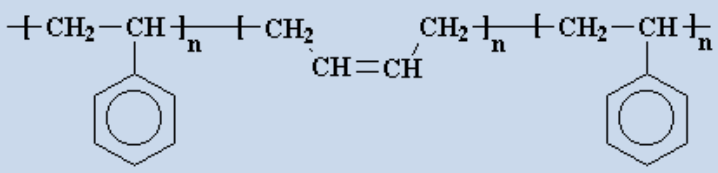
Impiego del materiale polimerico → progettazione della struttura macromolecolare.

Esempio:
elastomeri la cui reticolazione è data da vincoli di tipo fisico → *gomme termoplastiche*.

Per ottenere una gomma termoplastica è necessario realizzare un *reticolo molecolare* nel quale ogni vincolo tra le catene polimeriche, che è presente ed operante come tale a temperatura ambiente, perda la propria identità e funzione quando il materiale viene riscaldato, in modo che le molecole possano scorrere e comportarsi come quelle di un materiale termoplastico allo stato fluido.

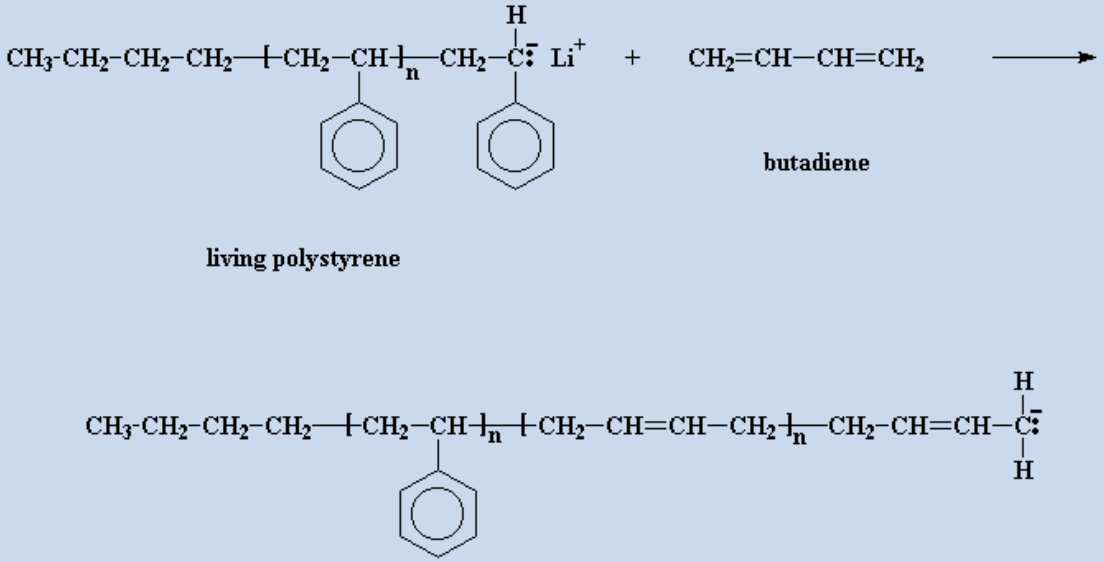
Industrialmente vengono utilizzati copolimeri a blocchi.

Le **gomme SBS** sono copolimeri a tre blocchi, stirene-butadiene-stirene, la cui morfologia è determinata dalla immiscibilità tra i due costituenti, il polistirene ed il polibutadiene: nonostante il legame covalente tra i blocchi, si hanno sistemi bifasici, con formazione di topologie specifiche a seconda della percentuale relativa dei due componenti.

