

# Università degli Studi di Napoli “Federico II”

**Corso di Dottorato in Ingegneria dei Materiali  
e delle Strutture XXII ciclo**

Il processo di vulcanizzazione nelle gomme stirene-butadiene:  
meccanismi di reazione, coinvolgimento di additivi e loro  
processi di migrazione

di Giuseppe Di Florio

## **Coordinatore**

Ch.mo Prof. Domenico Acierno

## **Relatori**

Ch.mo Prof. Giuseppe Di Florio  
Dott. Pellegrino Musto

# Indice

1 Introduzione	pag.3
2 Spettroscopia vibrazionale - Infrarossa e Raman	pag.6
2.1 L'oscillatore armonico	pag.8
2.2 Indice di rifrazione e legge di Lambert-Beer	pag.15
2.3 Trattazione quanto-meccanica	pag.19
2.4 Polarizzabilità	pag.24
2.5 Effetto Raman	pag.28
2.6 Architettura dello spettrofotometro	pag.36
2.7 Tecniche di spettroscopia di depth-profiling	pag.43
3 Reazioni chimiche allo stato solido	pag.55
3.1 Il modello Jander	pag.58
4 Acceleranti e processo di vulcanizzazione	pag.64
4.1 Vulcanizzazione accelerata dal mercaptobenzotiazolo e derivati	pag.68
5 Modelli di blooming	pag.76
5.1 Modelli con precipitazione	pag.76
5.2 Modelli di approssimazione di campo medio	pag.80
6 Materiali e metodi	pag.86
6.1 Preparazione dei campioni	pag.86
6.2 Metodologie di prova	pag.89
7 Risultati e discussioni	pag.93
7.1 Interazione dell'ossido di zinco e dell'acido stearico in una matrice di SBR: considerazioni cinetiche e meccanismo di reazione	pag.93
7.1.1 Meccanismi di reazione ZnO/Acido stearico in gomma	pag.101

7.1.2 Cinetiche di reazione	pag.112
7.2 Studio di mescole vulcanizzate: meccanismi di reazione e distribuzione di reagenti e prodotti di reazione	pag.123
7.2.1 Sistema di vulcanizzazione accelerata dal MBT	pag.124
7.2.2 Raman Imagin su mescole vulcanizzate	pag.131
7.3 Blooming di resine fenoliche in matrici gommose	pag.148
7.3.1 Curva di calibrazione resina Ribetack in SBR	pag.149
7.3.2 Blooming della resina Ribetack in SBR	pag.151
7.3.4 Curva di calibrazione resina APF in SBR	pag.156
7.3.5 Bloomind della resina APF in SBR	pag.159
7.3.6 Sistemi poliisoprene/ribetack e poliisoprene/APF	pag.165

# 1 Introduzione

Il presente lavoro di tesi è stato svolto con il supporto finanziario ed in collaborazione con il Technical Center Europe (T.C.E.) Bridgestone, centro di ricerca e sviluppo dei pneumatici, situato a Castel Romano (Roma).

La composizione di una miscela di gomma è varia e prevede la presenza di plasticizzanti, attivatori ed acceleranti della reazione di vulcanizzazione, anti-ozonanti e resine. La dispersione e la diffusione di tali sostanze nella matrice gommosa influenza, sia in fase di processo che di esercizio, le proprietà e le prestazioni della miscela. Nell'industria dei pneumatici e della gomma in genere è particolarmente sentito il problema della migrazione di sostanze a basso peso molecolare dall'interno del materiale verso la superficie del manufatto. Inoltre nel processo di cura si innescano diverse reazioni chimiche, alcune competitive con la formazione dei ponti zolfo che assicurano la vulcanizzazione della gomma, che possono inficiare le caratteristiche finali del prodotto.

Nell'industria della gomma è risaputo che l'ossido di zinco è un efficace attivatore della reazione di vulcanizzazione della gomma. Esso riduce i tempi di cura della gomma e ne migliora le proprietà. Alcuni meccanismi propongono che acceleratori ed attivatori della reazione di vulcanizzazione generino dei complessi attivi che interagendo con lo zolfo formino degli agenti solforanti attivi. È stato proposto che gli ioni  $Zn^{2+}$  formino questi complessi attivi che siano più reattivi dei singoli acceleranti. L'agente solforante attivo reagirebbe con un sito insaturo del polimero a formare un legame intermedio, prima di reagire con un altro legame intermedio o un'altra catena polimerica per generare un crosslink.

Alcune categorie di acidi grassi vengono adottate in fase di mixing della gomma come plasticizzanti, ma sembra essere accertato il ruolo di alcuni di questi, quali l'acido stearico, come co-attivatori nella fase di cura. La presenza di una quantità di acidi grassi nella miscela gommosa favorirebbe una migliore dispersione dell'ossido di zinco all'interno della mescola e con ciò una più efficace vulcanizzazione. In altri meccanismi proposti le molecole di accelerante e quelle di acido stearico diffondendo all'interno della matrice polimerica sarebbero adsorbite sulla superficie delle particelle cristalline dell'ossido metallico con la formazione di complessi intermedi. Del resto si ottiene, già durante la fase di miscelazione della gomma, la formazione di stearato di zinco; composto di reazione dell'ossido e dell'acido ma che sembra non avere nessun ruolo attivo nella successiva fase di cura.

Lo stearato di zinco, come altre sostanze presenti in mescola quali resine, antiossidanti, oli, tendono a migrare dall'interno della gomma verso la superficie esterna. Il risultato è, per alcune di queste, un peggioramento delle proprietà superficiali della gomma, prima fra tutte l'adesività di questa.

Inoltre lo zinco è un metallo pesante tra i più dannosi per l'ambiente e i composti idrosolubili a base di zinco considerati eco-tossici. Dunque il rilascio di zinco nell'ambiente, sia durante la fase di processo che di esercizio del prodotto in gomma, è da scongiurare.

In taluni casi la diffusione o la migrazione di sostanze presenti nella mescola può essere benefico e desiderato come nel caso di anti-ozonanti e cere la cui migrazione verso la superficie della gomma consente una migliore protezione dalla degradazione e dall'attacco di agenti esterni. D'altro canto la diffusione di alcune sostanze verso la superficie di contatto tra strati di gomma può causare il decremento delle proprietà chimico-fisiche dell'interfaccia. Particolarmente sentito questo problema nella costruzione dei pneumatici, fabbricati con diversi strati di gomma di differente

composizione, dove i fenomeni di diffusione all'interfaccia possono inficiare le proprietà di adesività tra gli strati.

Diverse sono le tecniche di analisi superficiale da cui si ottengono utili informazioni non solo sulla composizione della superficie ma sui meccanismi diffusivi e le velocità di diffusione che coinvolgono i vari additivi. Misure di angolo di contatto sia statico che dinamico prevedono la possibilità, oltre che di misurare l'energia superficiale totale, di dividere i contributi polari ed apolari, infatti a causa della migrazione di sostanze mobili dall'interno all'esterno della gomma si verifica un aumento della componente polare dell'energia superficiale senza un sostanziale incremento dell'energia superficiale totale.

Va ricordato, inoltre, che ogni tecnica di indagine restituisce informazioni su uno specifico layer superficiale caratteristico di una determinata tecnica: angolo di contatto il primo monolayer, XPS 3-5 nm, FTIR-ATR 500 nm.

Altrettanto diversificate sono le metodologie di modificazione della superficie e possono essere divise principalmente in metodi fisici: solvent wiping, pulizia ad ultrasuoni e incremento della rugosità superficiale tramite abrasione meccanica; ed in trattamenti superficiali di tipo chimico: uso di perossidi organici, ciclizzazione, trattamenti al plasma ed alogenazione.

In questa tesi saranno analizzate tre problematiche diverse su dei sistemi modello e che possiamo schematizzare così:

- Studio di una reazione allo stato solido tra ossido di zinco ed acido stearico dispersi in una matrice di SBR
- Analisi del fenomeno di blooming di due resine fenoliche in due polimeri(SBR, poliisoprene)
- Meccanismi di reazione e distribuzione dei prodotti di reazione all'interno di una miscela modello per lo studio del meccanismo di vulcanizzazione della gomma

## 2 Spettroscopia vibrazionale- Infrarossa e Raman

La spettroscopia infrarossa è tradizionalmente una delle più usate e versatili tecniche spettroscopiche nell'analisi e caratterizzazioni di polimeri, plastiche e gomme.

L'energia di una molecola può essere scomposta nelle sue parti traslazionale, rotazionale( $E_{rot}$ ), vibrazionale( $E_{vib}$ ) ed elettronica( $E_{el}$ ), tralasciando i moti traslazionali si ha  $E=E_{el}+E_{vib}+E_{rot}$ . Questa suddivisione è giustificata dal fatto che queste grandezze, nella maggior parte dei casi, differiscono considerevolmente l'una dall'altra( $E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$ ) e possono essere considerate quindi indipendenti[1]. In prima approssimazione si può affermare che le transizioni elettroniche danno luogo ad assorbimenti specifici nella regione dello spettro elettromagnetico dell'ultravioletto, quelle rotazionali delle microonde o del lontano infrarosso e quelle vibrazionali dell'infrarosso.

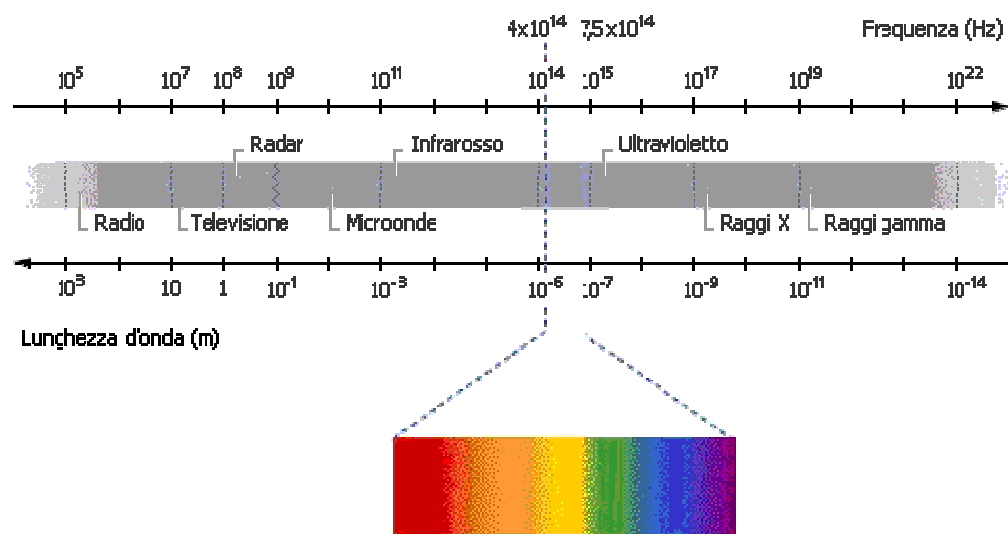


Fig.2.1: Spettro elettromagnetico

Le molecole sono costituite da atomi tenuti insieme da forze di legame. Gli atomi vibrano per effetto dell'energia termica, dando alle molecole un insieme di vibrazioni analoghe ai modi di risonanza delle strutture meccaniche. Per quanto le tecniche spettroscopiche IR e Raman siano incentrate sugli stessi moti molecolari ed abbiano una comune origine fisica, ovvero le vibrazioni molecolari e, dal punto di vista quantomeccanico, le transizioni tra due livelli energetici vibrazionali consentiti, le interazioni con il campo elettromagnetico della radiazione differiscono grandemente[1]; in spettroscopia IR determinate frequenze di una radiazione policromatica sono assorbite dal campione, mentre in un esperimento Raman una luce monocromatica è scatterata dal campione in maniera elastica, stessa frequenza della luce incidente, o inelastica, frequenze minori e maggiori della luce incidente.

Dunque, investendo la materia con una radiazione elettromagnetica, la materia assorbe unicamente alle frequenze corrispondenti ai modi di vibrazione delle molecole di cui è costituita. La spettroscopia IR misura i livelli energetici delle molecole. I parametri caratteristici delle bande d'assorbimento misurate con la spettroscopia IR sono la frequenza, l'intensità e la forma dei picchi. Siccome i livelli energetici vibrazionali sono distintivi per ogni molecola, lo spettro IR può essere visto come un'impronta digitale(fingerprint) delle molecole.

Uno spettro IR è generalmente registrato in numeri d'onda  $\bar{\nu}$ , che sono legati alla lunghezza d'onda da:  $\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 10^4/\lambda \text{ (\mu m)}$ , in altre parole un numero d'onda, espresso in  $\text{cm}^{-1}$ , è il numero di onde contenute in un treno d'onda di un centimetro.

La regione fondamentale dell'IR va dai  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ai  $400 \text{ cm}^{-1}$  circa.

La scala dei numeri d'onda è direttamente proporzionale all'energia ed alla frequenza di vibrazione del gruppo che assorbe la radiazione luminosa:  $\Delta E = hc\bar{\nu}$  dove  $\Delta E$  è la separazione tra i livelli energetici,  $h$  la costante di Planck e  $c$  la velocità della luce. Il fenomeno dell'assorbimento può essere visto come il trasferimento di energia da parte



di un fotone ad una molecola ma, chiaramente, ciò accade solo nel caso in cui il fotone abbia energia pari alla differenza tra due livelli energetici della molecola.

La spettroscopia IR è interessante non solo per gli aspetti qualitativi, come lo studio della natura chimica di un campione, ma anche per gli aspetti quantitativi, come la determinazione del grado di purezza, l'ammontare di additivi, la composizione dei copolimeri ecc.. L'analisi quantitativa che si deduce dagli spettri di assorbimento IR non è limitata ad aspetti puramente analitici, ma è anche largamente utilizzata per l'analisi delle strutture polimeriche: regolarità configurazionale e conformazionale, distribuzione delle sequenze, misura delle orientazioni.

## 2.1 L'oscillatore armonico

L'oscillatore armonico è un semplice modello per descrivere il moto vibrazionale degli atomi lungo i legami molecolari. Immaginiamo una molecola diatomica come costituita da due masse, in generale diverse,  $m_1$  ed  $m_2$  tenute insieme da una molla con costante di

forza  $k$ . La lagrangiana di questo sistema è: 
$$L = \frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{x}_2^2 - \frac{1}{2}k(x_2 - x_1)^2 \quad (2.1.1)$$

Per escludere le traslazioni della molecola studiamo il moto rispetto al centro di massa introducendo il vettore  $x = x_1 - x_2$ . La lagrangiana del sistema diventa:

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.1.2)$$

Dove  $m = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}$  è la massa ridotta del sistema. Formalmente questo problema

coincide con quello di una particella, di massa  $m$ , che si muove, rispetto alla sua posizione di equilibrio, in una buca di potenziale quadratica.

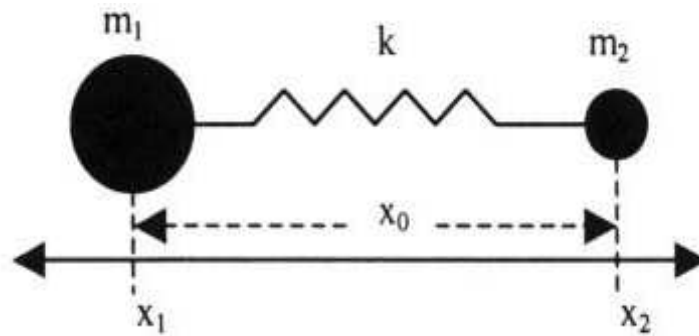


Fig.2.2: Modello di molecola diatomica

Alla (2.1.2) corrisponde l'equazione del moto:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0 \quad (2.1.3)$$

Dove è stato introdotto  $\omega^2 = \frac{k}{m}$

Una soluzione generale della (2.1.4) è  $x = a \cos(\omega t + \alpha)$ . Il sistema compie, intorno alla posizione di equilibrio, un moto oscillatorio armonico in cui  $a$  è l'ampiezza delle oscillazioni,  $\alpha$  è la fase iniziale del moto e  $\omega$  è la frequenza delle oscillazioni. La frequenza è una caratteristica propria del sistema e non dipende affatto dalle condizioni iniziali del moto. Bisogna precisare, però, che questa caratteristica vale nel limite di piccole oscillazioni. L'energia del sistema è:

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 \quad (2.1.4)$$

Proporzionale sia al quadrato dell'ampiezza che della frequenza dell'oscillazione.

Si nota come da una misura della frequenza di vibrazione di una molecola diatomica, come accade in una misura di assorbimento IR, fornisce la costante di forza del legame molecolare tramite la formula:

$$k = \omega^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.1.5)$$

Studiamo l'oscillatore armonico dal punto di vista della meccanica quantistica, e per fare ciò consideriamo una particella di massa  $m$  attaccata ad una molla, ancorata all'altro capo, con una costante di forza  $k$  e una legge di forza tipo Hooke, costretta a muoversi lungo l'asse della molla; per convenienza si fissi il punto d'equilibrio della molla (potenziale zero) nella coordinata  $x_0=0$ .

L'hamiltoniana per la particella diventa[2]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2}\right) + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.1.6)$$

Per cui l'equazione di Schroedinger  $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$  diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\right) + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1.7)$$

La soluzione di questa equazione è nota ed i valori dell'energia sono quantizzati secondo

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \nu=0,1,2,\dots \quad (2.1.8)$$

$$\text{Con } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.1.9)$$

La funzione d'onda può essere espressa nel modo seguente:

$$\psi_\nu(x) = \psi_\nu\left(\frac{z}{c}\right) = N_\nu h_\nu(z) e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (2.1.10)$$

$$z=cx \quad (2.1.11)$$

$$c = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (2.1.12)$$

$$N_\nu = \sqrt{\frac{c}{2^\nu \nu! \pi^{\frac{1}{2}}}} \quad (2.1.13)$$

E dove le funzioni  $h_\nu(z)$  sono i polinomi di Hermite. Si nota come la funzione d'onda per l'oscillatore armonico sia reale.

La costante d'integrazione, poi, è ottenuta integrando il quadrato della funzione d'onda in tutto lo spazio. Infatti, solo un potenziale infinito è in grado di confinare una particella in uno spazio perfettamente delimitato, e nel caso dell'oscillatore armonico il potenziale tende ad infinito quando la coordinata spaziale approssima valori infiniti; ragion per cui gli estremi d'integrazione devono essere  $-\infty \leq x \leq \infty$ .

Le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico per i primi tre livelli energetici sono mostrati nella figura 2.3. Si nota come la forma delle funzioni d'onda per l'oscillatore armonico sia simile a quella delle funzione d'onda per la particella nella scatola per ogni livello energetico a meno del fatto che nell'oscillatore armonico le funzioni d'onda vadano asintoticamente a zero per  $x$  che tende ad infinito.

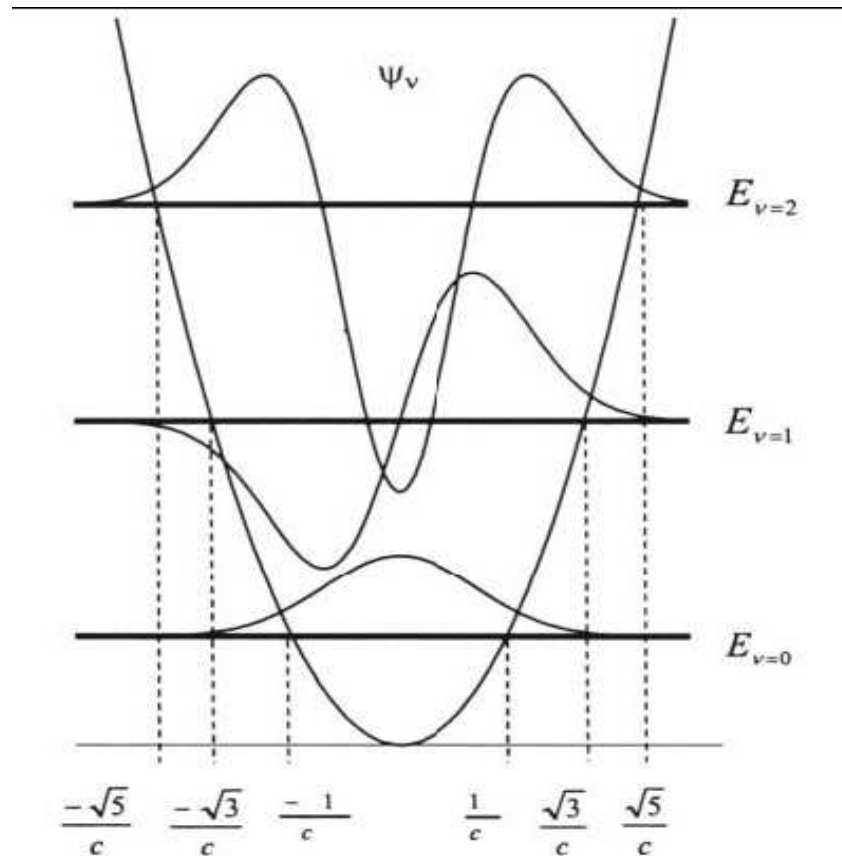


Fig.2.3: Sono mostrate le funzioni d'onda ed i punti d'inversione del moto classicamente calcolati per i primi tre livelli energetici

Per meglio comprendere le differenze tra il comportamento quanto-meccanico del sistema da una trattazione classica è possibile considerare i punti di inversione del moto classicamente derivati. Questi punti per la massa  $m$ ,  $\pm x_{\max}$ , sono quelli in cui l'energia di un dato stato eguaglia l'energia potenziale del sistema. Prendendo l'energia di ground-state del sistema, uguagliandola all'energia potenziale e risolvendo secondo  $x_{\max}$

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} k x_{\max}^2 \quad (\text{ analogia classica})$$

$$\text{si ottiene } x_{\max} = \pm \sqrt{\frac{\hbar \omega}{k}} = \pm \sqrt{\frac{\hbar}{m \omega}} = \pm \frac{1}{c} \quad (2.1.14)$$

Nella meccanica classica  $\pm x_{\max}$  corrispondono, tra l'altro, ai punti in cui la probabilità di trovare la massa  $m$  è massima dal momento che questa si ferma, energia cinetica zero, prima di invertire la direzione del moto. Inoltre, la probabilità di trovare la particella oltre questi punti è zero.

I punti di minima e massima ampiezza della funzione d'onda dell'oscillatore armonico si trovano derivando la funzione d'onda e uguagliandola a zero.

Il risultato per lo stato fondamentale è analogo al sistema classico, infatti:

$$\frac{d}{dx}(\psi_0) = \frac{d}{dx} \left( \sqrt{\frac{c}{\pi^{\frac{1}{2}}}} e^{-\frac{1}{2}c^2 x^2} \right) = -\sqrt{\frac{c}{\pi^{\frac{1}{2}}}} c^2 x e^{-\frac{1}{2}c^2 x^2} = 0 \Rightarrow x=0 \quad (2.1.15)$$

Come per l'oscillatore armonico classico, nello stato fondamentale, la probabilità massima di trovare la particella è nella posizione di equilibrio, anche se la particella non è a riposo nello stato fondamentale nella trattazione quantistica avendo energia

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

Da ultimo si nota come nell'oscillatore armonico quantistico i livelli energetici siano equispaziati, ovvero, la differenza di energia di due livelli successivi è costante:

$E_{\nu+1} - E_{\nu} = \hbar \omega$ . Questa peculiarità dipende dalla simmetria del sistema e del potenziale in cui si trova.

Mentre le frequenze a cui avviene l'assorbimento della radiazione dipendono esclusivamente dalle frequenze naturali di risonanza della molecola intesa come sistema meccanico, l'intensità dell'assorbimento deriva dall'efficienza con cui l'energia di un fotone può essere trasferita alla molecola e, in'ultima analisi, ciò dipende dalla variazione del momento di dipolo che consegue dall'assorbimento del fotone.

Le lunghezze d'onda tipiche dell'infrarosso sono molto più grandi delle dimensioni medie delle molecole ed il campo elettrico della radiazione in prossimità della molecola si può considerare uniforme. Il campo elettrico oscillante esercita sulle cariche elettriche negative e positive della molecola forze dirette in direzioni opposte che tendono a far oscillare il momento di dipolo della molecola, nel caso che ce l'abbia, alla frequenza del campo stesso. Per alcune frequenze l'oscillazione del momento di dipolo indotta dal campo esterno può attivare una vibrazione molecolare. Le frequenze di vibrazione molecolare per cui ciò accade sono quelle in cui la i moti nucleari connessi causano un cambiamento del momento di dipolo della molecola durante la vibrazione stessa. In tal caso si ha l'assorbimento di un fotone e la promozione di quella vibrazione ad un livello di energia vibrazionale maggiore. Più grande è il cambiamento del momento dipolare durante la vibrazione più facilmente il fotone è assorbito. Si può schematizzare il tutto con la regola di selezione che *per ottenere assorbimento infrarosso è necessario che una vibrazione molecolare causi un cambiamento del momento di dipolo*. [3]

Prendiamo come esempio una molecola polare come HCl, in questo caso un eccesso di carica positiva sarà localizzato attorno all'atomo di idrogeno ed un eccesso di carica negativa intorno all'atomo di cloro. Durante la vibrazione della molecola di HCl il momento di dipolo varia perché i due atomi si distanziano e si avvicinano ripetutamente per cui la vibrazione è attiva all'infrarosso. Quando una radiazione investe la molecola il campo elettrico esercita forze periodiche opposte sui due atomi, se la frequenza del campo esterno eguaglia quella della naturale della vibrazione un fotone d'energia è assorbito dalla molecola e tramutato in energia vibrazionale [3].

## 2.2 Indice di rifrazione e legge di Lambert-Beer

Quando un'onda elettromagnetica approssia la superficie di un materiale tutte le cariche presenti tendono a seguire le variazioni del campo elettrico, generando delle onde secondarie nel mezzo materiale della stessa frequenza ma con una fase diversa. Il processo descritto dà origine al fenomeno della rifrazione il cui indice  $n$  altro non è che il rapporto  $c/v$  tra la velocità dell'onda nel vuoto e nel mezzo materiale. Rispetto alla frequenza della radiazione rifratta la materia non si comporta sempre nello stesso modo. Infatti per frequenze nell'infrarosso, il campo elettrico vibra troppo velocemente perché le rotazioni molecolari possano seguirlo, mentre i dipoli indotti dalle vibrazioni molecolari sono ancora guidati dal campo; per frequenze più elevate, visibile e UV, il contributo elettronico rimane mentre gli spostamenti nucleari sono congelati. Da queste semplici considerazioni si nota come l'indice di rifrazione di un materiale sia una funzione della frequenza della luce incidente. Il fenomeno secondo cui l'indice di rifrazione dipende dalla frequenza è chiamato dispersione, perché alla base del fatto che la luce venga separata, ad esempio da un prisma, nelle sue componenti.

Poniamo il caso di un'onda che viene rifratta da una lastra in cui facciamo l'ipotesi, molto semplificata, che gli atomi dei quali è composta la lastra siano dei minuscoli oscillatori armonici. Gli elettroni sono spostati dalla loro posizione d'equilibrio dal campo elettrico e subiscono una forza di ritorno elastico proporzionale allo spostamento; in tal caso l'indice di rifrazione assume la forma:

$$n = 1 + \frac{q_e^2 N}{2 \varepsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 + i \gamma \omega)} \quad (2.2.1)$$

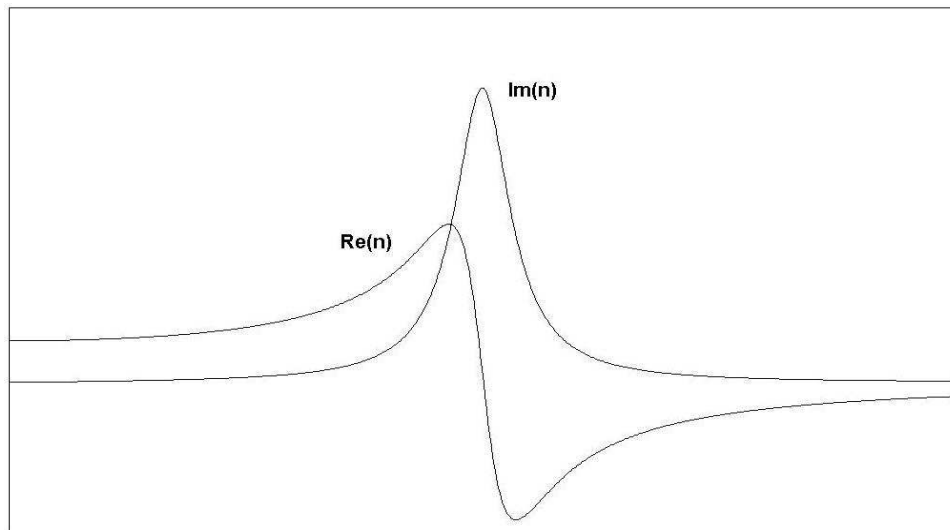
Dove  $N$  è il numero di atomi per unità di area,  $\varepsilon_0$  costante dielettrica del vuoto,  $m$  e  $q_e$  la massa e la carica dell'elettrone,  $\omega$  la frequenza angolare del campo esterno ed  $\omega_0$  la



frequenza naturale dell'oscillatore. Se si tiene conto che in genere ci sono più frequenze di risonanza che agiscono separatamente si può scrivere:

$$n = 1 + \frac{q_e^2}{2\epsilon_0 m} \sum_k \frac{N_k}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.2.2)$$

Si può notare come l'equazione sopra sia una funzione complessa della frequenza in cui compare un termine di smorzamento che dà conto di effetti dissipativi di tipo sia radiativo che non-radiativo.



*Fig.2.4: parte reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione*

Dunque l'indice di rifrazione si può scrivere come:  $n(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega)$

È facile notare come in prossimità della risonanza  $n''$  ha un massimo ( $n-1$  è puramente immaginario) ed  $n'$  ha un cambiamento della pendenza (la fase dell'onda nel mezzo materiale passa dall'essere in ritardo rispetto al campo-dispersione normale, all'essere in anticipo-dispersione anomala). La parte reale di  $n$  è responsabile della rifrazione della radiazione mentre la parte immaginaria di  $n$  è responsabile dell'assorbimento e dell'emissione della radiazione. Vediamo come ciò possa accadere; consideriamo una

sorgente luminosa ed una lastra di un generico materiale e valutiamo l'intensità luminosa a valle di questa. Un'onda piana che viaggia nella direzione x ha campo elettrico pari:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kx \pm \omega t)} \quad (2.2.3)$$

Quando attraversa la lastra l'onda cambia la sua lunghezza d'onda per effetto della diversa velocità con la quale si propaga nel mezzo materiale, per cui il vettore d'onda

$$\text{sarà: } k = \frac{2\pi n}{\lambda} \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} (n' + in'') \quad (2.2.4)$$

E così il campo elettrico nel mezzo:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{\left[ i \left( \frac{2\pi n'}{\lambda} \pm \omega t \right) \right]} e^{-\frac{2\pi n'' x}{\lambda}} \quad (2.2.5)$$

In questa espressione la parte reale di n modifica la lunghezza d'onda della radiazione come anticipato, mentre la parte immaginaria figura in un termine esponenziale negativo che indica come l'onda luminosa si attenua nell'attraversare la lastra per la lunghezza x. L'onda è indebolita dal passaggio attraverso la materia, in altri termini la materia assorbe parte dell'onda. Dato che  $I \propto |E|^2$  l'intensità dell'onda all'uscita dalla lastra è:

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi n'' x}{\lambda}} = I_0 e^{-\gamma x} \quad (2.2.6)$$

Dove adesso  $\gamma$  è il coefficiente d'assorbimento. Come era prevedibile l'intensità diminuisce tanto di più quanto più spessa è la lastra. Infine:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-2.303 \epsilon C x) = 10^{-\epsilon C x} \quad (2.2.7)$$

In cui con  $T = \frac{I}{I_0}$  si definisce la trasmittanza del materiale,  $\epsilon$  l'assorbività molare (espressa in  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) e C la concentrazione in moli/litro. Dalla (2.2.7) si

riconosce facilmente la nota legge di Lambert-Beer, introducendo l'assorbanza si ha:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon Cx .$$

Inoltre, per materiali dove la permeabilità magnetica non varia in modo apprezzabile rispetto al vuoto, vale la relazione:  $\epsilon_r(\omega) = n(\omega)$  con  $\epsilon_r'(\omega) = n'^2(\omega) - n''^2(\omega)$  e

$$\epsilon_r''(\omega) = 2n'(\omega)n''(\omega)$$

dove  $\epsilon_r$  è la permittività relativa.

$$\text{Per cui } \gamma(\omega) = \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{n'(\omega)c} \quad (2.2.8)$$

In ultimo si nota come l'assorbività molare è legata alla parte immaginaria della costante dielettrica relativa dalla relazione:

$$\epsilon'' = \frac{2303 \epsilon N c n'}{\omega N_A} \text{ dove } N \text{ è il numero di molecole che assorbono per cm}^3, N_A \text{ il numero}$$

di Avogadro e c la velocità della luce nel vuoto.

Deviazioni dalla linearità fra assorbanza e concentrazione possono avvenire per:

- Campioni specifici: fenomeni di associazione nel campione in esame;
- Inadeguatezza sperimentale: assenza di una luce monocromatica, presenza di luce parassita;
- Problemi relativi alla preparazione del campione: distribuzione non uniforme del materiale assorbente.

L'intensità della radiazione misurata sperimentalmente,  $I$  ed  $I_0$ , devia dai valori teorici,  $\phi$  ed  $\phi_0$ , questa differenza è dovuta essenzialmente a problemi di riflessione, diffrazione, presenza di luce parassita e dal valore della larghezza della fenditura dello spettrometro.

La perdita di radiazione causata dalla diffrazione dipende essenzialmente dal rapporto delle dimensioni delle particelle che diffrangono e dalla lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione, questo fenomeno è comune nei polimeri che contengono additivi come riempitivi, pigmenti ecc..

## 2.3 Trattazione quanto-meccanica

Per affrontare il problema dell'interazione della materia con il campo elettromagnetico dal punto di vista quantistico bisogna avvantaggiarsi di risultati ottenuti dalla cosiddetta teoria delle perturbazioni[4]. Consideriamo anzitutto un sistema nel suo stato imperturbato, le funzioni d'onda dello stato stazionario "risolvono" l'equazione di Schroedinger indipendente dal tempo  $H \psi = E \psi$ , più in generale vale l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo  $\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ . Per trovare una soluzione approssimata si utilizza la teoria delle perturbazioni.

Si fa l'ipotesi che l'hamiltoniana del sistema si possa scrivere come la somma dell'hamiltoniana del sistema imperturbato, che non dipende dal tempo, e di un termine perturbativo dipendente dal tempo:  $[\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)]\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$  (2.3.1)

Inoltre si fa l'ipotesi che la funzione d'onda cercata sia il risultato di una sovrapposizione di tutte le  $\psi(0)$  dello stato imperturbato:

$$\psi = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle \quad (2.3.2)$$

dove si è fatto uso della notazione  $\psi_n(0) = |n\rangle$ , per inciso con questa simbologia l'eq.di Schroedinger indipendente dal tempo si scrive  $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ .

Quindi nell'eq. di Schroedinger si ha:

$$\sum_n c_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)] |n\rangle = i\hbar \sum_n \frac{\partial}{\partial t} \left\{ c_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle \right\} \quad (2.3.3)$$

Proiettando su uno qualsiasi degli  $n$  stati, chiamiamolo  $m$ , si ottiene:

$$\sum_n c_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \left[ \langle m | \hat{H}_0 | n \rangle + \langle m | \hat{H}'(t) | n \rangle \right] = i\hbar \sum_n \frac{\partial}{\partial t} \left\{ c_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \langle m | n \rangle \right\} \quad (2.3.4)$$

Dalla conoscenza che le autofunzioni, le funzioni d'onda soluzioni dell'eq. di Schroedinger, sono tra loro ortonormali si ha che  $\langle m | n \rangle = \delta_{mn}$  e  $\langle m | \hat{H}_0 | n \rangle = E_n \delta_{mn}$ .

In ragione di ciò nell'eq.(2.3.4) sopravvivono solo i termini dello stato  $m$  per il sistema imperturbato ed il termine misto  $\langle m | \hat{H}' | n \rangle$  responsabile della sovrapposizione degli stati dovuta alla perturbazione:

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) e^{-i\frac{(E_n - E_m)t}{\hbar}} \langle m | \hat{H}' | n \rangle \quad (2.3.5)$$

Nella (2.3.5) il valore degli  $c_m(t)$  è funzione di tutti quanti gli altri  $c_n(t)$ . Per aggirare il problema si adotta il seguente argomento: immaginiamo che fino al tempo  $t=0$  il sistema è nel suo stato imperturbato, a questo punto perturbiamo leggermente il sistema ( $\hat{H}'$  piccola) per cui nella (2.3.5) andiamo a mettere agli  $c_n$  il valore a  $t=0$ . Risulta chiaro che  $c_n(0) = \delta_{ni}$ , ovvero i coefficienti al tempo zero sono tutti nulli tranne uno- quello relativo allo stato iniziale  $i$ , imperturbato. Quindi, chiamato  $f$  lo stato finale, di cui vogliamo calcolare il coefficiente, ed integrando:

$$c_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\frac{(E_f - E_i)t'}{\hbar}} \langle f | \hat{H}' | i \rangle dt' \quad (2.3.6)$$

La probabilità che il sistema si trovi nello stato  $f$  dopo un tempo  $t$  è data dal quadrato dell'ampiezza del coefficiente  $c_f$ :

$$P_f(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi}(t') dt' \right|^2 \quad (2.3.7)$$

dove  $\omega_{fi} = \frac{(E_f - E_i)}{\hbar}$  e  $V_{fi}(t') = \langle f | \hat{H}' | i \rangle$ . In tal modo si è trovato come calcolare la probabilità con la quale un sistema, sottoposto ad una perturbazione  $\hat{H}'$ , si porta da uno stato  $i$  di energia  $E_i$  ad uno stato  $f$  di energia  $E_f$ .

La trattazione precedente vale per qualunque tipo di campo perturbativo e l'equazioni (2.3.6) e (2.3.7) valgono quale che sia  $\hat{H}'$ . Consideriamo, adesso, il caso in cui la perturbazione sia dovuta alla presenza del campo elettrico oscillante di un'onda elettromagnetica:  $\hat{H}' = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$ . Dove  $\vec{\mu}$  è il momento di dipolo ed esprimiamo il

campo elettrico come  $\vec{E}(t) = \frac{1}{2} [e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}] \vec{E}_0$ , si trascura la variazione del campo elettrico nello spazio perchè le  $\lambda$  utilizzate in spettroscopia sono molto più grandi delle dimensioni medie delle molecole, le quali sentono, quindi, un campo praticamente costante in ogni punto. Inserendo questa perturbazione nella (2.3.6) e (2.3.7) si ha che:

$$V_{fi} = -\frac{i\omega_{fi}}{2\omega} (\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{E}_0) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2.3.8)$$

$\vec{\mu}_{fi} = \langle f | \vec{\mu} | i \rangle$  è il momento di transizione di dipolo. Per cui:

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i\omega_{fi}}{2\hbar\omega} (\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0) \int_0^t e^{i(\omega_{fi} \pm \omega)t'} dt' \quad (2.3.9)$$

ed integrando

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i\omega_{fi}}{2\hbar\omega} (\vec{\mu} \cdot \vec{E}_0) \left[ \frac{e^{-i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} - \frac{e^{-i(\omega-\omega_{fi})t} - 1}{\omega - \omega_{fi}} \right] \quad (2.3.10)$$

La (2.3.10) è grande se  $\omega \approx \omega_{fi}$  o  $\omega \approx -\omega_{fi}$ , condizioni che corrispondono rispettivamente all'assorbimento di un fotone di frequenza  $\omega$  e all'emissione di un fotone.

Consideriamo il caso  $\omega \approx \omega_{fi}$  e calcoliamo la probabilità della transizione nel solito modo. Nel fare ciò il primo termine in parentesi nella (2.3.10) è trascurabile rispetto al secondo

$$P_f(t) = \frac{\omega_{fi}^2 |\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{E}_0|^2}{4\hbar^2 \omega^2} \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\Delta\omega t}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta\omega}{2}\right)^2} \quad (2.3.11)$$

$\Delta\omega \equiv \omega - \omega_{fi}$  è la differenza tra la frequenza della luce e quella della transizione.

Della (2.3.11) consideriamo il caso di interesse spettroscopico  $t \gg 1/\Delta\omega$ , cioè che il tempo considerato è molto più grande dell'inverso della differenza  $\omega - \omega_{fi}$ ; in tal caso si

può considerare che  $t \rightarrow \infty$ . In questo limite la funzione  $\frac{f(\Delta\omega, t)}{t^2} = \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\Delta\omega t}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta\omega t}{2}\right)^2}$

diventa sempre più stretta intorno al picco centrale e tende a  $f(\Delta\omega, t) = 2\pi\delta(\omega - \omega_{fi})$ .

