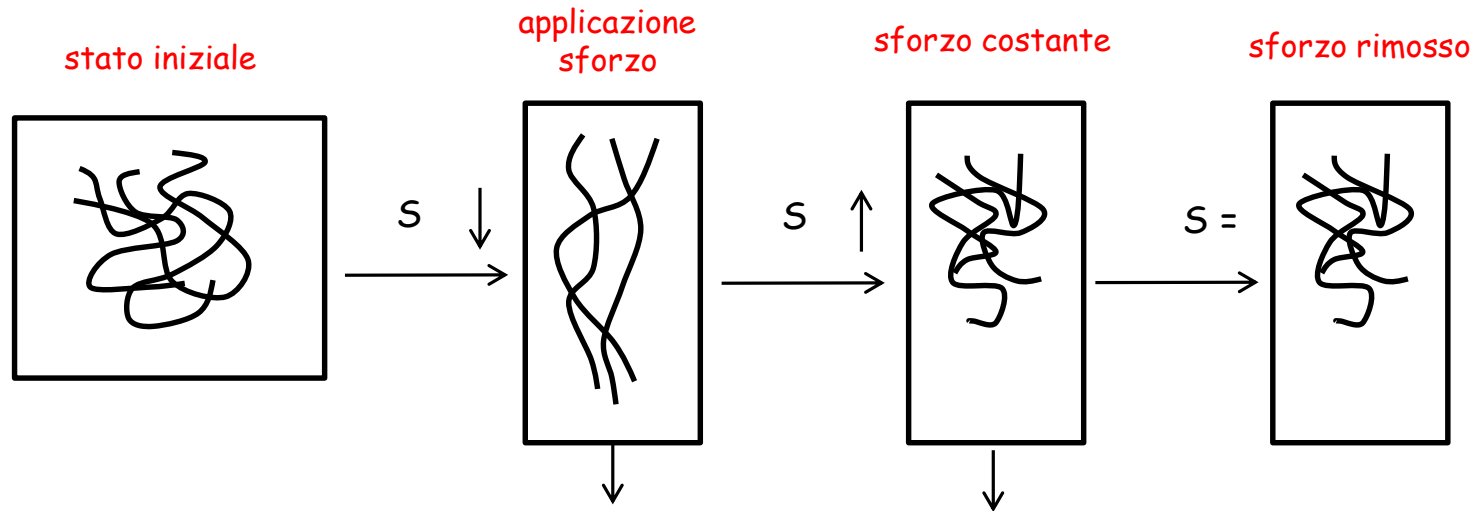


# Elastomeri

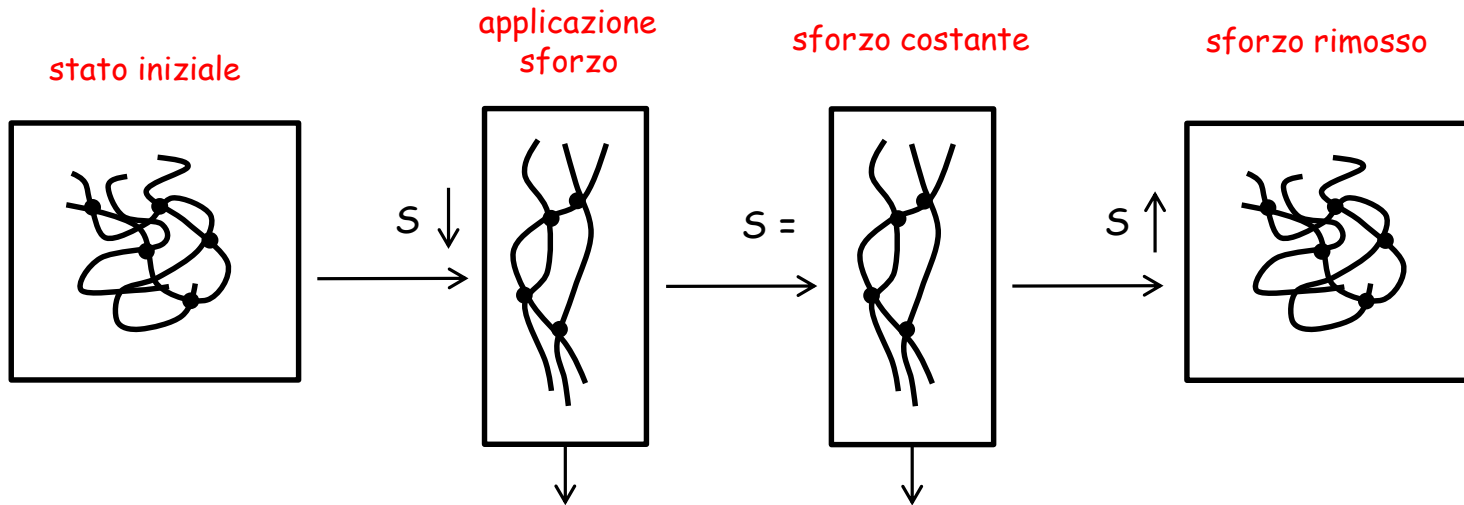
# Elasticità delle gomme

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 lo sforzo viene rimosso

Forza di trazione applicata ad un materiale polimerico amorfo, al di sopra della  $T_g$



Se si inseriscono dei vincoli (chimici o fisici)



## Per avere un materiale elastomerico è necessario che:

- il materiale sia costituito da lunghe molecole a catena
- il materiale non sia cristallino e la conformazione delle macromolecole sia a gomitolo statistico
- le catene abbiano libertà di rotazione attorno ai legami covalenti che collegano gli atomi del backbone
- ci siano basse forze di coesione tra le catene in modo che ci sia libertà di movimento di parti della catena ( $T > T_g$ )