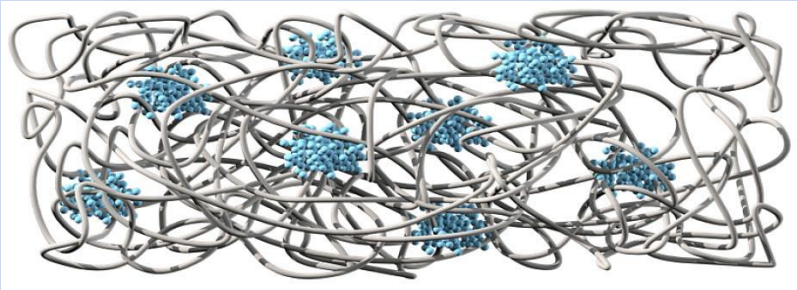


Poli(stirene-butadiene-stirene) noto anche come gomma SBS

Il segreto del successo della gomma sintetica sta nella struttura della sua catena: due estremità dure sul lato esterno (stirene), una parte centrale gommosa flessibile, più morbida (butadiene).



SBS



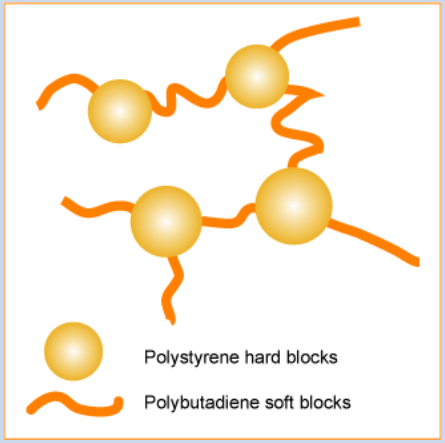
Sistema bifasico con formazione di topologie specifiche a seconda della percentuale relativa dei due componenti.

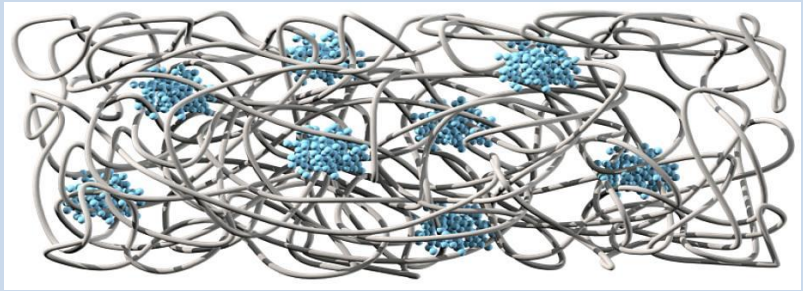
Le proporzioni delle estremità lunghe (PS) rispetto alla parte centrale (PB) determinano quanto forte e solida sia la gomma sintetica

La gomma sintetica esiste dagli anni Sessanta. Noi normalmente la troviamo con sigle di tipo:

SBC: copolimero stirenico a blocchi
SBS: stirene butilene stirene
SIS: stirene isoprene stirene
SEBS: stirene etilene butilene stirene

che differiscono per la natura chimica della parte centrale elastomerica





nel caso di 5% di polistirene e 95% di polibutadiene, la struttura assume una forma raggomitolata in cui, tuttavia, i segmenti di stirene si riuniscono in strutture sferoidali, che fanno da punti di reticolazione fisici.

Con la prevalenza del polibutadiene, **il materiale è molto gommoso.**

Se fosse il polistirene a prevalere, **la struttura sarebbe rigida (*antiurto*).**

A temperatura ambiente (minori di 60°C) il polistirene dei domini è al di sotto della T_g , il polibutadiene della matrice è viscoelastico. I domini sono rigidi ed i blocchi terminali delle molecole del copolimero non hanno alcuna mobilità: si comportano come punti di reticolazione, a funzionalità molto alta.