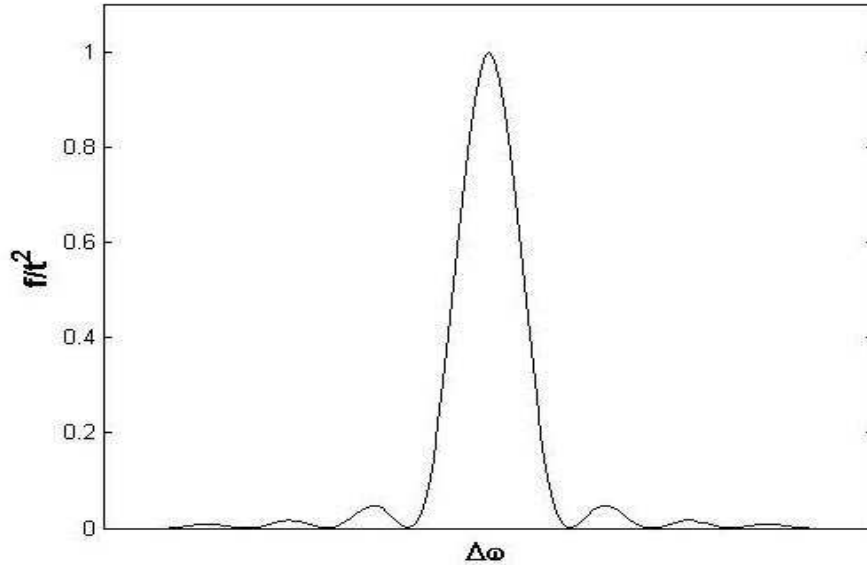


Fig. 2.5: Grafico di  $f(t, \Delta\omega)/t^2$  al tempo  $t$

La probabilità di transizione è in questo caso:

$$P_f(t) = \frac{|\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{E}_0|^2}{\hbar^2} \cdot 2\pi t \delta(\Delta\omega) \quad (2.3.12)$$

La probabilità che la transizione avvenga è una funzione lineare del tempo. Definendo la velocità di transizione  $\Omega_{fi}$  come la probabilità nell'unità di tempo:

$$\Omega_{fi} = \frac{P_f(t)}{t} = \frac{|\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{E}_0|^2}{2\hbar^2} \cdot \pi \delta(\Delta\omega) \quad (2.3.13)$$

Questo risultato ci dice che la velocità di transizione per tempi lunghi, ovvero la probabilità nell'unità di tempo, è costante e indipendente dal tempo stesso. Quest'equazione prende il nome di *regola d'oro di Fermi* ed è di estrema importanza perché permette di correlare grandezze quanto-meccaniche a intensità misurabili sperimentalmente[4].



Infatti traiamo un'ulteriore conclusione dalla regola d'oro di Fermi: espandiamo  $\bar{\mu}$  in serie rispetto alla posizione d'equilibrio di una sua coordinata normale  $Q$

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q + \dots \text{ fermiamoci al primo ordine e valutiamo } \bar{\mu}_{fi} = \langle f | \bar{\mu} | i \rangle$$

$\langle f | \bar{\mu} | i \rangle = \langle f | \bar{\mu}_0 | i \rangle + \langle f | \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q} Q | i \rangle$  Il momento di dipolo permanente e la derivata rispetto

$$\text{a } Q \text{ si possono portare fuori } \langle f | \bar{\mu} | i \rangle = \bar{\mu}_0 \langle f | i \rangle + \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q} \langle f | Q | i \rangle \quad (2.3.14)$$

Per l'ortonormalità delle autofunzioni si ha che  $\langle f | i \rangle = 0$  e per un oscillatore armonico

$\langle f | Q | i \rangle \neq 0$  solo se  $|f - i| = 1$ . Quindi

$$\Omega_{fi} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q} \right)^2 Q_{fi}^2 E_0^2 \delta(\Delta\omega) \quad (2.3.15)$$

In definitiva si ha una transizione se  $\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q} \neq 0$  e  $|f - i| = 1$ . Cioè se alla vibrazione è

associata una variazione del momento di dipolo si ha transizione, e in tal caso l'intensità è proporzionale al quadrato della variazione, inoltre valgono le regole di selezione per cui un fotone è assorbito(emesso) solo se la transizione avviene tra due livelli energetici consecutivi.

## 2.4 Polarizzabilità

Una molecola immersa in un campo elettrico esterno può, se in possesso o meno di un momento di dipolo permanente, esibire momenti di multipolo indotti dal campo stesso. In altri termini, il campo elettrico esterno può agire sulla distribuzione spaziale di carica

della molecola portandola in una nuova configurazione d'equilibrio in cui la molecola acquista un momento di dipolo indotto, appunto, che prima non possedeva.

Operando un'espansione in serie di Taylor del vettore momento di dipolo:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \beta : \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.4.1)$$

In cui  $\vec{\mu}_0$  è il momento di dipolo permanente e gli altri termini rappresentano i momenti di dipolo indotti. Il termine del primo ordine introduce un tensore del secondo ordine, le cui coordinate si possono scrivere in maniera generale come  $\alpha_{ij} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j} \right)_0$  (la derivata è calcolata ad  $E=0$ ), e definisce la polarizzabilità  $\alpha$  della molecola.

La polarizzabilità di una molecola, o di un atomo, indica la tendenza ad acquistare un momento di dipolo sotto l'azione di un campo elettrico esterno, e si può dire che è indice della deformabilità della nube elettronica che circonda i nuclei componenti la molecola; infatti atomi più grandi sono maggiormente polarizzabili poiché i gusci più esterni sono lontani dal nucleo e dunque meno attratti. Chiaramente la tendenza degli elettroni di seguire il campo è influenzato dal percorso descritto dai legami chimici, in tal senso risulta evidente che la polarizzabilità sia un tensore del secondo ordine che in coordinate cartesiane scriviamo:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.4.2)$$

E le componenti del momento indotto:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.4.3)$$

La polarizzabilità aumenta con il numero di elettroni o il volume della distribuzione di carica. In un atomo di raggio  $a$ , seguendo il modello di atomo di Lorentz, la

polarizzabilità assume il valore  $\alpha \approx 4\pi\epsilon_0 a^3$ . In ultimo bisogna ricordare che le fluttuazioni nella distribuzione di carica molecolare implicano la creazione di campi elettrici, anch'essi fluttuanti, che inducono momenti di dipolo nelle molecole circostanti, l'interazione è sempre attrattiva ed è proprio questo tipo di interazione molecolare che dà vita alle forze di dispersione che sono fondamentali nel comportamento dei fluidi.

Finora abbiamo considerato il campo esterno come statico ma nel caso in cui questo sia dipendente dal tempo, come sempre succede in un esperimento di spettroscopia, la polarizzabilità assume una forma dipendente dalla frequenza di  $E(t)$ ; ovvero  $\alpha = \alpha(\omega)$ . Ciò è dovuto al fatto che i moti molecolari hanno le loro frequenze proprie di oscillazione e quindi sono in grado o meno di seguire le variazioni del campo elettrico, tanto per fare un esempio, alle lunghezze d'onda tipiche del visibile e dell'ultravioletto gli elettroni sono in grado di accompagnare il campo elettrico nelle sue oscillazioni, vice versa i nuclei, più lenti per la loro inerzia maggiore, no.

Con un approccio classico[4] è possibile ottenere una forma per la dipendenza di  $\alpha$  da  $\omega$  sostanzialmente corretta e basata sull'idea che la nube elettronica è uniformemente distribuita in una sfera attorno al nucleo, puntiforme, e che per un discostamento di questa dalla posizione di equilibrio la forza di richiamo è di tipo elastico (tipo Hooke).

Nel caso monodimensionale di un solo elettrone il momento di dipolo indotto è così:

$$\mu_{ind} = -ex = \alpha E \quad (2.4.4)$$

Dunque la forza è

$$F = -kx = -m\omega_0^2 x \quad (2.4.5)$$

$\omega_0$  è la frequenza propria dell'oscillatore.

Nel caso statico la forza elastica è bilanciata dalla forza elettrica  $-eE$ , dunque

$$eE = -m\omega_0^2 x \text{ e } \mu_{ind} = \frac{e^2}{m\omega_0^2} E \quad (2.4.6)$$

Per cui la polarizzabilità  $\alpha = \frac{e^2}{m\omega_0^2}$  (2.4.7)

Generalizzando per un numero di elettroni arbitrario N, divisi in gruppi di  $f_j N$  ognuno con frequenze naturali  $\omega_j$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2} \quad (2.4.8)$$

La quantità  $f_j$  è definita forza dell'oscillatore.

Nel caso in cui  $E(t)$  è funzione del tempo il bilancio di forze si scrive:

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE(t) - m\omega_0^2 x(t) - \Gamma \frac{dx}{dt}$$

In cui i termini del lato destro dell'equazione sono rispettivamente la forza elettrica, la forza di Hooke e la forza d'attrito. Il coefficiente  $\Gamma$  è il fattore dissipativo responsabile del termine di smorzamento del dipolo. Prendiamo in considerazione un campo esterno dipendente dal tempo della forma  $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ , la soluzione generale dell'equazione del moto si può scrivere come  $x = x_0 + x_1$  dove  $x_0$  è la soluzione dell'equazione omogenea associata e rappresenta le oscillazioni libere del sistema, mentre  $x_1$  è un integrale particolare dell'equazione completa.

La soluzione dell'omogenea associata è:

$$x = ae^{-\frac{\Gamma}{2m}t} \cos(\varpi t + \beta) \quad \text{con } \varpi = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\Gamma^2}{4m^2}} \quad \text{se } \Gamma < 2m\omega_0 \quad (2.4.9)$$

$$x = c_1 e^{-\left(\frac{\Gamma - \sqrt{\Gamma^2 - (2m\omega_0)^2}}{2m}\right)t} + c_2 e^{-\left(\frac{\Gamma + \sqrt{\Gamma^2 - (2m\omega_0)^2}}{2m}\right)t} \quad \text{se } \Gamma \geq 2m\omega_0 \quad (2.4.10)$$

Il moto descritto dalle (2.4.9-2.4.10) si suole chiamare oscillazione smorzata per la prima e smorzamento aperiodico per la seconda.

Un'integrale particolare è invece:

$$x = \frac{-eE_0 e^{i\omega t}}{m \left( \omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau} \right)} \quad (2.4.11)$$

$\tau = m/\Gamma$  rappresenta il tempo di rilassamento del dipolo.

L'ampiezza del moto definito dalle oscillazioni libere è in tutti i casi esponenzialmente decrescente col tempo per cui, dopo un tempo sufficientemente lungo, si può considerare il moto descritto solo dalla soluzione particolare dell'equazione.

Dalla definizione di polarizzabilità si ottiene

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \quad (2.4.12)$$

Equazione generalizzata per un numero arbitrario di elettroni.

Dalla (2.4.12) si nota come  $\alpha$  diventa grande per valori di  $\omega$  prossimi ad una delle frequenze naturali  $\omega_j$ , nel cui caso si ha risonanza.  $\alpha(\omega)$  ha una parte reale ed una immaginaria,  $\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega)$ , la parte reale della polarizzazione indotta è in fase con il campo elettrico esterno ed è responsabile della dispersione della luce, la parte immaginaria o fuori fase dell'emissione o assorbimento della luce. Bisogna notare come la parte immaginaria della polarizzabilità sparisce in assenza di un fattore di smorzamento.

## 2.5 Effetto Raman

L'effetto Raman è un fenomeno di diffusione della luce da parte della materia. Quando una radiazione elettromagnetica investe una molecola può essere, oltre che trasmessa o assorbita, ridiffusa in tutte le direzioni. Nella maggior parte dei casi la luce diffusa

fuoriesce senza aver subito modifiche, a parte la direzione, avendo la stessa lunghezza d'onda della luce incidente, detto in altri termini l'interazione tra radiazione e materia non prevede trasferimenti di energia. Questo tipo di fenomeno va sotto il nome di scattering Rayleigh o elastico, perché, proprio come in un urto elastico, la luce "rimbalza" senza subire variazioni dell'energia[3].

Nel 1928 C.V. Raman descrisse un altro tipo di processo di scattering, oggi noto come effetto Raman appunto, in cui l'interazione tra la radiazione e la materia prevede il trasferimento di energia dall'una all'altra o viceversa. In tal caso tutto il fenomeno di scattering può essere visto come un urto inelastico tra un fotone incidente ed una molecola, dove si ha come risultato del processo che l'energia vibrazionale o rotazionale della molecola sono cambiate di un ammontare  $\Delta E$  e la frequenza del fotone scatterato è cambiata di  $\Delta \nu$ . Per il principio di conservazione dell'energia è chiaro che

$$h\nu_i - h\nu_s = \Delta E$$

Se la molecola acquista energia,  $\Delta E$  è positivo, e dunque  $\nu_s$  è minore di  $\nu_i$ , caso in cui si ha uno scattering di tipo Stokes, se  $\Delta E$  è negativo la molecola cede energia per cui  $\nu_s$  è più grande di  $\nu_i$ , scattering anti-Stokes.

In uno spettrofotometro Raman il campione è irradiato con un'intensa luce monocromatica, di solito un laser nella parte visibile dello spettro. Generalmente la frequenza della sorgente Raman è molto più grande delle frequenze vibrazionali ma più piccola delle frequenze elettroniche[5].

Il fenomeno dello scattering Raman è intrinsecamente un evento molto raro, soprattutto se paragonato allo scattering Rayleigh, circa un fotone ogni  $10^6$  fotoni diffusi è di tipo Raman. Con un modello semi-classico diamo un'idea di quello che accade. Immaginiamo una molecola che si trovi nel suo stato fondamentale,  $n=0$ , ed un'onda luminosa che l'attraversa, il dipolo oscillante della radiazione distorce la nube elettronica attorno ai nuclei portando la molecola in uno stato di alta energia in cui gli elettroni

hanno assunto una geometria differente ma senza un apprezzabile movimento dei nuclei. Questo stato assunto dalla molecola non è però stabile ma solo transitorio e l'energia assorbita viene immediatamente rilasciata sotto forma di luce diffusa. Solitamente si dice che la molecola si porta in uno stato virtuale. L'energia dello stato virtuale dipende dall'energia della radiazione incidente[5], come e di quanto viene distorta la nube elettronica dipende dalle proprietà della molecola e dall'energia della radiazione.

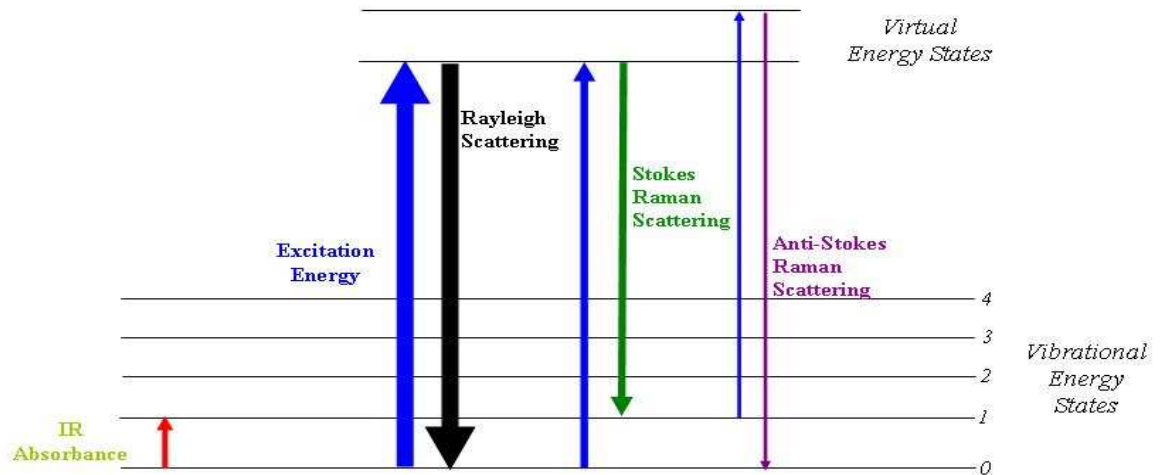


Fig.2.6: Schema delle transizioni

Gli stati virtuali sono di brevissima durata per cui la molecola si riporta in poco tempo in uno stato stabile, nel fare ciò ha due possibilità:

- 1) ritornare nello stato fondamentale,  $n=0$ , emettendo un fotone della stessa frequenza di quello incidente, scattering Rayleigh
- 2) cadere nel primo stato vibrazionale eccitato,  $n=1$ , emettendo un fotone di energia inferiore a quella del fotone incidente, per la precisione

$$h\nu_i - h\nu_s = \Delta E = h\nu_m \quad (2.5.1)$$

In cui  $h\nu_m$  è pari alla differenza di energia tra gli stati  $n=1$  ed  $n=0$ . Il fotone scatterato in questo modo è di tipo Stokes. Per un oscillatore armonico le transizioni Raman permesse sono quelle in cui il numero quantico vibrazionale cambia come  $\Delta n = \pm 1$ . Un'ultima possibilità è quella in cui la molecola si trova inizialmente in uno stato eccitato, per esempio  $n=1$ , e dopo l'interazione con l'onda luminosa cade in uno stato, ad esempio  $n=0$ , ad energia minore di quella che aveva all'inizio. Ciò implica che l'energia del fotone scatterato sia maggiore dell'energia del fotone incidente, dunque in questo caso si ha scattering di tipo anti-Stokes. Dalla distribuzione di Boltzmann[3] il rapporto tra il numero di molecole nello stato con  $n=1$  e quello delle molecole nello stato con  $n=0$  per una data vibrazione è:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\left(\frac{h\nu_m}{kT}\right)} \quad (2.5.2)$$

Per temperature ordinarie la maggior parte delle molecole si trova nello stato fondamentale per cui il numero di molecole che può originare uno scattering anti-Stokes è molto inferiore a quello delle molecole che possono dare scattering Stokes; questo è il motivo per cui le linee Stokes sono più intense delle linee anti-Stokes in uno spettro Raman.

Una campo elettrico in cui si trova una molecola esercita sugli elettroni e sui protoni della molecola forze che sono dirette in direzioni opposte. Come risultato gli elettroni sono traslati rispetto ai nuclei e la molecola acquista un momento di dipolo indotto dal campo esterno[3]. In tal caso si dice che la molecola è polarizzata e il momento di dipolo sappiamo essere proporzionale al campo elettrico esterno

$$\mu = \alpha E \quad (2.5.3)$$

Il fattore di proporzionalità è la polarizzabilità della molecola che può essere vista come un indice della deformabilità della nube elettronica della molecola. Una vibrazione



molecolare per dare effetto Raman deve essere accompagnata da una variazione della polarizzabilità della molecola.

Per vedere come ciò possa accadere, consideriamo il campo elettrico di una radiazione elettromagnetica

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.5.4)$$

Il campo elettrico oscillante induce nella molecola un momento di dipolo che oscilla alla stessa frequenza del campo elettrico

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.5.5)$$

La teoria classica prevede che un dipolo oscillante emetta radiazione in tutte le direzioni alla stessa frequenza dell'oscillazione del dipolo.

La polarizzabilità delle molecole può variare in funzione della disposizione dei nuclei e degli elettroni durante una vibrazione o una rotazione. Per esempio, durante la vibrazione di una molecola diatomica, la molecola è in maniera alternata compressa ed allungata cosa che ne cambia il volume passando per gli estremi della vibrazione e ciò causa una variazione della polarizzabilità[3]. Per piccoli spostamenti si può espandere in serie di Taylor la polarizzabilità:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \dots \quad (2.5.6)$$

Dove  $\alpha_0$  è la polarizzabilità nella posizione d'equilibrio e  $Q$  è una coordinata normale, la derivata è valutata rispetto a  $Q$  nella posizione d'equilibrio. Nell'approssimazione armonica i termini di ordine superiore non sono presi in considerazione. La coordinata normale  $Q$  è una funzione periodica

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_v t \quad (2.5.7)$$

In cui  $\nu_v$  è la frequenza della vibrazione della coordinata normale  $Q$  e  $Q_0$  è l'ampiezza massima assunta da  $Q$ . Combinando le (2.5.6-2.5.7)

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos 2\pi\nu_v t \quad (2.5.8)$$

E sostituendo nella (2.5.5)

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 (\cos 2\pi\nu_v t)(\cos 2\pi\nu t) \quad (2.5.9)$$

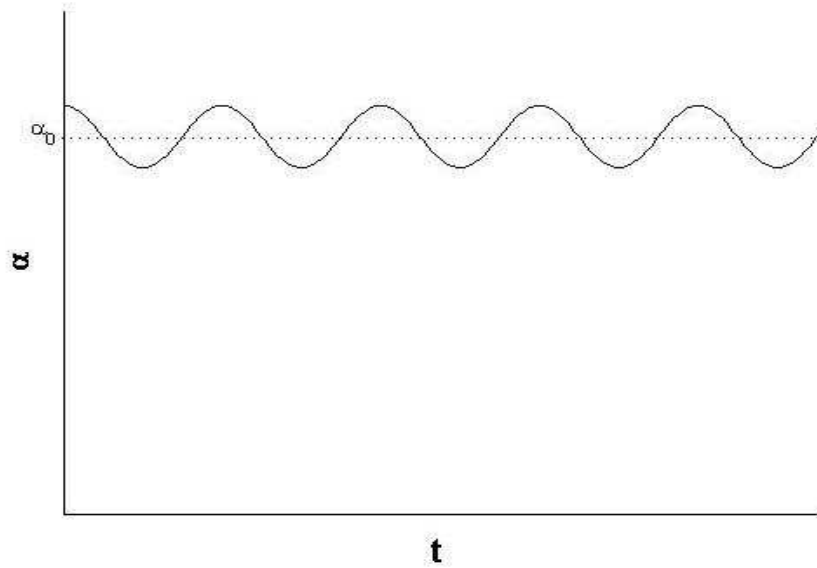
Che può essere riscritta come:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos 2\pi(\nu - \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_v)t] \quad (2.5.10)$$

Si vede come il momento di dipolo indotto possiede tre componenti che oscillano a tre diverse frequenze  $\nu$ ,  $\nu - \nu_v$ ,  $\nu + \nu_v$  e che sono responsabili rispettivamente dello scattering Rayleigh e dello scattering Raman Stokes e anti-Stokes. Questo risultato basato su un modello classico è in accordo con le transizioni Raman previste dalla meccanica quantistica per  $\Delta n = \pm 1$ . Dalla (2.5.9) è inoltre evidente come le vibrazioni che non causano una variazione della polarizzabilità, quelle per cui  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} = 0$ , rendono nulli i termini delle componenti Raman del momento di dipolo indotto e quindi non generano radiazione con frequenze Raman[6].

Se si riporta in grafico il momento di dipolo indotto in funzione del tempo per una molecola che compie una vibrazione che causa un cambiamento della polarizzabilità, si nota come il momento di dipolo indotto è modulato in ampiezza dalla vibrazione molecolare, molto più lenta della vibrazione del campo esterno. Tornando alla (2.5.9) bisogna dire che i coefficienti  $\alpha_0$  e  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$  hanno valori molto diversi tra loro[5],

l'ampiezza dell'oscillazione di  $\alpha$  dovuta alla vibrazione propria della molecola è molto piccola se confrontata con il suo valore d'equilibrio.



*Fig.2.7: Grafico della polarizzabilità in funzione del tempo per una vibrazione molecolare*

Dalla teoria classica l'intensità della radiazione diffusa è proporzionale alla quarta potenza della frequenza e al quadrato dell'ampiezza massima dell'oscillazione, dunque l'intensità della radiazione Rayleigh è proporzionale ad  $\alpha_0^2$  e l'intensità della radiazione Raman a  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)^2$ , da ciò si evince come lo scattering Rayleigh sia molto più intenso dello scattering Raman.

La trattazione classica dell'effetto Raman fallisce nel predire il valore del rapporto delle intensità anti-Stokes e Stokes[3].

Rapporto che vale:

$$\frac{(\nu + \nu_v)^4}{(\nu - \nu_v)^4} e^{-\left(\frac{h\nu_v}{kT}\right)} \quad (2.5.11)$$

Nella trattazione classica non è presente il termine esponenziale, il quale viene fuori unicamente da argomenti quantomeccanici.

Alcune molecole, per la loro particolare simmetria (tetraedrica o ottaedrica per esempio), se poste in un campo elettrico esterno generano un momento di dipolo con la stessa direzione del campo esterno indipendentemente dalla loro orientazione, questo tipo di molecole sono chiamate isotrope. La polarizzabilità in questo caso è identica in ogni direzione, per cui:

$$\mu_x = \alpha E_x \quad \mu_y = \alpha E_y \quad \mu_z = \alpha E_z \quad (2.5.12)$$

In altre molecole, dette anisotrope, il campo esterno genera momenti di dipolo indotto in cui le direzioni del campo e del dipolo indotto non coincidono più. In questo caso, in un sistema di coordinate cartesiano, la polarizzabilità ha valori differenti per le diverse direzioni x, y e z.

Le componenti del momento di dipolo indotto sono[3]:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (2.5.13)$$

Dove il generico elemento  $\alpha_{ij}$  è il fattore di proporzionalità per cui l'i-esimo componente del momento di dipolo è indotto dal j-esimo componente del campo elettrico.

La polarizzabilità è dunque un tensore, e per la precisione un tensore simmetrico, per cui  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$  e  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ . Per ogni tensore simmetrico esiste una terna di assi, perpendicolari tra loro, per cui le componenti miste del tensore sono nulle e solo le componenti principali  $\alpha_{x'x'}$ ,  $\alpha_{y'y'}$  e  $\alpha_{z'z'}$  diverse da zero. Gli assi di questa terna vengono chiamati assi principali del tensore. Rispetto agli assi principali la direzione del momento di dipolo indotto coincide con la direzione del campo esterno  $\mu_{x'} = \alpha_{x'x'} E_{x'}$

$$\mu_{y'} = \alpha_{y'y'} E_{y'} \quad \mu_{z'} = \alpha_{z'z'} E_{z'}$$

Dalla conoscenza degli assi principali si può costruire l'ellissoide di polarizzazione i cui assi coincidono con gli assi principali e hanno lunghezza  $1/\sqrt{\alpha'_{xx}}$ ,  $1/\sqrt{\alpha'_{yy}}$  e  $1/\sqrt{\alpha'_{zz}}$ . L'ellissoide di polarizzazione possiede tutti gli elementi di simmetria posseduti dalla molecola ed in taluni casi avere una simmetria maggiore di quella della molecola. Un risultato di grande utilità assicura che se durante una vibrazione o una rotazione l'ellissoide di polarizzazione cambia di dimensione, forma o orientazione quella vibrazione/rotazione è attiva al Raman.

In ultimo bisogna ricordare che le frequenze di vibrazione di una molecola non sono determinate unicamente dalla molecola isolata, ma subiscono l'influenza dell'intorno in cui si trovano. Ciò rende uno spettro Raman, come uno spettro infrarosso, capace di ricavare svariate informazioni di carattere fisico e chimico, per esempio rivelare interazioni molecolari in relazione allo stato fisico, alla temperatura, alla struttura cristallina, all'orientazione del campione oppure interazioni intermolecolari tra due specie: soluto e solvente, un gas assorbito in una matrice e così via.

## 2.6 Architettura dello spettrofotometro

In termini del tutto generali i componenti di uno spettrofotometro possono essere esemplificati dalla presenza di:

- 1) Una sorgente
- 2) Un monocromatore
- 3) Un detector

Le caratteristiche strumentali dei componenti sopra citati in un esperimento di spettroscopia IR o Raman si differenziano per l'intrinseca differenza nella natura del processo coinvolto.

Le sorgenti di radiazione infrarossa utilizzate in un tradizionale spettrofotometro IR sono materiali riscaldati da una corrente elettrica e portati ad incandescenza. Queste sorgenti hanno un'efficiente irraggiamento nello spettro infrarosso e si avvicinano alla distribuzione di energia di un ipotetico corpo nero.

In un esperimento di Raman scattering la sorgente deve essere il più possibile monocromatica, cosa che con l'avvento della tecnologia laser ha dato uno slancio considerevole all'implementazione della tecnica. Posto che in linea di principio qualunque riga laser è adatta a generare uno spettro Raman, la scelta della lunghezza d'onda da utilizzare cade in relazione al tipo di architettura strumentale ed il tipo di campione/esperimento. Ad esempio, dato che l'efficienza del processo di scattering dipende dalla quarta potenza della frequenza, l'utilizzo di una frequenza il più elevata possibile incrementerebbe la sensibilità dello strumento, cosa che accade infatti con una radiazione UV. Del resto molti materiali assorbono le radiazioni UV e ciò può comportare un surriscaldamento ed una degradazione del campione. Inoltre lo spettro potrebbe apparire differente da uno acquisito con un'altra riga laser a causa della risonanza con una transizione elettronica permessa. Questo processo varia l'intensità relativa delle bande e, per quanto qui presentato come una fonte d'errore, il Raman risonante è ormai una tecnica a se stante che consente di ottenere ulteriori informazioni non accessibili con una misura Raman tradizionale. La scelta più comune è quella di utilizzare un laser visibile come fonte d'eccitazione. In questo intervallo dello spettro elettromagnetico si ha il giusto compromesso tra l'energia propria dei fotoni e l'assorbimento, inoltre una radiazione nel visibile è ulteriormente consigliata nell'accoppiamento dello spettrofotometro con un microscopio per il fatto che le ottiche del microscopio sono chiaramente ottimizzate per operare nel visibile. Lo svantaggio principale nell'utilizzo di una sorgente laser visibile è l'insorgenza di fluorescenza per un'ampia serie di materiali. Righe laser nel NIR, generalmente un laser a stato solido

$\text{Nd}^{3+}$ :YAG che emette a 1064 nm, danno minori problemi di fluorescenza, altresì l'intensità dei segnali Raman è debole a causa dell'energia della radiazione per cui si adoperano potenze maggiori. Le sorgenti NIR sono implementate principalmente negli spettrofotometri a trasformata di Fourier.

Gli spettrofotometri si dividono principalmente in due categorie:

- 1) Dispersivi
- 2) Interferometrici

Negli strumenti dispersivi il monocromatore è un reticolo di diffrazione o un prisma, anche se la seconda soluzione è ormai desueta.

Un reticolo di diffrazione è un elemento planare o concavo con una serie di sottili incisioni molto ravvicinate tra loro. Quando la radiazione, in cui tutte le lunghezze d'onda sono mescolate, illumina il reticolo, questo si comporta come un insieme di piccole feritoie, diffragendo le diverse lunghezze d'onda che interferiscono costruttivamente secondo diversi angoli. Come risultato si ottiene di separare una luce policromatica nelle sue componenti, in cui ogni lunghezza d'onda è deflessa di un angolo ben preciso. In figura si vede come agisce un reticolo di diffrazione:

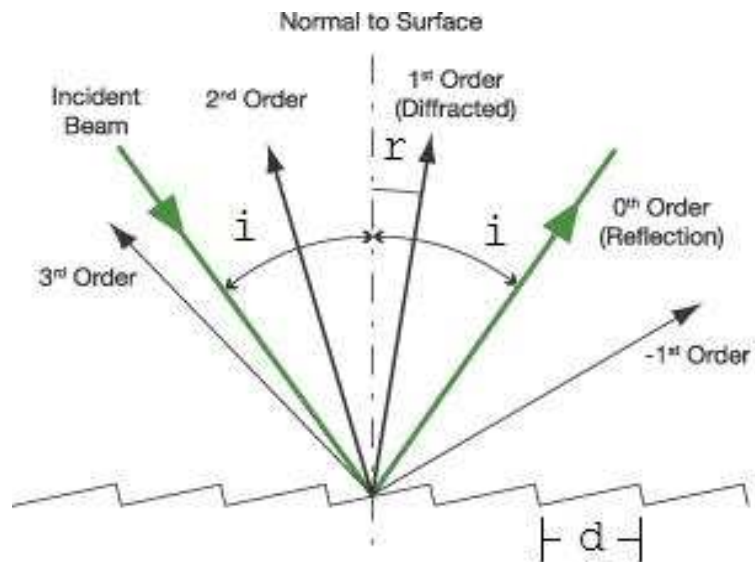


Fig.2.8: Reticolo di diffrazione

Solo la radiazione che lascia il reticolo in un certo angolo passa attraverso la fenditura d'uscita e quindi viene raccolta. Due raggi che arrivano in fase su due righe adiacenti lasciano il reticolo sfasate di un certo ammontare. La differenza di cammino ottico dipende dalla distanza tra le due righe del reticolo, dall'angolo di incidenza e dall'angolo di riflessione. Quando la differenza di cammino ottico è pari a  $\lambda$  solo la radiazione di quella lunghezza d'onda o multipla ( $n\lambda$  con  $n$  intero) è ancora in fase e dà interferenza costruttiva, tutte le altre lunghezze d'onda fuoriescono dal reticolo fuori fase e danno interferenza distruttiva. Ruotando leggermente il reticolo la differenza di cammino ottico per due righe adiacenti cambia leggermente e cambiano anche le lunghezze d'onda che passano attraverso la fenditura d'uscita.

Per una luce monocromatica la legge che governa il reticolo è:

$$m\lambda = d(\sin(i) \pm \sin(r)) \quad m=1,2,3,\dots \quad (2.5.14)$$

Il segno + nel caso che gli angoli di incidenza e di riflessione  $i$  ed  $r$  siano sullo stesso lato rispetto alla normale del reticolo, il segno - nel caso opposto.



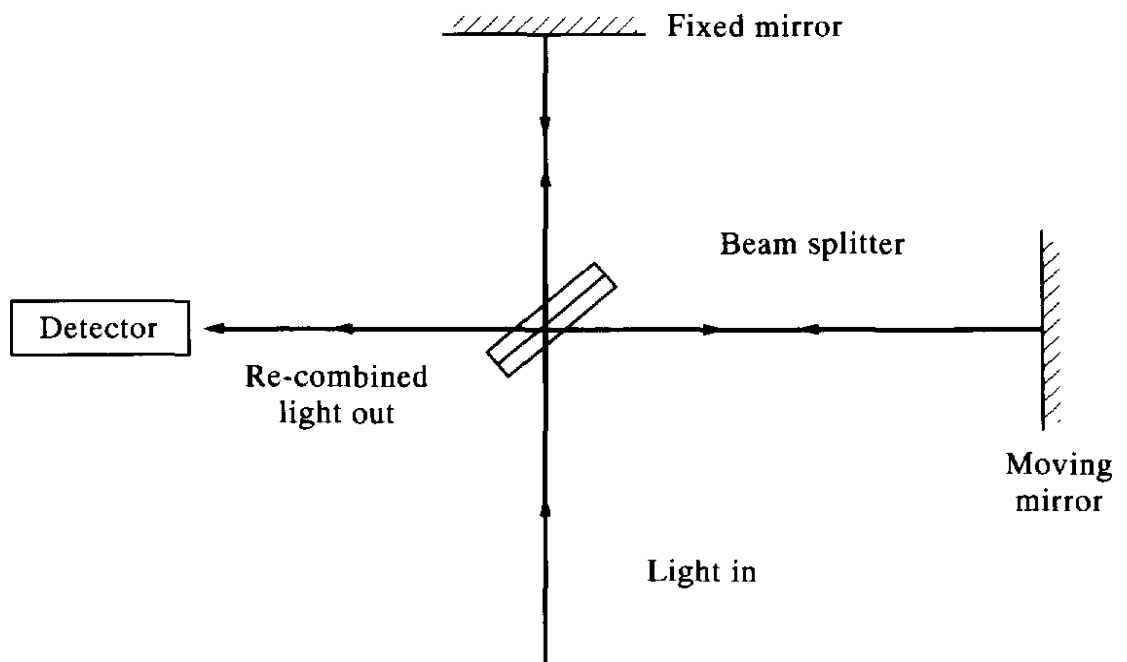
L'apertura della fenditura e il potere dispersivo del reticolo definiscono l'intervallo di lunghezze d'onda che oltrepassano la fenditura d'uscita. Si definisce questa grandezza come la banda passante spettrale. Se con  $d$  intendiamo la dispersione dello strumento e con  $s$  l'apertura della slit, la banda passante sarà  $sd$  ed è solitamente espressa in  $\text{cm}^{-1}$ . La banda passante spettrale definisce anche la più stretta banda che può essere risolta dallo strumento. Ciò sta a significare che se la banda passante è più grande della FWHH (full width half height) di una riga che deve essere misurata, lo strumento artificialmente slargherà la banda così che la FWHH misurata sarà uguale alla banda passante. Per ciò è buona norma lavorare con una banda passante spettrale più piccola della più piccola FWHH che si vuole risolvere.

Una delle esigenze principali di uno spettrometro Raman è la possibilità di rimuovere l'intensa radiazione di scattering Rayleigh. Ciò può essere fatto accoppiando due o tre monocromatori in serie, per aumentare la dispersione, e l'utilizzo di una slit molto stretta. Una soluzione alternativa, che ben si presta con l'utilizzo di detectors multicanale, è l'introduzione, davanti all'elemento disperdente, di un filtro a spillo (notch) in grado di filtrare la radiazione entro un range molto piccolo centrato ad una determinata lunghezza d'onda. Quando questo "cut-off" è centrato sulla riga laser, il filtro notch riflette/assorbe la gran parte dei fotoni di questa riga e trasmette solo i fotoni Raman. Lo svantaggio connesso ad un filtro notch è che rende impossibile registrare segnali Raman al di sotto di  $50\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$  circa.

Ormai la maggior parte degli spettrometri Raman dispersivi sono equipaggiati con rivelatori CCD (charge coupled device) che sono rivelatori multicanale bidimensionali. I vantaggi principali di questi detectors sono l'alta efficienza quantistica, ovvero il numero di elettroni per fotone, un livello di rumore termico molto basso e un ampio intervallo spettrale. Esistono CCD chips di varie dimensioni, i più comuni sono matrici di  $1024 \times 256$  pixels di  $26 \times 26$  micron. Il rumore termico associato ai CCD è estremamente

basso perché la temperatura del chip è mantenuta a circa  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  da un elemento Peltier raffreddato ad aria. Un CCD, essendo una matrice, offre il vantaggio di immagazzinare segnale lungo due dimensioni, cosa che ha risvolti interessanti per le applicazioni di imaging. Per esempio, l'informazione spettrale viene diretta sull'asse orizzontale del chip e la lunghezza di un segmento di campione lungo l'asse verticale; in tal modo ogni pixel del CCD rappresenta l'informazione Raman ad un determinato Raman shift in un punto del campione.

La principale differenza tra uno spettrofotometro dispersivo ed uno a trasformata di Fourier è che, mentre in uno strumento dispersivo tutte le frequenze dello spettro sono raccolte in maniera selettiva, in un certo senso una per volta, in uno spettrofotometro FT in una scansione arriva al rivelatore un segnale complessivo di interferenza(interferogramma) che racchiude tutta l'informazione su frequenza e intensità della radiazione. In questa tecnica la possibilità di ottenere un interferogramma è rappresentata dall'utilizzo di un interferometro di Michelson che sostituisce, quindi, i monocromatori degli spettrometri dispersivi. In un interferometro di Michelson la radiazione, che nel caso di uno spettrometro IR corrisponde alla sorgente mentre nel caso di uno spettrometro Raman alla luce scatterata dal campione, va ad incidere su un beamsplitter posto a  $45^{\circ}$  che divide il fascio in due raggi dei quali uno colpisce uno specchio fisso, l'altro uno specchio mobile.



*Fig.2.9: Interferometro di Michelson*

Nel caso che i due specchi siano equidistanti dal beamsplitter i raggi riflessi dagli specchi si ricongiungono sul beamsplitter dando interferenza costruttiva per ogni lunghezza d'onda e la radiazione arriva così al rivelatore. Consideriamo per semplicità una radiazione monocromatica, per esempio un laser con lunghezza d'onda  $\lambda$ , quando lo specchio mobile si trova ad una distanza pari a  $\lambda/4$  dal punto in cui è equidistante dallo specchio fisso, i due raggi che partono dal beamsplitter si troveranno a percorrere distanze che differiscono tra loro di  $\lambda/2$ , ciò vuol dire che al beamsplitter si ricombineranno due onde con differenza di fase di  $\lambda/2$  per cui daranno interferenza distruttiva. Quando, invece, lo specchio mobile si troverà ad una distanza di  $\lambda/2$  dal punto di equidistanza i raggi si ricombineranno al beamsplitter con uno sfasamento pari a  $\lambda$ , quindi si avrà interferenza costruttiva. In definitiva, il tragitto percorso dallo specchio mobile, a velocità costante, durante la corsa sortirà l'effetto di far arrivare al rivelatore un segnale che ricostruisce una funzione coseno con periodo  $\lambda$ . Questa risposta

nel tempo è l'interferogramma della luce monocromatica del laser, e la trasformata di Fourier di un'onda coseno è una singola lunghezza d'onda che coincide con il periodo del coseno e quindi con la lunghezza d'onda del laser. Una luce policromatica può essere vista come l'insieme di un gran numero di sorgenti monocromatiche. L'interferogramma di una luce policromatica sarà, dunque, la somma di tutte le funzioni coseno prodotte dall'insieme delle sorgenti monocromatiche di cui è composta la luce. L'interferogramma di una radiazione policromatica avrà un massimo molto netto a zero, quando i due specchi si trovano alla stessa distanza dal beamsplitter, perché tutte le componenti sono in fase, e si estende poi, in linea di principio all'infinito, modulato dalle lunghezze d'onda e dall'intensità delle varie componenti. Una volta ottenuto l'interferogramma di un campione sarà compito del calcolatore effettuare la trasformata di Fourier per passare dal dominio del tempo a quello delle frequenze per ricostruire, infine, lo spettro IR o Raman del campione.