- ci siano vincoli tra le catene per impedire lo scorrimento viscoso

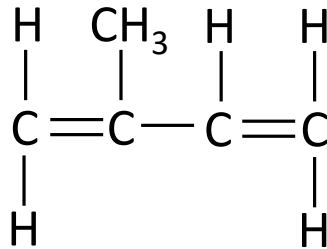
# Corpo elastico ed elastomero

Il fenomeno di elasticità nei polimeri elastomerici ha natura diversa rispetto all'elasticità dei solidi cristallini a molecola piccola, in questi ultimi l'elasticità è legata a deformazioni molto piccole del reticolo cristallino

Questa forma di elasticità è di origine puramente energetica, quella negli elastomeri è di tipo entropico

## La gomma naturale

La gomma naturale (o caucciù) è un polimero che deriva dall'isoprene

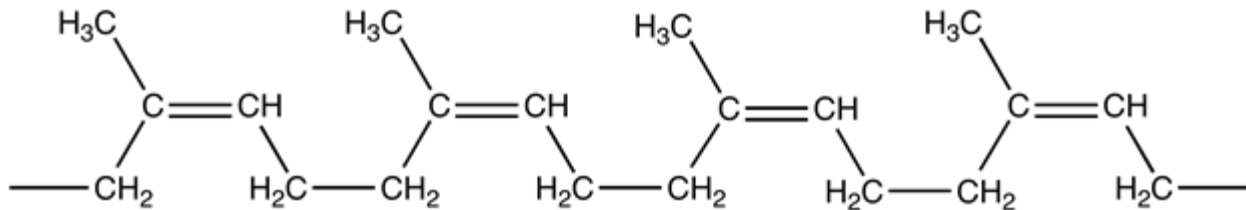


Viene ricavata incidendo la corteccia di una pianta (*hevea brasiliensis*), che ne rilascia una sospensione acquosa biancastra (il lattice) che coagulando acquista rilevanti proprietà elastiche