Una forza di trazione applicata al sistema determina la deformazione del reticolo e non si può avere il recupero delle conformazioni raggomitolate poiché gli estremi polistirenici delle catene non possono uscire dai domini rigidi.
Il materiale si comporta come un **elastomero tradizionale.**

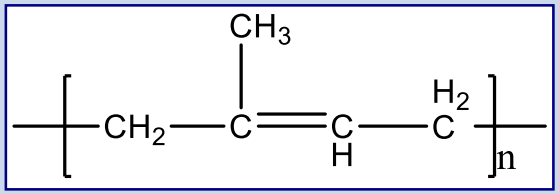
Al di sopra dei 100°C il materiale non è più una gomma in quanto diventano possibili gli scorrimenti viscosi all'interno dei domini, non più rigidi. In queste condizioni il materiale può essere rilavorato e rimodellato in un nuovo manufatto.

Suole di scarpe

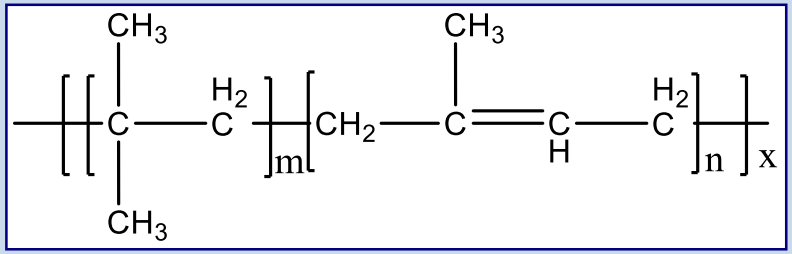
battistrada di pneumatici, ma….

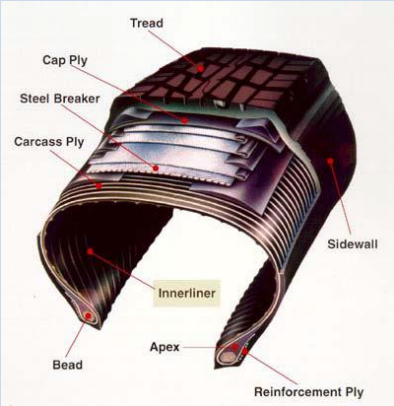
I polimeri più utilizzati dall'industria per ottenere gomme sono:

La **gomma naturale (poli-isoprene)**

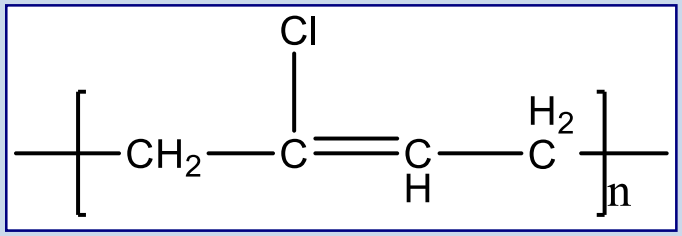


La **gomma butilica** (poli-isobutilene con una piccola quantità di isoprene)