## **2.7 Tecniche di spettroscopia vibrazionale di depth profiling**

Con il termine depth profiling si intende una misura volta alla determinazione della variazione di struttura o composizione molecolare all'interno di un campione solido, in particolare tale misura è in genere correlata alla distanza dalla superficie del campione stesso[8]. L'utilità di una tecnica siffatta è subito evidente se si pensa alla possibilità di ottenere informazioni su un campione non solo sulla composizione, struttura o altre

proprietà fisico-chimiche in maniera complessiva ma nel dettaglio della distribuzione di talune di queste all'interno del campione stesso. A titolo di esempio, la distribuzione di un componente o di un additivo in un campione, il grado di cristallinità all'interno di un film polimerico, la determinazione della natura e dello spessore di layers di differenti materiali in una struttura multistrato, etc[20-25,28]. Ulteriori applicazioni di tecniche di depth profiling riguardano lo studio di fenomenologie per le quali si vengono ad instaurare differenze tra la superficie e l'interno di un materiale in seguito a processi chimici quali, ad esempio, foto-ossidazione, degradazione termica o altro[16-19,27].

Una prima suddivisione consiste nel distinguere tra tecniche di tipo distruttivo e tecniche non distruttive. Le tecniche distruttive richiedono che il campione sia fisicamente suddiviso prima di effettuare la misura; generalmente quello che si fa è ricavare un fettina di materiale, per esempio grazie ad un microtomo, ortogonalmente alla direzione in cui si desidera effettuare l'analisi del campione. Di contro, le tecniche di depth profiling non-distruttive implementano metodi con cui acquisire gli spettri a diverse profondità senza richiedere significative preparazioni del campione. La peculiarità di una tecnica del genere risiede nel fatto che la discriminazione di un segnale, e quindi dell'informazione, proveniente da una precisa zona interna del campione avviene per via ottica; in un certo senso si può affermare che si effettua un"sezionamento ottico" del campione in esame.

All'interno della spettroscopia vibrazionale, a parte alcuni esempi (ATR, PAS) in cui è possibile ottenere un certo grado di depth profiling in un arrangiamento sperimentale di tipo macro, il grosso delle tecniche di depth profiling riguardano la cosiddetta microspettroscopia.

Nello specifico, la microspettroscopia IR, sia in trasmissione che in ATR, e la microspettroscopia Raman.

Combinare un microscopio con uno spettrometro IR è un'idea di circa 50 anni fa, ma si è imposta solo a partire dalla metà degli anni ottanta con l'avvento degli spettrometri FT-IR, diventando un tool sperimentale largamente utilizzato in chimica analitica, scienze forensi, biochimica e scienze dei materiali. L'importanza di un microscopio IR non risiede solo nella possibilità di esaminare campioni di piccole dimensioni, ma di poter evidenziare variazioni all'interno di un campione con una risoluzione spaziale di circa 10  $\mu\text{m}$ . Un microscopio IR è utilizzabile anche per effettuare depth profiles. In quest'ottica basta preparare una fettina del campione con un microtomo, il che permette di ottenere, in maniera molto ripetibile, fette di materiale di spessore sottile (circa 20-30  $\mu\text{m}$  o meno) adatte all'analisi in trasmissione. Il campione così preparato è pronto per essere esaminato al microscopio; la metodologia più utilizzata è forse quella della scansione lungo una linea, questo metodo prevede di impostare la grandezza dell'apertura del raggio IR con il lato più piccolo nella direzione in cui si desidera effettuare il depth profile ed eseguire una scansione lungo una linea acquisendo una serie di spettri con un passo costante. Ciò dà la possibilità di analizzare campioni multi-layer o in cui differenti specie sono distribuite all'interno del campione in modo non uniforme[21-23], con una risoluzione laterale dell'ordine di una decina di micron. Campioni particolarmente soffici possono essere complicati da microtomare, in tal caso per ovviare a questo problema si ingloba il campione in una matrice di resina o di cera ed il taglio viene effettuato su tutto il pezzo, oppure si congela il campione per aumentarne la durezza prima del taglio.

In un sistema ottico il potere di risoluzione è definito come la capacità del sistema ottico di distinguere due punti del campione separati da una distanza  $D$  come due punti immagine distinti e separati. Dal principio del tempo minimo si può ricavare una regola generale per la risoluzione di uno strumento ottico: due sorgenti puntiformi possono essere risolte solo se, dato il fuoco di una sorgente in un punto, il tempo impiegato dai

raggi massimi dell'altra sorgente per raggiungere il fuoco della prima differiscono dal tempo impiegato dagli stessi per raggiungere l'immagine vera di una quantità di tempo maggiore di un periodo dell'onda luminosa. È necessario che la differenza nei tempi tra il raggio superiore e quello inferiore verso il fuoco falso superi un certo ammontare, approssimativamente il periodo d'oscillazione della luce:  $t_2 - t_1 > 1/v$ .

Esistono dei criteri per calcolare la risoluzione (nel caso non reale che non esista nessun tipo di aberrazione) quali il criterio di Abbe che considera i punti di un campione come sorgenti secondarie di un reticolo di diffrazione e che prevede una risoluzione  $D = 0.5\lambda/NA$  dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della luce incidente ed  $NA$  l'apertura numerica dell'obiettivo del microscopio, mentre il criterio di Rayleigh considera due punti risolti se sono separati da una distanza  $D = 0.61\lambda/NA$ , cioè se il massimo della figura di diffrazione (cerchi di Airy) creata da un punto coincide con il primo minimo della figura di diffrazione del secondo punto. Indifferentemente dal criterio adottato la risoluzione è sempre dell'ordine della lunghezza d'onda dell'onda luminosa utilizzata, per cui nella microscopia infrarossa è difficile avere risoluzioni laterali che siano inferiori a circa  $10 \mu\text{m}$ . Ciò impone un limite alla possibilità di acquisire informazioni su disomogeneità presenti in un campione se questi particolari hanno dimensioni al di sotto di tale grandezza.

Grazie al metodo della microtomia si possono facilmente distinguere le caratteristiche d'interfaccia dal bulk del materiale. Un'applicazione tipica è lo studio della fotodegradazione di campioni di polimero, il campione ottenuto tagliando il materiale in fette sottili ortogonali ad una superficie preventivamente esposta in un reattore fotochimico viene analizzato lungo una direzione con spettroscopia IR in trasmissione, i cambiamenti nello spettro del campione passando da un bordo all'altro sono correlati al processo di degradazione. L'approccio della microtomia risulta utile anche nello studio di piccole molecole in polimeri. Sono stati effettuati[22] studi sulla distribuzione

spaziale di additivi all'interno di film di PE. I film sono stati inglobati in una matrice di cera e poi microtomati in direzione perpendicolare alla superficie; la sezione posta tra due finestre di KBr e, infine, acquisita una mappatura del campione.

I segnali dell'additivo una volta separati da quelli del polimero, sono stati registrati ed elaborati per tutta la lunghezza del campione fornendo una misura della concentrazione all'interno del film.

Molti spettrofotometri Raman hanno un microscopio come parte integrante della strumentazione, il grande vantaggio di accoppiare un microscopio come accessorio di campionamento di uno spettrometro Raman è dovuto in larga misura al fatto che la sorgente laser adoperata è nella regione del visibile. In altre parole le lenti di vetro di cui sono composte le ottiche del microscopio lasciano passare in modo efficiente sia il raggio laser con cui è illuminato il campione sia i raggi scatterati uscenti dal campione. Inoltre le righe laser nella regione del visibile garantiscono un potere di risoluzione teorico di un ordine di grandezza superiore di quello raggiungibile con un microscopio IR; la risoluzione laterale di un buon microscopio ottico è  $\sim 1\mu\text{m}$ . Chiaramente la risoluzione dipende fortemente dalla lunghezza d'onda della sorgente laser, per esempio una sorgente NIR, 1064 nm, ha una risoluzione spaziale teorica di  $\sim 5\mu\text{m}$ . L'alta risoluzione spaziale e l'uso di supporti automatizzati consente alla microscopia Raman di essere un mezzo potente e relativamente semplice d'acquisizione di immagini a contrasto spettroscopico e di esperimenti di depth-profiling.

Dal punto di vista ottico infatti, l'uso dell'obiettivo del microscopio per rilevare la luce diffusa dal campione ha notevoli vantaggi. Il laser utilizzato può essere di potenza relativamente piccola dato che viene focalizzato in una regione molto piccola per cui la densità d'energia è sufficientemente elevata per indurre lo scattering Raman, inoltre l'apertura numerica di alcuni obiettivi assicura un ampio angolo entro cui è raccolta la radiazione. Il microscopio può essere utilizzato per variare il piano di messa a fuoco, per

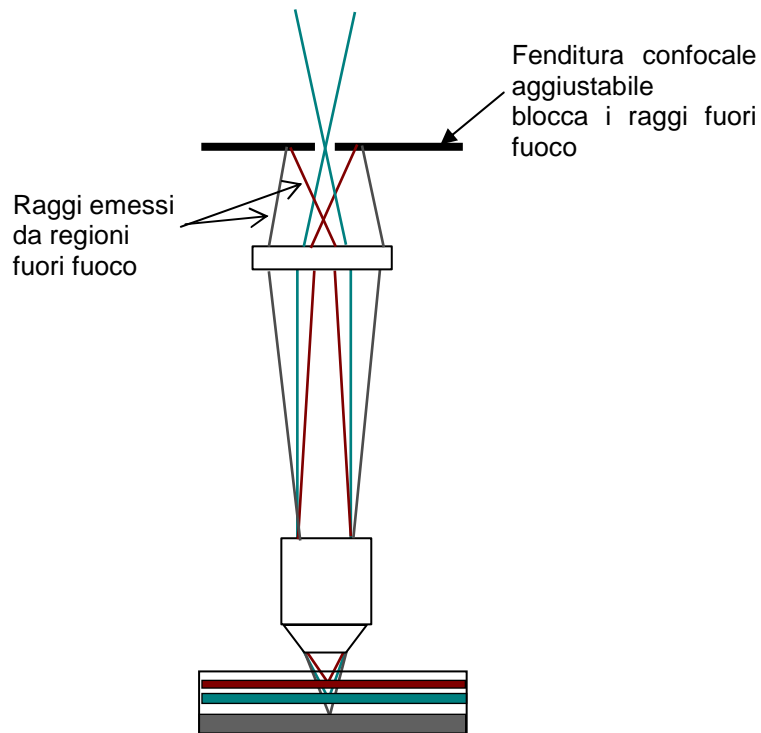


cui da campioni che hanno una certa trasparenza si possono ottenere spettri anche da zone interne del campione, inoltre una configurazione confocale assicura un aumento della risoluzione lungo l'asse ottico.

I microscopi in grado di limitare il volume "visto" ad un piccolo strato attorno al piano focale vengono detti confocali. Per microscopi ottici la confocalità è ottenuta inserendo nel piano immagine del microscopio un forellino (pinhole) il cui diametro può essere variato. Ciò aumenta leggermente la risoluzione nel piano focale (piano xy) ma drasticamente la risoluzione lungo la direzione z dell'asse ottico. Il limite fisico alla confocalità è una profondità di fuoco minima  $\Delta z$  che può essere stimata secondo

l'espressione:  $\Delta z = \pm \frac{4.4n\lambda}{2\pi NA^2}$ . Il principio di funzionamento della microscopia Raman

confocale è che la regione illuminata dal laser sul campione forma un'immagine sull'immagine back plane che è in parte bloccata dal pinhole inserito sull'asse ottico del microscopio. L'effetto del pinhole è di eliminare dall'immagine la luce proveniente dalle zone fuori fuoco, sia nel piano focale stesso, ma soprattutto dalle zone sopra e sotto il piano focale.



*Fig. 2.10: Schema architettura confocale*

Le performance di un apparato confocale dipendono dalle proprietà ottiche dell'obiettivo del microscopio e dalle dimensioni del pinhole; il diametro del pinhole viene in genere impostato tra i 100 ed i 500  $\mu\text{m}$  in modo da raggiungere un giusto compromesso tra potere di discriminazione assiale e luminosità, ovvero intensità dei segnali Raman. In una configurazione confocale con un diametro del pinhole tra 100-200  $\mu\text{m}$  ed un obiettivo con  $\text{NA}=0.9$  si ottengono risoluzioni assiale di circa 2 $\mu\text{m}$ . L'enorme utilità del metodo confocale è messa in luce dallo studio di film sottili multi-strato. Questi materiali sono composti da due o più strati di diversi materiali ognuno con uno spessore di poche decine di  $\mu\text{m}$ , lo spettro Raman registrato da uno spettrofotometro o un microscopio Raman non confocale è generalmente lo spettro complessivo del film, cioè i segnali dello spettro appartengono a tutti i layers del campione, questo perché al rivelatore arrivano i fotoni da tutto il volume illuminato. La configurazione confocale

consente di registrare lo spettro di ogni singolo strato esente da contaminazioni spettrali provenienti dagli strati adiacenti. La capacità di sezionamento ottico di un materiale in modo completamente non distruttivo e senza particolari preparazioni dei campioni è senza dubbio il principale vantaggio della microscopia Raman confocale e rende questa tecnica un mezzo molto potente d'indagine dei materiali allo stato solido.

Uno svantaggio sempre connesso con una misura Raman è che alcuni campioni mostrano una forte fluorescenza quando sono irradiati dalla luce del laser. Il problema può essere aggirato utilizzando delle righe laser nell'UV o nel NIR, che però richiedono delle ottiche diverse ed in genere più costose, oppure "spegnendo" la fluorescenza, ovvero mantenendo la radiazione laser sul campione per un certo periodo, un processo che sembra essere più veloce con le alte densità di energia che si hanno in un micro-Raman. Comunque il limite principale del Raman confocale in misure di depth profile è la perdita di accuratezza sulla discriminazione di profondità e sulla stima degli spessori quando, per alcuni campioni, si effettua la misura su regioni molto interne. L'errore della misura è dovuto in tal caso alla differenza degli indici di rifrazione dell'aria e del campione. Quello che accade all'interfaccia aria-campione è che i raggi luminosi vengono rifratti, proprio a causa dei diversi indici di rifrazione, deviando dalle loro direzioni originarie e sono focalizzati in un punto che non coincide con il fuoco teorico. Everall[11] in un suo studio su un substrato di PET con un rivestimento di acrilato evidenzia come lo spessore stimato del rivestimento non coincide con il valore reale, e segnali del substrato compaiono in spettri acquisiti a profondità ben lontane dall'interfaccia tra rivestimento e substrato. La ragione di ciò si trova nel fatto che, all'aumentare della profondità durante l'esperimento, la posizione del piano focale aumenta notevolmente rispetto a quella attesa e, inoltre, la stessa cosa accade alla profondità di fuoco. In alcuni articoli[10,12-14] Everall e Michielsen pongono in luce il fenomeno e con un'analisi di traccia dei raggi ricavano anche i fattori correttivi da

utilizzare, sempre noto che sia l'indice di rifrazione del campione. Un accorgimento per ridurre le problematiche prima esposte è l'utilizzo di obiettivi ad immersione. Oli specifici per queste applicazioni consentono, eliminando completamente lo strato d'aria tra campione e lente, di abbassare notevolmente la differenza di indice di rifrazione all'interfaccia con il campione e quindi di abbattere gli artefatti di misura.

Le applicazioni della microscopia Raman confocale nel campo dei polimeri sono molteplici e di grande impatto[15-18,27] visto che molti materiali polimerici presentano una relativa trasparenza, quindi si prestano all'analisi confocale, e molti campioni sono multi-layer o laminati o compositi di vario tipo.

Uno degli sviluppi più interessanti della microspettroscopia Raman confocale è indubbiamente la possibilità di costruire immagini a contrasto spettroscopico di un campione. Dispositivi di posizione e stage motorizzati molto accurati permettono di registrare lo spettro Raman in un punto del campione, muovere lo stage in una direzione e con un certo passo e registrare lo stesso Raman in un altro punto. Ripetendo questa operazione un certo numero di volte gli spettri di un'area selezionata vengono registrati e messi in memoria dall'apparecchiatura. L'insieme degli spettri così ottenuti porta con sé tutta l'informazione contenuta in uno spettro Raman relativa a quella regione del campione. Così, scelta una qualunque vibrazione, è possibile ricostruire una mappa della variazione d'intensità della vibrazione selezionata all'interno dell'area campionata. Generalmente un'immagine Raman viene rappresentata tramite una mappa di colori 2D, in cui ad ogni punto della misura corrisponde un pixel dove l'intensità del segnale è rappresentata dal colore del pixel in modo congruente ad una scala di colori. Altri metodi di rappresentazione di una mappa Raman sono plot 3D in cui l'intensità del segnale è rappresentata da un'altezza nella terza dimensione.

Un'analisi spettroscopica del genere risulta particolarmente indicata per lo studio di eterogeneità, distribuzioni di componenti, variazioni di grandezze fisiche e chimiche

(cristallinità, forme allotropiche, mesomorfismi ) all'interno di un campione. È chiaro come una mappa a contrasto spettroscopico rende immediatamente visibile dettagli di un materiale che ad una semplice ispezione ottica non sono messi in evidenza. Come sempre c'è un prezzo da pagare, lo svantaggio principale della tecnica è la lunghezza troppo spesso associata ad una misura del genere. Infatti, il più delle volte, l'acquisizione di un'immagine Raman è il risultato di un compromesso tra le dimensioni e la risoluzione della mappa, insomma il numero complessivo degli spettri, ed il tempo necessario a terminare la misura.

## Bibliografia

- [1] H. W. Siesler, K. Holland-Moritz *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers Practical Spectroscopy Series vol.4, Dekker, New York 1980*
- [2] M. Mueller *Fundamentals of Quantum Chemistry, Kluwer Academic Publisher, New York 2001*
- [3] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press Inc*
- [4] J. L. McHale *Molecular Spectroscopy, Prentice Hall, New Jersey 1999*
- [5] E. Smith, G. Dent *Modern Raman Spectroscopy, John Wiley, 2005*
- [6] P. Hendra, C. Jones, G. Warnes *Fourier Transform Raman Spectroscopy, Ellis Horwood Limited, 1991*
- [7] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands *Lectures on Physics, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts 1963*
- [8] N. J. Evarall, J. M. Chalmers, P. R. Griffiths *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice, John Wiley 2007*
- [9] A. Gallardo, S. Spells et al. *Macromol. Rapid Commun. 2006, 27,529-536*
- [10] N. J. Evarall *Appl. Spectrosc. 2000, 54, 10, 1515-1520*
- [11] N. J. Evarall *Appl. Spectrosc. 2000, 54, 6, 773-782*
- [12] N. J. Evarall, J. Iapham, et al. *Appl. Spectrosc. 2007, 61, 3, 251-259*
- [13] N. J. Evarall *Appl. Spectrosc. 2008, 62, 6, 591-598*
- [14] S. Michielsen *J. Appl. Polym. Sci. 2001, 81, 1662-1669*
- [15] O. S. Flaming, S. G. Kazarian, E. Bach, E. Schollmeyer *Polymer 2005, 46, 2943-2949*
- [16] O. S. Flaming, S. G. Kazarian, et. al *Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 1077-1083*
- [17] J. Sacristan, C. Mijangos, H. Reinecke, et al. *Macromolecules 2000, 33, 6134-6139*

- [18] C. Sammon, S. Hajatdoost, P. Eaton, et al. *Macromol. Symp.* **1999**, 141, 247-262
- [19] P. V. Huong *Vibrational Spectroscopy* **1996**, 11, 17-28
- [20] R. E. Cameron, M. A. Jalil, A. M. Donald *Macromolecules* **1994**, 27, 2708-2713
- [21] P. A. Martoglio Smith *Vib. Spectrosc.* **2000**, 24, 47-62
- [22] N.B. Joshi, D. E. Hirt *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53, 1, 11-16
- [23] S. R. Challa, S. Wang, J. L. Koenig *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 3, 297-303
- [24] R. Dluhy, S. Stephens, et al. *Spectrochim. Acta A* **1995**, 51, 1413-1447
- [25] A. Garton, D. N. Batchelder, C. Cheng *Appl. Spectrosc.* **1993**, 47, 7, 922-927
- [26] S. Hajatdoost, J. Yarwood *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 5, 558-564
- [27] S. Hajatdoost, M. Olsthoorn, J. Yarwood *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 12, 1784-1790
- [28] S. L. Zhang, J. A. Pezzuti, et al. *Appl. Spectrosc.* **1998**, 52, 10, 1264-1268
- [29] D. P. Cherney, D. A. Winesett *Appl. Spectrosc.* **2008**, 62, 6, 617-623

### 3 Reazioni chimiche allo stato solido

Quantità quali l'energia d'attivazione  $E_a$ , il fattore di frequenza  $A$  e l'espressione cinetica  $g(\alpha) = kt$  sono concetti fondamentali nella teoria delle cinetiche di reazioni. Le velocità, per le reazioni in fase omogenea, sono espresse in questi parametri così che i dati misurati, che riportano l'evoluzione di un processo reattivo con il tempo e con la temperatura, possano essere interpretati alla luce della teoria e svelare quale sia il meccanismo di reazione sottostante. Gli studi che concernono reazioni/decomposizioni allo stato solido usualmente adottano, per determinare le velocità di reazioni, un modello del tipo Arrhenius,  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , che fu a suo tempo ideato per interpretare le reazioni in fase omogenea. Troppo spesso questo parallelismo[1], però, non è completamente giustificato.

Nell'analisi cinetica di reazioni omogenee l'energia d'attivazione rappresenta una barriera alla trasformazione chimica ed il fattore  $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  esprime la frazione di collisioni intermolecolari che occorrono con energia cinetica superiore ad  $E_a$ . Queste collisioni possono risultare in un trasformazione chimica delle molecole interagenti. Da misure effettuate a varie temperature è quindi possibile ricavare  $E_a$  e la grandezza di  $E_a$  è di grande importanza nel delucidare il meccanismo di reazione. Il fattore pre-esponenziale  $A$  è interpretato come la frequenza delle collisioni tra molecole di identica reattività. Le decomposizioni di reagenti allo stato solido, che spesso avvengono in un ambiente eterogeneo, sono caratterizzate da costituenti immobili e le interazioni chimiche che determinano le velocità di reazione spesso avvengono in una zona di contatto tra i reagenti di struttura ignota[2]. Spesso né il ruolo né la struttura di quest'interfaccia, dove preferenzialmente interagiscono i reagenti, è nota con



certezza[3]. In tal caso la reazione può coinvolgere complessi meccanismi d'interazione di reagenti e prodotti, per cui l'individuazione di un unico fattore che controlla la velocità di reazione complessiva diventa difficile. In questo quadro l'identificazione e l'interpretazione dei parametri di Arrhenius non è priva di ambiguità e, di certo, non esaurienti per l'identificazione di un singolo passaggio chimico che controlla il processo reattivo. Comunque va precisato che, per molte reazioni allo stato solido, le velocità di reazioni conservano una dipendenza esponenziale con la temperatura[1].

Difficoltà intrinseche, nell'interpretazione meccanicistica dei dati cinetici ottenuti da reazioni allo stato solido, sorgono perché queste misure sono spesso soggette ad effetti secondari[2]. Questi includono i) variazioni delle proprietà dei reagenti, ii) effetti di reversibilità, iii) meccanismi di reazione complessi. In conseguenza di ciò osservazioni sperimentali più dettagliate ed estensive sono generalmente richieste per ottenere una più profonda conoscenza della chimica, dei fattori controllanti e dei meccanismi di reazione. Ulteriori investigazioni sperimentali possono includere la misura di grandezze fisiche come la conducibilità elettrica (ruolo specifico dei difetti), diffrazione di raggi X (struttura cristallina, deformazioni) e microscopia (topologia dell'interfaccia).

Diversi modelli cinetici di reazione allo stato solido prevedono l'esistenza di un'interfaccia attiva che avanzando all'interno dei reagenti solidi fa procedere la reazione. L'analisi cinetica prevede quindi l'identificazione di un modello (equazione cinetica  $g(\alpha) = kt$ ), che descriva il comportamento osservato, comparando i dati cinetici con un ventaglio di possibili modelli geometrici di reazione. L'accordo migliore trovato in tale set di equazioni con i dati sperimentali è dunque accettato come modello per descrivere i cambiamenti, nella geometria dell'interfaccia, che caratterizzano il progredire della reazione.

I modelli proposti per le reazioni allo stato solido possono essere suddivisi in tre gruppi principali:

a) modelli diffusivi (diffusione 1D, diffusione 2D, diffusione 3D Ginstling o Jander)

b) modelli phase boundary (PB)

c) modelli di nucleazione e crescita (Eq. Di Avrami-Erofeev)

Le funzioni cinetiche si esprimono sia in forma differenziale  $\frac{d\alpha}{dt} = kF(\alpha)$  che in

forma integrale  $g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = \int k dt$ .

Se il meccanismo di reazione non è noto a priori, i dati sperimentali devono essere testati per poter individuare il fattore che determina la velocità del processo reattivo.

Per testare i dati sperimentali delle isoterme e discernere il meccanismo di reazione e l'equazione cinetica più appropriata si utilizzano delle forme differenziali generali del tipo[4]:

$$F(\alpha) = (1 - \alpha)^p [-\ln(1 - \alpha)]^q \quad (3.1)$$

$$F(\alpha) = (1 - \alpha)^p \left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^q \quad (3.2)$$

Nella (3.1) se il meccanismo di reazione è del tipo nucleazione e accrescimento allora  $p=1$  e  $q<1$ , invece se  $q=0$  e  $p=1/2$  o  $p=2/3$  allora i dati seguono un modello phase boundary.

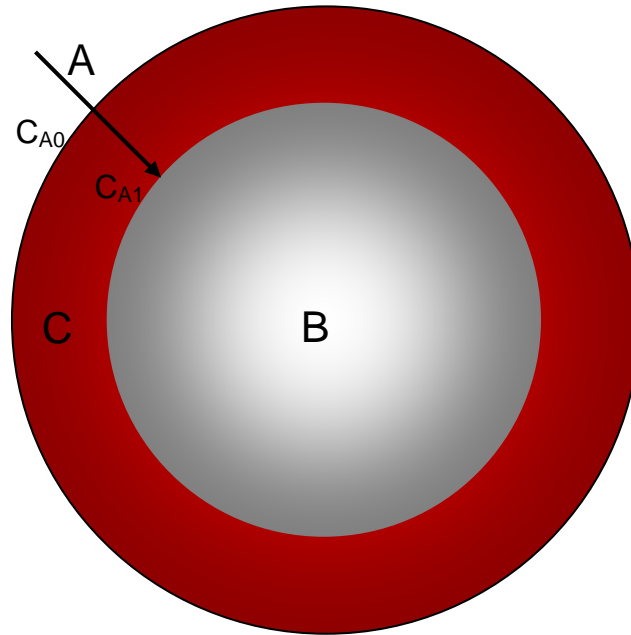
Nella (3.2) se il meccanismo di reazione è del tipo PB allora  $q=0$  e  $p=1/2$  o  $2/3$ , se è controllato dalla diffusione:  $q=-1$  e  $p=2/3$  i dati sperimentali evolvono secondo il modello di Jander, mentre  $q=-1$  e  $p=1/3$  fanno riferimento al modello di Ginstling-Brounstein. Deviazioni dei parametri  $p$  e  $q$  dai valori indicati segnalano che, probabilmente, il modello e l'equazione cinetica sono più complessi di quelli proposti.

### 3.1 Il modello Jander

Diversi modelli fisici, basati su molteplici assunzioni, sono stati sviluppati per l'analisi delle reazioni allo stato solido. Tra questi particolare attenzione va ai modelli a controllo diffusivo, per la semplice ragione che la diffusione di specie allo stato solido è, di regola, lo step più lento della reazione.

Jander[6] ideò il primo modello core-shell, basato sull'ipotesi di una diffusione planare, per correlare il grado di conversione dei reagenti con il tempo di reazione. Un modello core-shell impostato su diffusione tridimensionale fu sviluppato da Gintling e Brounshtein[7]; più tardi Carter[8] affinò questo modello introducendo una correzione sulla differenza nei volumi molari tra reagenti e prodotti.

Nella derivazione del modello di Jander si considera una particella, sferica, di reagente B circondata dal reagente A. La reazione allo stato solido  $A + B \rightarrow C$  avviene sulla superficie della particella. Le molecole di A che si trovano sulla superficie della particella reagiscono con B producendo uno strato di prodotti C in un guscio sferico che circonda il nucleo di B non reagito.



*Figura 3.1: Modello core-shell*

Nel corso della reazione A deve diffondere attraverso lo strato di C per raggiungere B e proseguire il processo di formazione di C. Dunque con l'avanzamento della reazione la dimensione dello strato di C intorno al reagente B cresce continuamente nel tempo. Durante il processo reattivo, la velocità di diffusione di A è normalmente più lenta della velocità di reazione, per cui il processo diffusivo governa la cinetica di reazione. Un'ulteriore ipotesi è che la diffusione di A sia unidirezionale in C. In altre parole, la contro-diffusione di B nel guscio di prodotti C è trascurata[5].

Prima di tutto consideriamo il flusso di A attraverso lo strato di C di spessore  $h$ . Dalla prima legge di Fick il flusso è espresso come

$$F_{AC} = D_{AC} \frac{C_{A0} - C_{A1}}{h} \quad (3.1.1)$$

Dove  $C_{A0}$  e  $C_{A1}$  sono le concentrazioni di A sulla superficie esterna di C e B rispettivamente e  $D_{AC}$  è il coefficiente di diffusione di A in C. Dal bilancio di massa il flusso di A è proporzionale alla velocità di formazione di C, in più la velocità di

formazione del volume di C è proporzionale allo spessore dello strato di C. Inoltre, essendo la diffusione il processo più lento, si può fare l'ipotesi aggiuntiva che le molecole di A appena raggiungono la superficie di B reagiscono, per cui la concentrazione di A sul nucleo di B è praticamente nulla ( $C_{A1} = 0$ ). La seguente equazione può essere dunque derivata

$$\frac{dh}{dt} = mF_{AC} = \frac{mD_{AC}C_{A0}}{h} \quad (3.1.2)$$

Dove m è un fattore di proporzionalità. Dalla condizione che il coefficiente di diffusione sia costante e che la concentrazione esterna di A ( $C_{A0}$ ) sia costante, integrando

l'equazione (3.1.2) si ha:  $h = st^{\frac{1}{2}}$  (3.1.3)

con  $s = \sqrt{2mD_{AC}C_{A0}}$  (3.1.4)

Il grado di conversione  $\alpha$  può essere espresso in termini di frazione volumetrica dello strato di prodotti

$$\alpha = \frac{V_C}{V_0} = 1 - \left(1 - \frac{h}{r_0}\right)^3 \quad (3.1.5)$$

Dove  $V_0$  e  $r_0$  sono il volume ed il raggio iniziali di una sfera di B. Sostituendo la (3.1.3) nella (3.1.5)

$$\left[1 - \left(1 - \alpha\right)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = kt \quad (3.1.6)$$

con  $k = \left(\frac{s}{r_0}\right)^2$  (3.1.7)

L'equazione (3.1.6) permette di mettere in relazione il grado di conversione ed il tempo di reazione per una serie di processi reattivi in condizioni isoterme.

Si può generalizzare il modello nel caso in cui la reazione non arrivi a completezza ( $\alpha = 1$ ), ma si porti ad un valore d'equilibrio del grado di conversione inferiore ad

$1(\alpha = \alpha_{\max})$ . In tal caso si ha  $g(\alpha) = \left[ \alpha_{\max}^{\frac{1}{3}} - (\alpha_{\max} - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^2$  per cui

$$\left[ \alpha_{\max}^{\frac{1}{3}} - (\alpha_{\max} - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = kt \quad (3.1.8)$$

Nella (3.1.2) si è fatta l'ipotesi che la concentrazione di A all'esterno della particella sia costante durante tutto il processo reattivo. Quest'ipotesi è fisicamente poco ammissibile per alcuni sistemi ed una condizione al contorno variabile diventa più credibile in alcune circostanze. Si può assumere che la concentrazione esterna alla sfera decresca nel tempo in maniera proporzionale al grado di conversione; in altri termini, una quantità di A diffonde attraverso lo strato di C, reagisce e la concentrazione esterna diminuisce con l'avanzamento della reazione. Partendo da questa considerazione possiamo scrivere che  $C_{A0} = C_{in}(1 - \alpha)$ , dove  $C_{in}$  è la concentrazione di A all'istante iniziale ( $t=0$ ).

Quindi la (3.1.2) si può riscrivere come

$$\frac{dh}{dt} = mD_{AC} C_{in} \frac{\left(1 - \frac{h}{r_0}\right)^3}{h} \quad (3.1.9)$$

$$\text{da cui } \frac{h}{(r_0 - h)^3} dh = \frac{mD_{AC} C_{in}}{r_0^3} dt \quad (3.1.10)$$

$$\text{ed integrando: } \frac{\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2}{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}} = kt \quad (3.1.11)$$

$$\text{dove } k = \frac{2mD_{AC} C_{in}}{r_0^2} \quad (3.1.12)$$

Esplicitando in funzione del grado di conversione si ottiene:

$$\alpha = 1 - \left[ 1 - \frac{k^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}} + k^{\frac{1}{2}}} \right]^3 \quad (3.1.13)$$

Anche in questo caso si deve prendere in considerazione la possibilità che la reazione non consumi i reagenti completamente, quindi il grado di conversione ha un limite superiore diverso dall'unità. In questo caso si ha:

$$\frac{\alpha}{\alpha_{\max}} = 1 - \left[ 1 - \frac{k^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}} + k^{\frac{1}{2}}} \right]^3 \quad (3.1.14)$$

## Bibliografia

- [1] A. K. Galwey *J. Therm. Anal. Cal.* **2006**, 86, 1, 267-286
- [2] A. K. Galwey *J. Therm. Anal. Cal.* **2008**, 92, 3, 967-983
- [3] N. Koga, H. Tanaka, *Termochim. Acta* **2002**, 388, 41-61
- [4] A. Bezjak, S. Kurajica, J. Sipusic *Termochim. Acta* **2002**, 386, 81-90
- [5] C. Lu, J. Lee, *J. Mat. Sci.* **1998**, 33, 2121-2127
- [6] W. Jander *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, 163, 1
- [7] A. M. Gintsling, B. I. Brounshtein *J. Appl. Chem. USSR* **1950**, 23, 1327
- [8] R. E. Carter *J. Chem. Phys.* **1960**, 34, 2010
- [9] P. G. Wang, C. Lu, T. W. Sheu *Mat. Sci. and Eng. B* **2004**, 107, 39-45
- [10] M. A. A. O'Neil, A. E. Beezer *J. Therm. Anal. Cal.* **2003**, 73, 709-714
- [11] G. Carotenuto, L. Nicolais *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 2703-2715
- [12] M. E. Brown *Termochim. Acta* **1997**, 300, 93-106
- [13] M. Pijolat, M. Soustelle *Termochim. Acta* **2008**, 478, 34-40
- [14] R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M. Abbasi *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2008**, 18
- [15] X. Cui, Q. Li, K. Chou, et al. *Intermetallics* **2008**, 16, 662-667
- [16] A. Ortega, M. A. Roldan, C. Real *published online in Wiley InterScience*  
([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com))



## 4 Acceleranti e processo di Vulcanizzazione

La vulcanizzazione è un processo per mezzo del quale vengono resi utilizzabili i materiali elastomerici; consiste nella formazione di una rete di legami trasversali o *crosslinks* fra catene di macromolecole indipendenti. Il prodotto di questa reticolazione, la gomma vulcanizzata, ha caratteristiche reologiche molto diverse dall'elastomero da cui deriva, quella più evidente è un aumento dell'elasticità, ossia la capacità di ritornare alle condizioni di forma originarie dopo aver subito una deformazione meccanica. Il grado di reticolazione influenza notevolmente le proprietà del vulcanizzato, in particolare aumentano resilienza e modulo, mentre diminuiscono allungamento a rottura ed isteresi.

Parametri critici relativi al processo di vulcanizzazione sono la velocità, l'estensione e lo *scorch time* o *scorch resistance*, ossia il tempo trascorso prima dell'inizio della vulcanizzazione.

L'utilizzo nella produzione degli pneumatici di elastomeri quali la gomma naturale (NR), il polibutadiene (BR) e la gomma stirene-butadiene (SBR), tutte gomme insature che contengono quindi gruppi allilici, permette di usare come agente vulcanizzante lo zolfo, allo stato elementare o in composti organici detti donatori di zolfo. I primissimi processi di vulcanizzazione del primo elastomero commerciale, la gomma naturale (NR), erano realizzati per mezzo della miscelazione di 8 parti di zolfo per 100 parti (phr) di gomma, e richiedevano 6 ore a 142°C. L'aggiunta di ossido di zinco ridusse il tempo a 3 ore; l'uso di acceleranti in concentrazioni basse 0.5-1 phr ha ridotto il tempo a pochi minuti (2-5 min). L'uso di acceleranti in combinazione con attivatori a base di zinco ha un effetto pronunciato non solo sui tempi di vulcanizzazione ma anche sulla

distribuzione dei crosslink formati. Il vantaggio dell'utilizzo degli acceleranti risiede inoltre nel ridurre le temperature di vulcanizzazione e l'ammontare di zolfo impiegato.

Il sistema di vulcanizzazione utilizzato è generalmente composto da:

- ✓ Ossido di zinco
- ✓ Acido grasso
- ✓ Zolfo
- ✓ Accelerante

L'ossido di zinco e l'acido grasso costituiscono il sistema di attivazione. Gli acceleranti sono classificati in funzione della struttura chimica e della loro "attività" (acceleranti semiveloci, veloci, ultra veloci) in[1]: tiazoli, sulfenammidi, tiurami e ditiocarbammati, come risulta dalla tabella 4.1.

Per quanto la struttura chimica sia differente per i diversi acceleranti presentati in tabella, le caratteristiche principali sono simili; un accelerante è sempre composto da uno o due atomi di zolfo compresi tra una coppia di gruppi terminali organici. Strutturalmente tutti gli acceleranti contengono il gruppo funzionale comune, N=C-S.

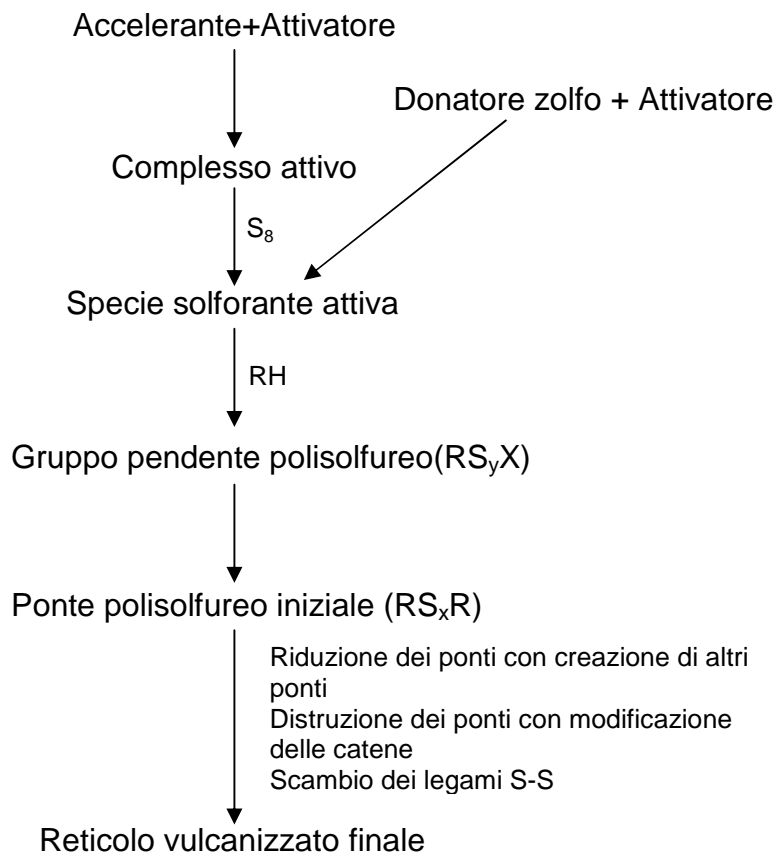
Compound	Abbr.	Structure
<b>Benzothiazoles</b>		
2-Mercaptobenzothiazoles	MBT	
2,2'-Dithiobenzothiazole	MBTS	
<b>Benzothiazolesulphenamides</b>		
N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulphenamide	CBS	
N-tert-butylbenzothiazole-2-sulphenamide	TBBS	
<b>Thiurams</b>		
Tetramethylthiuram disulphide	TMTD	
<b>Dithiocarbamates</b>		
Zinc dimethyldithiocarbamate	ZDMC	

Tabella 4.1: Diverse tipologie di acceleranti

Per quanto la vulcanizzazione delle gomme tramite zolfo sia un processo ormai di lunga data ed ampiamente utilizzato in campo industriale, il considerevole sforzo scientifico compiuto negli anni passati nella comprensione dei meccanismi del processo di vulcanizzazione si può dire tutt'altro che concluso, e una descrizione completa dei complessi meccanismi chimici implicati rimane un'importante sfida scientifica. Le difficoltà incontrate in questo campo sono da imputare ad una molteplicità di effetti. In primo luogo, diverse reazioni chimiche hanno luogo più o meno simultaneamente durante la vulcanizzazione, variando da reazioni sulla superficie degli ossidi metallici a

reazioni radicaliche. Sovrapposti ci sono aspetti chimico-fisici, quali la dispersione e la solubilità degli additivi nella gomma.