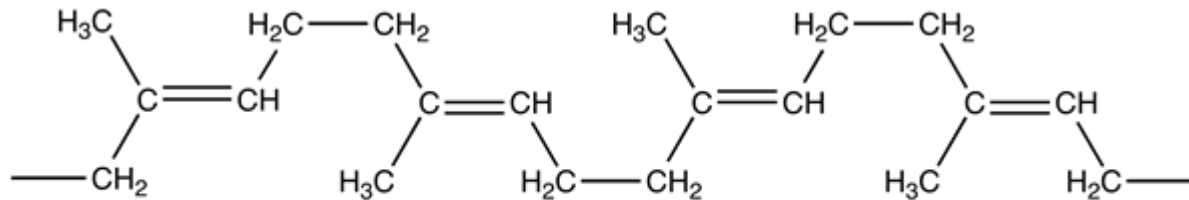
Nel 1800, attraverso la distillazione del lattice, si ottenne l'isoprene.

Nel 1860, Charles Greville Williams, riscaldando l'isoprene, ottenne una sostanza con proprietà molto simili a quelle della gomma naturale, e ne dedusse che, chimicamente, la gomma non è altro che un poliisoprene

Di tale polimero esistono 2 isomeri geometrici:



1,4 cis poliisoprene



1,4 trans poliisoprene

**1,4 cis poliisoprene** è (dopo vulcanizzazione) un **elastomero** con T<sub>g</sub> a circa -70°C (gomma naturale)

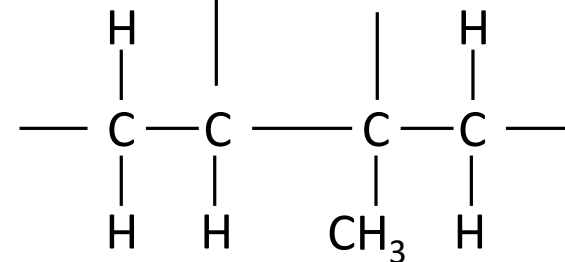
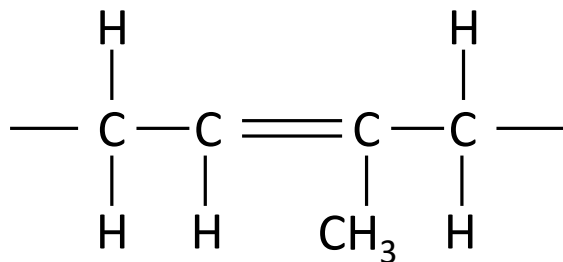
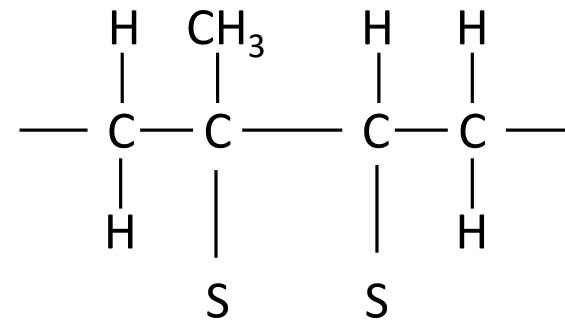
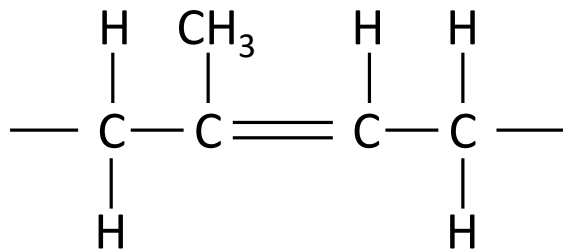
**1,4 trans poliisoprene** è un polimero **termoplastico** con T<sub>g</sub> e T<sub>m</sub> rispettivamente a circa 40°C e 60°C (guttaperca, ricavabile da una pianta: Isonandra Gutta)



La gomma naturale, tende a diventare molle e appiccicosa con l'aumento della temperatura, rigida e fragile a basse temperature

