
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI MORAGLIO, ANDREA PAVAN

Elasticità della gomma e volume escluso intramolecolare

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 60 (1976), n.4, p. 483–486.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1976_8_60_4_483_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica macromolecolare. — *Elasticità della gomma e volume escluso intramolecolare* (*). Nota di GIOVANNI MORAGLIO e ANDREA PAVAN, presentata (**) dal Socio A. QUILICO.

SUMMARY. — The theory of rubber elasticity is reformulated on the basis of a statistical distribution of the end-to-end distance partially accounting for intramolecular excluded volume.

The relationship between the uniaxial stress, σ , and the elongation ratio, α , is:

$$\sigma = \frac{5}{3} \nu kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) - \nu kT \Phi(\alpha)$$

where ν is the number of effective chains per unit volume, and $\Phi(\alpha)$ is a function with a maximum close to $\alpha = 2,5$.

The elastic modulus for $\alpha = 1$ turns out to be 1.27 times the value calculated by the classical Gaussian theory.

Nella trattazione classica della teoria molecolare della elasticità della gomma si ricorre ad un modello di catena macromolecolare di tipo Gaussiano [1]. Questa ipotesi presenta il vantaggio di una notevole semplificazione nello sviluppo della teoria, da cui risulta che tra lo sforzo uniaxiale σ esercitato sull'elemento di volume di materiale gommoso, ed il conseguente rapporto di elongazione α esiste una relazione del tipo:

$$(1) \quad \sigma = A \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

nella quale A racchiude tra l'altro i parametri strutturali che caratterizzano la costituzione del « reticolo » elastomerico. In prima approssimazione [1] $A = \nu kT$, dove k è la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta, e ν rappresenta il numero di catene attive agli effetti del comportamento elastico del materiale, contenute nell'unità di volume. Misure accoppiate di σ ed α possono allora essere utilizzate per ottenere informazioni su ν e conseguentemente sul processo di vulcanizzazione della gomma.

Come è noto, il modello di catena macromolecolare di tipo Gaussiano implica che le catene siano pensate come incorporee, ovvero che i segmenti di catena abbiano dimensioni trasversali nulle.

Le macromolecole reali tuttavia devono essere pensate come aventi un ben definito ingombro, cioè ciascun segmento di catena occupa un certo volume e quindi vincola lo spazio escludendo dall'occupazione dello stesso

(*) Istituto Chimica Industriale del Politecnico. Sezione Chimica Macromolecolare e Materiali. Piazza Leonardo da Vinci, 32 - 20133 Milano.

(**) Nella seduta del 10 aprile 1976.

spazio non solo molecole circostanti, ma anche gli altri segmenti della sua stessa catena: ci si può aspettare quindi che per catene reali la relazione tra σ ed α possa risultare diversa dalla eq. (1).

L'effetto del volume « escluso » delle catene sul comportamento elastico della gomma è stato in qualche caso già considerato. Per esempio, Mukheriji e Prins [2] hanno proposto un'equazione per la energia libera di deformazione di una gomma rigonfiata con solvente, basata su una funzione di distribuzione empirica formulata per descrivere i risultati della simulazione di una catena reale al calcolatore elettronico ottenuta seguendo un cammino casuale su di un reticolo, ma con esclusione di intersezioni [3-5].

Successivamente McQuarrie e Shen [6] hanno derivato due nuove espressioni dell'equazione di stato per l'elasticità della gomma, utilizzando due diverse funzioni di distribuzione delle distanze capo-coda di una catena con volume escluso [7, 8], e mantenendo l'ipotesi di trasformazione affine a volume costante della teoria classica, benchè tale ipotesi - quando la statistica non è Gaussiana - possa essere posta in discussione [9]. Entrambe le espressioni ottenute sono della forma

$$(2) \quad \sigma = A \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) - B\Phi(\alpha)$$

dove A e B sono due costanti positive che racchiudono parametri caratteristici della struttura del reticolo, e $\Phi(\alpha)$ è una funzione positiva che aumenta monotonicamente con α . L'equazione (2) presenta dunque un termine in più al secondo membro, rispetto all'equazione (1) della teoria Gaussiana classica. Questo secondo termine è negativo, il che è giustificabile ponendo mente al fatto che il vincolo del volume escluso riduce l'entropia conformazionale della catena, e quindi riduce anche la forza di richiamo elastica di natura entropica.