La reazione di vulcanizzazione è ulteriormente complicata dall'interazione di acceleranti e attivatori, ognuno dei quali influenza la reattività dell'altro. Diversi sono i meccanismi proposti che vanno da quelli ionici ai radicalici[2-4]. Alcuni autori[6-8], poi, sostengono che meccanismi di tipo sia radicalico che ionico siano operativi. Indipendentemente dalle peculiarità dei modelli proposti, sembra esserci un certo accordo sui passi base coinvolti nel processo di vulcanizzazione, che possono essere schematizzati come mostrato in figura 4.1[5]



*Figura 4.1: Schema di reazione per la vulcanizzazione della gomma*

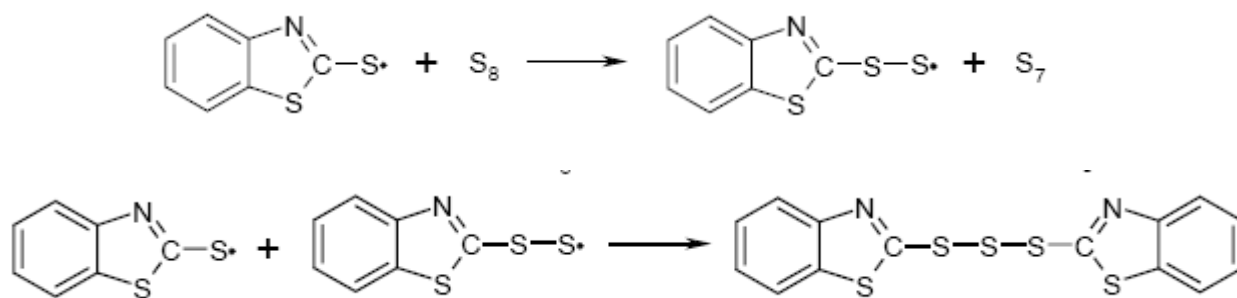
Lo schema generalmente accettato, illustrato in figura 4.1, suggerisce la formazione di un complesso accelerante attivo, tramite reazione tra accelerante e attivatore, come primo passo nel processo di vulcanizzazione. Questo complesso, successivamente,

interagisce con lo zolfo e produce diverse specie solfuree. Queste specie attive sono in grado di reagire con i siti allilici della catena polimerica e diventano precursori o intermedi per la creazione dei ponti veri e propri. I precursori sono gruppi polisolfuri attaccati alla catena da un lato e terminati da un gruppo dell'acceleratore dall'altro. Infine questi intermedi possono reagire con un'altra catena o un altro intermedio per formare il ponte zolfo. I ponti formati inizialmente contengono un elevato numero di atomi di zolfo, ma eventualmente possono incorrere in fenomeni di desolforazione.

#### **4.1 Vulcanizzazione accelerata dal mercaptobenzotiazolo e derivati**

L'ossido di zinco è in molti sistemi di vulcanizzazione un precursore di acceleranti a base di zinco. ZnO reagisce con gran parte degli acceleranti per formare sali di zinco altamente reattivi. In alcuni modelli proposti si suggerisce che l'interazione dell'ossido metallico con l'acido stearico, che forma stearato di zinco, aumenti la densità di reticolazione del vulcanizzato finale.

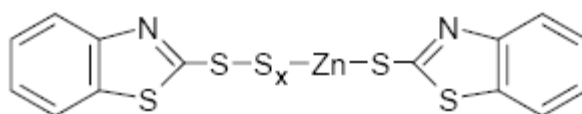
Alle temperature di vulcanizzazione la formazione di MBTS e altre specie polisulfidiche avviene per interazione tra accelerante(MBT) e zolfo molecolare anche in assenza di un attivatore, procedendo per via radicalica come illustrato nello schema 4.2[1].



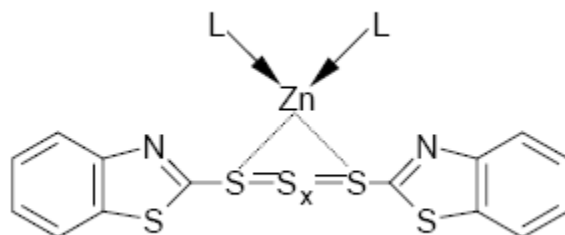
4.2 : Schema di reazione zolfo/accelerante

Del resto ci sono pochi dubbi sul ruolo dell'ossido di zinco nel dar vita a specie solforanti attive. I complessi attivatore-accelerante interagiscono con lo zolfo molecolare, specie donatrici di zolfo o altri attivatori per dare come risultato agenti solforanti altamente attivi. In molti studi è stato messo in luce come i complessi che gli acceleranti formano con gli ioni Zn<sup>2+</sup> siano molto più reattivi dei singoli acceleranti[12]. In alcuni meccanismi[10] si assume che lo ZnO sia distribuito sotto forma di cristalliti dispersi nel polimero e che sulla superficie di questi vengano adsorbite molecole di accelerante, zolfo ed acido grasso. Le particelle di ossido fungono così sia da reagenti che da siti catalitici, attivando e portando a contatto gli altri reagenti. In tale modello, parametro critico diventa la dispersione dell'ossido di zinco, inorganico, nella matrice organica.

In un sistema di vulcanizzazione accelerata da mercaptobenzotiazolo(MBT) o suoi derivati la reazione inizia con la formazione di un complesso accelerante-attivatore, per reazione tra accelerante, ZnO e acido grasso.

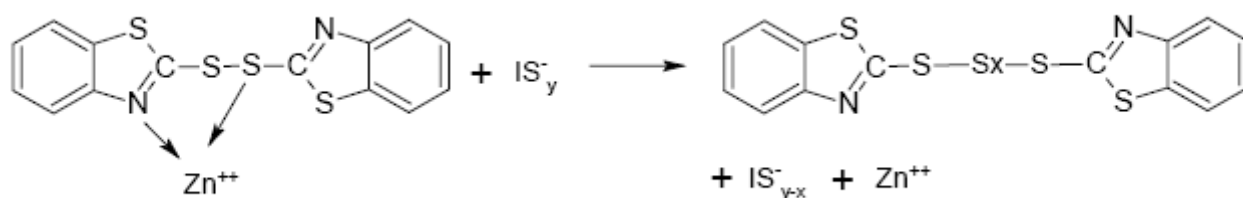


Schema 4.3: Complesso con lo zinco



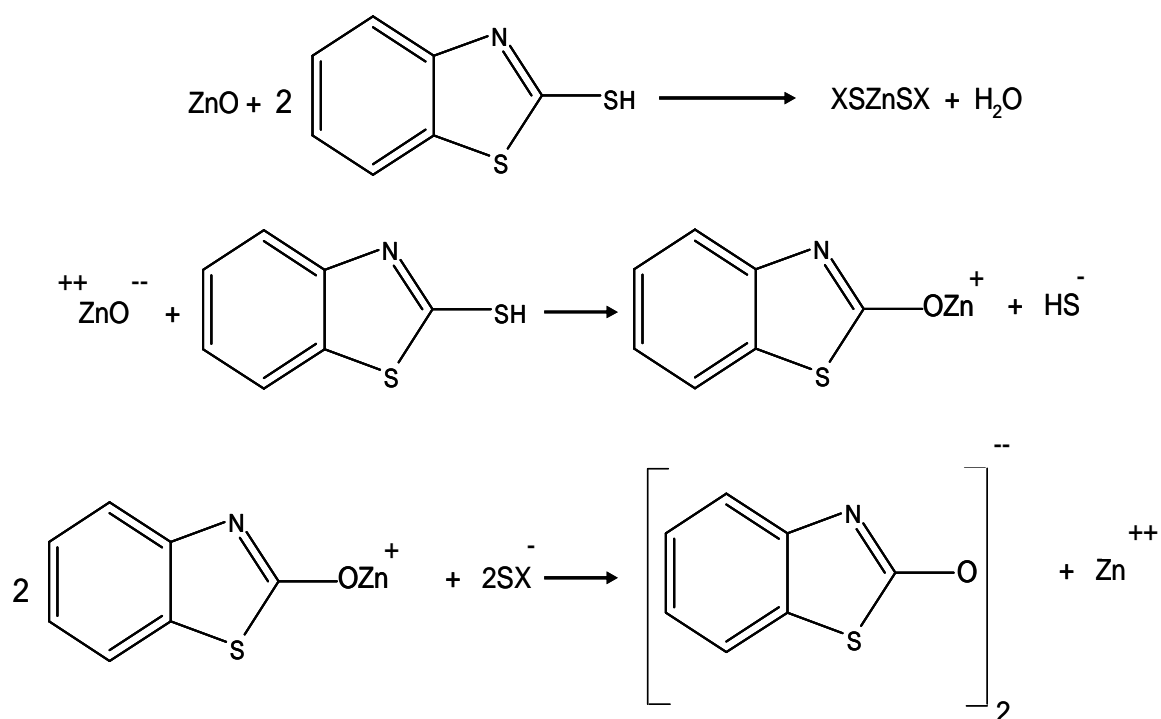
Schema 4.4: Complesso con lo zinco stabilizzato da leganti

Nei complessi che lo zinco forma con l'accelerante si ipotizza sia che questo possa trovarsi inserito nella struttura del complesso legato covalentemente, sia che possa essere stabilizzato da leganti, L in figura, quali l'acido stearico ad esempio. Come menzionato in precedenza non è ancora chiaro se durante la vulcanizzazione le reazioni avvengano per via radicalica o ionica, ma è probabile che in presenza di ZnO le reazioni nei sistemi accelerati sia di tipo misto ionico/radicalico. Quando nel sistema è presente ossido di zinco o zinco, questo catalizza la formazione di complessi e incrementa la velocità di inserzione dello zolfo nella struttura dell'accelerante a causa dell'interazione tra gli ioni  $Zn^{2+}$  e l'accelerante[10,12]. Dunque, grazie al complesso attivo l'aggiunta di atomi di zolfo avviene più rapidamente.



Schema 4.5: Formazione di specie polisulfidiche nel complesso con zinco

Diversi studi[17-19] hanno rivelato come l'ossido di zinco reagisca con MBT ad alte temperature. Dato che questa reazione avviene rapidamente si suppone che si crei uno strato di ZnMBT sulla superficie delle particelle di ZnO. Gradwell e McGill[15] hanno investigato l'interazione di sulfonammidi con zolfo, ZnO e acido stearico in assenza di gomma. Questi studi mostrano che l'ossido di zinco non reagisce con acceleranti a base di sulfenammidi come CBS e TBBS. Ciò conduce ad ipotizzare che il complesso Zn-accelerante si crei per reazione tra ZnO ed MBT che produce ZnMBT, il quale eventualmente è convertito nel complesso attivo sulfurante.



Schema 4.6: Reazione tra MBT e ZnO

La formazione dei legami intermedi con le catene del polimero, i precursori dei punti reticolari, è un passaggio critico nella vulcanizzazione della gomma. Come detto in precedenza questi precursori sono il prodotto dell'interazione tra le specie polisulfidiche



e le catene dell'elastomero. Queste specie solforanti attivate reagiscono con i carboni allilici dell'elastomero, creando lungo le catene dei gruppi pendenti polisolfurei che hanno come gruppo terminale il benzotiazolo,  $B_x$ . Se lo zinco è complessato alla polisulfide, la formazione del precursore può essere descritta con un meccanismo che coinvolge uno stato transitorio a cui segue la creazione del precursore e di ZnS come prodotti di reazione[15].

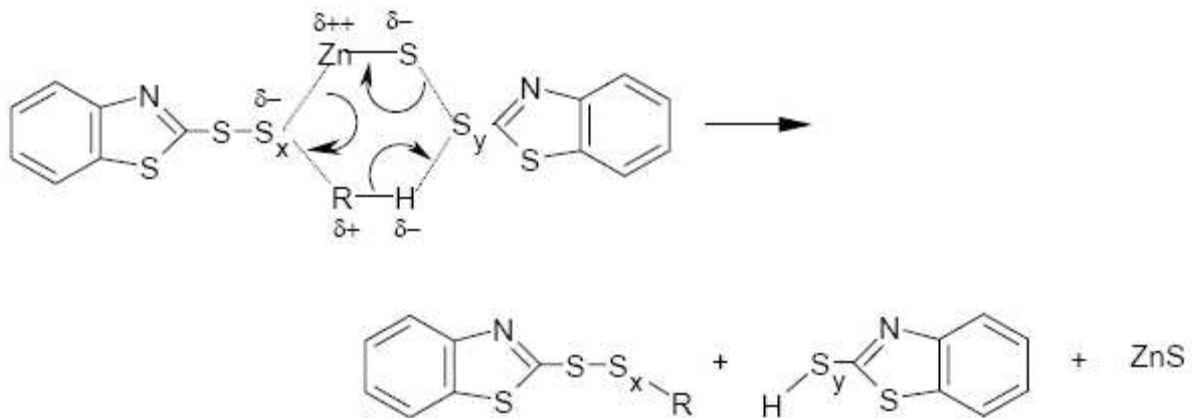


Figura 4.7: Formazione del precursore di crosslink (R-H idrocarburo della gomma)

Lo zolfo attaccato all'atomo di zinco nel complesso solforante ha carattere nucleofilo, perciò il punto di rottura dipende dalla posizione dello zinco nel complesso attivo, questo implica inoltre che diverse specie polisulfidiche si possono trovare attaccate alle catene di gomma.

Diversi sono i meccanismi proposti per la conversione dei precursori in crosslink veri e propri,  $Vu_x$ . Sostanzialmente tutti, però, prevedono due possibilità: che un precursore reagisca con un altro precursore a formare un crosslink, oppure che una molecola di precursore reagisca direttamente con un'altra catena polimerica. Anche se queste reazioni sono catalizzate da complessi a base di zinco, possono avvenire anche in assenza di zinco, per quanto ad una velocità molto ridotta.

A questo punto due strade diverse sono possibili, desolfurazione o degradazione. La desolfurazione consiste nell'accorciare il ponte polisolfuro fino ad arrivare ad un ponte mono o disolfureo per induzione termica o ad opera del complesso attivo, capace di catturare lo zolfo per ricominciare un nuovo ciclo di solforazione. La degradazione porta invece ad una riduzione del numero di ponti polisolfurei e quindi ad una diminuzione del grado di reticolazione; se la specie pendente  $B_x$  interagisce con la catena su cui si trova si ottengono ciclizzazioni, inefficienti ai fini della formazione del reticolo tridimensionale.

Riassumendo i molteplici passaggi descritti, possiamo schematizzare il processo di vulcanizzazione come illustrato in figura 4.8

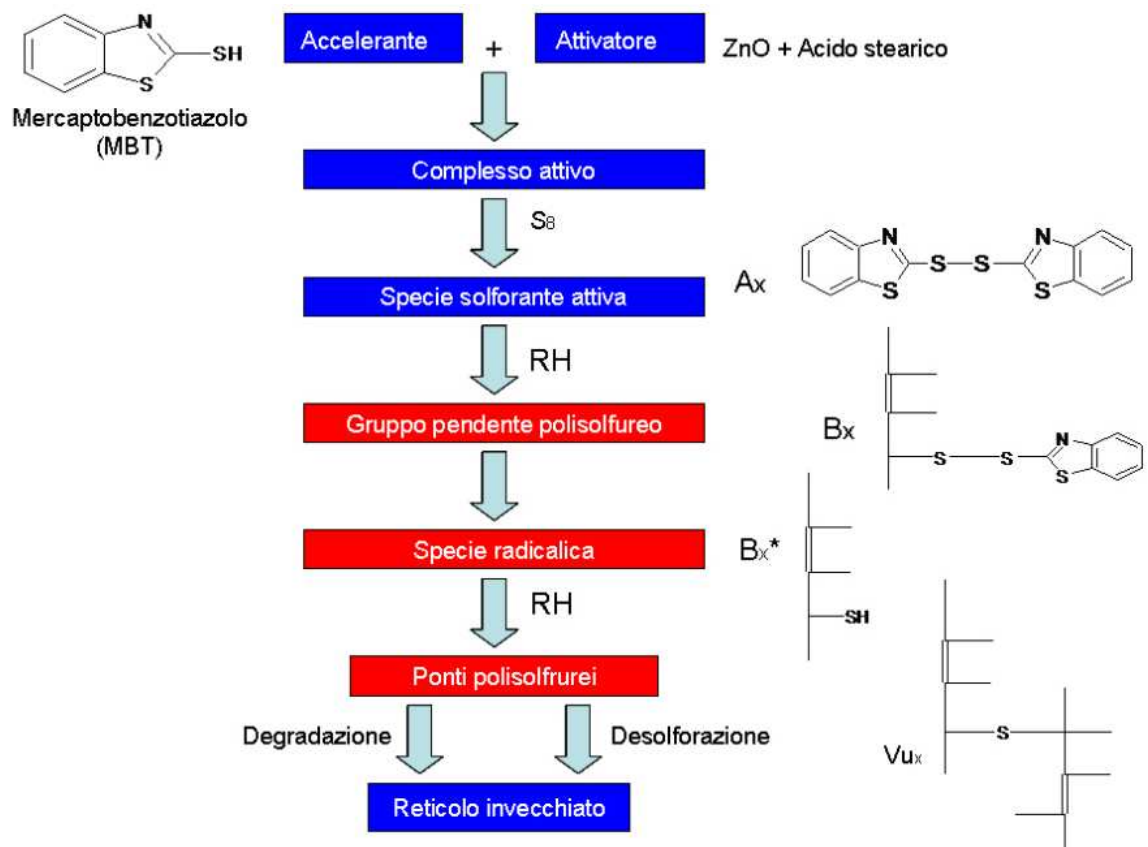


Figura 5.8: Schema processo di vulcanizzazione.

Il prevalere delle reazioni di desolforazione con formazione di ponti, al limite monosolfurei, e quindi una efficiente utilizzazione dello zolfo, dipende dal rapporto zolfo/accelerante utilizzato.

Se la concentrazione del complesso attivo è bassa (rapporto zolfo/accelerante  $>2.5$  circa) il processo di desolforazione è lento rispetto a quello di degradazione. Se invece la concentrazione del complesso è alta (rapporto zolfo/accelerante  $<0.6$  circa) si ha rapida desolforazione e formazione finale di ponti mono o disolfurei. In questo caso il sistema di vulcanizzazione è di tipo efficiente.

## **Bibliografia**

- [1] G. Heideman *Ph. D. Thesis, University of Twente* **2004**
- [2] L. Bateman *The Chemistry and physics of rubber-like substances, MacLaren, London* **1963**
- [3] W. Scheele *Rubber Chem. Technol.* **1961**, 34, 1306
- [4] B. Saville, A. A. Watson *Rubber Chem. Technol.* **1967**, 40, 100
- [5] N. J. Morrison, M. Porter “Crosslinking of rubbers” in *The synthesis, characterization, reactions and application of polymer*, G. Allen Ed., Pergamon Press **1984**
- [6] J. R. Wolfe *Rubber Chem. Technol.* **1968**, 41, 1339
- [7] J. R. Shelton, E. T. McDonel *Rubber Chem. Technol.* **1960**, 33, 342
- [8] S. P. Manik, S. Banerjee *Rubber Chem. Technol* **1970**, 43, 1294
- [9] F. Ignatz-Hoover *Rubber World* **1999**, 220, 24
- [10] P. J. Nieuwenhuizen *Thesis, University of Leiden*, **1998**
- [11] P. Ghosh, S. Katare, J. M. Caruthers, et al. *Rubber Chem. Technol.* **2003**, 76, 592
- [12] A. Y. Coran *Science and Technology of Rubber, Academic Press, San Diego* **1994**
- [13] B. Morgan, W. J. McGill *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 55 1405
- [14] M. H. S. Gradwell, W. J. McGill *J. Appl. Polym. Sci* **1994**, 51, 177
- [15] P. S. Nieuwenhuizen *Rubber Chem. Technol.* **1997**, 70, 368
- [16] M. M. Coleman, J. R. Shelton, J. L. Koenig *Rubber Chem. Technol.* **1973**, 46, 938-956
- [17] R. S. Kapur, J. L. Koenig, J. R. Shelton *Rubber Chem. Technol.* **1974**, 47, 911-923
- [18] A. Y. Coran *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 679
- [19] M. H. S. Gradwell, W. J. McGill *J. Appl. Polym. Sci* **1996**, 61, 1131

## **5 Modelli di Blooming**

Diversi sono i fattori termodinamici che guidano il fenomeno di blooming e producono l'eccesso di una sostanza in superficie. A grandi linee sono due i meccanismi attraverso cui si verifica la migrazione di additivi in superficie. In un caso il blooming si verifica quando una sostanza parzialmente solubile nella gomma è miscelata in quantità che eccedono la solubilità a temperatura ambiente. Dopo la fase di miscelazione, quindi, la soluzione diventa sovrassatura e si verifica una precipitazione in superficie, il materiale si deposita e ciò induce un gradiente di concentrazione che spinge altro materiale a migrare verso la superficie. Nell'altro caso, la specie che ha una tensione superficiale più bassa è preferita in superficie ed il profilo che si instaura all'equilibrio è determinato dal bilancio tra una superficie con un'energia superficiale inferiore ed il costo di avere un gradiente di concentrazione in una zona interna del materiale.

### **5.1 Modelli con precipitazione**

Questi modelli prendono in considerazione la solubilità di molte sostanze comprese nella composizione di una mescola gommosa, ad esempio resine, cere e plasticizzanti, che diminuisce fortemente sotto il punto di fusione. Il comportamento della solubilità con la temperatura di tali sostanze consente di dare una spiegazione del meccanismo di diffusione in superficie di alcune specie.

Ad esempio, alle temperature raggiunte durante la fase di miscelazione, 70-100 °C, e la successiva fase di vulcanizzazione, 140-160 °C, la solubilità di molte cere in gomma è alta e la cera si dissolve rapidamente. Del resto, quando la gomma è raffreddata a temperatura ambiente la quantità di cera presente è oltre il limite di solubilità. La

mescola risulta perciò sovrassatura e della cera cristallizza in superficie, riportando la concentrazione di cera al suo valore d'equilibrio. Si stabilisce, perciò, un gradiente di concentrazione nella gomma, la concentrazione di cera è inferiore in superficie che nel bulk della gomma, e così della cera diffonde verso la superficie, la diffusione continua fino a ristabilire l'equilibrio. Dunque il meccanismo base del blooming è la diffusione causata da un gradiente di concentrazione, il quale a sua volta deriva da una parziale solubilità della cera nella gomma sotto il punto di fusione.

Se il grado di sovrassaturazione è alto si può avere precipitazione anche all'interno della gomma.

Un approccio termodinamico permette di sviluppare un modello per spiegare il fenomeno di blooming di alcune sostanze. In tale approccio è essenziale considerare i fattori responsabili della precipitazione e, dunque, della cristallizzazione in superficie. Il criterio secondo cui una sostanza cristallizza è che l'energia libera della fase cristallina sia minore dell'energia libera della fase liquida. La variazione di energia libera connessa alla cristallizzazione di una mole di liquido, è data da:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (5.1.1)$$

Al punto di fusione  $T_m$ , il cristallo ed il liquido sono all'equilibrio, quindi

$$\Delta H_f - T\Delta S_f = 0 \Rightarrow T_m = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} \quad (5.1.2)$$

Il  $\Delta G$  associato ad una mole di liquido che entra nella gomma a formare una soluzione è

$$\text{espresso come: } \Delta G = RT \left[ \ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2 + \frac{\rho V_0}{M_c} v_r^{1/3} \right] \quad (5.1.3)$$

La variazione d'energia libera si può esprimere anche come:

$$\Delta G = \mu_s - \mu_L \quad (5.1.4)$$

dove  $\mu_s$  e  $\mu_L$  sono, rispettivamente il potenziale chimico nella soluzione e del liquido.

$$\text{Quindi: } \mu_s - \mu_L = RT \left[ \ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2 + \frac{\rho V_0}{M_c} v_r^{1/3} \right] \quad (5.1.5)$$

dove  $v_r$  è la frazione volumetrica di gomma.

Quando la cera viene miscelata alla gomma, inizialmente, è allo stato solido, per poi fondere durante il processo. Quindi, utilizzando la (5.1) si può scrivere:

$$\mu_L - \mu_c = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (5.1.6)$$

$\mu_c$  è il potenziale chimico della fase cristallina. Dalla (5.2) la (5.6) può essere riscritta nella forma:

$$\mu_L - \mu_c = -T\Delta H_f \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (5.1.7)$$

In seguito al fenomeno di blooming, all'equilibrio il potenziale chimico della soluzione deve essere uguale al potenziale chimico della fase cristallina:  $\mu_s = \mu_c$  (5.1.8)

Per cui, per le (5.5) e (5.7) si ha:

$$-T\Delta H_f \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) = RT \left[ \ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2 + \frac{\rho V_0}{M_c} v_r^{1/3} \right] \quad (5.1.9)$$

Se si pone  $\Delta T = T_m - T$ , la (5.9) si può esprimere come:

$$-T\Delta H_f \left( \frac{T_m - T}{TT_m} \right) = RT \left[ \ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2 + \frac{\rho V_0}{M_c} v_r^{1/3} \right] \quad (5.1.10)$$

Con questo approccio è possibile ricavare la solubilità della cera in funzione della temperatura e, dunque, l'ammontare di cera migrata in superficie all'equilibrio.

Sulla base di questo modello il sistema può essere trattato, almeno nelle fasi iniziali del fenomeno di blooming, come quello di cera che diffonde da un mezzo semi-infinito con una concentrazione in superficie pari alla solubilità  $s_0$ , e nel resto della gomma la concentrazione è pari al valore di soprassaturazione  $w_0$ . Ciò conduce alla relazione:

$$\frac{M_t}{t^{1/2}} = 2(w_0 - s_0)(D/\pi)^{1/2} \quad (5.1.11)$$

Dove  $M_t$  è la quantità di cera migrata in superficie nell'unità di area al tempo  $t$ , e  $D$  il coefficiente di diffusione della cera in gomma. Questa semplice teoria, però, spesso non si trova in buon accordo con i dati sperimentali. Nah e Thomas[1] hanno sviluppato un modello che tiene conto della possibilità che la cera precipiti anche all'interno della gomma. Ciò può accadere attorno ad impurezze presenti nella gomma. Al crescere dei cristalli di cera, questi deformano la gomma circostante ed una pressione viene esercitata sui cristalli. Al contrario, sulla superficie la cera precipitata non deve deformare la gomma, per cui non si induce nessuno stress sui cristalli. In ragione di ciò, una forza netta conduce la cera stressata a ridissolversi nella gomma per comparire in superficie.

Se si considera il flusso indotto da un gradiente di energia libera

$$F = -D_T \frac{c}{RT} \frac{d\mu}{dx} \quad (5.1.12)$$

dove con  $c$  si è indicata la concentrazione,  $\mu$  il potenziale chimico e  $D_T$  il coefficiente di diffusione termodinamico che, per basse concentrazioni è identificabile con il coefficiente di diffusione ordinario. Il potenziale chimico associato ad una quantità di cera che passa da uno stato esente da sforzi ad uno sollecitato da una pressione  $p$  è pari

$$a: \mu = PV \quad (5.1.13)$$

Col procedere della diffusione le dimensioni delle particelle diminuiscono e la pressione

$$\text{viene rilassata, per cui in media si ha: } \frac{d\mu}{dx} = V \frac{dp}{dx} \quad (5.1.14)$$

$$\text{e quindi: } F = -D_T \frac{cV}{RT} \frac{dp}{dx} \quad (5.1.15)$$

Si può mostrare che la pressione sviluppata in una cavità sferica all'interno della gomma

$$\text{è: } p = \frac{G}{2} (5 - 1/\lambda - 1/\lambda^4) \quad (5.1.16)$$

Se con  $n$  si identifica il numero di germi presenti nell'unità di volume, l'ammontare di

$$\text{cera si può scrivere: } w = \frac{4}{3} n \pi \rho_w r_0^3 (\lambda^3 - 1) + s_0 = f(\lambda^3 - 1) + s_0 \quad (5.1.17)$$



in cui  $\rho_w$  è la densità della cera solida e  $f$  la frazione di difetti presenti. A questo punto si può introdurre un coefficiente di diffusione apparente, definito da

$$F = -D_a \frac{dw}{dx} \quad (5.1.18)$$

Dalla (5.15) si ha:  $D_a = D_T \frac{cV}{RT} \frac{dp}{dw}$  (5.1.19)

e sfruttando le (5.16-17)  $D_a = D_T \frac{s_0 V}{RT 3 f \lambda^2} 2G(1/\lambda^2 + 1/\lambda^5)$  (5.1.20)

Nella (5.20) si è fatto uso di  $s_0$  al posto di  $c$  per il fatto che la concentrazione di cera disciolta nella gomma è vicino al valore di solubilità. Il coefficiente di diffusione apparente è funzione della concentrazione, la sua dipendenza è data dalla relazione tra  $\lambda$  e  $w$  nella (5.17).

L'equazione della diffusione che va risolta è dunque:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_a \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad (5.1.21)$$

La velocità di blooming è data da  $\left( D_a \frac{dw}{dx} \right)_{x=0}$ . Integrando rispetto al tempo si ottiene la

massa portata in superficie nell'unità di area al tempo  $t$ :

$$M_t = \left( \frac{24 f D_T s_0 V G}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{d\lambda}{dy} \right)_0 t^{\frac{1}{2}} \quad (5.1.22)$$

$$y = \frac{x}{2(At)^{\frac{1}{2}}}$$

## 5.2 Modelli di approssimazione di campo medio

In una blend A-B la composizione della superficie è determinata dalla differenza delle energie superficiali  $\gamma_A - \gamma_B$ . La differenza nelle energie superficiali tende a creare un

“campo superficiale” che agisce in modo tale da arricchire la superficie del componente con  $\gamma$  minore. In una blend miscibile a questa forza si oppone una forza osmotica che tende a ristabilire una concentrazione costante all’interno della blend. Il bilancio tra queste due forze determina sia l’ampiezza dell’arricchimento di una specie in superficie che la profondità dello spessore coinvolto nel processo. In una blend immiscibile gli stessi fattori condizionano la bagnabilità della miscela.

Dal punto di vista microscopico sia fattori energetici che entropici contribuiscono all’instaurarsi del “campo superficiale”. La struttura di una superficie è essenzialmente contraddistinta da una brusca caduta della densità dal suo valore di bulk a zero entro una distanza che coinvolge, in genere, pochi monomeri. In questa regione si osserva che per una specie con un valore del parametro  $\beta^2=R_g^2/V$  ( $R_g$  raggio di girazione e  $V$  volume molecolare) piccolo si ha un “accoppiamento” migliore con la superficie[2]; nel senso che l’entropia conformazionale, a ridosso della superficie, è maggiore rispetto all’entropia di una specie con un valore di  $\beta$  grande. In altre parole, la possibilità di accomodare molecole della specie con  $\beta$  minore in superficie è più alta. Per analoghe ragioni entropiche, nei polimeri i terminali di catena sono attratti dalla superficie rispetto ai monomeri interni alla catena, ciò determina che specie di basso peso molecolare sono preferite in superficie in miscele di polimeri lineari chimicamente identici. Va precisato, comunque, che generalmente i fattori energetici sono preponderanti nel determinare con quale specie sia arricchita una superficie.

Le prime teorie sviluppate[3-4] per descrivere lo strato superficiale arricchito si basano sulla minimizzazione dell’energia libera di superficie

$$\frac{F_s(\phi(z))}{k_B T} = \int_0^\infty \left[ G(\phi) - \Delta\mu\phi + \frac{a^2}{36\phi(1-\phi)} \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 + f_s \right] dz \quad (5.2.1)$$

Dove  $a$  è la lunghezza del segmento statistico,  $\Delta\mu = \partial G / \partial \phi$  è valutato per la composizione di bulk del materiale e l'energia libera di miscelazione:

$$G(\phi) = \left[ \frac{\phi}{N_1} \right] \ln \phi + \left[ \frac{1-\phi}{N_2} \right] \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \quad (5.2.2)$$

Il terzo termine nell'integrando della (5.2.1) esprime il costo entropico associato ad un brusco gradiente della composizione. L'ipotesi che si fa nel risolvere la (5.2.1) è che il potenziale di interazione in superficie sia espresso da una  $\delta$  di Dirac. Con questa approssimazione la "nuda energia di superficie"  $f_s$  è funzione solo della concentrazione in superficie e viene espressa dalla relazione:

$$f_s = -\mu_1\phi_1 - \frac{1}{2}g\phi_1^2 \quad (5.2.3)$$

In cui  $\mu_1$  descrive il potenziale chimico che favorisce una specie in superficie, e  $g$  tiene conto del fatto che, per i segmenti in superficie, mancano dei siti vicini.

Queste assunzioni fissano per il profilo delle condizioni al contorno, e la forma del profilo lontano dalla superficie è determinata unicamente dalle grandezze di bulk,  $G(\phi)$  e  $\Delta\mu$ . Il profilo che minimizza  $F_s$  ha la forma funzionale:

$$z = \frac{a}{6} \int_{\phi_1}^{\phi(z)} \frac{d\phi}{\sqrt{\phi(1-\phi)[G(\phi) - G(\phi_\infty) - \Delta\mu(\phi - \phi_\infty)]}} \quad (5.2.4)$$

La (5.2.4) presenta una forma simile ad un decadimento esponenziale che va dalla concentrazione in superficie,  $\phi_1$ , alla concentrazione di bulk,  $\phi_\infty$ . La concentrazione in superficie non incide sulla forma del profilo, visto che compare solo come un estremo dell'integrale.

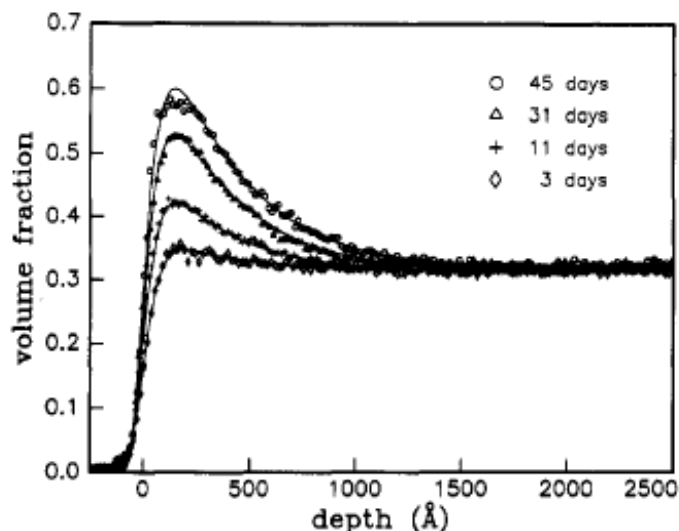
Dalla (5.2.1) si può ottenere:

$$-\frac{df_s}{d\phi_1} = \frac{a}{3} \left[ \frac{G(\phi_1) - G(\phi_\infty) - \Delta\mu(\phi_1 - \phi_\infty)}{\phi_1(1-\phi_1)} \right] \quad (5.2.5)$$

Nella (5.2.5) il primo membro dell'equazione rappresenta il guadagno di energia superficiale ottenuto ricoprendo la superficie con una concentrazione  $\phi_1$ , il secondo membro la spesa di energia libera connessa ad un profilo di concentrazione al di sotto della superficie.

Il limite principale della teoria consiste nel considerare le interazioni superficiali solo di corto raggio, condizione espressa dalla delta di Dirac[5]. Prendere un potenziale strettamente localizzato in superficie ha l'effetto di impostare una concentrazione superficiale che poi si estingue, portandosi al valore di bulk.

Con tale approccio[6] sono stati analizzati i profili di concentrazione di miscele di polistirene deuterato/polistirene, che mostrano un arricchimento della componente deuterata, energeticamente favorita, anche se di poco, in superficie.



*Figura 5.1 Profili di concentrazione di miscele dPS/PS a diversi tempi*

Per mettere in evidenza il contributo associato alla diversa entropia conformazionale sono state esaminate miscele di polimeri, identici dal punto di vista chimico, con differenti architetture; per esempio miscele di polimeri lineari e polimeri stellati[7-9]. In questo caso i terminali di catena sono attratti verso la superficie, mentre i punti d'unione

dei rami sentono una forza repulsiva, il bilancio di queste opposte forze determina il profilo di concentrazione in prossimità della superficie.

## Bibliografia

- [1] S. H. Nah, A. G. Thomas *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1980**, 18, 511-521
- [2] D. T. Wu, G. H. Fredrickson *Macromolecules* **1996**, 29, 7919-7930
- [3] H. Nakanishi, P. Pincus *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 997
- [4] I. Schmidt, K. Binder *J. Phys. (Paris)* **1985**, 46, 1631
- [5] L. J. Norton, E. J. Kramer, et al. *Macromolecules* **1995**, 28, 8621-8628
- [6] X. Zhao, W. Zhao, J. Sokolov et al. *Macromolecules* **1991**, 24, 5991-5996
- [7] S. Venkatachala, S. Minnikanti, L. A. Archer *J. Chem. Phys.* **2005**, 123
- [8] S. Venkatachala, S. Minnikanti, L. A. Archer *J. Chem. Phys.* **2005**, 122
- [9] S. Venkatachala, S. Minnikanti, Z. Qian, L. A. Archer *J. Chem. Phys.* **2007**, 126
- [10] G. T. Dee, B. B. Sauer *Macromolecules* **1993**, 26, 2771-2778
- [11] S. K. Kumar, R. L. Jones *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, 94,33-38
- [12] M. Aubouy, M. Manghi, E. Raphael *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 82, 21, 4858-4861
- [13] S. Venkatachala, S. Minnikanti, L. A. Archer *Macromolecules* **2006**, 39, 7718-7728
- [14] J. Van der Gucht, N. A. Besseling, G. J. Fleer *Macromolecules* **2002**, 35,6732-6738
- [15] D. N. Theodorou *Macromolecules* **1999**, 22, 4578-4589

## 6 Materiali e metodi

Tutti i materiali utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati forniti dal Technical Center Europe (T.C.E.) Bridgestone.

### 6.1 Preparazione dei campioni

Mescole di gomma stirene-butadiene, ossido di zinco ed acido stearico sono state preparate inglobando nella gomma il 9% in peso di acido stearico ed il 4% di ossido di zinco. I campioni sono ottenuti per solution casting da una soluzione di cicloesano.

Prima di tutto viene sciolta la gomma in cicloesano nelle proporzioni del 5% wt/vol. La soluzione è lasciata 24 ore in agitazione, per consentire la dissoluzione della gomma. Quando il polimero è completamente disciolto, si ottiene una soluzione trasparente altamente viscosa; a questo punto si procede all'aggiunta degli additivi. In pochi ml di cicloesano viene sciolto l'acido stearico ed il liquido versato nella soluzione di gomma e cicloesano. Infine, una sospensione di ossido di zinco in cicloesano viene preparata ed aggiunta alla soluzione di partenza. La soluzione è tenuta in agitazione fino ad ottenere una completa dispersione dell'ossido di zinco, in tal modo la soluzione finale acquista, in pochi minuti, un colore bianco latte che indica l'uniforme dispersione dell'ossido.

Si ottengono film dello spessore di poche decine di  $\mu\text{m}$  versando la soluzione in dischi di Petri e lasciando evaporare il solvente per 24 ore. L'estrazione del cicloesano viene facilitata ponendo i campioni in un essiccatore collegato ad una pompa da vuoto. La pompa è azionata a distanza di un paio d'ore dopo aver riposto i campioni nell'essiccatore; ciò per avere un'evaporazione iniziale lenta ed ottenere, quindi, campioni esenti da bolle e rugosità superficiali.

In un Brebender® Plastograph® EC mixer sono preparate le mescole gommose per lo studio della vulcanizzazione. La camera del miscelatore è di 50 cc in cui sono alloggiati due rotori controrotanti, il momento massimo misurabile è di 150 Nm.

Prima di tutto viene inserita nel miscelatore la gomma e, successivamente, si aggiungono i componenti del sistema di vulcanizzazione. La composizione della mescola è illustrata in tabella 6.1.

Composizione	Acido Stearico	Ossido di zinco	MBT	Zolfo
%	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>

*Taella 6.1: composizione mescola*

La miscelazione di gomma ed additivi viene fatta avvenire ad una temperatura compresa tra gli 80-100°C, per la durata di 12 minuti. la velocità di rotazione dei rotori è di 32 giri al minuto.

La vulcanizzazione dei campioni di gomma viene ottenuta in una pressa ATS pneumoidraulica da 30T. La mescola, confinata in uno stampo di acciaio, è tenuta tra i piatti di compressione riscaldati alla pressione di 50 bar ed alla temperatura di 150°C. Il tempo di permanenza dei campioni alla temperatura di vulcanizzazione è di 15 minuti.

Per le prove di blooming sono state utilizzate due resine fenoliche commerciali:

- Resina APF a base di formaldeide e 4-ter-octilfenolo
- Resina Ribetack a base di para-ter-octilfenolo

Quattro tipi di mescole sono state preparate a partire da due elastomeri: gomma stirene-butadiene e poliisoprene sintetico.