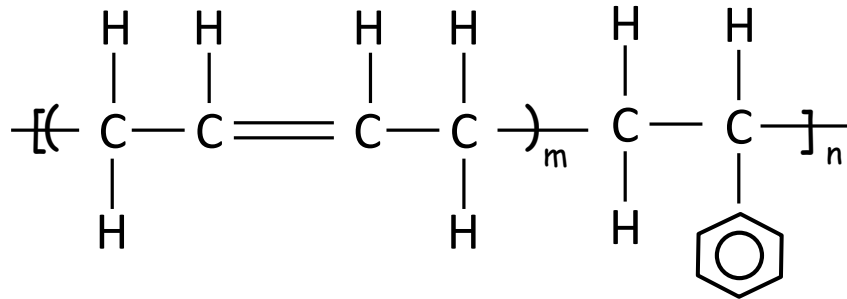
Nel 1839, l'americano Charles Goodyear, miscelando la gomma con lo zolfo rovesciò, per caso, un po' della mistura in una stufa calda e ottenne la gomma vulcanizzata

Gli atomi di zolfo determinano dei legami con le lunghe catene polimeriche, rendendo la gomma un elastomero



# Gomme sintetiche

## Gomma stirene-butadiene (SBR)



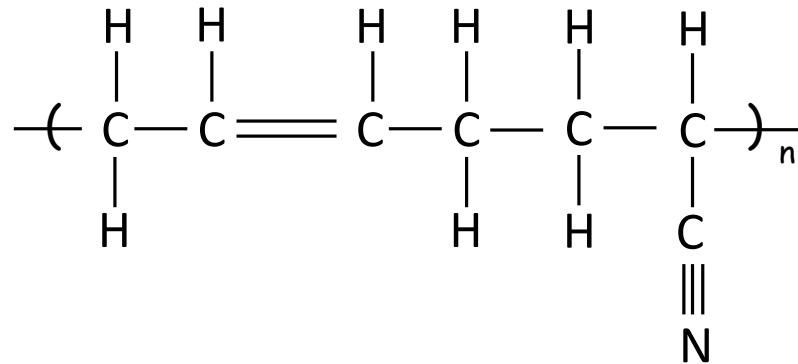
Contiene dal 20 - 25 % di stirene, i doppi legami presenti nel butadiene consentono a questo copolimero di essere vulcanizzato con zolfo per la reticolazione

Il polibutadiene ha un'elasticità paragonabile alla gomma naturale, la presenza di stirene nel copolimero dà luogo ad una gomma più tenace e resistente

La gomma SBR ha costi inferiori di quella naturale e per questo è molto usata nei battistrada di pneumatici, ha una buona resistenza all'usura ma più elevata produzione di calore

Un grande svantaggio di questi tipi di gomme è la loro capacità di assorbire solventi organici che ne producono il rigonfiamento

## Gomma nitrile



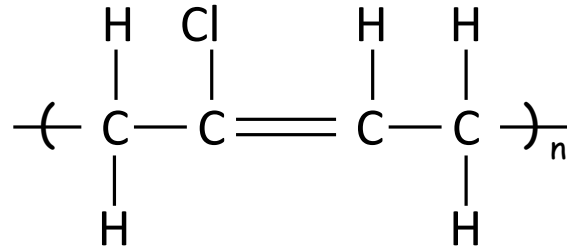
La gomma nitrile è un copolimero di butadiene e acrilonitrile in rapporti che variano tra il 55 - 80 % di butadiene

La presenza del gruppo nitrile aumenta il grado di polarizzazione della catena principale e la quantità di legami idrogeno con la catena adiacente

I gruppi nitrile forniscono inoltre una buona resistenza agli oli e ai solventi, ed aumentano la resistenza all'abrasione e al calore, viene però ridotta la flessibilità molecolare

La gomma nitrile è più costosa delle gomme comuni, per questo motivo il suo utilizzo è limitato ad applicazioni speciali, come tubi o guarnizioni per carburante dove è richiesta una buona resistenza ai solventi