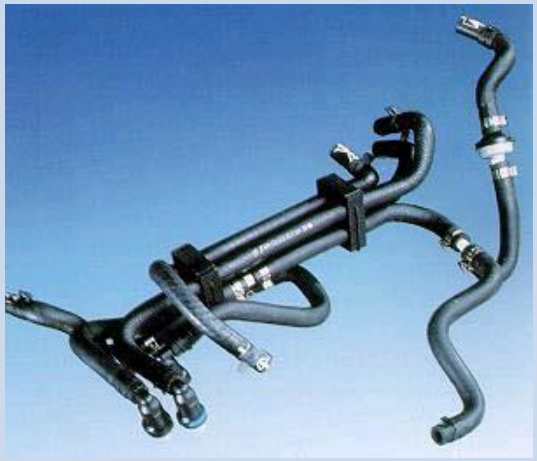




Fra gli altri, importante è anche il **policloroprene (neoprene):**

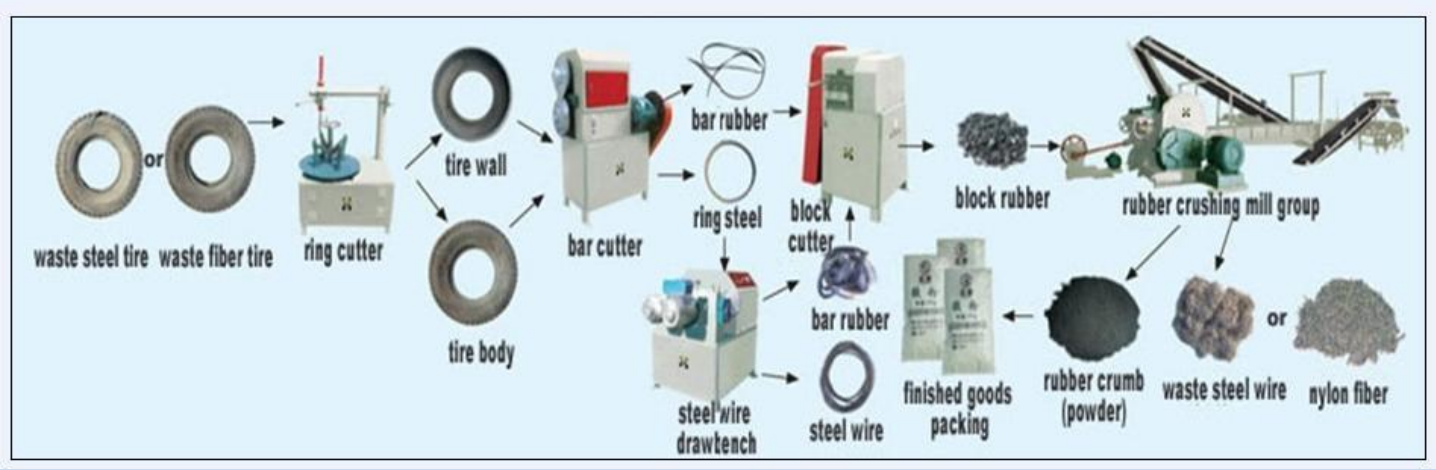


Tuta da surf in neoprene



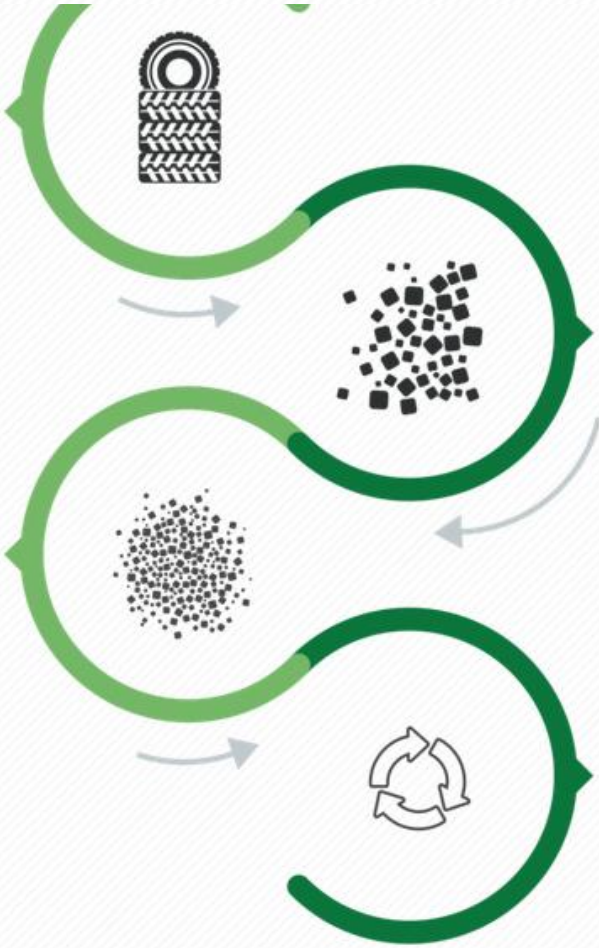
Al contrario i prodotti **reticolati per via chimica** non possono essere riutilizzati; una ri-modellazione necessita implica la rottura dei legami covalenti tra le macromolecole e la distruzione dell'intero assetto strutturale.