La composizione delle mescole è riportata in tabella 6.2 in phr:

	gomma stirene-butadiene	Poliisoprene sintetico	Resina Ribetack	Resina APF
SBR/Ribetack	100	0	7	0
SBR/APF	100	0	0	7
Poliisoprene/Ribetack	0	100	7	0
Poliisoprene/APF	0	100	0	7

*Tabella 6.2: composizione mescole per prove di blooming*

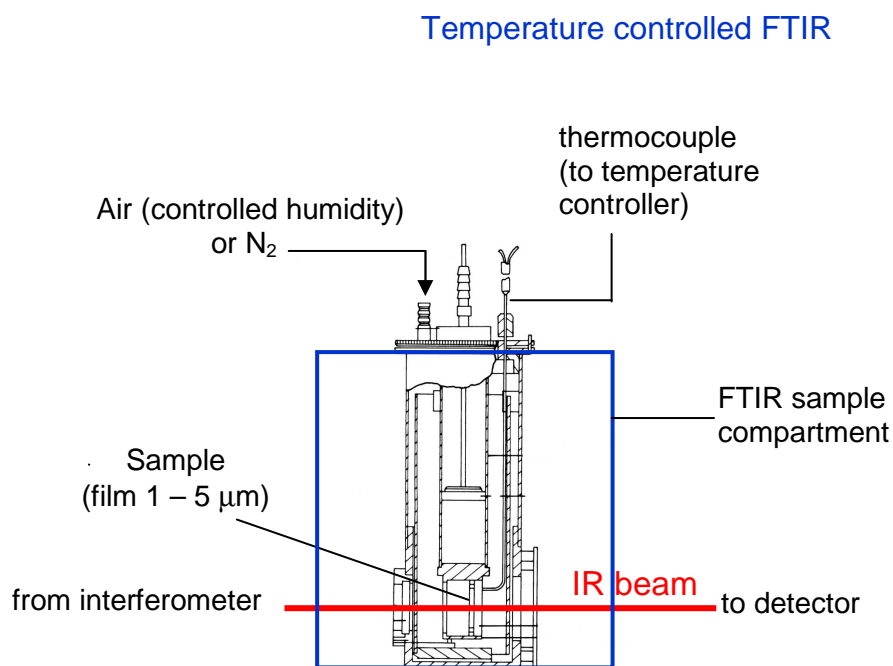
I campioni sono ottenuti miscelando la resina alla gomma con il Brebender® mixer. I parametri di processo sono:

1. Per le mescole SBR/Ribetack ed SBR/APF - temperatura 80°C, velocità dei rotori 32 giri/minuto, tempo di mixing 20 minuti
2. Per le mescole Poliisoprene/Ribetack e Poliisoprene/APF – temperatura 100°C, velocità dei rotori 32 giri/minuto, tempo di mixing 20 minuti

Al fine di ottenere campioni adatti per le misure di depth profiling, sono state preparate delle piastre di materiale a partire dalle mescole di gomma e resina. Perciò, a valle della fase di miscelazione, pochi grammi di miscela sono posti tra i piatti della pressa ed una corona di acciaio delle dimensioni di 30mm x 30mm e dello spessore di 0.5mm, ed i campioni ottenuti per stampaggio. La temperatura dei piatti è tenuta tra i 40-50°C per fluidificare la gomma durante lo stampaggio. Si è scelto di operare con una temperatura non troppo elevata per evitare il più possibile che effetti di migrazione in superficie potessero avvenire già durante la fase di preparazione dei campioni. I campioni vengono poi tagliati in modo da essere alloggiati sullo stage del microscopio Raman confocale.

## 6.2 Metodologie di prova

Gli spettri infrarossi delle scansioni in temperatura e delle isoterme di reazione sul sistema SBR, ZnO ed acido stearico sono stati acquisiti con uno spettrofotometro Perkin-Elmer System 2000. Un'apposita cella collegata ad un controllore di temperatura consente di effettuare misure time-resolved FT-IR in temperatura. Uno schema dell'apparecchiatura è di seguito illustrato:



*Schema 6.1: Set-up sperimentale FTIR a temperatura controllata*

La cella viene riposta nell'alloggiamento dello spettrofotometro e il passaggio del raggio infrarosso attraverso la zona di campionamento è garantito da due finestre di KBr nella parte terminale della cella. La cella è provvista nella parte superiore di ugelli che consentono di fluire con azoto/aria l'interno della cella e di un apposito forellino per l'inserimento di una termocoppia, che viene collocata sull'elemento riscaldante in prossimità del campione per il controllo della temperatura.

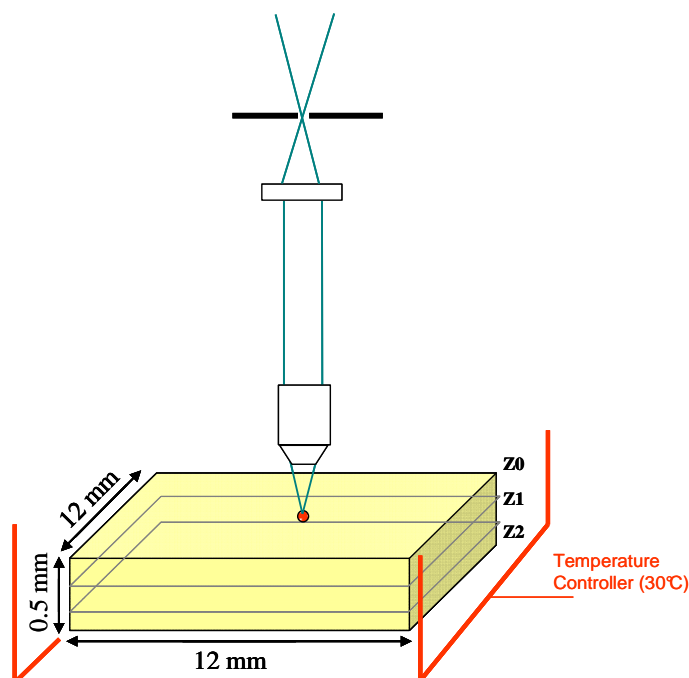
Per le cinetiche di reazione si è proceduto ad acquisire prima lo spettro dei campioni a temperatura ambiente; questo per verificare che i segnali analitici fossero ben risolti e lo spessore del campione non troppo grande. Successivamente, rimosso il campione, la cella viene portata alla temperatura di prova e viene acquisito il background. A questo punto la cella viene estratta, alloggiato il campione, e rimontata; quest'operazione fa scendere la temperatura di pochi gradi centigradi, ma il sistema si riporta alla temperatura impostata nel giro di due o tre minuti ed è possibile far partire l'acquisizione.

Le misure di Raman imaging sono state eseguite adoperando un microscopio Raman confocale *LabRam Aramis* della Horiba Jobin Yvon. Il microscopio Raman è equipaggiato con un rivelatore CCD e tre sorgenti d'eccitazione, per la precisione un diodo laser di lunghezza d'onda 532 nm, un laser HeNe di 633 nm ed un diodo a stato solido a 785 nm. Lo spettrofotometro Raman è fornito di quattro reticoli di diffrazione; in tutte le misure eseguite, si è utilizzato il reticolo con 1200 righe/mm che consente di avere una alta dispersione ed una finestra spettrale sufficientemente ampia, in modo da ottenere il migliore compromesso tra risoluzione e tempi d'acquisizione degli spettri. Sull'asse ottico del microscopio è posta una ghiera con quattro obiettivi intercambiabili, nelle misure si è fatto uso di un obiettivo con ingrandimento 50x.

Nell'acquisizione delle immagini Raman i campioni di gomma sono posti sopra un vetrino ed alloggiati sullo stage motorizzato. Prima di tutto il campione viene ispezionato nel visibile per apprezzarne la morfologia e la presenza di features o disomogeneità, quindi vengono effettuati degli spettri Raman per determinare l'efficienza dello scattering ed impostare i parametri di misura. Successivamente viene scelta un'area del campione su cui effettuare la mappa Raman. L'area campionata ed il passo impostato lungo la scansione vengono determinati in base alle caratteristiche del sistema.

Se nel campione sono presenti eterogeneità di sorta, la risoluzione spaziale, e dunque il passo, dovranno essere tali da evidenziarne le peculiarità. Generalmente si tende ad un compromesso tra risoluzione spaziale e durata complessiva della prova.

Nelle prove di blooming i campioni sono tenuti ad una temperatura costante da una piastra riscaldante collegata ad un controllore di temperatura. I campioni sono posizionati sulla piastra che viene alloggiata sullo stage motorizzato del microscopio.



Schema 6.2: Set-up sperimentale per prove di blooming

Il campione è lasciato sullo stage del microscopio per tutta la durata della prova di blooming, quindi le cinetiche di blooming sono eseguite “in situ”. Una misura di blooming consiste nell’acquisire dei depth profiles nel campione a diversi tempi dalla sua preparazione; nello specifico, il raggio laser è messo a fuoco sulla superficie del campione, per poi essere focalizzato a profondità crescenti nel campione, in tal modo lo spettro Raman di strati sempre più interni del campione viene registrato. La confocalità del sistema d’acquisizione garantisce di rigettare i fotoni scatterati da regioni fuori fuoco.

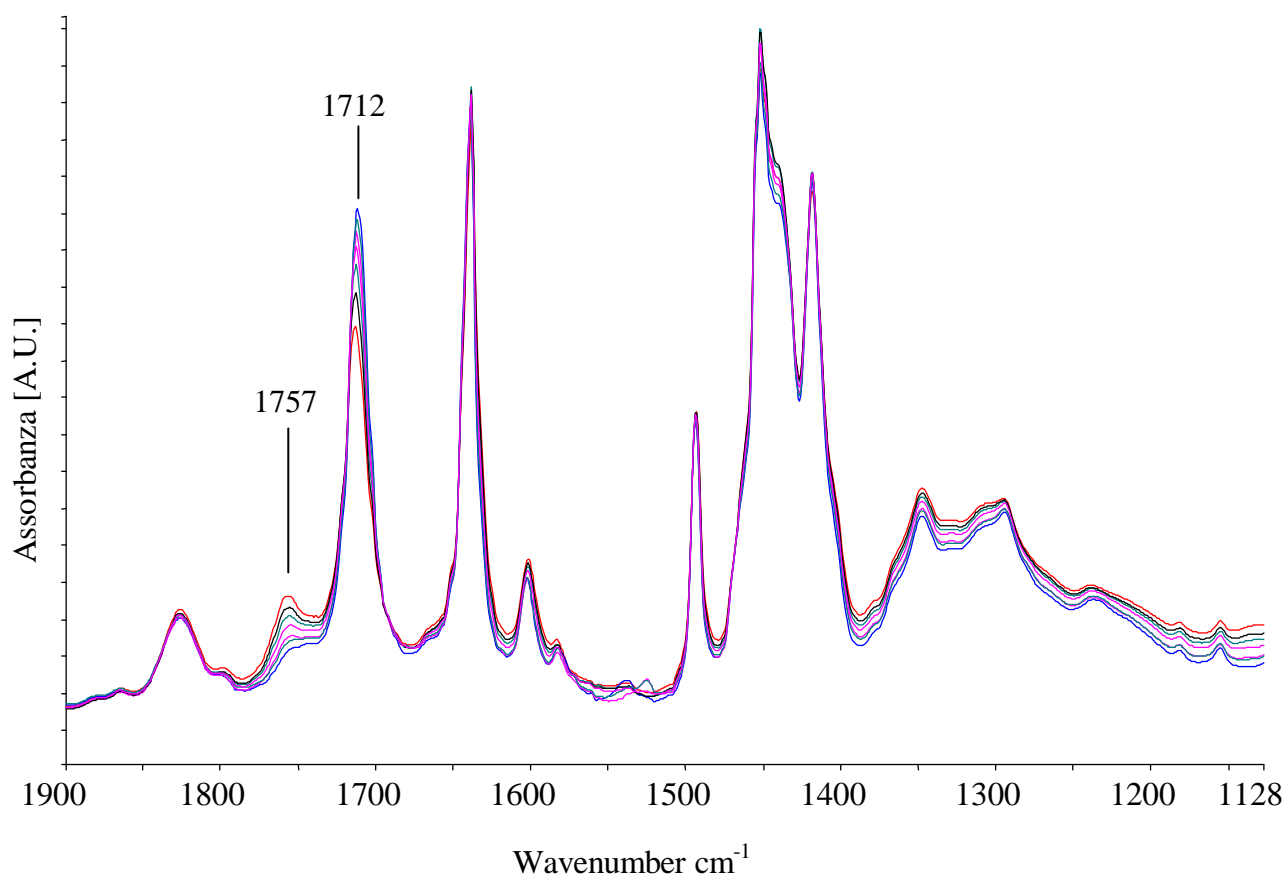
## **7 Risultati e discussioni**

### **7.1 Interazione dell'ossido di zinco e dell'acido stearico in una matrice di SBR: considerazioni cinetiche e meccanismo di reazione**

Le molecole di acido stearico hanno una forte tendenza ad associarsi e formare legami idrogeno tra il carbonile di una molecola e l'ossidrilico di un'altra[1-3]; ciò porta alla formazione di dimeri e, anche ad alte temperature, si instaura sempre un equilibrio tra molecole di acido associate, dimeri, e molecole non associate, monomeri[4-5]. Questo comportamento si riscontra anche quando l'acido stearico è miscelato in gomma, ed un equilibrio tra dimeri e monomeri si registra anche nel mezzo gommoso. È chiaro che la frazione di molecole associate e molecole libere dipende dalla temperatura anche nella miscela polimerica.

L'equilibrio dimero/monomero nel sistema gommoso, ed il suo comportamento con la temperatura sono stati studiati mediante spettroscopia FT-IR. È stato preparato un film di gomma SBR ed acido stearico al 9% in peso e gli spettri acquisiti a varie temperature sono riportati in fig. 7.1.1.

Nella zona del carbonile dell'acido stearico osserviamo due bande, una a  $1712\text{ cm}^{-1}$  e l'altra a  $1757\text{ cm}^{-1}$ , la cui intensità è fortemente dipendente dalla temperatura; in effetti al crescere della temperatura il picco a  $1712\text{ cm}^{-1}$  decresce e il picco a  $1757\text{ cm}^{-1}$  cresce.

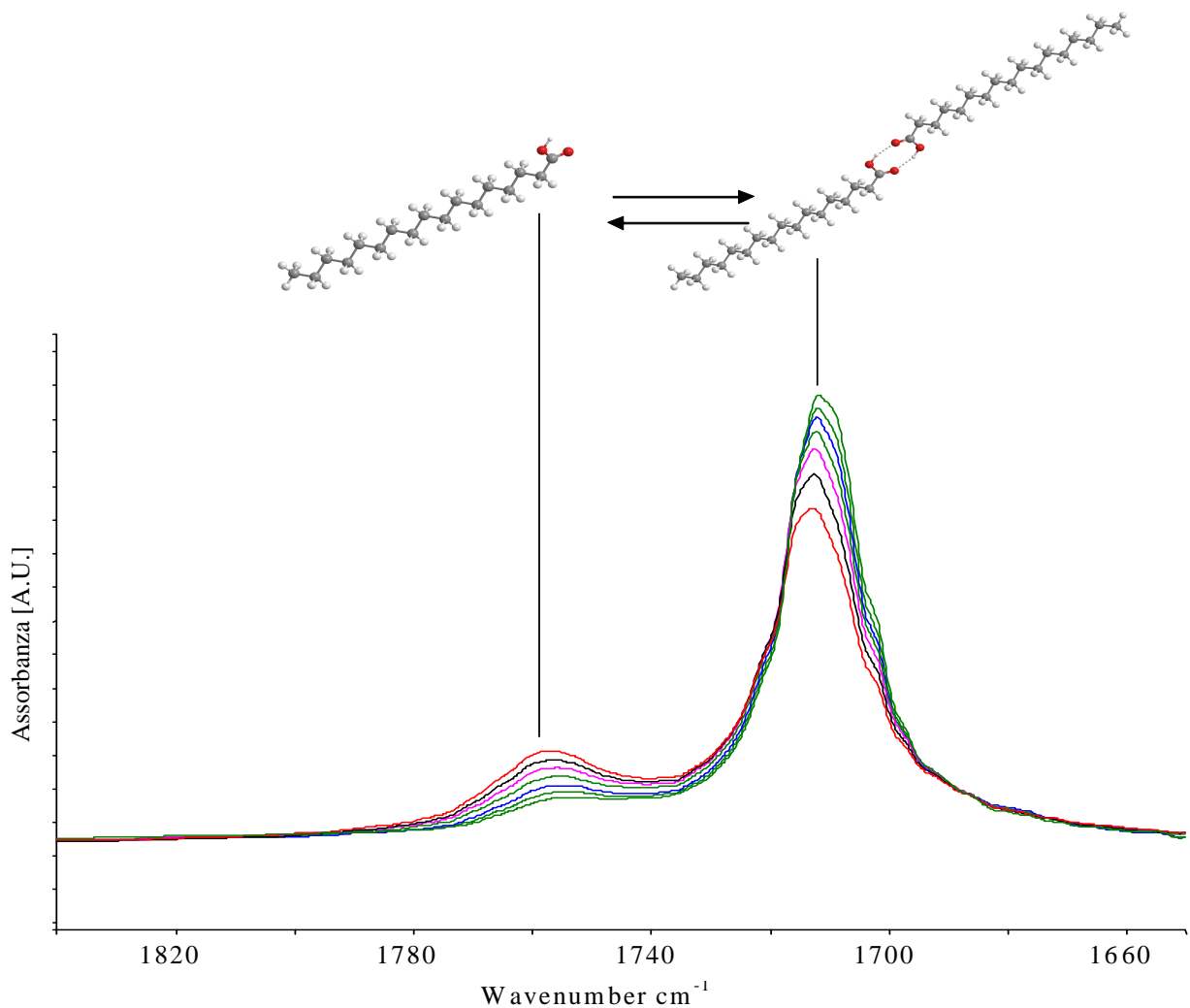


*Figura 7.1.1 Spettri della miscela gomma/acido stearico a diverse temperature*

Si è proceduto ad isolare le bande dell'acido stearico tramite sottrazione spettrale; per ogni temperatura è stato sottratto dallo spettro della miscela lo spettro di un campione di gomma di spessore paragonabile.

In fig. 7.1.2 sono riportati gli spettri ottenuti dalla sottrazione spettrale .

Per quanto riguarda l'origine vibrazionale di queste bande[2], il picco a  $1757\text{ cm}^{-1}$  si riferisce allo stiramento del carbonile dell'acido grasso, nel dimero la condivisione del legame idrogeno su entrambe le molecole risulta in una struttura di risonanza che determina uno spostamento, per la vibrazione citata, a numeri d'onda più bassi e quindi il picco si sposta a  $1712\text{ cm}^{-1}$ .

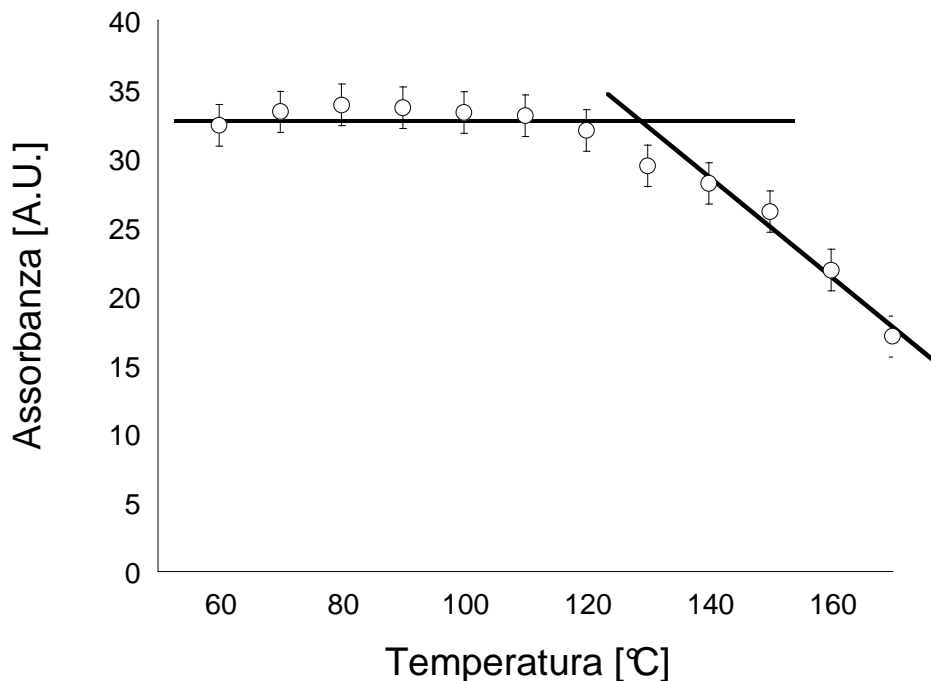


*Figura 7.1.2 Spettri sottrazione nella regione del carbonile*

Si nota come all'aumentare della temperatura le molecole associate in forma dimerica diminuiscono ed il numero di monomeri conseguentemente aumenta.

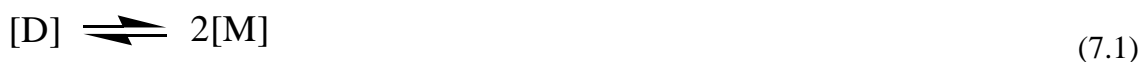
In fig. 7.1.3 è riportato l'andamento con la temperatura dell'area totale nella regione del carbonile. L'assorbanza è proporzionale alla concentrazione di acido presente nel sistema; si nota come per temperature inferiori a 120-130 °C questa si mantenga pressappoco costante, ciò garantendo che la massa complessiva di acido nella miscela non cambi con la temperatura. Per temperature superiori ai 130 °C si ha una forte diminuzione dell'assorbanza, in altre parole una quantità sempre maggiore di acido stearico abbandona il sistema con ogni probabilità per evaporazione.





*Figura 7.1.3 Area carbonile*

Nel grafico di fig. 7.1.4 è riportata, in funzione della temperatura, l'altezza sia del picco del dimero sia del picco del monomero nell'intervallo di temperature in cui la massa si mantiene costante. Dai dati d'assorbanza è possibile ricavare la costante d'equilibrio, infatti l'equilibrio tra la concentrazione di dimeri e quella dei monomeri è



con  $[M]$  e  $[D]$ , rispettivamente, concentrazione molare monomeri e dimeri. Per la legge di azione di massa la costante d'equilibrio si scrive:

$$K_{eq} = \frac{[D]}{[M]^2} \quad (7.2)$$

La costante d'equilibrio è funzione solo della temperatura ed il suo valore determina, ad una data temperatura, la frazione di molecole libere e molecole associate.

In questo caso la costante d'equilibrio  $K_{eq}$  va intesa come costante di formazione dei dimeri.

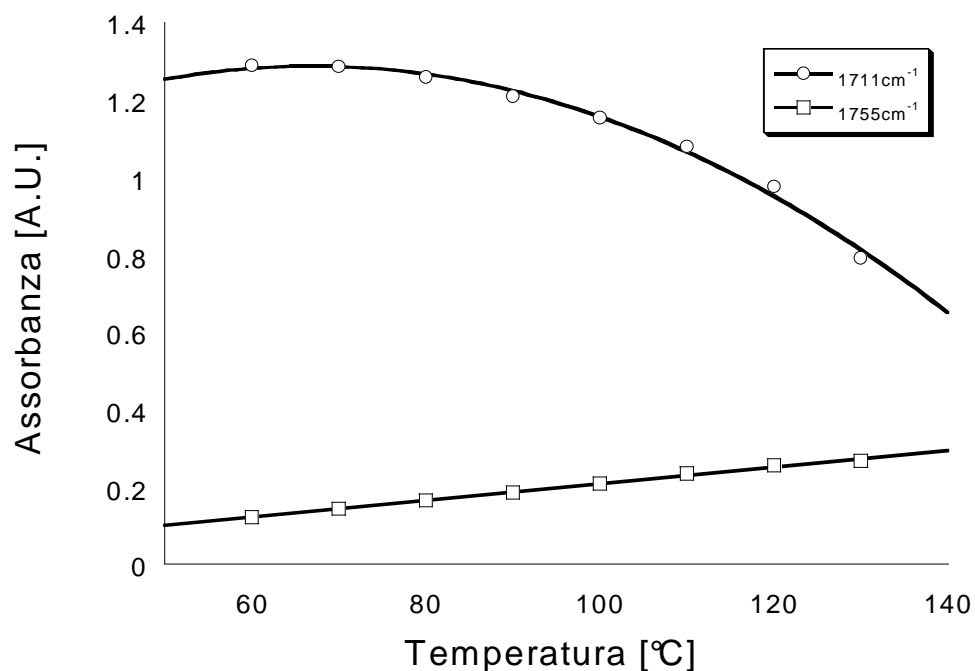


Figura 7.1.4 Assorbanza in funzione della temperatura di dimeri e monomeri

La costante d'equilibrio è espressa in funzione dell'energia libera da una legge di tipo Arrhenius:

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (7.3)$$

La variazione di energia libera associata alla formazione di una mole di dimeri è

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.4)$$

$$\text{quindi } \ln K_{eq} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7.5)$$

per la legge di Lambert-Beer si ha che

$$A_{Dim} = \epsilon_{Dim} l [D] \quad \text{e} \quad A_{Mon} = \epsilon_{Mon} l [M]$$

dove  $\epsilon_{Dim}$  e  $\epsilon_{Mon}$  sono le assorbività molari della specie dimerica e monomerica rispettivamente. Da questa segue che:

$$\ln \frac{A_{Dim}}{A_{Mon}^2} = \ln K_{eq} + \ln \frac{\epsilon_{Dim}}{\epsilon_{Mon}^2 l} \quad (7.6)$$

ed esprimendo la (7.5) in funzione delle assorbanze:

$$\ln \frac{A_{Dim}}{A_{Mon}^2} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \frac{\epsilon_{Dim}}{\epsilon_{Mon}^2 l} \quad (7.7)$$

Nel grafico di fig. 7.1.5 è riportato il logaritmo naturale della costante di formazione, calcolata come il rapporto tra l'altezza del picco del dimero ed il quadrato dell'altezza del picco del monomero, contro l'inverso della temperatura.

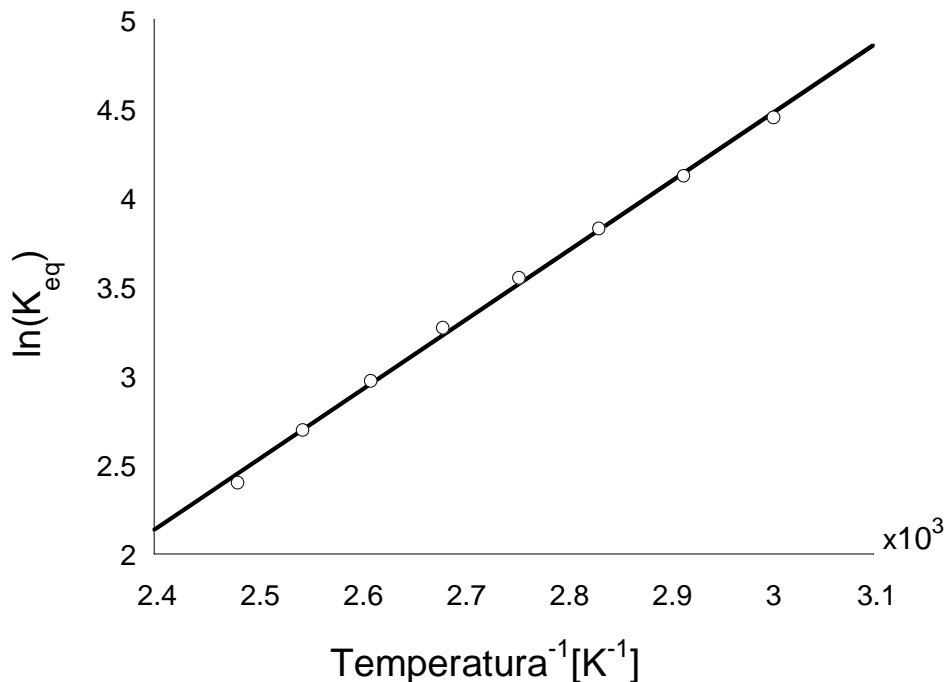


Figura 7.1.5 Grafico della costante d'equilibrio in funzione della temperatura

I dati hanno un andamento lineare e sono interpolati con una retta, la cui pendenza restituisce l'entalpia di formazione del dimero:  $\Delta H = -7.55 \text{ kcal/mol}$

Per la (7.7) l'intercetta con l'asse delle ordinate del grafico di figura è pari alla somma di due contributi, uno di quali proporzionali alla variazione d'entropia.

Dal bilancio di massa è possibile ricavare il termine legato alle assorbività molari che occorre nella (7.7), e quindi la variazione d'entropia legata alla associazione del dimero.

$$\text{Per il bilancio di massa } [M] + 2[D] = [AcSt] \quad (7.8)$$

dove con  $[AcSt]$  si intende la concentrazione totale di acido stearico. Quindi

$$\frac{A_{Mon}}{\epsilon_{Mon} l} + 2 \frac{A_{Dim}}{\epsilon_{Dim} l} = [AcSt] \quad (7.9)$$

da cui è possibile ottenere:

$$2 \frac{A_{Dim} \epsilon_{Mon}}{A_{Mon} \epsilon_{Dim}} = \frac{[AcSt] \epsilon_{Mon} l}{A_{Mon}} - 1$$

$$\frac{A_{Dim}}{A_{Mon}} = \frac{[AcSt] \epsilon_{Dim} l}{2 A_{Mon}} - \frac{\epsilon_{Dim}}{2 \epsilon_{Mon}} \quad (7.10)$$

In figura si riporta il rapporto tra l'altezza dei picchi di dimero e monomero contro il reciproco del picco del monomero per ogni temperatura.

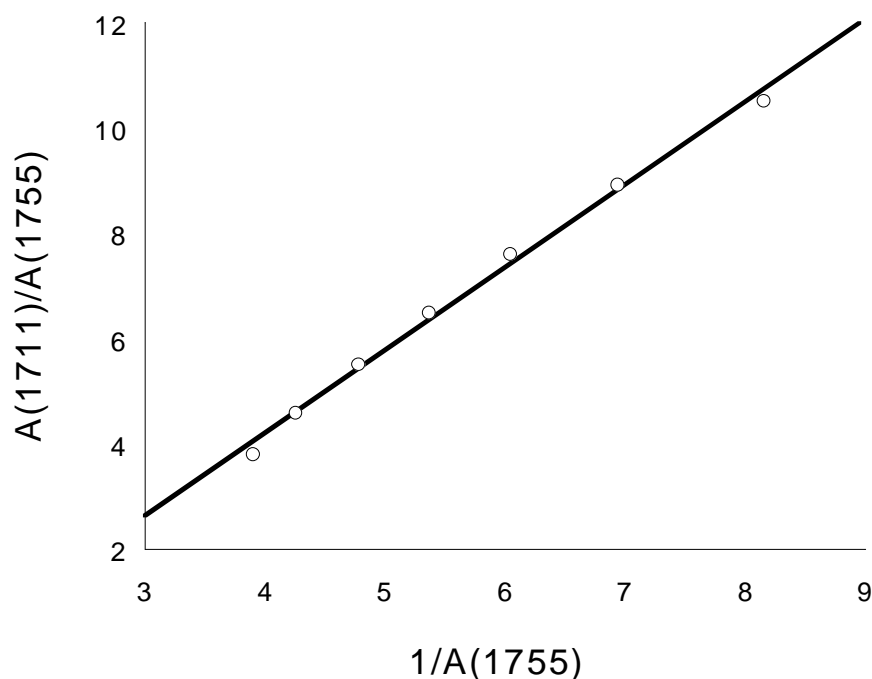


Figura 7.1.6 Grafico del rapporto delle assorbanze in funzione dell'assorbanza del monomero

Dalla pendenza e dall'intercetta del grafico di fig. 7.1.6 si ricavano i fattori  $\epsilon_{Dim}l$  e

$\frac{\epsilon_{Dim}}{\epsilon_{Mon}}$ , noti i quali dall'intercetta del grafico di fig. 7.1.5 è possibile isolare, in base alla

(7.7) il contributo dovuto alla variazione d'entropia, che risulta essere:

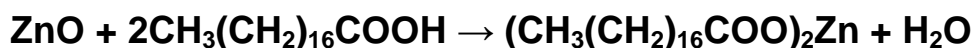
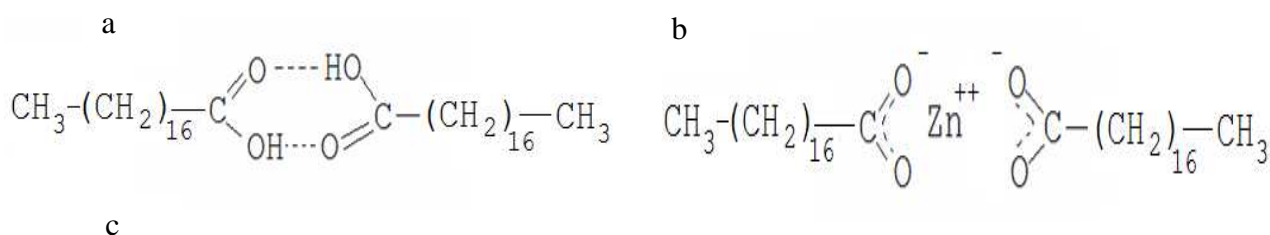
$$\Delta S = -0.015 \text{ kcal/}^\circ\text{K mol.}$$

Nell'equilibrio chimico studiato l'associazione delle molecole di acido in dimeri è energeticamente favorita[5,10-12], mentre alla forma monomerica è legata un'entropia maggiore.

Del resto alla riduzione di entropia che segue dalla formazione di un dimero è accompagnato un guadagno energetico molto elevato, per cui nella miscela si osserva una prevalenza della forma dimerica.

## 7.1.1 Meccanismi di reazione ZnO/Acido stearico in gomma

L'ossido di zinco, in presenza dell'acido stearico, subisce una trasformazione chimica in cui l'ossido metallico reagisce con l'acido a formare un sale di zinco, lo stearato di zinco, ed acqua.



Schema 7.1.1 a) formula chimica dell'acido stearico b) formula chimica dello stearato di zinco c) schema di reazione

Sia l'ossido di zinco che l'acido stearico sono additivi largamente utilizzati nell'industria della gomma; l'ossido di zinco è un attivatore della reazione di vulcanizzazione mentre l'acido stearico è un plasticizzante, inoltre il ruolo dell'acido stearico nella cura della gomma è ancora controverso e oggetto di studio.

La trasformazione chimica a cui sono soggetti gli additivi in esame avviene anche in mescola e la formazione di stearato di zinco è parimenti da scongiurare in quanto competitiva con i meccanismi di reazione della vulcanizzazione della gomma e perché lo stearato di zinco, essendo uno scivolante, inficia le proprietà d'interfaccia della gomma. Non meno grave è la problematica connessa all'impatto ambientale della dispersione nell'ambiente di sostanze a base di metalli pesanti.

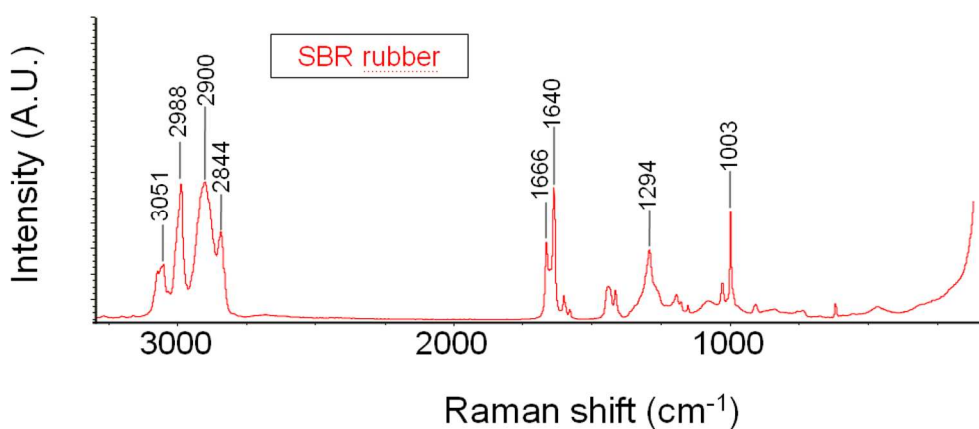
Una mescola gommosa è un sistema altamente eterogeneo in cui sostanze molto diverse tra loro sono mescolate ad una matrice polimerica; alcune di queste sono completamente

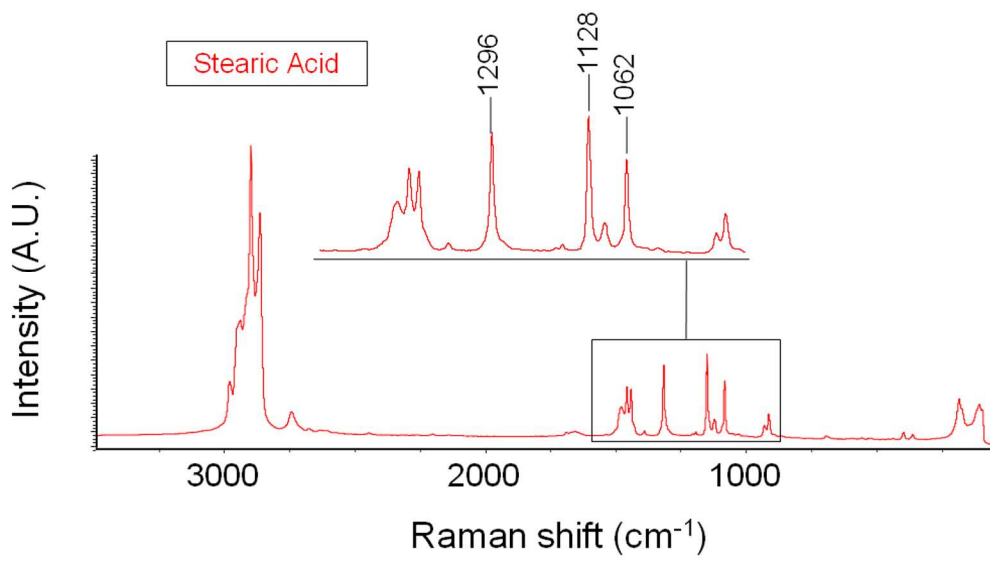
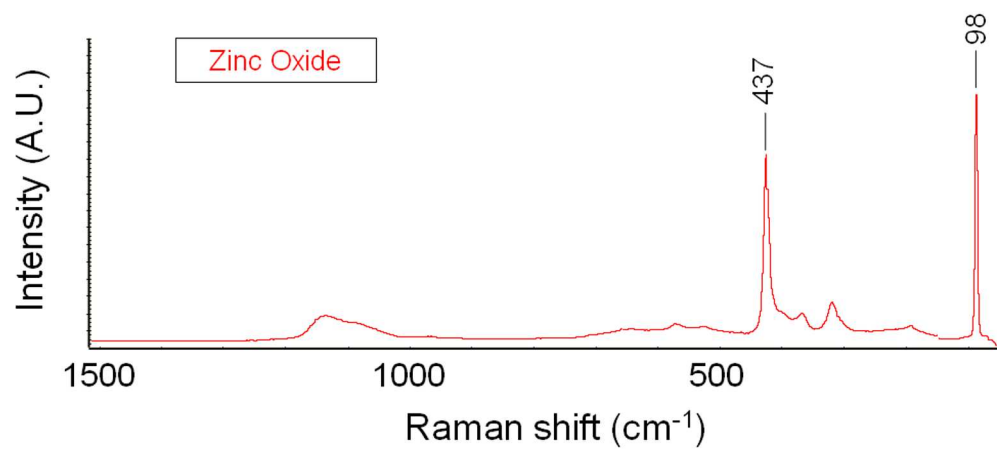
solubili in gomma alle temperature di miscelazione ma risultano soprassature a temperature ambiente per cui si ha separazione di fase, altre non sono affatto miscibili con la gomma e quindi in fase di miscelazione vengono disperse nel polimero. L'acido stearico è parzialmente miscibile in gomma mentre l'ossido di zinco è disperso in gomma.

Lo studio della reazione acido stearico/ossido di zinco in presenza di gomma è stato affrontato in un sistema modello in cui ad una matrice di gomma stirene-butadiene viene aggiunto il 4% in peso di ossido di zinco ed il 9% di acido stearico. La miscelazione degli additivi avviene in una soluzione di SBR in cicloesano e successiva evaporazione del solvente; ciò consente di ottenere film di gomma di spessore costante e con una superficie priva di rugosità e bolle d'aria.