## Policloroprene (Neoprene)



La gomma in neoprene è molto simile alla gomma naturale

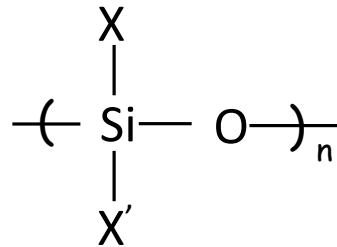
La presenza dell'atomo di Cl aumenta la resistenza dei doppi legami insaturi all'attacco da parte di ossigeno, ozono, calore, luce e temperatura

Il neoprene ha anche buona resistenza agli oli e carburanti e resistenza meccanica superiore a quella delle gomme comuni, tuttavia ha ridotta flessibilità alle basse temperature e costi più elevati

Il neoprene è utilizzato in applicazioni specialistiche come i rivestimenti di fili e cavi, raccordi e cinghie industriali, membrane e guarnizioni a tenuta

## Gomme siliconiche

I polimeri siliconici hanno il backbone della catena formato da silicio e ossigeno

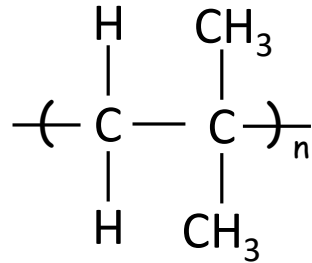


dove X e X' possono essere atomi di idrogeno o gruppi come il metilico o il fenolico

Tra i molti elastomeri siliconici, il più comune è il polidimetilsilossano (PDMS) in cui X e X' sono due gruppi metilici

Le gomme siliconiche presentano il maggior vantaggio di poter essere usate in un ampio intervallo di temperature da -100 a 250 °C, le applicazioni riguardano dispositivi e guarnizioni di tenuta, isolamento elettrico, cavi per auto-ignizione e elementi di protezione per le candele

## Poliisobutilene (Gomma butile)



Il poliisobutilene è una gomma sintetica importante perché è l'unica gomma impermeabile ai gas e l'unica che può trattenere l'aria per lungo tempo al contrario del poliisoprene, che non è impermeabile ai gas.

Proprio perché trattiene l'aria, il poliisobutilene è utilizzato per produrre le camere d'aria dei pneumatici e di palloni

La polimerizzazione si svolge intorno a  $-100^{\circ}\text{C}$  perché la reazione è così veloce che è necessario "congelarla" per riuscire a controllarla

Normalmente si fa copolimerizzare l'isobutilene con circa l'1% di isoprene per permettere una reticolazione simile alla vulcanizzazione della gomma naturale

<b>Elastomero</b>	Resistenza a trazione (MPa)	Allungamento (%)	Temperatura di esercizio Raccomandata (° C)
Gomma naturale	17÷24	750÷850	-50÷82
SBR	1.4÷24	400÷600	-50÷82
Gomma nitrile	3.4÷6.2	450÷700	-50÷120
Neoprene	21-÷28	800÷900	-40÷115
Silicone (PDMS)	4.1÷9	100÷500	-115÷315

# Elastomeri termoplastici

Gli elastomeri reticolati per via chimica non possono essere riutilizzati, la rottura dei vincoli comporta infatti la distruzione dell'assetto strutturale (pneumatici)

Per ottenere un elastomero termoplastico è necessario realizzare un reticolo molecolare nel quale ogni vincolo tra le catene polimeriche, presente alla temperatura di utilizzo, sia rimosso alla temperatura di lavorazione, in modo che le catene possano scorrere come in un materiale termoplastico allo stato fuso