E' significativo l'esempio dei pneumatici che, dopo l'uso, possono essere utilizzati solamente per recuperare il **nerofumo** in essi contenuto e produrne
del nuovo (ma di bassa qualità)



Dopo la separazione dagli altri materiali (acciaio e fibra tessile), la gomma con apposita frantumazione è trasformata in **granulati** di diverse dimensioni che possono avere diverse applicazioni: prato sintetico, materiali isolanti o pavimenti che assorbono i colpi nei parchi giochi dei bambini, tessuti, tappeti, dossi dissuasori di velocità, suole per le scarpe, ecc..

Il processo di trattamento dei Pneumatici Fuori Uso



STOCCAGGIO

Dopo essere stati staccati dai veicoli, i PFU sono portati in centri dove vengono pesati, controllati e stoccati per essere poi portati nelle aziende di trattamento.

PRIMA FRANTUMAZIONE

Il PFU viene ridotto in frammenti compresi tra i 5 e i 40cm, chiamati "ciabatte". Possono essere avviate a recupero energetico oppure continuare nel processo di frantumazione per consentire la separazione dei materiali.

SECONDA FRANTUMAZIONE

La "ciabatta" viene ridotta in parti più piccole fino ad arrivare a poter separare gomma, acciaio e fibre tessili. La componente in gomma viene ulteriormente trattata per ottenere granulo e polverino destinati a diventare nuovi prodotti.

RECUPERO DEI MATERIALI

L'output del processo di trattamento è materiale di varie tipologie e dimensioni a seconda delle destinazioni d'uso previste:

Cippato di gomma (20-50 mm)
Granulato di gomma (0,8-20 mm)
Polverino di gomma (< 0,8 mm)
Tessile
Acciaio

CASO SEMPLICE DI UNA
DEFORMAZIONE OMOGENEA
(che avviene nello stesso modo in tutte le parti del solido)

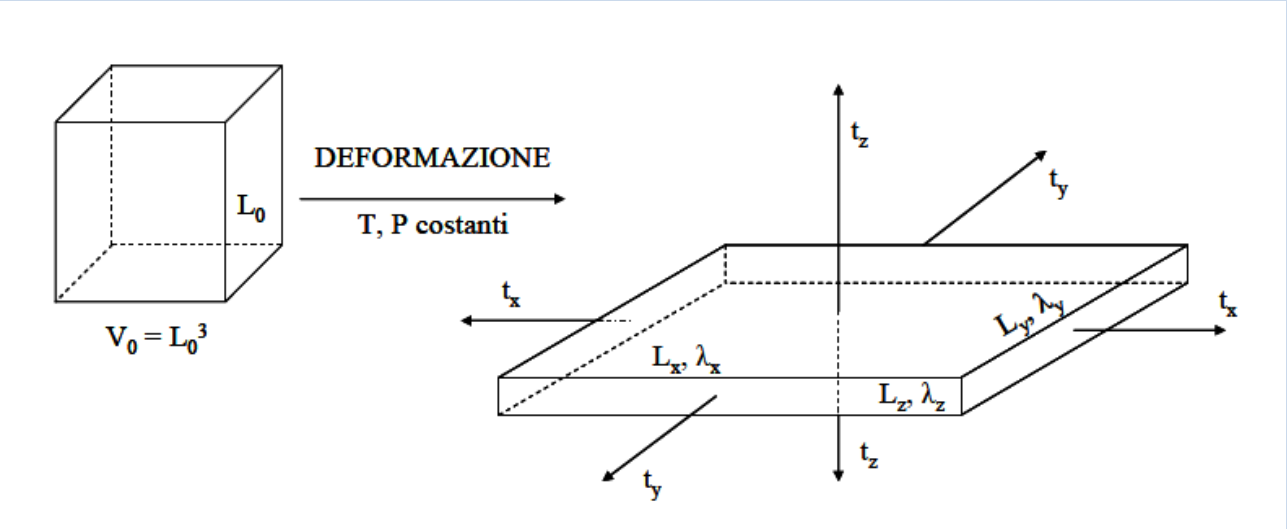
Definire il comportamento elastico di un corpo significa trovare la legge che esprime il ***lavoro totale W*** speso nel processo di deformazione in funzione dei parametri caratteristici del sistema.
La deformazione omogenea è caratterizzata da tre carichi principali, dai rapporti di deformazione e dai coefficienti di deformazione.