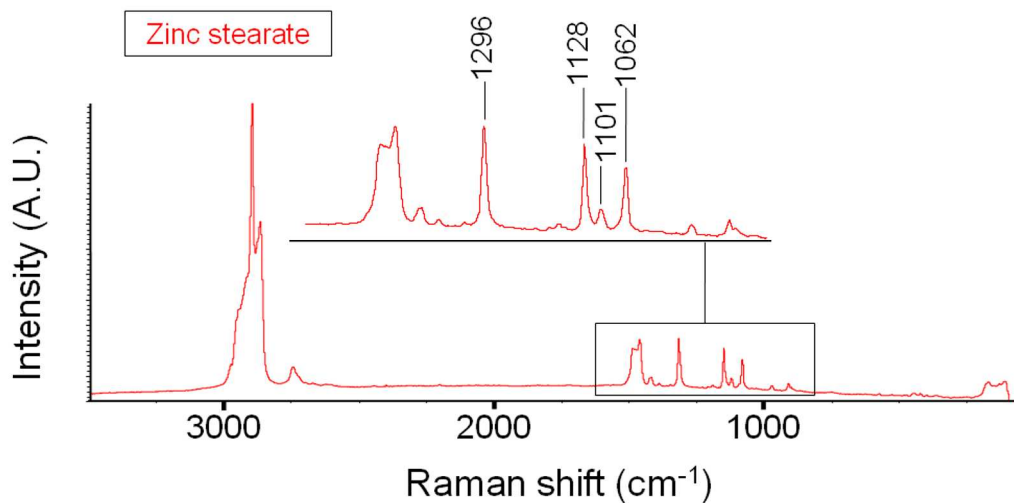
Alla luce di quanto detto il sistema modello da noi studiato si presenterà eterogeneo. Per investigare i meccanismi di reazione si è proceduto prima di tutto con un'analisi della dispersione dei componenti all'interno della miscela.

Di seguito si riportano gli spettri Raman dei materiali di cui è composta la miscela e lo spettro Raman dello stearato di zinco.





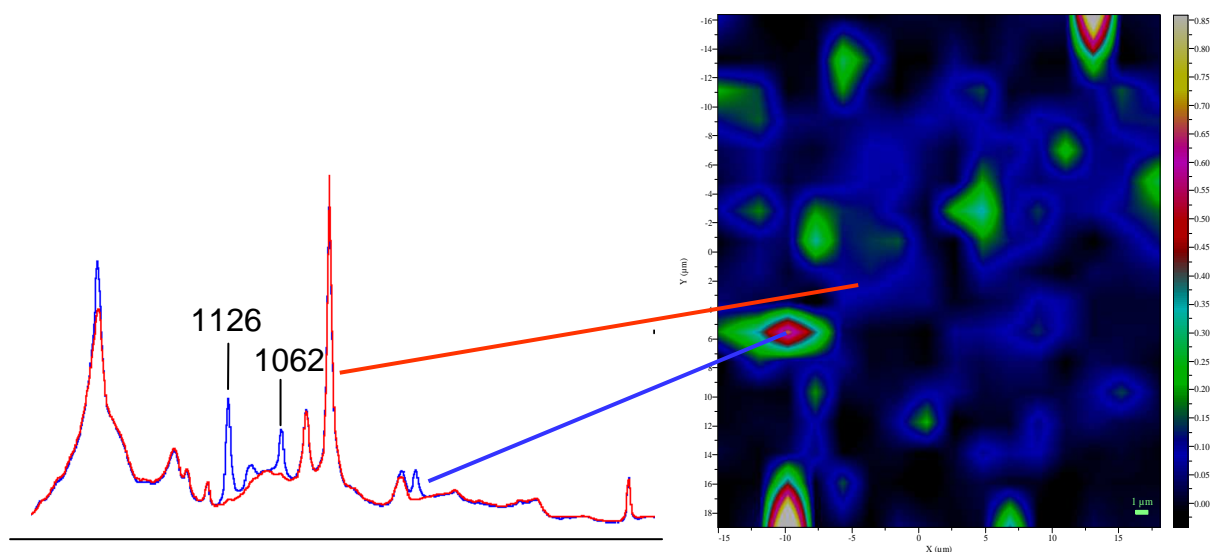




*Figura 7.1.7 Spettri Raman di gomma, reagenti e prodotti*

A temperatura ambiente e nelle condizioni di concentrazione scelte l'acido stearico è parzialmente solubile in gomma e la miscela acido stearico/gomma dà luogo ad una separazione di fase. La distribuzione dell'acido stearico e la dimensione dei domini di acido stearico è messa in evidenza tramite misure di microspettroscopia Raman.

A tal fine mescole di gomma ed acido stearico al 9% sono state preparate con il metodo del solution casting. Immagini a contrasto spettroscopico evidenziano la presenza di aggregati micrometrici di acido stearico in forma cristallina finemente dispersi all'interno della gomma.



*Figura 7.1.8 Distribuzione dell'acido stearico in un compound SBR/Acido Stearico*

L'immagine Raman in fig.7.1.8 mostra una regione di campione di 34x34  $\mu\text{m}$  acquisita con un passo di 2  $\mu\text{m}$  lungo x e 2  $\mu\text{m}$  lungo y per un totale di 324 spettri, la sorgente d'eccitazione è un laser HeNe di lunghezza d'onda 633nm. L'immagine Raman si riferisce all'intensità del picco a 1126  $\text{cm}^{-1}$ , segnale dello spettro dell'acido stearico, normalizzato rispetto ad un segnale della gomma a 620  $\text{cm}^{-1}$ . Il dato, così elaborato, rivela i punti della mappa in cui è localizzato l'acido, ed una scala di colori la relativa concentrazione rispetto alla gomma (intensità crescente passando dal blu al giallo). Inoltre, gli aggregati di acido stearico si trovano in forma di cristalliti, infatti da misure in temperatura sull'acido (fig. 7.1.9) si nota come i picchi a cui si riferisce l'analisi sono presenti nello spettro Raman dell'acido a temperatura ambiente mentre svaniscono nello spettro in fase liquida(80°C). Dunque nella miscela in esame l'acido stearico eccede il limite di solubilità e parte dell'acido si separa di fase e precipita in aggregati di dimensioni medie dell'ordine del micron.

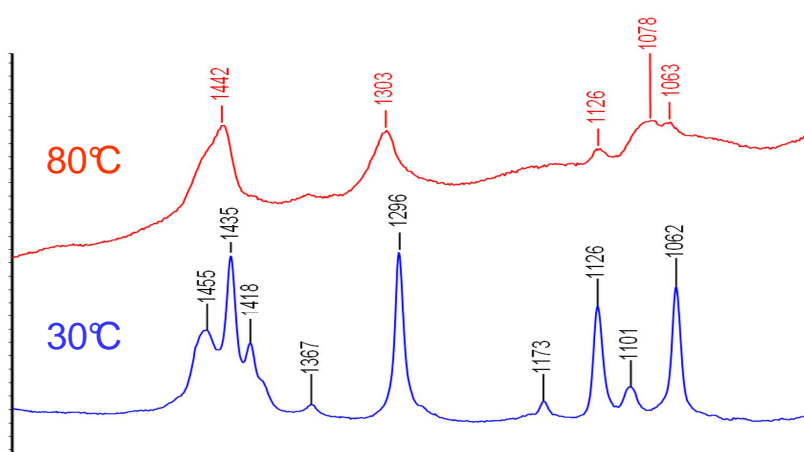
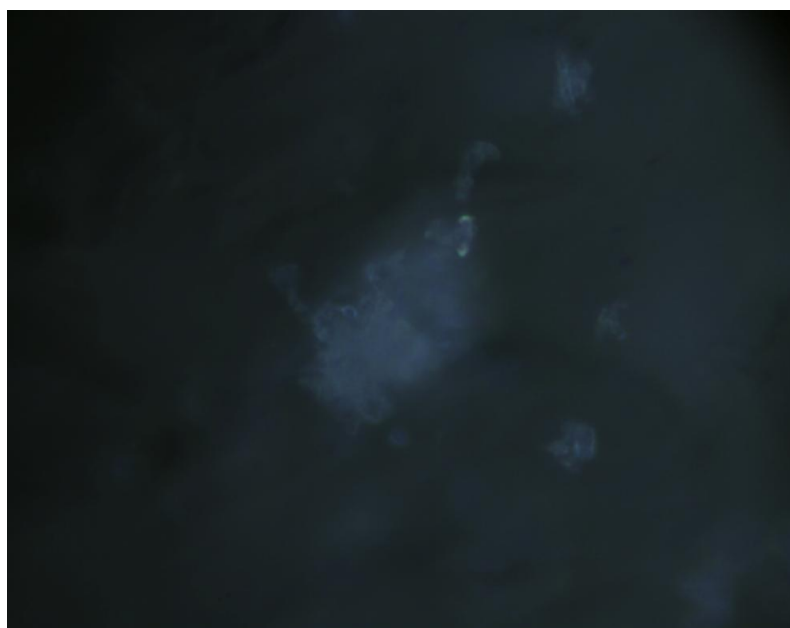


Figura 7.1.9 Spettro Raman dell'acido stearico a 80 e 30 °C

Analogamente un'analisi della dispersione degli additivi nella mescola è stata effettuata eseguendo misure di Raman imaging sul sistema modello (acido stearico 9%-ossido di zinco 4%). Con la stessa procedura di solution casting film sottili di gomma sono stati ottenuti ed analizzati. In tal caso una ispezione in microscopia ottica evidenzia l'inclusione di particelle di ossido di zinco all'interno del campione (fig. 7.1.10).



*Figura 7.1.10 Cristalliti di ossido di zinco all'interno della gomma, ingrandimento 100x*

Immagini a contrasto spettroscopico corroborano il dato della presenza dell'ossido di zinco all'interno della mescola nella forma di cristalliti finemente dispersi. L'identificazione di tali oggetti avviene tramite il confronto degli spettri della mappa con quello dell'ossido di zinco. Quando il raggio laser va ad incidere su una di queste particelle che si vengono a trovare sul piano focale, nello spettro Raman acquisito compaiono i segnali a  $98$  e  $437\text{ cm}^{-1}$  dell'ossido metallico. Una mappatura dell'intensità di questi picchi all'interno della regione di misura restituisce la dimensione e la

distribuzione di tali oggetti. In fig.7.1.11 è riportata un'immagine Raman della dispersione dell'ossido di zinco all'interno della mescola; l'immagine ricostruisce una regione di  $34 \times 34 \mu\text{m}$  con un passo di  $2 \mu\text{m}$  in x e  $2 \mu\text{m}$  in y per un totale di 324 spettri, la sorgente d'eccitazione è un laser HeNe. In fig.7.1.11 le dimensioni medie dei cristalliti di ossido sono di pochi  $\mu\text{m}$ , per alcuni di questi particolarmente piccoli bisogna supporre si tratti di particelle che non si trovano strettamente sul piano focale per cui il volume campionato sia piccolo rispetto alle dimensioni dell'oggetto. Ad avvallare ciò c'è da aggiungere che in tali punti l'intensità dei segnali Raman è di molto minore in confronto ai segnali raccolti sulle particelle a fuoco, in più in questi punti lo spettro è comunque dominato dai picchi della gomma.

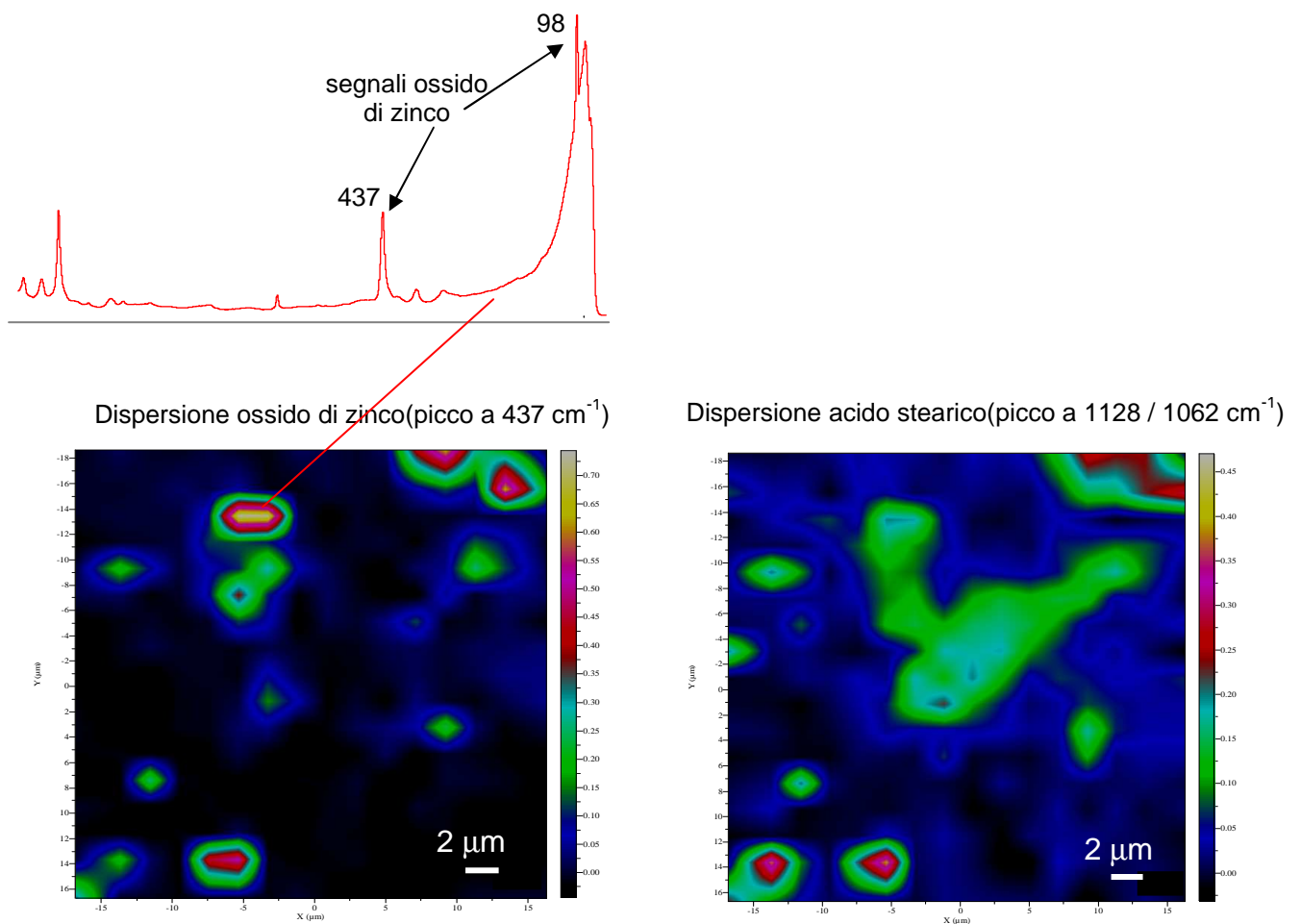


Figura 7.1.11 Distribuzione ZnO ed acido stearico

All'interno della stessa misura l'analisi dell'occorrenza dei segnali a 1128 e 1062  $\text{cm}^{-1}$  associati all'acido stearico restituisce la dispersione dello stesso all'interno della mappa. Come già rilevato in precedenza nella miscela si verificano fenomeni di precipitazione dell'acido. Anche in questo caso si mettono in luce zone in cui l'intensità è più alta e che corrispondono ad aggregati cristallini di acido. L'intensità dei segnali Raman che si registra in queste regioni della mappa è paragonabile a quella dei domini presenti nella miscela gomma/acido.

Il passo successivo è stato quello di attivare termicamente la reazione chimica in miscela e di osservare la distribuzione di reagenti e prodotti a valle di un trattamento termico. A fine di ciò un film di miscela è stato portato alla temperatura di 100°C in una cella a temperatura, costruita per operare in situ sotto l'obiettivo del microscopio, ed il campione è stato tenuto per 1h a 100°C prima di riportarlo a temperatura ambiente. Quindi è stata eseguita un'immagine Raman in una zona del campione.

Dagli spettri si evince come all'interno della gomma ci siano sia particelle di ossido di zinco che precipitati di stearato di zinco per lo più localizzati in zone sovrapponibili alle particelle di ossido.

In fig.7.1.12 si riporta la dispersione dell'ossido di zinco e dello stearato di zinco.

Le dimensioni della regione analizzata ed i parametri utilizzati nella misura sono identici a quelli adottati per le misure precedenti.

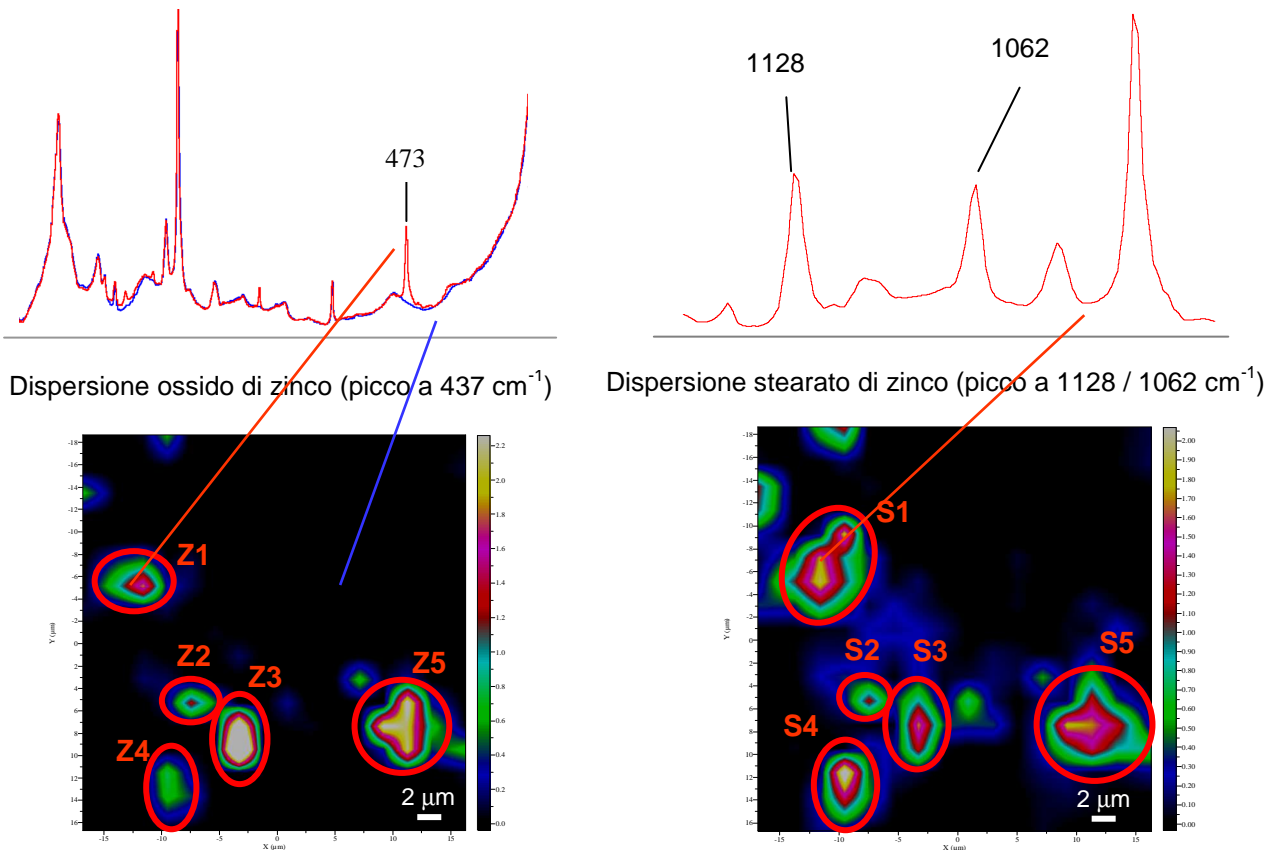


Figura 7.1.12 Distribuzione ZnO e stearato di zinco

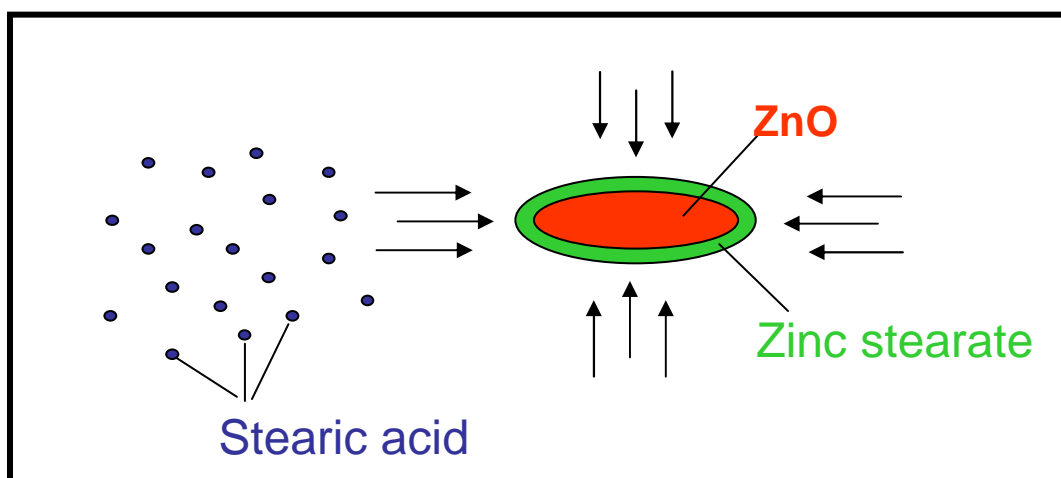
L'analisi sulla distribuzione dello stearato di zinco è stata effettuata seguendo le variazioni d'intensità del doppietto a 1128/1062  $\text{cm}^{-1}$  negli spettri della mappa. In questo caso l'intensità dei segnali Raman analizzati presenta una grande escursione da zone in cui è all'incirca assente ad i valori riscontrati in coincidenza degli aggregati. Quest'osservazione induce a credere che gli oggetti messi in evidenza dall'immagine spettroscopica siano da imputare a precipitati di stearato di zinco.

Ciò, comunque, pone un problema di ambiguità sull'attribuzione di tali segnali allo stearato di zinco oppure all'acido stearico essendo questi picchi comuni ad entrambe le sostanze, come è facile rendersi conto dal confronto con gli spettri dei materiali puri. Il doppietto in questione è dovuto ad un effetto di ordine di stato solido della catena alifatica comune tanto all'acido stearico quanto allo stearato di zinco. Prove di spettroscopia infrarossa però dimostrano come le condizioni imposte alla miscela per il

trattamento termico conducano ad un elevato grado di conversione dell'acido in stearato, per cui i segnali rilevati nell'immagine Raman sono da attribuire principalmente allo stearato di zinco.

Le misure in microscopia Raman rivelano numerosi dettagli sul meccanismo di reazione, da cui è possibile costruire uno schema dei fattori coinvolti nel processo che porta alla formazione di stearato di zinco a partire dai reagenti in mescola.

La reazione chimica nel mezzo polimerico avviene in fase eterogenea, perché alle temperature di reazione l'acido stearico si trova nello stato liquido mentre l'ossido di zinco, insolubile in gomma, è nello stato cristallino. Nelle mappa Raman la forte corrispondenza tra le zone in cui si trova dell'ossido di zinco residuo e gli agglomerati di stearato di zinco formatisi fa supporre un meccanismo di reazione tipo core-shell, dove l'acido interagisce con l'ossido creando un guscio di prodotti e la reazione progredisce attraverso un'interfaccia che avanza consumando ossido di zinco.



*Figura 7.1.13 Meccanismo proposto per la reazione eterogenea tra acido stearico ed ossido di zinco*

In fig.7.1.13 si evidenzia come i cristallini di ossido di zinco, che sono dispersi all'interno della matrice polimerica, fungano da centri di nucleazione della reazione. Alla temperatura di reazione l'acido stearico fonde e, attraverso la diffusione di questo nella gomma, si porta a contatto con le particelle di ossido, qui si ha la reazione chimica con formazione di stearato di zinco il quale precipita in grani.



## 7.1.2 Cinetiche di reazione

L'effetto della temperatura sull'interazione tra l'acido stearico e l'ossido di zinco in gomma è stato studiato effettuando misure in temperatura sulla mescola sia in scansione che in condizioni isoterme.

Il comportamento dei reagenti nel sistema gommoso è stato confrontato con quello dei componenti reattivi tal quali.

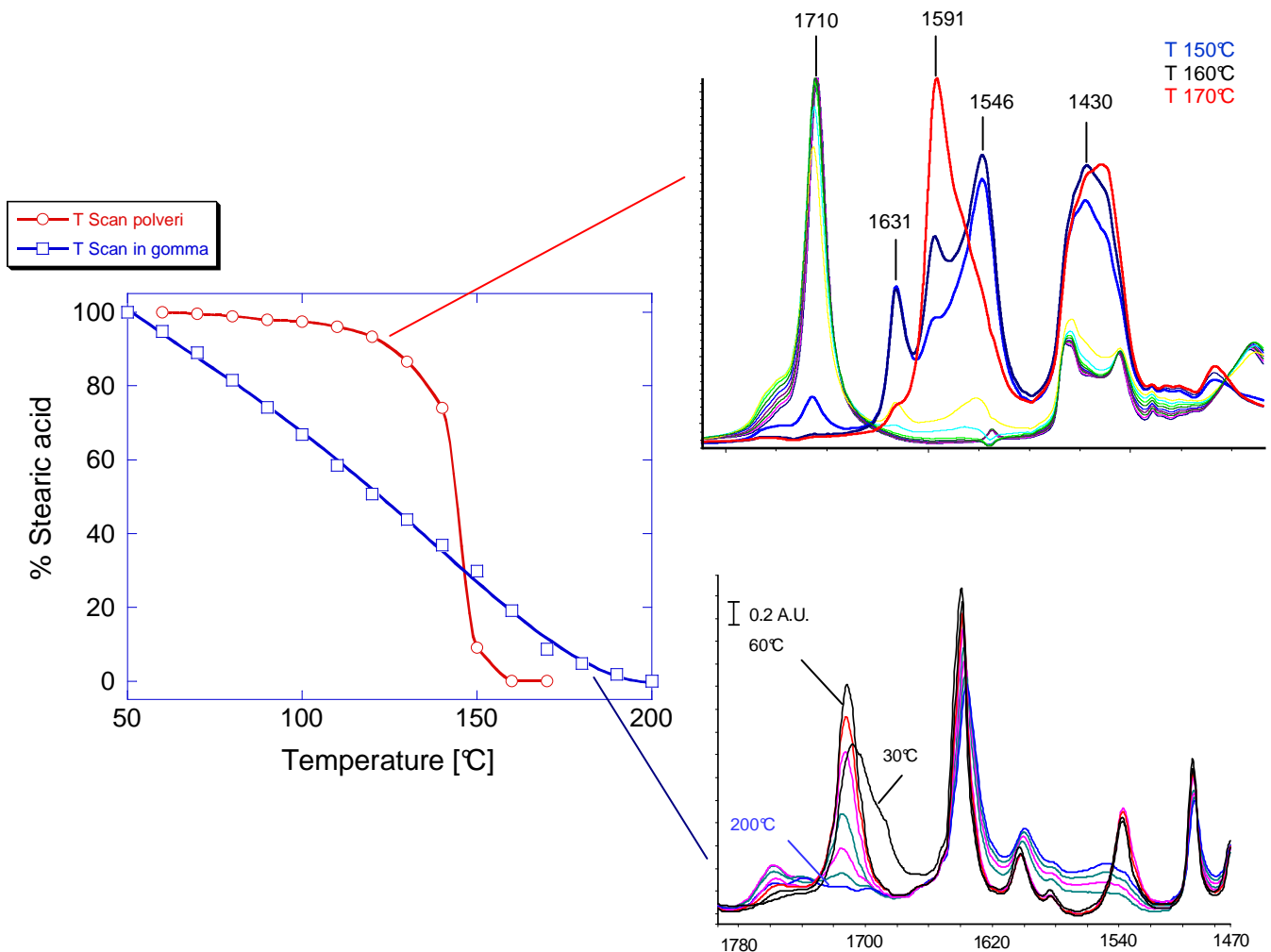


Figura 7.1.13 Scansione in temperatura di una miscela di polveri acido stearico/ZnO (in rosso) e di una mescola di gomma caricata con acido stearico e ZnO (in blu)

In fig.7.1.13 è rappresentato il contenuto, in termini percentuali, di acido stearico con la temperatura. Le due curve in figura si riferiscono in un caso alla miscela meccanica di ossido di zinco ed acido stearico, nell'altro ad una miscela di SBR ed additivi. Il confronto delle curve mette in evidenza come nelle due differenti condizioni sperimentali la reazione proceda in maniera del tutto differente. Nella miscela meccanica il sistema risulta praticamente stabile per temperature al di sotto dei 110°C per poi procedere rapidamente verso una completa conversione dei reagenti in un intervallo di 40-50°C. Al contrario nella miscela gommosa la conversione dell'acido grasso segue un andamento lineare con la temperatura in un ampio intervallo di temperatura fino a portare la reazione a completezza; l'effetto della matrice polimerica sul sistema reattivo sembra essere da un lato di favorire la reazione a basse temperature, dall'altro di provocare una "diluizione" del sistema per cui non si ha più un repentino consumo dei reagenti ed il risultato netto è una velocità praticamente costante, quindi la conversione completa si raggiunge per valori di temperatura maggiori.

L'analisi degli spettri infrarossi rivela ulteriori dettagli e differenze nelle modalità con cui la reazione chimica si verifica ed avanza. Per il sistema di polveri di ZnO/Acido stearico alla scomparsa del carbonile a 1712  $\text{cm}^{-1}$  dell'acido si accompagna l'insorgere di quattro nuovi picchi a 1430-1546-1591-1631  $\text{cm}^{-1}$  che sono attribuiti alla formazione di stearato di zinco, d'altronde, due di questi, 1546-1631  $\text{cm}^{-1}$ , decrescono con l'aumentare della temperatura quando ormai l'acido stearico si è completamente consumato, mentre il picco a 1591  $\text{cm}^{-1}$  continua a crescere d'intensità. Questo comportamento suggerisce che durante la reazione si formi un intermedio di reazione che poi scompaia. I picchi a 1591, a 1630 e a 1546 sono riportati da Ishioka, Maeda[6] come cambiamenti della regione dello stiramento del gruppo carbossile dello stearato di zinco, che ha una transizione solido-liquido a 130°C, dovuti alla transizione di fase; queste bande probabilmente dovute alla distorsione della coordinazione tetraedrica

intorno all'atomo di zinco o forse in un forte accoppiamento dipolo-dipolo dei gruppi carbossilici. Seguendo tale ipotesi si può affermare che nel sistema reattivo si formino dei complessi tra lo zinco ed i gruppi carbossili con diversa coordinazione e struttura e che questi poi si riorganizzano in una configurazione più stabile.

Diversamente nella miscela gommosa la reazione procede a velocità costante anche a temperature al di sotto della fusione dello stearato di zinco, ciò risulta dagli spettri infrarossi che mostrano, insieme alla riduzione del carbonile dell'acido, la comparsa di un picco a  $1538\text{ cm}^{-1}$  ascrivibile allo stiramento anti-simmetrico del carbossile dello stearato di zinco. Per temperature superiori alla fusione dello stearato di zinco si osserva uno slargamento di questa banda, tipico della transizione. Nella reazione in gomma, del resto, non si nota nessun indizio della formazione di intermedi di reazione.

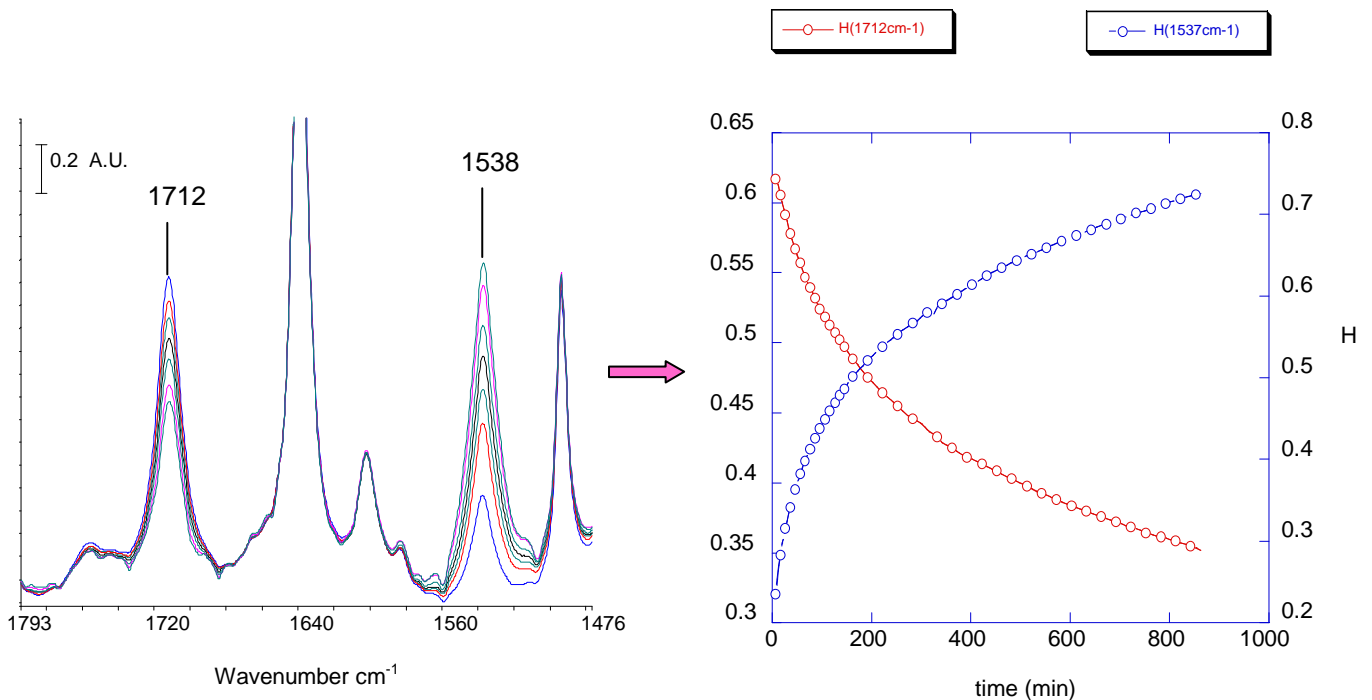
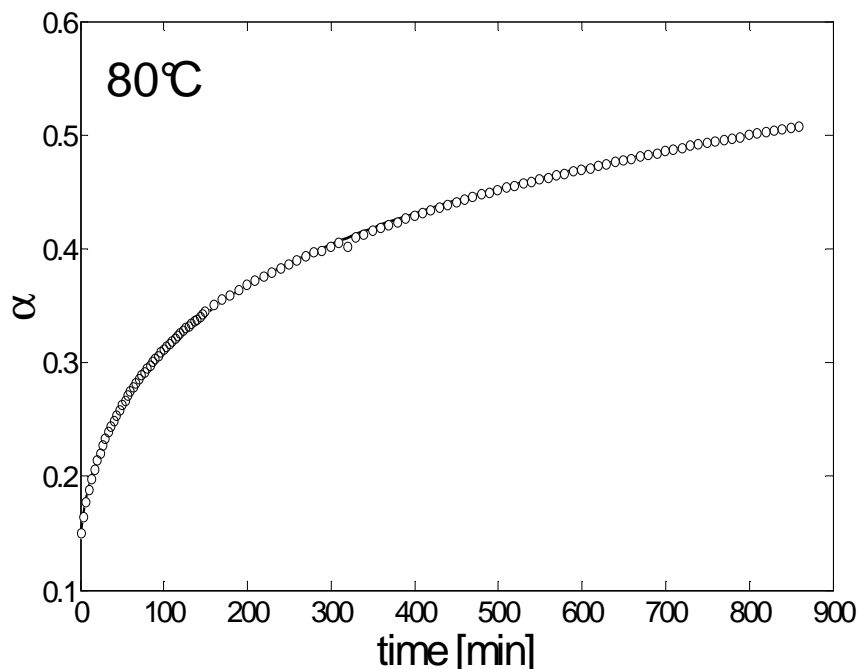


Figura 7.1.14 Isotherma di reazione per la miscela gommosa

In fig.7.1.14 è mostrata una isoterma di reazione su una miscela di SBR con ZnO ed acido stearico ottenuta per solution casting. Gli spettri in figura si riferiscono a vari tempi dell'isoterma e si nota come lo spettro della gomma non subisca sostanziali modifiche, molti sono i picchi che rimangono invariati, mentre il picco a  $1712\text{ cm}^{-1}$  dell'acido decresca e contemporaneamente il picco a  $1538\text{ cm}^{-1}$  dello stearato di zinco diventi più intenso. Negli spettri infrarossi della miscela si nota che la zona del carbonile dell'acido stearico consiste di due bande: una a  $1712\text{ cm}^{-1}$  ed un'altra a numeri d'onda maggiori,  $1757\text{ cm}^{-1}$ , che competono alle specie dimerica e monomerica. L'intensità dei picchi a  $1538$  e  $1712\text{ cm}^{-1}$  è proporzionale alla concentrazione delle specie nella gomma, inoltre entrambe le bande sono ben risolte rispetto allo spettro della gomma e sono quindi utilizzabili per monitorare l'avanzamento della reazione. Le fig.7.1.15-17 mostrano l'andamento in funzione del tempo del grado di conversione a  $80\text{-}100\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$  per il sistema reattivo in miscela.



*Figura 7.1.15 Isoterma di reazione a  $80^{\circ}\text{C}$*

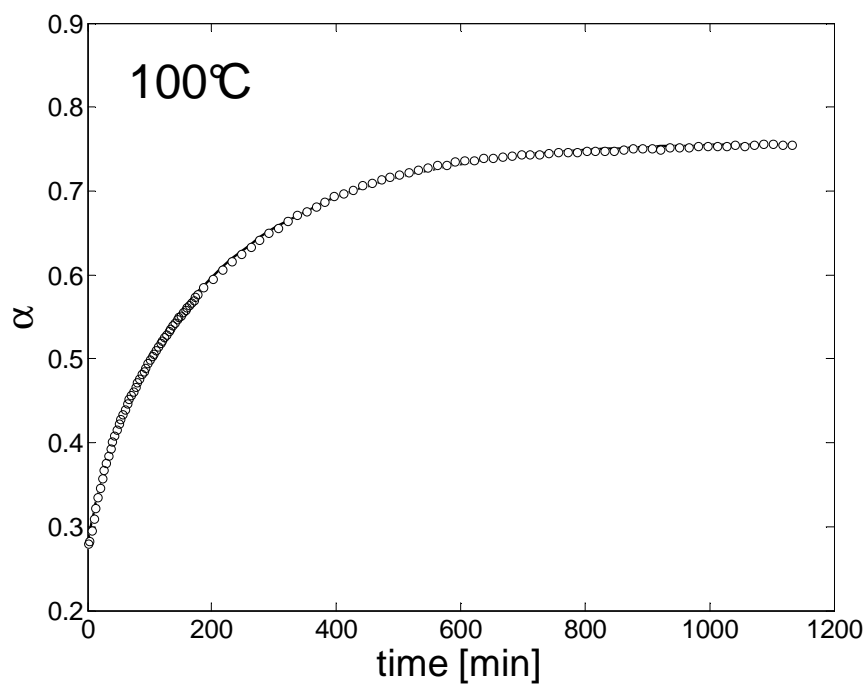


Figura 7.1.16 Isoterma di reazione a 100°C

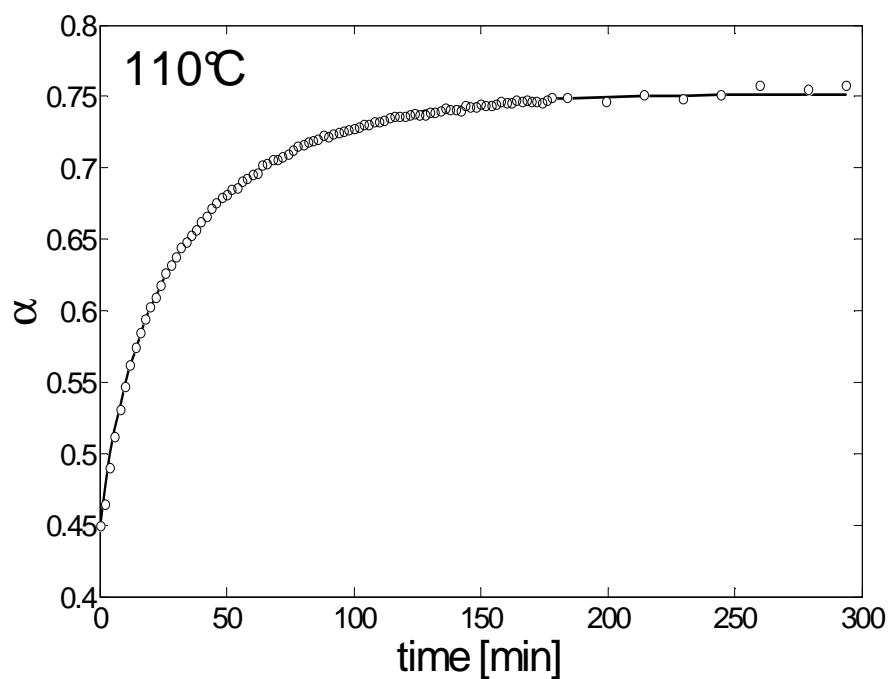


Figura 7.1.17 Isoterma di reazione a 110°C

Nelle fig.7.1.15-17 si nota che il grado di conversione iniziale è sempre diverso da zero; ciò è dovuto al fatto che sia nella preparazione dei film di miscela a temperatura

ambiente sia nel transitorio per portare il campione alla temperatura desiderata la reazione chimica si innesca e, conseguentemente, nel primo spettro infrarosso della misura si nota già un certo ammontare di stearato. La stima del grado di conversione iniziale è ottenuta dal confronto del primo spettro della misura con lo spettro, alla stessa temperatura, di un campione di gomma più la stessa concentrazione di acido stearico.