Altre funzioni di distribuzione delle distanze capo-coda di una catena macromolecolare sono state proposte da altri Autori [10-12].

Recentemente Wall e White [13] hanno formulato una nuova funzione di distribuzione ad un solo parametro, che tiene solo parzialmente conto del volume escluso intramolecolare, ma è in grado di descrivere con altissima approssimazione i risultati ottenuti nella simulazione di una catena reale elaborata con il calcolatore elettronico sulla base di un reticolo tetraedrico.

La nuova funzione di distribuzione della distanza r di separazione tra i due estremi di una catena macromolecolare isolata è data dall'espressione [13]:

$$(3) \quad p(r) = \left(\frac{10}{\pi r^2} \right)^{1/2} \frac{25 r^2}{12 \pi (r^2)^2} e^{-\frac{5 r^3}{2 r^2}}$$

in cui r^2 , la distanza quadratica media, è il solo parametro coinvolto.

Date le indicazioni del calcolatore sopra riportate, è lecito pensare che una teoria della gomma fondata su questa nuova funzione di distribuzione

possa risultare più aderente ai dati sperimentali non solo della equazione (1), ma anche delle altre equazioni citate che tengono conto del volume escluso.

Seguendo la classica derivazione della teoria molecolare della elasticità della gomma, siamo arrivati alla seguente espressione della densità di energia elastica per il tipo più generale di deformazione pura (definita dai tre rapporti di elongazione principali $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$):

$$(4) \quad W = \nu kT \frac{5}{6} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3) - kT \sum_1^{\nu} \ln \frac{\alpha_1^2 x^2 + \alpha_2^2 y^2 + \alpha_3^2 z^2}{x^2 + y^2 + z^2}$$

dove x, y e z sono le componenti secondo i tre assi cartesiani della distanza vettore r fra i due estremi di una singola catena, ed i tre assi cartesiani sono stati presi paralleli ai tre assi principali della deformazione. La sommatoria che figura al secondo membro dell'eq. (4) può essere valutata moltiplicando ciascun termine per il suo fattore di frequenza $p(x, y, z) = p(r)$ dato dalla (3) ed integrando su tutto lo spazio.

Nel caso di semplice tensione monoassiale, definita da un singolo rapporto di elongazione α , l'ipotesi di costanza del volume richiede che $\alpha_1 = \alpha, \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha^{-1/2}$, e derivando la densità di energia W rispetto ad α si ottiene:

$$(5) \quad \sigma = \frac{5}{3} \nu kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) - \nu kT \Phi(\alpha)$$

cioè un'equazione della stessa forma dell'eq. (2), con $A = \frac{5}{3} \nu kT$ e $B = \nu kT$, mentre $\Phi(\alpha)$ è una funzione che per $1 < \alpha < 4$ può anche essere approssimata dall'espressione:

$$(6) \quad \Phi^*(\alpha) = \frac{3^{1/2}}{\alpha} \left[1 + \frac{1}{5} \left(\frac{3}{\alpha^3} - \frac{2^3}{\alpha^{3/2}} \right) \right].$$