Se lo stato del corpo può essere caratterizzato da un'unica dimensione lineare **L**, in generale il lavoro sarà:

$$W = W(T, P, L)$$

oppure

$$W = W(T, V, L)$$



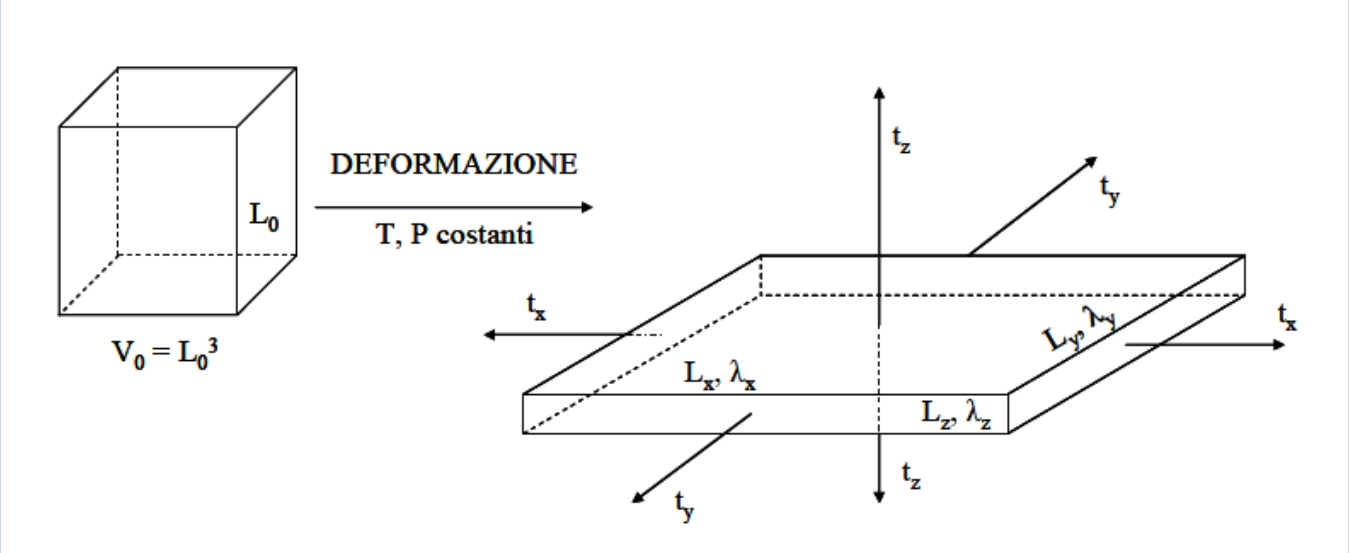
I tre carichi principali sono dati da:

$$t_x = f_x/L_o^2 \qquad t_y = f_y/L_o^2 \qquad t_z = f_z/L_o^2$$

I tre rapporti di deformazione principali:

$$\lambda_x = L_x/L_o \qquad \lambda_y = L_y/L_o \qquad \lambda_z = L_z/L_o$$

posti lungo tre assi mutuamente perpendicolari.