Per la presenza di un equilibrio di più specie nella zona del carbonile dell'acido il grado di conversione è calcolato come:

$$\alpha(t) = \frac{A_{ZnSt}(t)}{A_{ZnSt}^0} \alpha^0 \quad (7.11) \text{ dove } A_{ZnSt} \text{ è l'assorbanza del picco a } 1538 \text{ cm}^{-1} \text{ dello}$$

stearato e  $\alpha^0$  il grado di conversione iniziale. Infatti  $C_{ZnSt} = \frac{n_{ZnSt}}{V}$  e per la

$$\text{stechiometria della reazione } n_{ZnSt}(t) = \frac{n_{AcSt}^0 - n_{AcSt}(t)}{2},$$

$$\text{quindi } C_{ZnSt}(t) = \frac{n_{AcSt}^0 - n_{AcSt}(t)}{2V} = \frac{1}{2} [C_{AcSt}^0 - C_{AcSt}(t)] \quad (7.12)$$

con  $C_{AcSt}^0$  concentrazione di partenza di acido stearico. Quindi  $C_{ZnSt}(t) = \frac{\alpha(t)C_{AcSt}^0}{2}$

e passando alle assorbanze  $A_{ZnSt}(t) = \frac{\alpha(t)C_{AcSt}^0}{2} \epsilon_{ZnSt} l$  (7.13), da cui segue la (7.11).

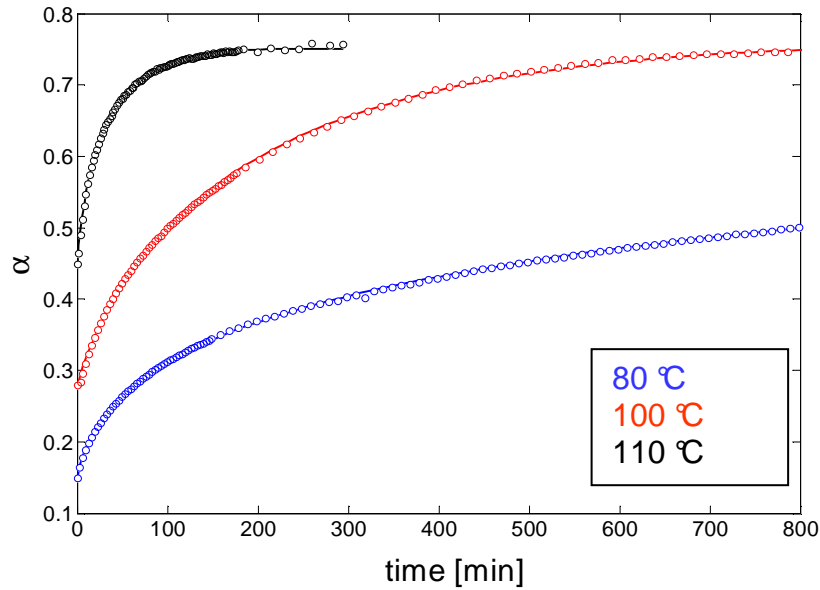


Figura 7.1.18 Isoterme di reazione

Le curve di fig.7.1.18 mostrano un andamento simile per le varie temperature anche se chiaramente con velocità diverse. È comune ad ognuna il fatto che il valore del grado di conversione tende ad un plateau,  $\alpha_{\max}$ , e dunque la reazione si porta ad un equilibrio in cui non tutti i reagenti sono stati trasformati, in altre parole la reazione non è quantitativa in tutto l'intervallo di temperature studiato.

Per determinare il meccanismo controllante la reazione i dati sono stati testati con l'equazioni (3.1-3.2), ed è risultato essere un controllo diffusivo il processo determinante per le velocità di reazione. Per la precisione un modello tipo Jander è quello che trova un accordo migliore con i dati cinetici. Per migliorare l'aderenza tra dati sperimentali e modello, questo in special modo per l'isoterma a 80°C, si è utilizzato un modello semi-empirico

$$F(\alpha) = (\alpha_{\max} - \alpha)^{\frac{2}{3}} \left[ \alpha_{\max}^{\frac{1}{3}} - (\alpha_{\max} - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^q \quad (7.12)$$

in cui si è introdotto il parametro  $\alpha_{\max}$ . Da notare che se nella (7.12)  $q=-1$  si ottiene di nuovo il modello Jander. Dalla (7.12) segue che

$$g(\alpha) = \left[ \alpha_{\max}^{\frac{1}{3}} - (\alpha_{\max} - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^{1-q} = kt \quad (7.15)$$

$$\text{se per } t=0 \quad g(\alpha) = g_0 \neq 0 \Rightarrow g(\alpha) = kt + g_0 \quad (7.16)$$

ed esplicitando rispetto ad  $\alpha$ :

$$\begin{cases} \alpha = \alpha_{\max} - \left[ \alpha_{\max}^{\frac{1}{3}} - (kt + g_0)^{\frac{1}{1-q}} \right]^3 \\ g_0 = \left[ \alpha_{\max}^{\frac{1}{3}} - (\alpha_{\max} - \alpha_0)^{\frac{1}{3}} \right]^{1-q} \end{cases} \quad (7.17)$$

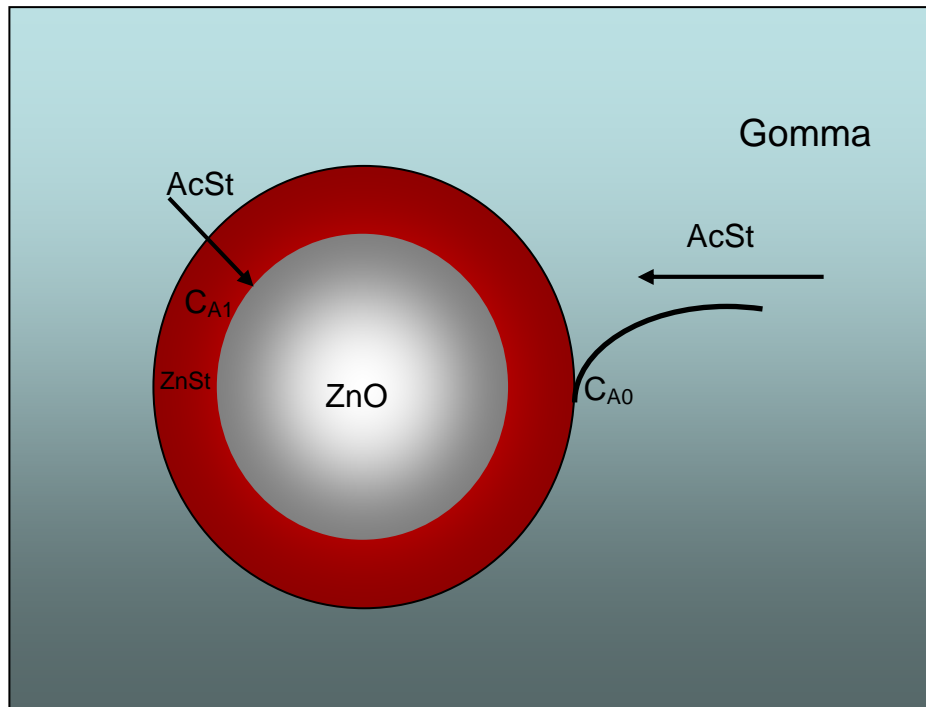
Nella tabella sono riportati i parametri ricavati dalle (7.17) per le cinetiche studiate.

	k [min <sup>-1</sup> ]	q	$\alpha_{\max}$
80°C	2.6 10 <sup>-5</sup>	-2.15	0.72
100°C	6.4 10 <sup>-4</sup>	-0.92	0.75
110°C	2.6 10 <sup>-3</sup>	-1.4	0.75

Si nota come il parametro  $\alpha_{\max}$  converga per tutte le cinetiche ad un valore compreso tra 0.7 e 0.75, ciò significando che l'equilibrio chimico è quasi del tutto insensibile alla temperatura nell'intervallo studiato. I valori di q, invece, indicano che la cinetica ad 80°C segue un regime leggermente diverso rispetto alle temperature più elevate. Quindi l'isoterma ad 80°C è stata analizzata con un modello Jander con condizioni al contorno variabili e si è trovato un ottimo accordo tra i dati e la (3.1.13).

Ciò sembra indicare che la spiegazione dei diversi regimi risieda nella differenza tra le velocità di diffusione dell'acido nella gomma e nel guscio di stearato intorno all'ossido di zinco.

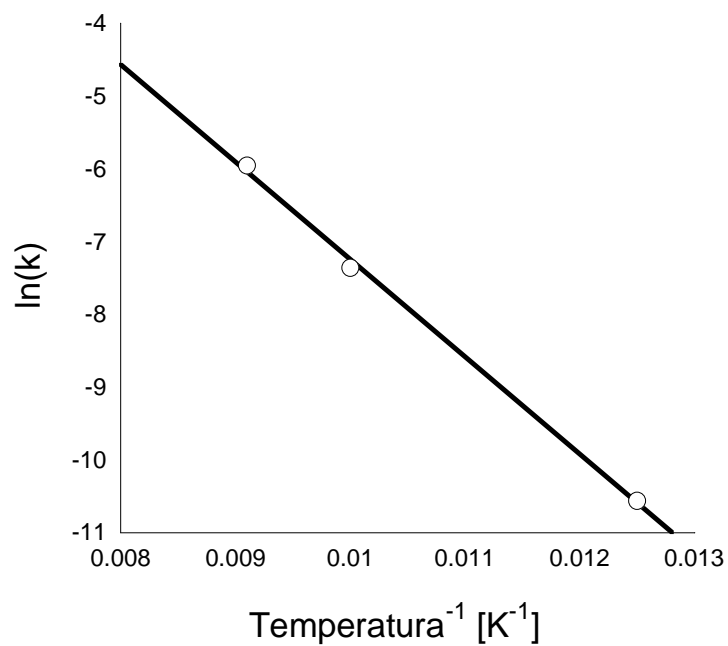




*Figura 7.1.19 Meccanismo di reazione proposto per la cinetica ad 80°C*

Per l'isoterma ad 80°C si può supporre che la velocità di diffusione dell'acido stearico nella gomma sia minore della velocità con cui questo diffonde attraverso il guscio di prodotti per raggiungere la particella di ossido (fig.7.1.19); in conseguenza di ciò la particella si trova in contatto con uno strato di acido di concentrazione decrescente nel tempo.

A temperature più elevate le velocità di diffusione dell'acido sono pressappoco uguali sia in gomma che nello stearato di zinco, quindi nell'intorno della particella si crea una zona con concentrazione costante di acido per un intervallo di tempo che copre gran parte del processo reattivo.



*Figura 7.1.20 Diagramma di Arrhenius*

Dalle velocità di reazione, ottenute dal fitting delle cinetiche, è possibile ricavare l'energia d'attivazione. In fig.7.1.20 è riportato il diagramma di Arrhenius per le isoterme in esame. Dalla pendenza dei dati si ricava:  **$E_a = 11.1 \text{ KJ/mol}^\circ\text{K} = 2.66 \text{ Kcal/mol}^\circ\text{K}$** .

## Bibliografia

- [1] H. Binder, H. Schmiedel *Vib. Spectrosc.* **1999**, 21, 51-73
- [2] M. Picquart, T. Lefèvre, G. Lacrampe *Appl. Spectr.* **1995**, 49, 9, 1268-1274
- [3] P. Pudney, K. J. Mutch, S. Zhu *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 5011-5018
- [4] N. Tanaka, H. Kitano, N. Ise *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6290-6292
- [5] S. T. Shipman, P. C. Douglass, H. S. Yoo, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 4572-4586
- [6] T. Ishioka, K. Maeda, I. Watanabe, et al. *Spectrochim. Acta A* **2000**, 56, 1731-1737
- [7] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, et al. *Spectrochim. Acta A* **1998**, 54, 1827-1836
- [8] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, I. Kanesaka *Spectrochim. Acta A* **1998**, 54, 1811-1818
- [9] M. Nara, H. Torii, M. Tasumi *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19812-19817
- [10] Y. V. Maksimuk, G. J. Kabo, et al. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 293-298
- [11] A. Balabin *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 4910-4918
- [12] J. Chen, C. L. Brooks III, H. A. Scheraga *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 242-249

## **7.2 Studio di mescole vulcanizzate: meccanismi di reazione e distribuzione di reagenti e prodotti di reazione**

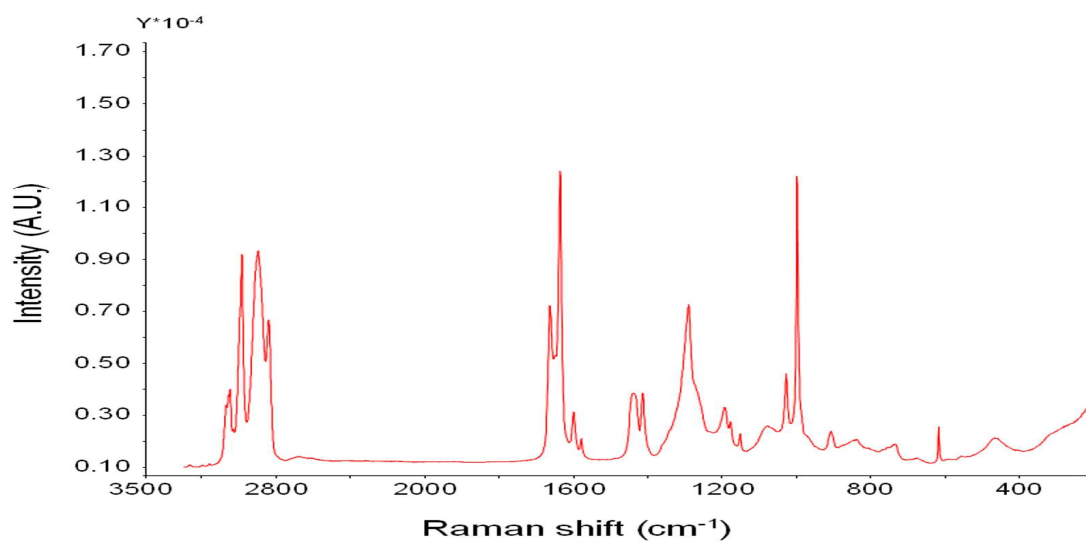
Nella discussione, tutt'oggi aperta, sui meccanismi della vulcanizzazione accelerata di elastomeri insaturi è evidente come sia molto difficile generalizzare. C'è ragione di credere, infatti, che reazioni sia radicaliche che ioniche avvengano simultaneamente e che le une o le altre siano predominanti in dipendenza del sistema di vulcanizzazione stesso.

È lecito credere che il processo di vulcanizzazione complessivo sia dovuto ad un meccanismo misto radicale/polare, ed in un sistema complesso come una miscela di gomma, ZnO, zolfo, accelerante ed acido grasso il meccanismo dominante sia determinato da un grande numero di variabili: struttura e concentrazione di accelerante, concentrazione e stabilità dei complessi di zinco, etc.

Proprietà comune a gran parte delle sostanze impiegate nei sistemi di vulcanizzazione è l'elevata proprietà di scattering, perciò studi Raman su tali sistemi risultano particolarmente utili nella comprensione dei meccanismi di reazione coinvolti nel processo di vulcanizzazione accelerata della gomma. L'assunzione che generalmente si fa è che i componenti formino intermedi polisolfurei, i quali sono i responsabili della solforazione e dell'unione delle catene elastomeriche.

## 7.2.1 Sistema di vulcanizzazione accelerata dal MBT

In ragione del largo utilizzo nell'industria della gomma, si è proceduto a studiare un sistema di vulcanizzazione accelerata dal mercaptobenzotiazolo(MBT). In figg.7.21-4 sono presentati gli spettri della gomma stirene-butadiene, dello zolfo, del MBT e del mercaptobenzotiazolo disulfide (MBTS).



*Figura 7.2.1 Spettro Raman della gomma stirene-butadiene*

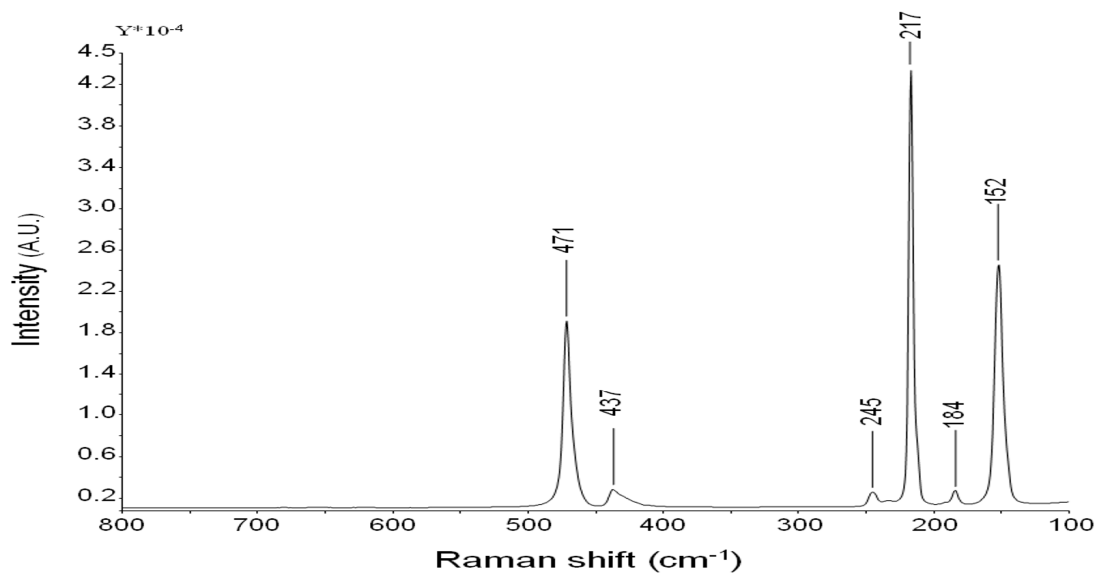


Figura 7.2.2 Spettro Raman dello zolfo molecolare

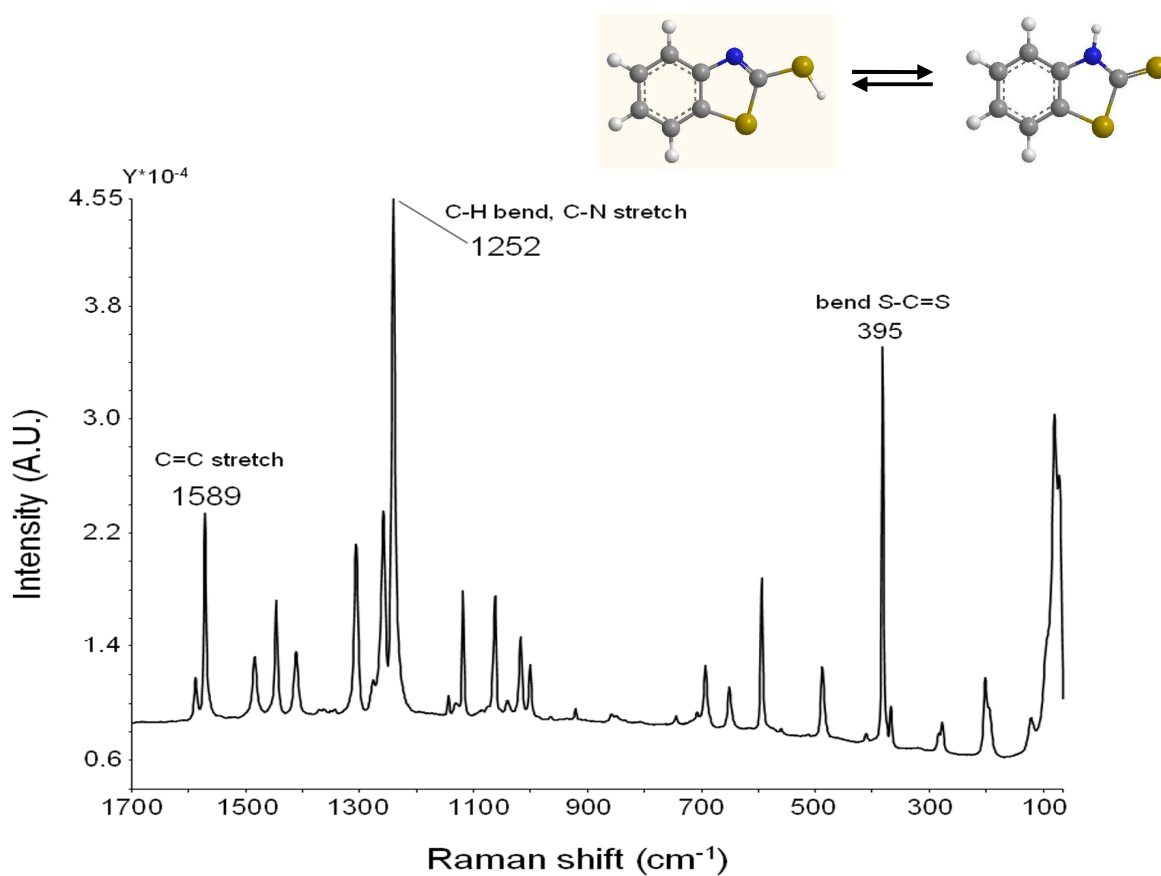
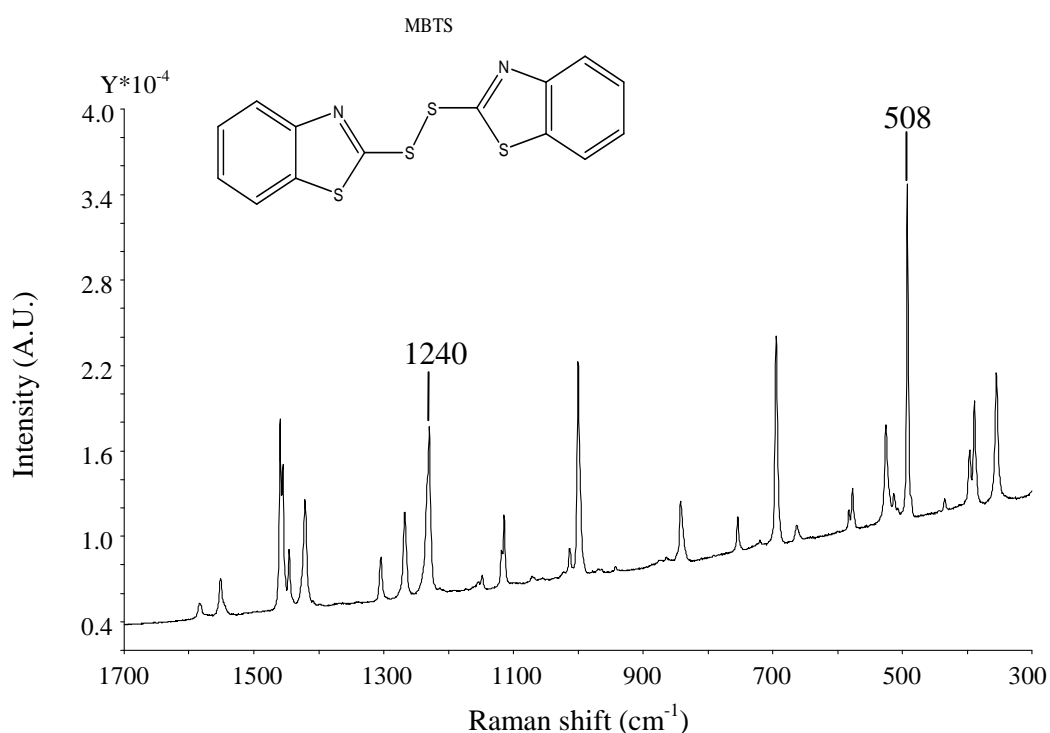


Figura 7.2.3 Spettro Raman del mercaptobenzotiazolo (MBT)

Il mercaptobenzotiazolo si può presentare in due forme tautomeriche, tiolo e tione. Sotto forma di tione, che sembra essere la specie prevalente da misure Raman ed IR, le molecole di MBT sono associate in dimeri da legami idrogeno N-H...S.

Tra le molteplici bande che presenta lo spettro del MBT[1-2] si segnalano una riga molto intensa a  $395\text{ cm}^{-1}$  attribuita alla vibrazione di bending del gruppo S-C=S, una banda molto intensa a  $1252\text{ cm}^{-1}$  dovuta all'interazione tra il bending N-H e lo stiramento C-N del gruppo C-N-H, inoltre nella regione  $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  si trovano i modi di stiramento dei doppi legami C=C.



*Figura 7.2.4 Spettro Raman del mercaptobenzotiazolo disulfide (MBTS)*

Lo spettro del MBTS presenta una riga molto intensa a  $508\text{ cm}^{-1}$ [3], attribuita al gruppo S-S, inoltre la riga a  $1240\text{ cm}^{-1}$  è altresì utilizzata per l'identificazione del MBTS.

Nell'analisi dei meccanismi reattivi che intervengono nel processo di vulcanizzazione si è proceduto prima a studiare il comportamento di un sistema di test.

Sono state preparate, dunque, delle miscele di polveri di accelerante(MBT) ed ossido di zinco e delle miscele di MBT, ZnO e zolfo, che sono state sigillate in tubi di vetro.

I rapporti molari per le miscele di polveri sono:

- ZnO/MBT 2:1
- ZnO/S/MBT 2:2:1

I campioni sono stati portati in stufa alla temperatura di 150 °C, temperatura tipica del processo di vulcanizzazione della gomma, e tenute a 150 °C per 5, 10 e 15 minuti.

Lo spettro Raman dei campioni è stato acquisito prima e dopo il trattamento termico.

In fig.7.2.5 sono riportati gli spettri della miscela ZnO/MBT. Si nota come lo spettro della miscela sia inizialmente dominato dalle bande del MBT. Dopo 15 minuti quasi tutto il MBT è reagito e nel sistema si ritrova una miscela di MBTS e di un sale di zinco ZnMBT.

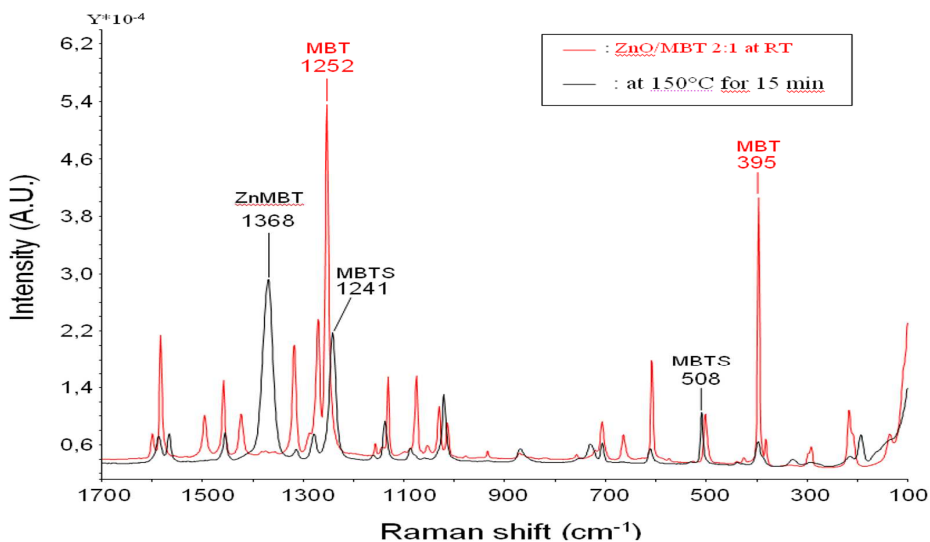
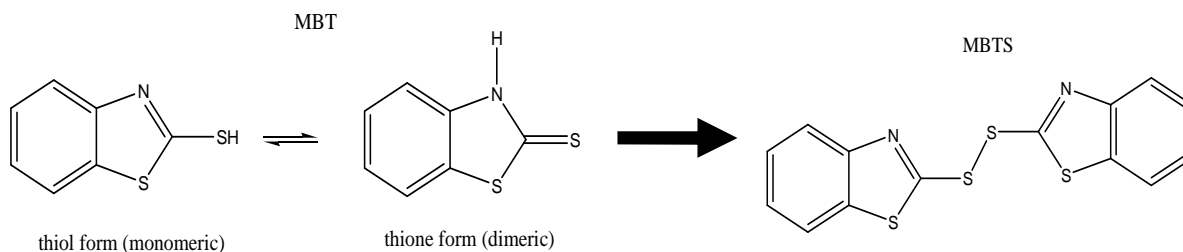


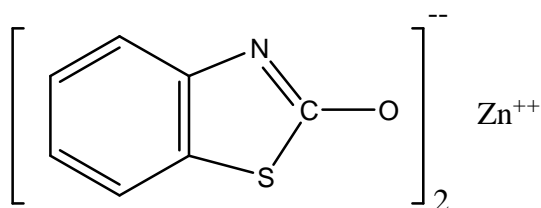
Figura 7.2.5 Spettri Raman della miscela ZnO/MBT



L'intensità dei picchi a 395 e 1252  $\text{cm}^{-1}$  è drasticamente ridotta, indicando la scomparsa del MBT dal sistema; contemporaneamente si nota la comparsa di una riga a 508  $\text{cm}^{-1}$  che indica la presenza del MBTS.

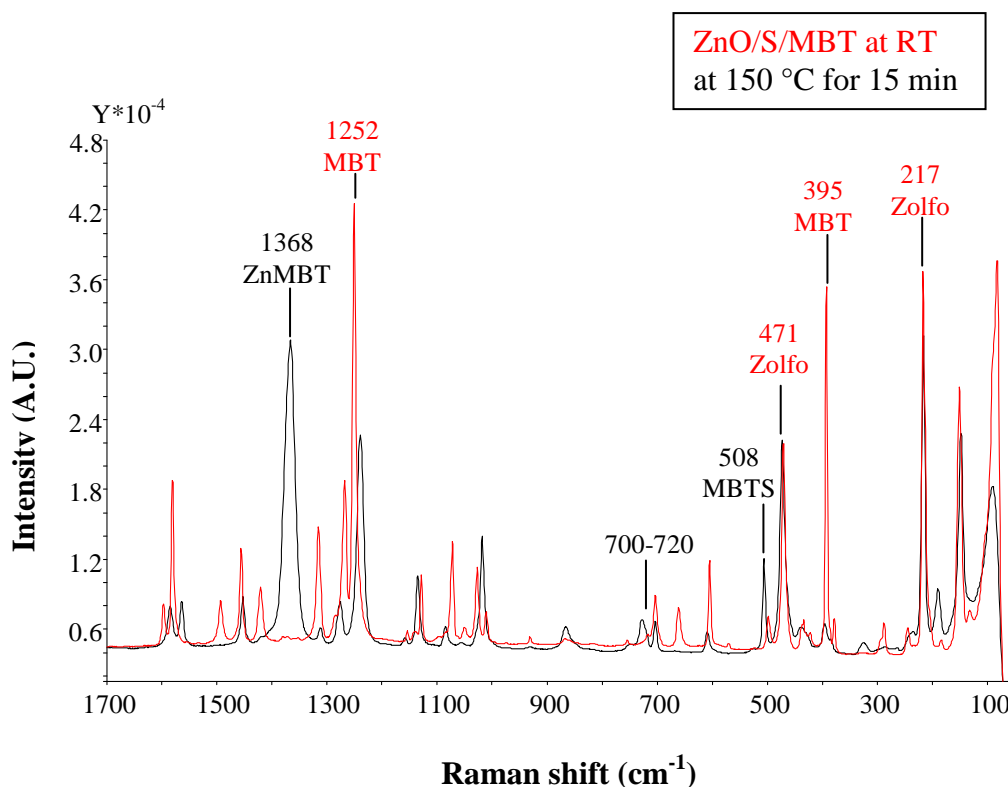


Inoltre lo spettro presenta una banda molto intensa a 1368  $\text{cm}^{-1}$  che viene attribuita al ZnMBT[3], un complesso dello zinco che si forma dall'interazione tra ossido di zinco e MBT.



*Struttura ZnMBT*

In fig.7.2.6 sono riportati gli spettri del sistema ZnO/S/MBT. In questo caso sono ben evidenti i picchi associati allo zolfo a 217 e 471  $\text{cm}^{-1}$  e quelli del MBT. Lo spettro del sistema trattato termicamente presenta le stesse caratteristiche del sistema ZnO/MBT; anche in questo caso il MBT reagisce praticamente a completezza, si registra la presenza dei picchi a 508 e 1368  $\text{cm}^{-1}$  indicativi della formazione di MBTS e ZnMBT rispettivamente.



*Figura 7.2.6 Spettro Raman della miscela ZnO/S/MBT*

Inoltre le righe dello zolfo a 217 e 471 cm<sup>-1</sup> diminuiscono d'intensità, ciò lascia supporre che lo zolfo partecipi alla formazione dei prodotti di reazione. L'intensità del picco a 508 cm<sup>-1</sup>, rappresentativo del MBTS, risulta essere aumentata se riferita al sistema ZnO/MBT, per cui l'aggiunta dello zolfo sembra produrre un ammontare maggiore di MBTS. Del resto l'elevata reattività del MBT con l'ossido di zinco produce un grande quantitativo di ZnMBT. Non è da escludere la possibilità che lo stesso MBTS partecipi alla formazione del complesso di zinco secondo lo schema[3]:

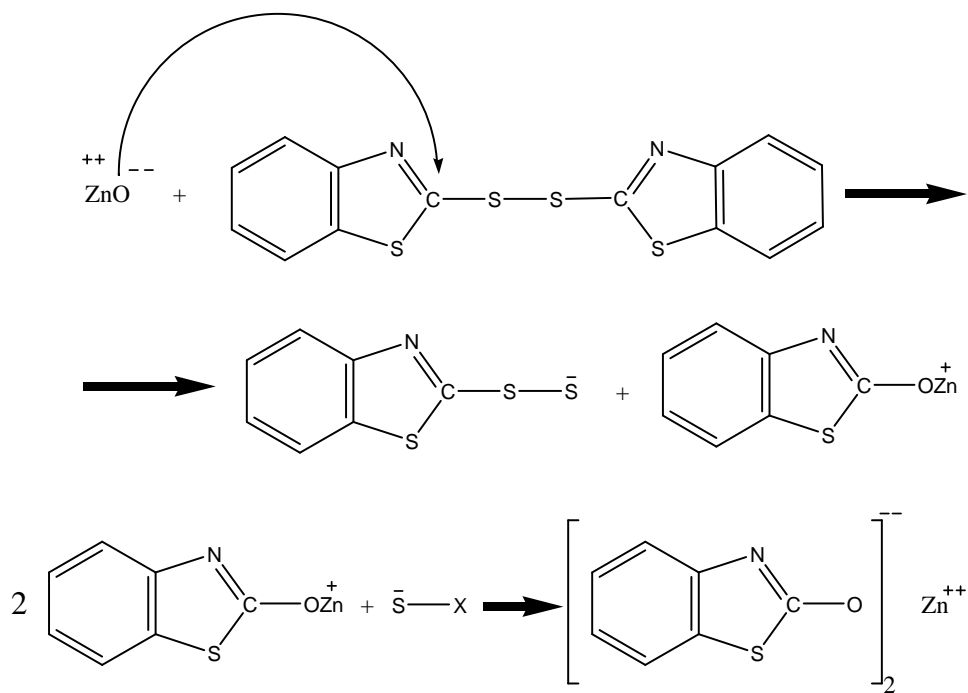


Figura 7.2.7 Schema di reazione MBTS-ZnO

In ultimo si nota la presenza nello spettro del sistema di nuove bande, anche se di debole intensità, intorno a  $700-720 \text{ cm}^{-1}$  che potrebbero essere ascritte alla formazione di specie polisolfuree.

## 7.2.2 Raman Imaging su mescole vulcanizzate

Misure di microspettroscopia Raman sono state effettuate su mescole di SBR di composizione:

Composizione	Acido Stearico	Ossido di zinco	MBT	Zolfo
%	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>

Tabella 7.2.1 composizione mescola

Date le proporzioni di accelerante e zolfo per la mescola in esame, il sistema di vulcanizzazione accelerata è del tipo “semi-efficiente”.

Le misure eseguite sui campioni sono volte a ricostruire, tramite una tecnica di imaging, la distribuzione degli additivi all'interno della gomma prima della vulcanizzazione e stabilire l'effetto che il processo di miscelazione ha sia sulla dispersione che sulla reattività di zolfo, accelerante e delle altre specie coinvolte.

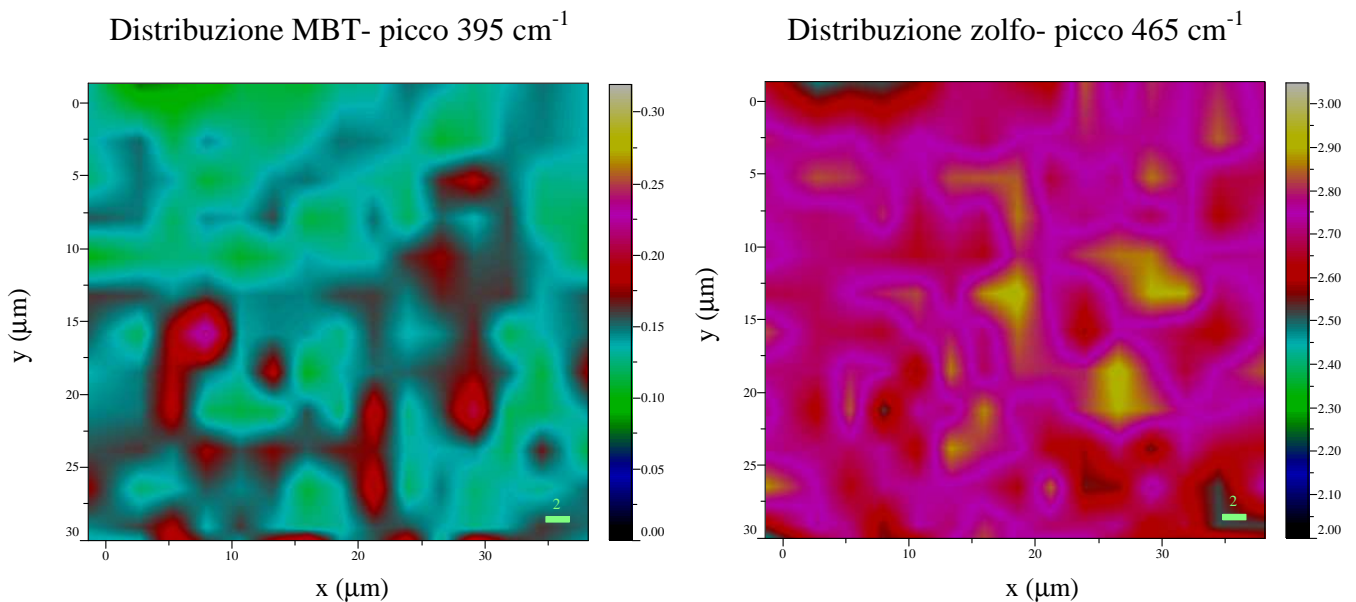


Figura 7.2.8 Distribuzione di zolfo ed accelerante all'interno della mescola

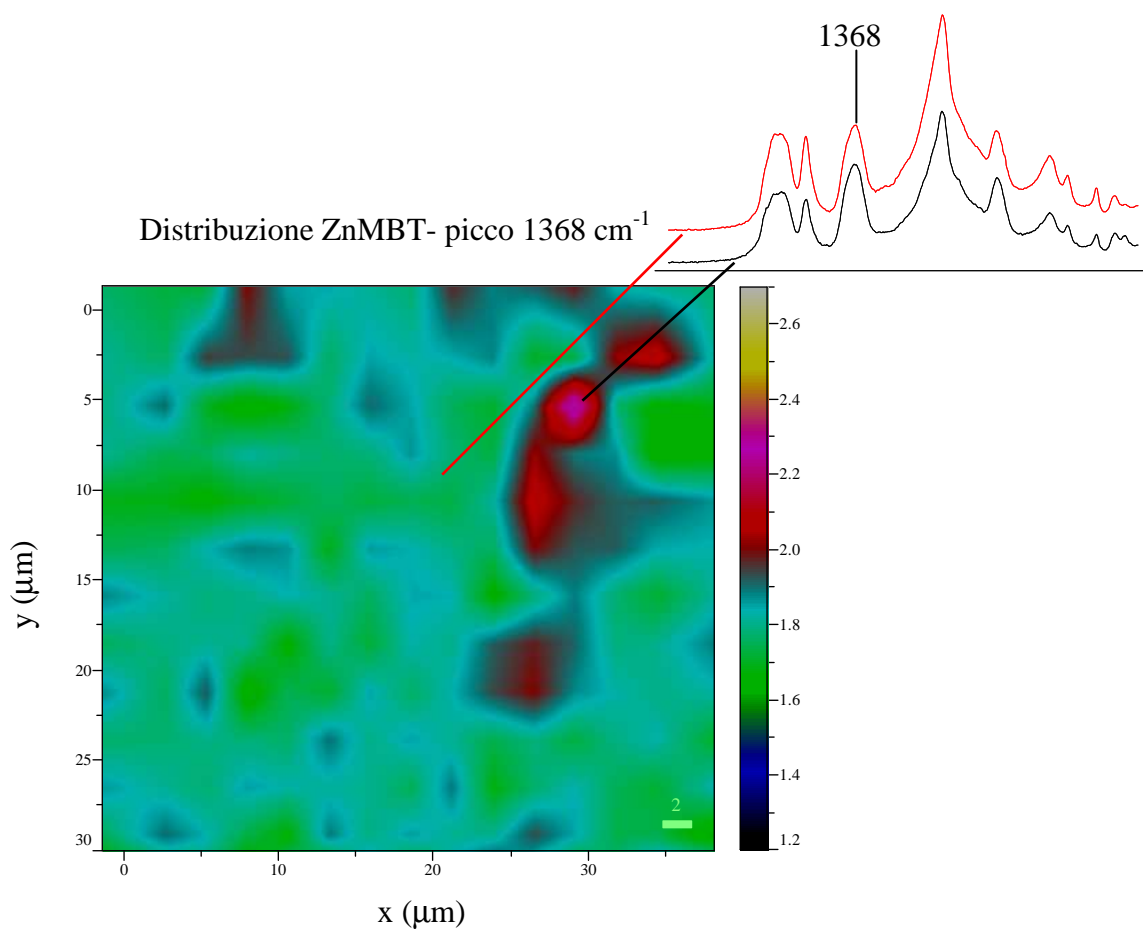
In fig.7.2.8 sono presentate le immagini a contrasto spettroscopico che fanno riferimento alla distribuzione dello zolfo e del MBT all'interno della mescola.