I vincoli intermolecolari devono essere di tipo fisico

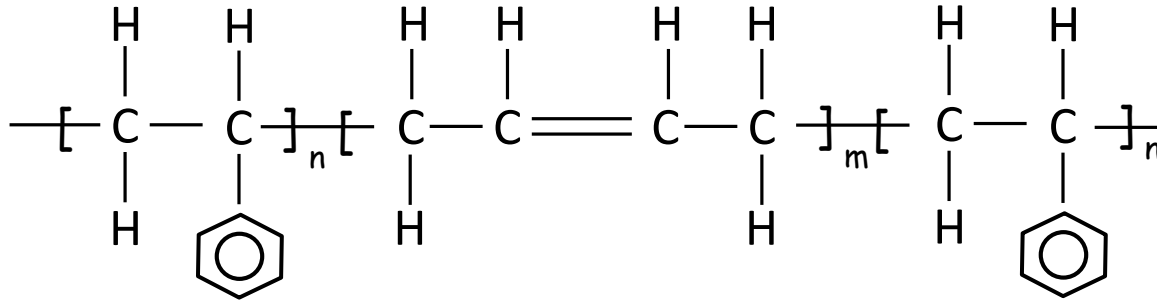
**Elastomero Termoplastico:** materiale caratterizzato da un comportamento elastico a temperatura ambiente e da un comportamento viscoso ad alte temperature, possiede contemporaneamente le caratteristiche degli elastomeri e la processabilità dei termoplastici

Per la produzione degli elastomeri termoplastici industrialmente vengono utilizzati copolimeri a blocchi e a innesto e miscele di elastomeri e plastomeri (eterofasici)

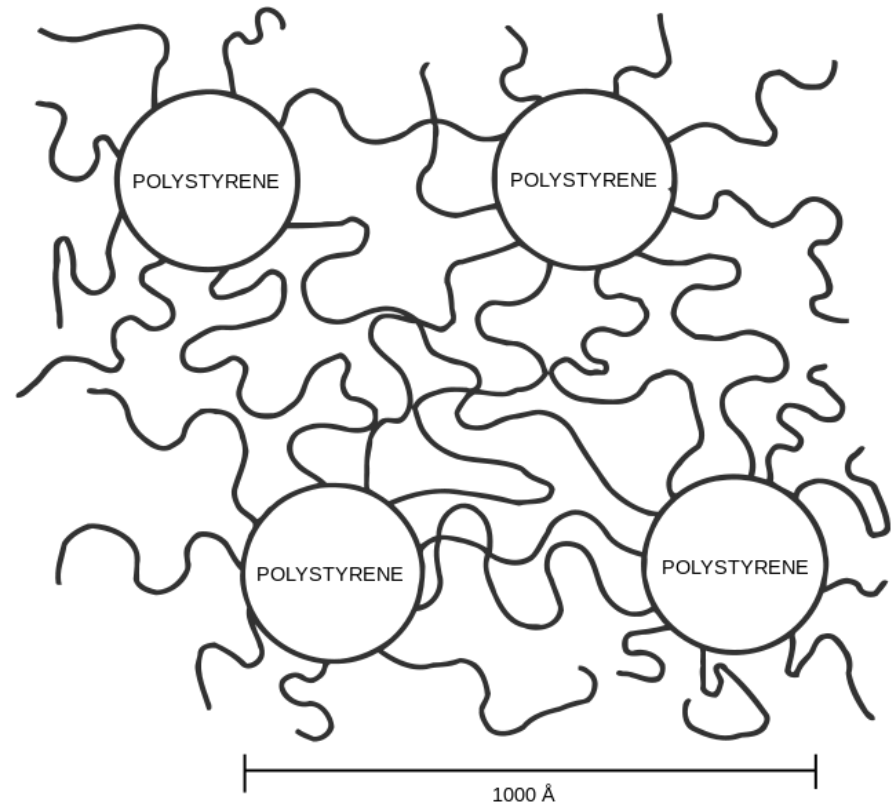


## Gomma SBS (stirene-butadiene-stirene)

Il prototipo di elastomero termoplastico è la gomma SBS (stirene-butadiene-stirene), copolimero a blocchi adatto per applicazioni tecniche che necessitino di un materiale plastico, economico e di facile lavorazione



La sua morfologia è determinata dalla immiscibilità dei due costituenti, si hanno sistemi bifasici e se il contenuto di stirene è relativamente basso i blocchi stirenici esterni si uniscono in domini omogenei distribuiti uniformemente nella matrice costituita da blocchi polimerici interni