In queste condizioni:

$$dW = f_x d\lambda_x + f_y d\lambda_y + f_z d\lambda_z$$

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = V/Vo$$

(basta moltiplicare i tre termini: $\lambda_x = L_x/L_o$; $\lambda_y = L_y/L_o$; $\lambda_z = L_z/L_o$)

Per un'elongazione semplice, se indichiamo con f l'unica forza presente e supponiamo che sia applicata nella direzione x, si ha:

$$t_x = f/L_o^2 \qquad\qquad t_y = t_z = o$$

$$\lambda_x = \lambda \qquad \lambda_y = \lambda_z$$

Un'unica forza ***non*** significa un'unica deformazione e quindi:

$\lambda_y \lambda_z = (V/Vo)/\lambda_x$ e (essendo la ***deformazione omogenea***) $\lambda_y = \lambda_z$

da cui: $\lambda_y = \lambda_z = (V/Vo)^{1/2}\, \lambda^{-1/2}$

Se lo stato finale può essere caratterizzato da un unico rapporto di deformazione:

$$\lambda = L/L_o$$

dove L è la dimensione finale del provino ed L_o la sua dimensione iniziale, si ha in generale che il lavoro è dato da

$$W = W(T, P, \lambda) \qquad \text{o} \qquad W(T, V, \lambda)$$

a seconda che si lavori a pressione costante o a volume costante.

Equazione di stato a volume costante

Prendiamo come variabili indipendenti del processo di stiro la temperatura ***T***, il volume ***V*** e la lunghezza ***L*** del provino. Se il processo è reversibile:

$$dU = dQ + dW$$

$$dW = fdL - PdV$$

$$dQ = TdS$$

$$dU = TdS + fdL - PdV$$

$$F = U - TS$$ *energia libera di Helmholtz*

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = TdS + fdL - PdV - TdS - SdT$$

$$\boxed{dF = -PdV - SdT + fdL}$$

Equazione di stato a volume costante

A **volume costante** si ha ***F = U – TS*** quindi (mantenendo costante anche ***T***):

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = f_e - f_s$$

Ci sono quindi due contributi che partecipano alla **forza di retrazione elastica: uno energetico (f_e) ed uno entropico (f_s).**

Il termine energetico $f_e = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V}$

Varia con la variazione di ***L*** e quindi con la ***deformazione***. A volume costante le interazioni intermolecolari sono indipendenti dalla forma del sistema, f_e risulta funzione solamente delle caratteristiche energetiche intrinseche delle macromolecole.

Nel caso di catene a rotazione libera: $f_e = 0$ e si ha la gomma ideale, la cui elasticità è di natura esclusivamente entropica.

Nel caso di catena a rotazione parzialmente impedita f_e è diverso da zero ed il suo segno dipende dalla forma della barriera di potenziale presente nella rotazione attorno ai legami.

esempio: In sequenze di legami carbonio – carbonio, se la conformazione trans è meno stabile delle conformazioni gauche, lo stiro determina un aumento dell'energia interna della macromolecola ed f_e è positivo; negativo in caso contrario.

Quindi il contributo energetico alla forza di retrazione elastica dipende dal tipo di barriera che si <u>oppone</u> alla libera rotazione dei legami.

Il termine entropico $f_s = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V}$

Dalla $dF = -PdV - SdT + fdL$, a volume e lunghezza del provino costante, si ha:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,L}$$

quindi

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial L}\right)_V = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,L}$$

l'entropia di un reticolo elastico diminuisce all'aumentare dello stiro a causa del passaggio delle macromolecole da conformazioni raggomitolate a conformazioni elongate.