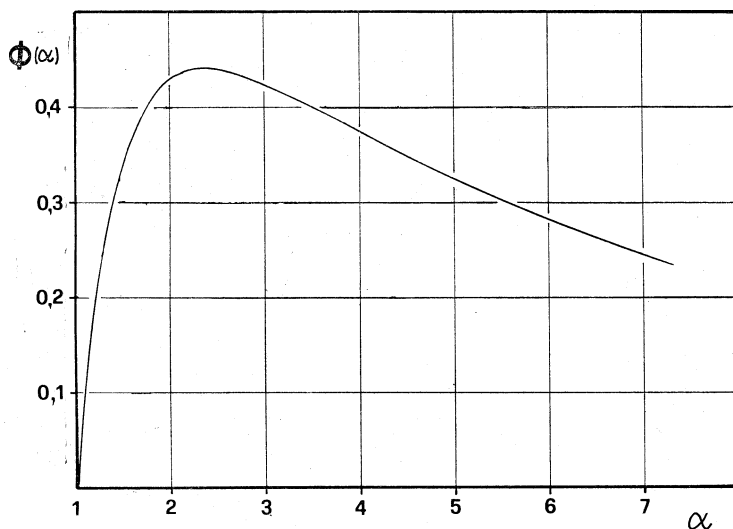


Fig. 1. - Funzione $\Phi(\alpha)$ della equazione (5).

Il primo termine del membro di destra della eq. (5), è identico a quello della teoria Gaussiana (eq. (1)), ed al primo termine dell'espressione (2) ottenuta dai citati Autori [6] a meno del fattore $5/3$; il secondo termine è un termine negativo come quello calcolato dai suddetti Autori, ma con un valore assoluto che non aumenta monotonicamente con α : infatti $\Phi(\alpha)$ è una funzione che mostra un massimo in corrispondenza di $\alpha \simeq 2,5$, come si può notare nella fig. 1.

Derivando poi rispetto ad α lo sforzo σ dato dalla eq. (5), per $\alpha = 1$ si ottiene un modulo elastico pari a $3,8 \nu kT$, mentre dalla (1) si deduce che il corrispondente modulo è di valore uguale a $3 \nu kT$.

In conclusione, l'impiego della (1), valida per catene incorporee, al posto della (5), valida per catene reali, comporta una sopravvalutazione di ν di un fattore di 1,27: quest'ultima considerazione deve essere quindi tenuta presente qualora si intenda misurare il grado di reticolazione di una gomma mediante misure sforzo-allungamento.

CONCLUSIONI

La teoria della elasticità della gomma viene sviluppata sulla base di una distribuzione statistica della distanza fra i due estremi di catena che tiene parzialmente conto del volume escluso intramolecolare.

La relazione risultante tra sforzo e allungamento per il caso di trazione monoassiale è:

$$\sigma = \frac{5}{3} \nu kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) - \nu kT \Phi(\alpha)$$

in cui $\Phi(\alpha)$ è una funzione che ha un massimo per $\alpha \simeq 2,5$.

Il modulo elastico per $\alpha = 1$ è 1,27 volte il valore che si calcola mediante l'ipotesi di una statistica di tipo Gaussiano per le catene macromolecolari.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Vedi per esempio: F. BUECHE (1962) - *Physical Properties of Polymers*, Wiley (Interscience), New York.
- [2] B. MUKHERJI and W. PRINS (1964) - « J. Polymer Sci. », A 2, 4367.
- [3] F. T. WALL and J. J. ERPENBECK (1959) - « J. Chem. Phys. », 30, 634.
- [4] C. DOMB (1963) - « J. Chem. Phys. », 38, 2975.
- [5] S. WINDWER (1965) - « J. Chem. Phys. », 43, 115.
- [6] D. A. MCQUARRIE and M. SHEN (1965) - *First Western Regional Meeting*, American Chemical Society, Los Angeles; vedi anche M. SHEN, W. F. HALL and R. E. DE WAMES (1968) - « J. Macromol. Sci. », C 2 (2), 183.
- [7] S. F. EDWARDS (1965) - « Proc. Phys. Soc. », (London), 85, 613.
- [8] H. REISS (1967) - « J. Chem. Phys. », 47, 186.
- [9] G. GEE (1966) - « Polymer », 7, 373.
- [10] P. J. FLORY (1969) - *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley (Interscience), New York.
- [11] J. MAZUR (1965) - « J. Res. Nat. Bur. Stand. », Sect A, 69, 355.
- [12] Z. ALEXANDROWICZ (1967) - « J. Chem. Phys. », 46, 3789.
- [13] F. T. WALL and R. A. WHITE (1974) - « Macromolecules », 7, 849.