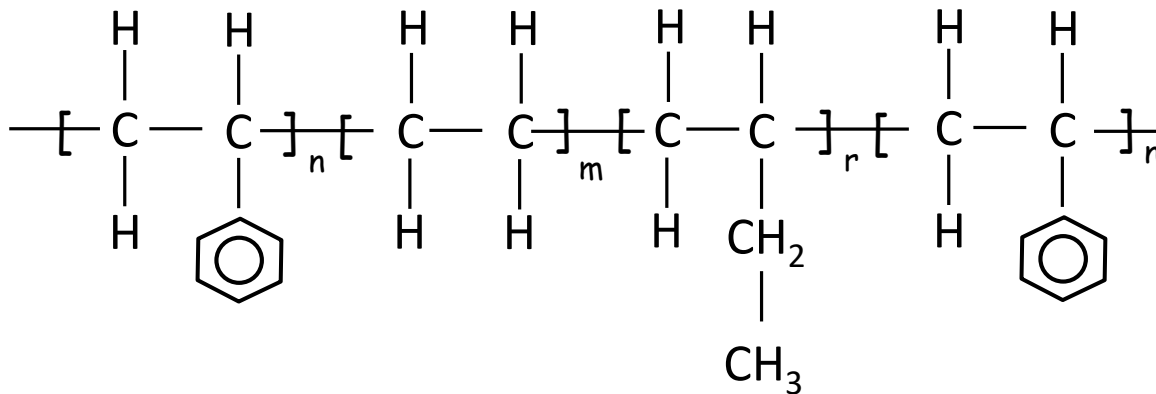


A temperature inferiori ai 60°C il polistirene è al di sotto della  $T_g$ , i blocchi sono rigidi e si comportano come vincoli fisici per le molecole di polibutadiene che ha invece comportamento viscoelastico  
Al di sopra dei 100°C tutto il materiale ha comportamento viscoelastico e diventa possibile la lavorazione con i metodi convenzionali che si utilizzano per i polimeri termoplastici

Altri copolimeri con comportamento elastomerico:

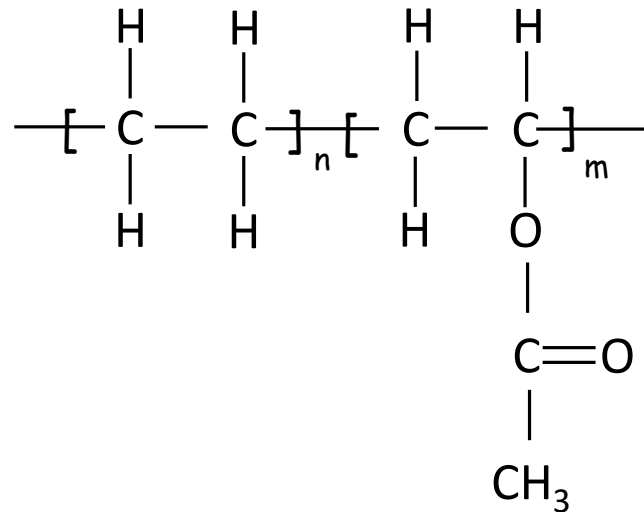
## SEBS (stirene-etilene-butilene-stirene)

Copolimero a blocchi che grazie alla struttura completamente satura garantisce un'ottima resistenza all'invecchiamento e agli agenti atmosferici



## EVA (etilene-vinilacetato)

Il copolimero EVA diventa più flessibile aumentando il tenore di VA perché la cristallinità decresce, la densità del VA è più elevata rispetto a quella di LDPE e all'aumentare del tenore di VA la densità del copolimero aumenta, ma, contrariamente a LDPE, LLDPE e HDPE, la durezza e la rigidità diminuiscono



Composizione degli elastomeri plastici.