Quindi il **coefficiente di temperature della forza**, a volume e lunghezza costanti, è positivo: ossia per mantenere deformato alla lunghezza ***L*** un campione di gomma il cui volume ***V*** sia sempre costante, **è necessaria una forza che aumenta con l'aumentare della temperatura.**

Visivamente:

un campione deformato da L_o ad L per azione di una forza f_1 alla temperatura T_1 corrisponde a macromolecole che hanno subito un definito grado di elongazione nella direzione dello stiro;

innalzando la temperatura i movimenti browniani più intensi determinano un parziale recupero delle conformazioni raggomitolate, per compensare il quale e ristabilire il grado di elongazione preesistente è necessario applicare una forza f_2 maggiore di f_1.

Questo comportamento è opposto a quello dei metalli e deriva dalla natura essenzialmente entropica della elasticità di tipo gommoso.

Nel caso dei solidi cristallini aumentando la temperatura diminuiscono le forze di coesione e quindi lo stesso allungamento si può ottenere con uno sforzo minore.

Cristallizzazione sotto stiro

Alcuni elastomeri di struttura regolare, benchè completamente amorfi a temperatura ambiente, possono ***cristallizzare per effetto di grandi deformazioni***; i più noti sono:

la gomma naturale,
il poliisoprene sintetico,
il polibutadiene 1-4 *cis*,
il poliisobutilene.

La cristallizzazione degli elastomeri dipende in modo complesso dalla temperatura e dallo stato di sollecitazione.

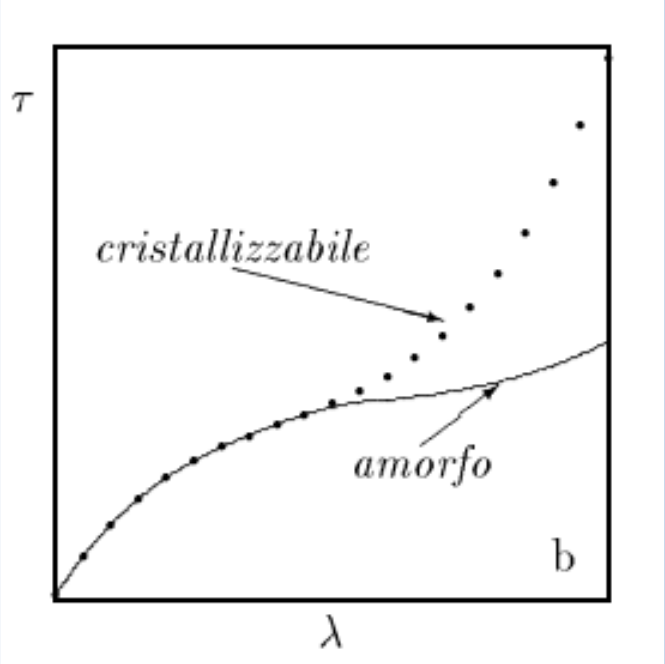
L'agitazione termica impedisce l'ordinamento degli atomi in un edificio cristallino e solamente abbassando la temperatura questo diviene possibile;

Lo stato di sollecitazione, invece, tendendo a distendere le molecole ed orientandole parallele le une alle altre, facilita la cristallizzazione.

In determinate condizioni di temperatura e sollecitazioni, il grado di cristallinità effettivo dell'elastomero dipende dalla sua velocità di cristallizzazione e quindi dal tempo.

La cristallizzazione sotto stiro è capace di trasformare localmente il polimero in un ***materiale composito a livello molecolare***.

Immaginiamo una prova di trazione in cui il provino viene allungato tenendo fisso un estremo ed allontanando l'altro a velocità costante; in questo caso i cristalli che si formano, man mano che la deformazione aumenta, contribuiscono ad aumentare la forza necessaria per deformare il campione perché formano zone praticamente inestensibili rispetto al resto della massa polimerica.



Quando il livello entropico dello stato amorfo orientato si avvicina al livello entropico dello stato cristallino allora si realizzano le condizioni che permettono agli elastomeri di cristallizzare.

Effetto della cristallizzazione indotta dalla deformazione sulle proprietà elastiche degli elastomeri: ***curva sforzo - deformazione a temperatura costante***.