<i>Sigla</i>	<i>Definizione chimica</i>
<b>TPE</b>	<b>Elastomeri termoplastici</b>
<b>TPA</b>	<b>Poliammidi-TPE</b>
TPA-EE	TPA, segmenti flessibili) con legami a base Eteri e Esteri
TPA-ES	TPA con segmenti flessibili Poliesteri
TPA-ET	TPA con segmenti flessibili Polieteri
<b>TPC</b>	<b>Copoliesteri TPE</b>
TPC-EE	TPC, segmenti flessibili con con legami a base Eteri e Esteri
TPC-ES	TPC con segmenti flessibili poliesteri
TPC-ET	TPC con segmenti flessibili polieteri
TPO	Olefine-TPE
TPO-(EPDM+PP)	Etilene/Polipropilene/Diene + Polipropilene
TPO-(EVAC+PVDCO)	Etilene/Acetato di Vinile + Polivinildencloruro
<b>TPS</b>	<b>Stirol-TPE</b>
TPS-SBS	Stirol/Butadiene/Stirol copolimeri a blocchi
TPS-SIS	Stirol/Isoprene/Stirol copolimeri a blocchi
TPS-SEBS	Stirol/Etenbutene/Stirol copolimeri a blocchi
TPS-SEPS	Stirol/Etenpropene/Stirol copolimeri a blocchi
<b>TPU</b>	<b>Uretani-TPE</b>
TPU-ARES	Segmenti rigidi Aromatici, segmenti flessibili poliesteri
TPU-ARET	Segmenti rigidi Aromatici, segmenti flessibili polieteri
TPU-AREE	Segmenti rigidi Aromatici, segmenti flessibili con eteri e esteri
TPU-ARCE	Segmenti rigidi Aromatici, segmenti flessibili policarbonati
TPU-ARCL	Segmenti rigidi Aromatici, segmenti flessibili policaprolattame
TPU-ALES	Segmenti rigidi Alifatici, segmenti flessibili poliesteri
TPU-ALET	Segmenti rigidi Alifatici, segmenti flessibili polieteri
<b>TPV</b>	<b>TPE con gomma reticolata</b>
TPV-(EPDM-X+PP)	Altamente reticolati EPDM + PP
TPV-(NBR-X+PP)	Altamente reticolati Acrilonitrile/Butadiene-Caucciù +PP
TPV-(NR-X+PP)	Altamente reticolati Caucciù naturale + PP
TPV-(ENR-X+PP)	Altamente reticolati Epossidici
TPV-(PBA-X+PP)	Altamente reticolati Polibutilacrilato + PP
<b>TPZ</b>	Weitere TPE
TPZ-(NBR+PVC)	Acrilonitrile/Butadiene-Caucciù + Polivinilcloruro

Confronto delle caratteristiche di elastomeri termoplastici; TPE.

TPE	tipo	peso specifico	durezza Shore		temperatura di impiego			temperatura di transizione vetrosa	resistenza <sup>1)</sup>				
			A	D	max. a breve	max. continua	min. continua		°C	abrasione	oli	acidi	basi
TPA	PA 66		> 70	< 75	160	80	-40		2	1	2	2	2
TPA	PA 6	1,0-1,2	> 65	< 75		85	-60	80					
TPA	PA 12	1,1-1,3	> 85	< 85	150	120/150	-65	160/220	2	1	3	4	2
TPC <sup>2)</sup>		0,9-1,0	> 50	< 75		115	-50	160	4	4	2	1	2
TPO	EVAC-PVDC		> 55	< 80	100		-40						
TPO	PP-EPDM-X	0,94-1,0	> 35	< 75	145	125	-50	160	3	3	1	1	1
TPV	PP-NBR-X		> 45	< 70	110		-40	160					
TPS	SBS	0,9-1,1	> 27	< 50	90	80	-40	95	2	4	2	2	2
TPS	SEBS		> 10	< 75	150	130	-50						
TPU	AREE	1,1-1,3	> 65	< 80	120	100/80	-50	130-200	1	1	3	4	1

1) 1 = eccellente, 2 = buona, 3 = sufficiente, 4 = insufficiente.

2) Vedi tabella 6.32.