La mappa copre una regione di 35  $\mu\text{m}$  per 30  $\mu\text{m}$  ed è stata acquisita con un passo di 2  $\mu\text{m}$  sia lungo x che lungo y, la sorgente d'eccitazione è un laser HeNe con lunghezza d'onda 633 nm. Diverse sono le bande dello zolfo ben visibili negli spettri della mappa, in fig.7.2.8 si riporta l'intensità del picco a  $465\text{ cm}^{-1}$  normalizzata rispetto ad un picco di riferimento della gomma a  $620\text{ cm}^{-1}$ . Una procedura di normalizzazione dei segnali Raman rispetto ad un picco di riferimento è stata utilizzata per tutte le elaborazioni, ciò rende l'analisi del dato indipendente da fattori di carattere strumentale e da variazioni dell'efficienza di scattering durante la misura.

La distribuzione dello zolfo all'interno dell'area campionata è praticamente costante ovunque, ciò ad indicare che la fase di miscelazione consente una buona dispersione dello zolfo nella miscela.

La presenza dell'accelerante nel sistema è riscontrata negli spettri Raman dal picco a  $395\text{ cm}^{-1}$ . La distribuzione del MBT all'interno della mappa è costante quasi dappertutto e non si notano zone di addensamento, a meno di fluttuazione del segnale in alcune zone ma che, comunque, sono dell'ordine dell'errore connesso alla misura stessa.

Negli spettri della mappa si nota una banda a  $1368\text{ cm}^{-1}$ , che indica la presenza nella miscela del complesso di zinco ZnMBT. In fig.7.2.9 si riporta l'immagine del segnale a  $1368\text{ cm}^{-1}$ .



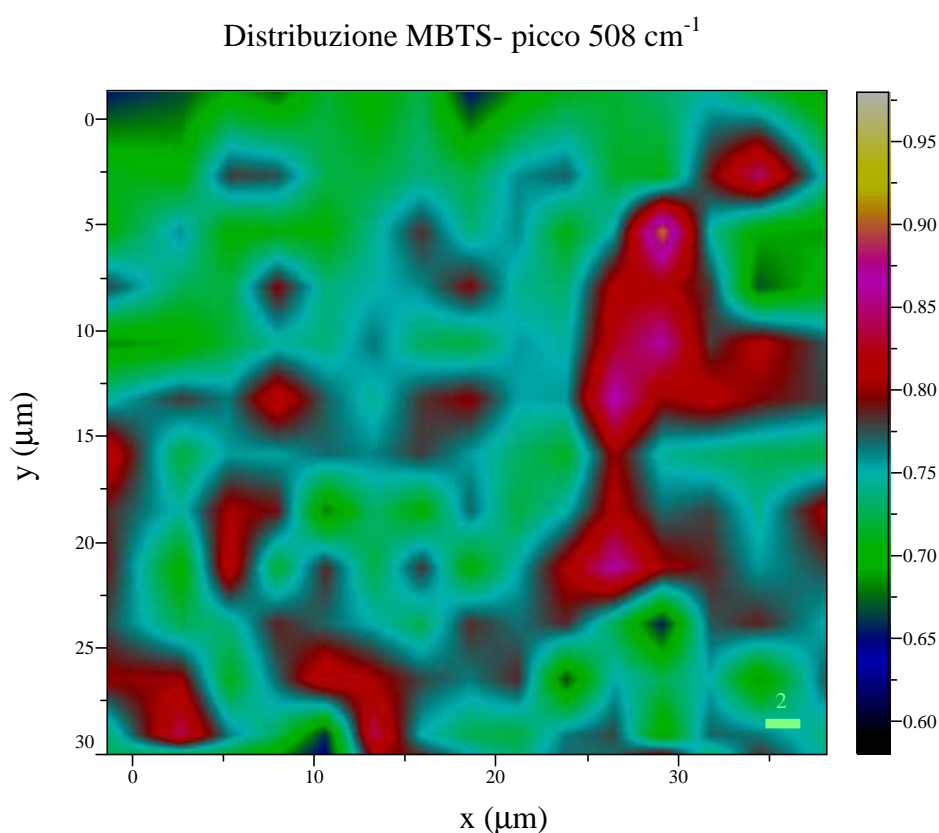
*Figura 7.2.9 Distribuzione del complesso di zinco ZnMBT all'interno della mescola*

Dagli spettri della mappa risulta chiaro che la fase di miscelazione ha attivato la reazione tra ossido di zinco ed MBT producendo un largo ammontare di ZnMBT, inoltre dall'immagine di fig.7.2.9 si nota come il complesso di zinco sia presente dappertutto nella mescola. Il ZnMBT si distribuisce in maniera pressoché uniforme nella mescola con delle zone di maggiore concentrazione.

Si può ipotizzare che, durante la fase di miscelazione, l'ossido di zinco cominci a reagire con l'accelerante e, una volta formato ZnMBT sulle particelle di ZnO, a causa dell'elevato shear presente nel miscelatore questo venga disperso nella gomma in modo uniforme. Questa assunzione spiegherebbe anche la presenza di zone a più alta concentrazione di ZnMBT, infatti, queste zone potrebbero coincidere con i centri di

nucleazione del complesso di zinco. In ultimo si nota come la formazione di ZnMBT e la sua dispersione nella gomma già in fase di processo sia probabilmente un passaggio importante per la successiva fase di vulcanizzazione, perché garantisce la presenza dello zinco ovunque, piuttosto che localizzato sulle particelle di ossido con cui viene caricata la mescola.

In fig.7.2.10 viene presentata l'immagine riferita al segnale a  $508\text{ cm}^{-1}$ , attribuito al MBTS.



*Figura 7.2.10 MBTS in mescola non vulcanizzata*

Nella mescola, come per il sistema di test precedentemente studiato, si riscontra la formazione di un certo ammontare di MBTS; la distribuzione di questo prodotto di reazione si presenta mediamente costante con delle zone di maggiore concentrazione. Per quanto il segnale non sia particolarmente intenso, quindi maggiormente affetto da rumore, le variazioni d'intensità mettono in luce una zona in particolare che coincide con quella dove si ritrova una più alta concentrazione di ZnMBT. Per il MBTS possono

valere ipotesi analoghe a quelle avanzate per la formazione del ZnMBT; in tal caso però quelli che venivano individuati come centri di nucleazione del ZnMBT devono essere visti come catalizzatori della reazione di formazione del MBTS.

Concludendo, la presenza di ZnMBT e MBTS e la debole intensità dei segnali del MBT all'interno della miscela dimostrano che, già durante la fase di miscelazione, gran parte dell'accelerante subisce delle trasformazioni chimiche ed i prodotti di reazione sono dispersi nell'elastomero in modo circa uniforme prima della successiva fase di cura della gomma.

I campioni vulcanizzati sono posti sotto l'obiettivo del microscopio Raman ed ispezionati. Sono state eseguite misure di microspettroscopia volte ad evidenziare i meccanismi in atto durante la vulcanizzazione e l'impatto in un sistema complesso, quale una miscela gommosa, sulla distribuzione di reagenti e prodotti e sulla loro interazione con le catene macromolecolari.

Negli spettri della miscela vulcanizzata non si riscontra più la presenza, se non in tracce, di MBT. Dunque l'accelerante, il quale prende parte a diverse trasformazioni chimiche, sembra essere completamente consumato durante il processo di mixing e la successiva fase di cura della gomma.

La regione analizzata è di  $11 \times 7 \mu\text{m}$  con un passo di  $0.8 \mu\text{m}$  lungo x ed y, la sorgente d'eccitazione è un laser HeNe di lunghezza d'onda  $633 \text{ nm}$ .

In fig.7.2.11(b) è riportata l'intensità del picco a  $437 \text{ cm}^{-1}$  che denota, all'interno della mappa Raman, la presenza di una particella di ossido di zinco.



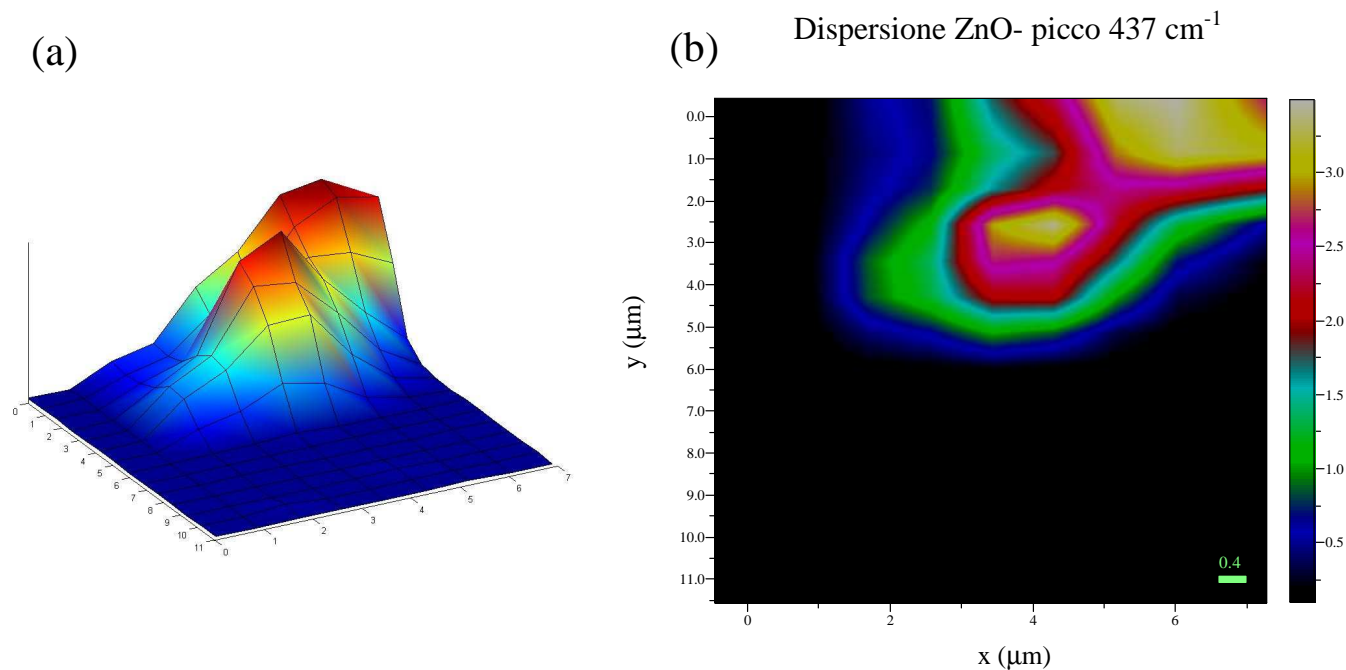
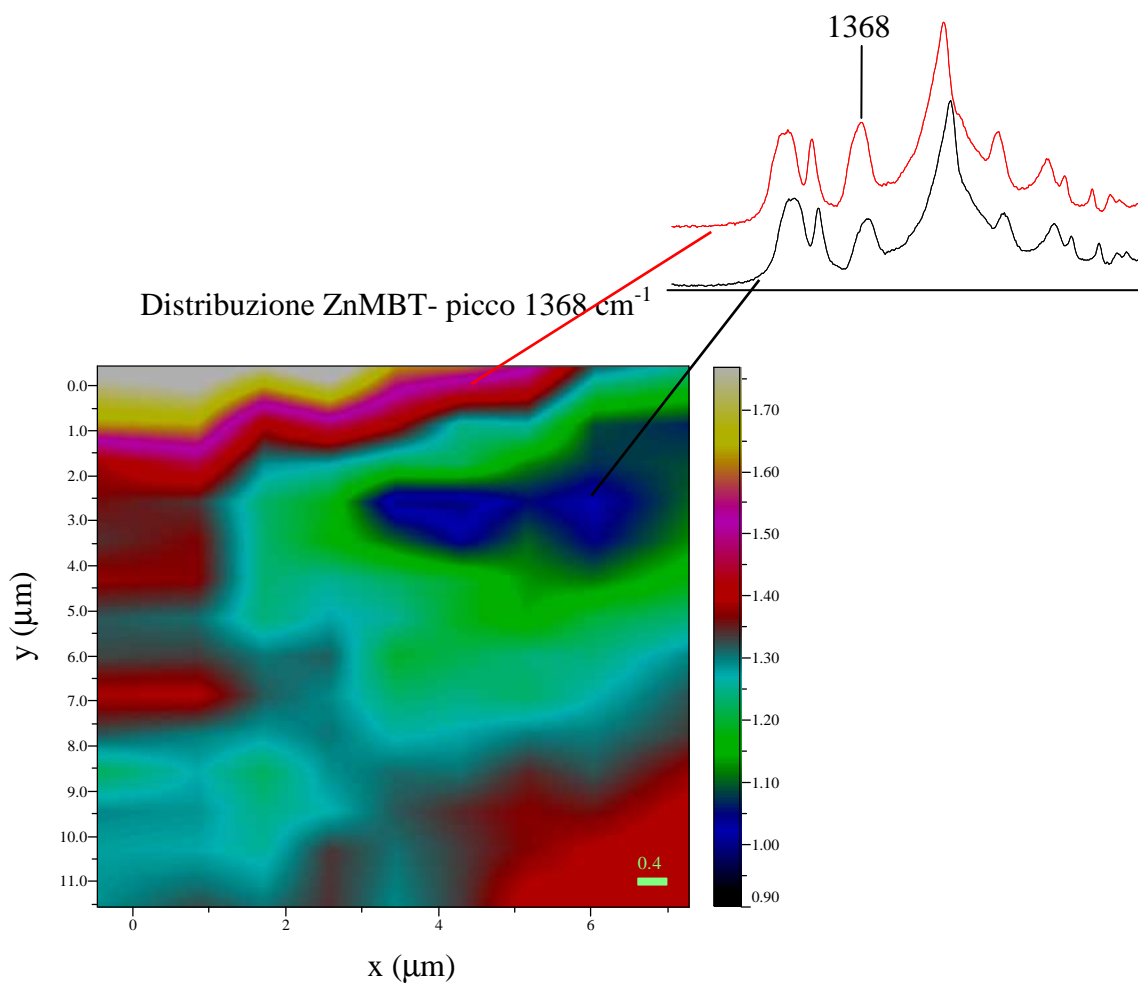


Figura 7.2.11 ZnO in gomma: (a) plot 3D intensità picco  $437\text{ cm}^{-1}$ , (b) contour plot particella di ZnO

L'intensità del segnale in esame è proporzionale, in ogni punto della mappa, alla quantità di ZnO nel volume di campionamento, quindi la superficie di fig.7.2.11(a) può essere vista come il volume di ZnO all'interno della mappa. Nel seguito, l'analisi dei segnali delle diverse specie presenti nel sistema, sono volte a mettere in luce in che misura le eterogeneità presenti nel sistema abbiano un ruolo nei processi reattivi che intercorrono durante la vulcanizzazione.

La fig.7.2.12 evidenzia la distribuzione del segnale del ZnMBT. L'immagine mostra chiaramente come una forte variazione dell'intensità del segnale Raman, si riscontri allontanandosi dalla regione in cui si osserva la presenza dell'ossido di zinco, verso l'interno della matrice polimerica. La quantità di ZnMBT risulta comunque diminuita in rispetto all'ammontare formato durante la fase di miscelazione della mescola.

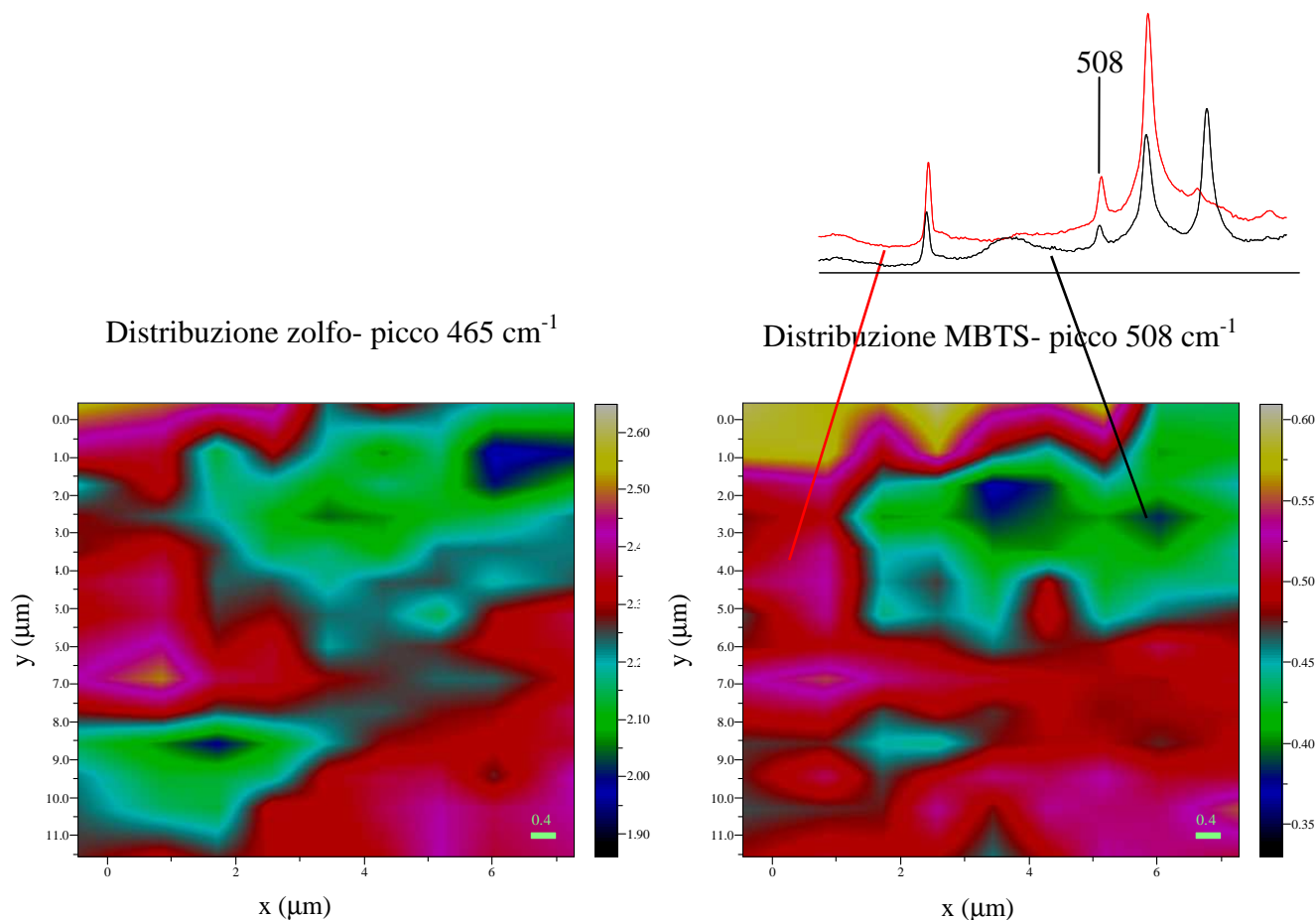


*Figura 7.2.12 Distribuzione ZnMBT in mescola vulcanizzata*

In conclusione si può affermare che il complesso tra zinco e MBT viene in parte consumato durante la cura della gomma e che, in prossimità di aggregati di ossido di zinco, il processo è catalizzato lasciando una concentrazione media di ZnMBT inferiore.

In fig.7.2.13 sono presentate le immagini Raman del MBTS e dello zolfo.

Anche per il MBTS si nota una complessiva diminuzione della concentrazione con l'avvenuta vulcanizzazione. In più, l'intensità rilevata nella regione dell'ossido di zinco è minore che nel resto del vulcanizzato. Anche l'intermedio MBTS reagisce chimicamente durante la fase di vulcanizzazione, e questo processo reattivo risulta accelerato nell'intorno di inclusioni di ZnO.



*Figura 7.2.13 Distribuzione di MBTS e zolfo nella miscela vulcanizzata*

Nella miscela vulcanizzata si riscontra un tenore di zolfo più basso rispetto al quantitativo presente prima del processo di cura. Nell'immagine Raman, illustrata in fig.7.2.13, si mettono in luce delle variazioni dell'intensità del picco dello zolfo, che però difficilmente si discostano in maniera sensibile da un valore medio. Sicuramente lo zolfo ha un ruolo attivo nelle reazioni che coinvolgono sia MBTS che ZnMBT e nella formazione dei precursori di crosslink, del resto la sua diminuzione in miscela lo conferma, ma la sua distribuzione risulta più omogenea che per gli altri reagenti; la ragione di ciò probabilmente è da ricercare nelle diverse proprietà di trasporto dello zolfo.

La spettroscopia Raman è molto sensibile alle specie non polari, ad esempio C=C e C-S, presenti nelle catene polimeriche e nei prodotti di vulcanizzazione, ciò rende la tecnica

particolarmente vantaggiosa nello studio di tali sistemi. Le gomme a base di polibutadiene, in genere, contengono unità strutturali sia di tipo 1,4, *cis* e *trans*, che 1,2-vinile. Nello spettro della gomma non vulcanizzata la vibrazione di stiramento dei doppi legami,  $\nu_{C=C}$ , è particolarmente intensa e sensibile all'intorno chimico e, nello specifico, le vibrazioni  $\nu_{C=C}$  *cis*, *trans* e vinile si osservano a 1653, 1666 e 1639  $\text{cm}^{-1}$ [8]. La spettroscopia Raman può, dunque, essere utilizzata per caratterizzare la microstruttura della gomma da un'analisi delle bande  $\nu_{C=C}$ . Le bande in questione risultano molto sovrapposte a causa della loro vicinanza. Per aumentare la risoluzione in questa regione dello spettro si è proceduto ad un'analisi multicomponente del profilo spettrale(fig.7.2.14), in modo da poter isolare questi segnali.

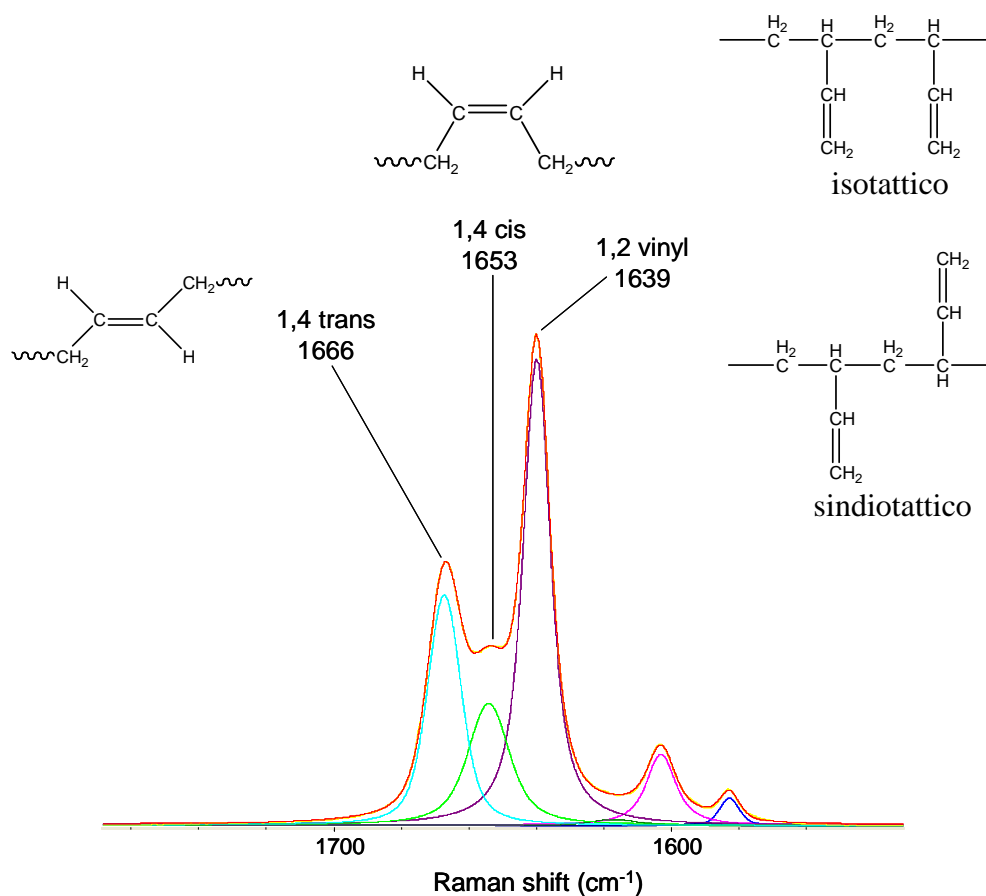


Figura 7.2.14 Deconvoluzione spettro gomma nella regione dei doppi legami C=C

L'intensità delle componenti risolte dalla deconvoluzione è proporzionale alla concentrazione delle specie ed un'analisi quantitativa restituisce la composizione microstrutturale della gomma[7,8]. Visto che le vibrazioni in esame sono tutte nella stessa regione spettrale e causate da moti simili, in prima approssimazione, si può assumere che il fattore di scattering non cambi apprezzabilmente, per cui il contenuto strutturale può essere facilmente stimato.

Utilizzando le aree, la percentuale di gruppi 1,2-vinile è calcolata come:

$$\% 1,2 - vinile = \frac{A_{1639}}{A_{1639} + A_{1653} + A_{1666}} \cdot 100$$

Analogamente si ricava la percentuale per le altre insaturazioni, e la composizione della microstruttura risulta essere :

- 1,2-vinile      **52.36%**
- 1,4-*cis*        **19.67%**
- 1,4-*trans*      **27.97%**

Questi risultati sono stati utilizzati per studiare l'effetto della vulcanizzazione sulle insaturazioni della gomma. Gli spettri della mappa Raman, nella regione dei doppi legami, sono stati analizzati riportando l'altezza dei picchi a 1639 e 1666  $\text{cm}^{-1}$  normalizzati rispetto al picco a 620  $\text{cm}^{-1}$ .

L'immagine di fig.7.2.15 mostra la distribuzione dell'intensità della vibrazione  $\nu_{C=C}$  dei doppi legami in configurazione 1,2-vinile.

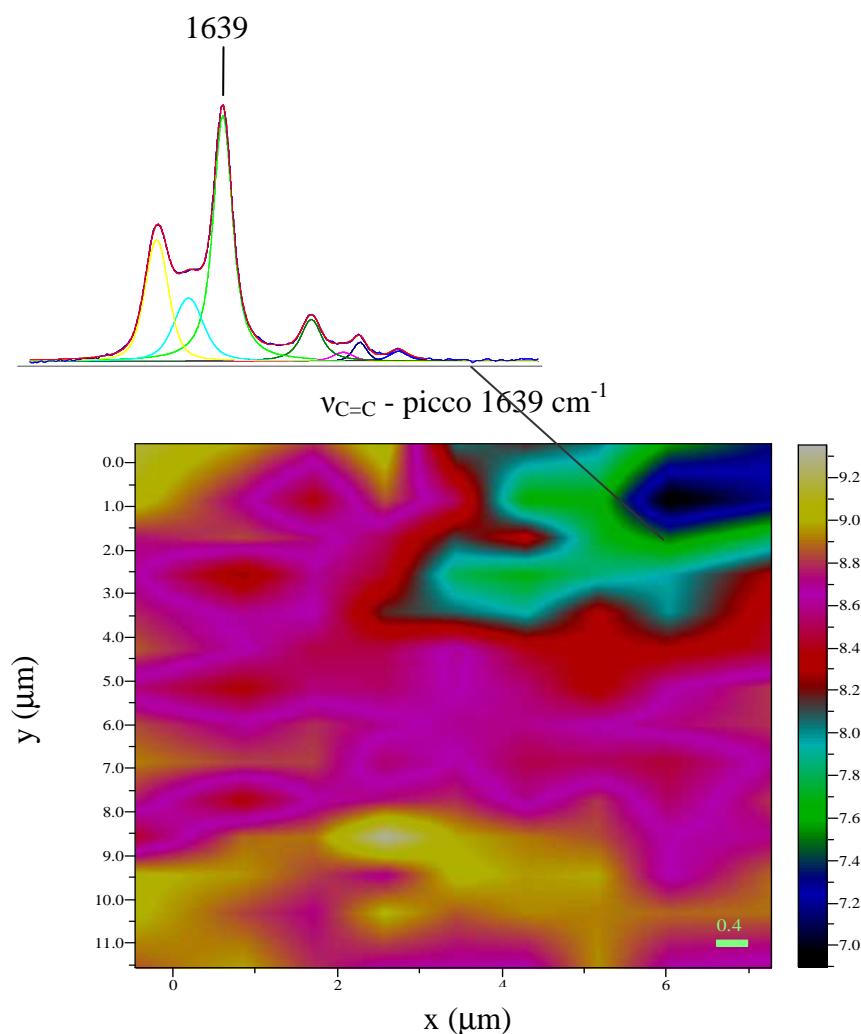


Fig.7.2.15 Distribuzione doppi legami 1,2-vinile nella miscela vulcanizzata

Si osserva come in zone lontane dalla particella di ossido il contenuto di doppi legami sia altamente omogeneo. Diversamente, in prossimità della particella la concentrazione di doppi legami si riduce in modo apprezzabile rispetto al contenuto nel resto dell'immagine. Alle stesse conclusioni si arriva esaminando l'immagine dei doppi legami 1,4-*trans*, fig.7.2.16(a). In fig.7.2.16(b) è riportato il rapporto di intensità dei picchi a  $1639$  e  $1666\text{ cm}^{-1}$ , l'immagine si presenta praticamente costante indipendentemente dalla posizione. Da ciò si deduce che la concentrazione relativa di insaturazioni vinile e *trans* è sostanzialmente uniforme. Si fa notare, inoltre, che anche nella zona dove la concentrazione dei doppi legami diminuisce il rapporto nel contenuto vinile/*trans* non cambia.

Deconvoluzioni effettuate su alcuni spettri, selezionati in varie zone della mappa, mostrano che anche la percentuale di unità *cis* nella microstruttura della gomma non varia in maniera sensibile.

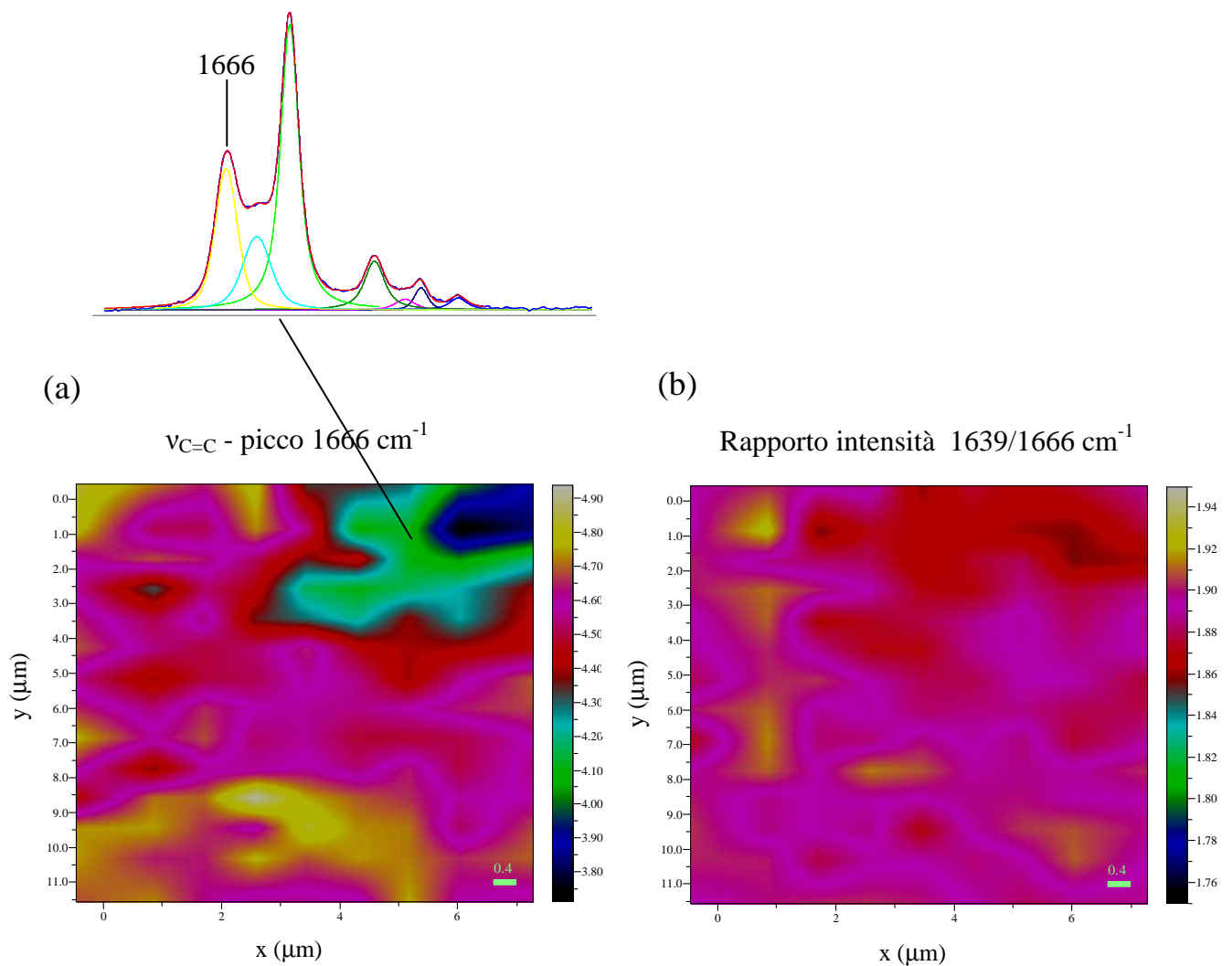
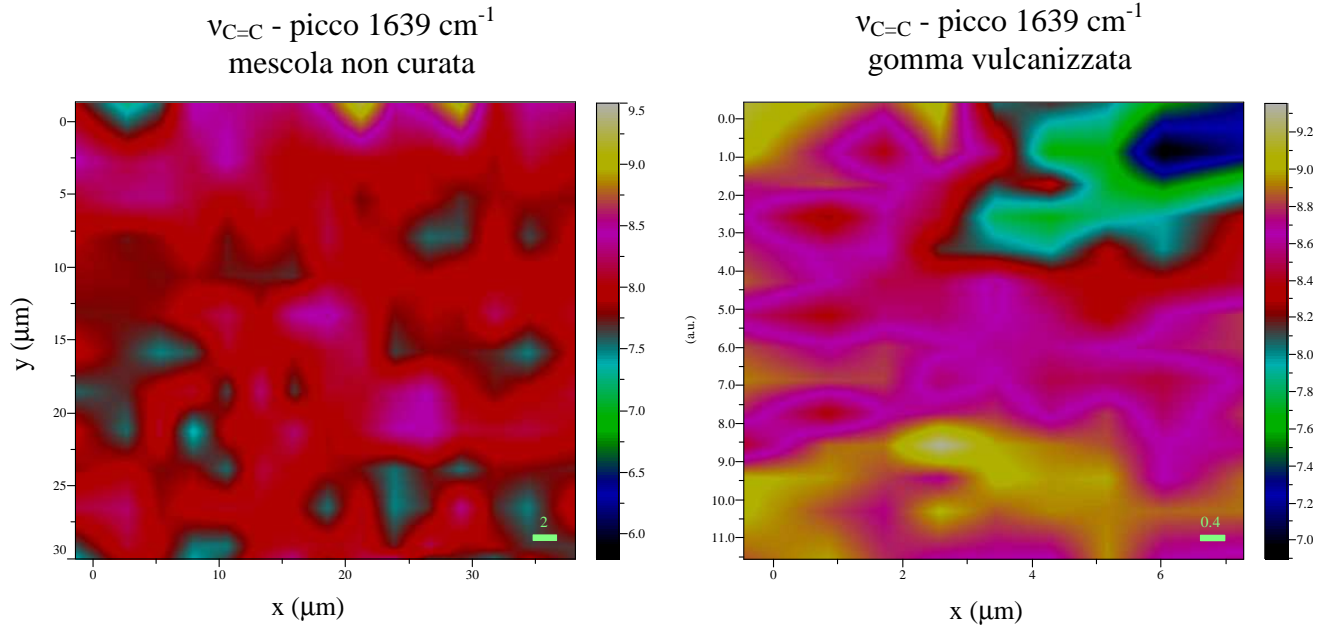


Figura 7.2.16 (a) Distribuzione doppi legami 1,4-trans, (b) Distribuzione del rapporto  $I_{1639}/I_{1666}$



*Figura 7.2.17 (a) Doppi legami 1,2-vinile in gomma non curata, (b) Doppi legami 1,2-vinile in gomma vulcanizzata*

Dal confronto con la misura effettuata prima della vulcanizzazione, fig.7.2.17, si vede che, per il sistema vulcanizzato, il valore del rapporto  $I_{1639}/I_{620}$  si discosta in maniera sensibile dalla gomma non vulcanizzata nella zona a più bassa concentrazione di doppi legami, e risulta leggermente inferiore nel resto della mappa.

Nei vari meccanismi proposti per il processo di vulcanizzazione accelerata si ipotizza che i ponti zolfo inizialmente formati si rompano con il procedere della cura, per formare crosslink mono- o disolfurei. Si suppone, inoltre, che durante questa fase avvengano ulteriori processi di modificazione di catena quali isomerizzazione, riarrangiamento dei doppi legami, formazione di sistemi coniugati di dieni e trieni. Nello spettro Raman della gomma vulcanizzata si osserva la comparsa, nella zona delle insaturazioni della gomma, di nuove bande. La deconvoluzione spettrale, fig.7.2.18, in questa regione evidenzia due picchi a  $1589$  e  $1615\text{ cm}^{-1}$  entrambi assegnati a specie coniugate[6].



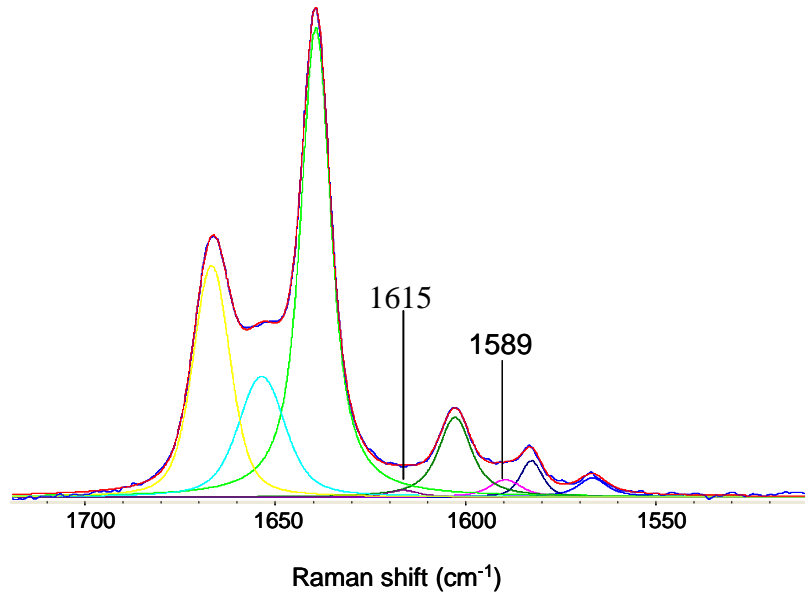


Figura 7.2.18 Deconvoluzione spettro gomma vulcanizzata nella regione dei doppi legami C=C

L'analisi effettuata su diversi spettri, scelti in differenti zone della mappa, indica che la concentrazione di queste specie coniugate aumenta lì dove la concentrazione complessiva di doppi legami diminuisce.

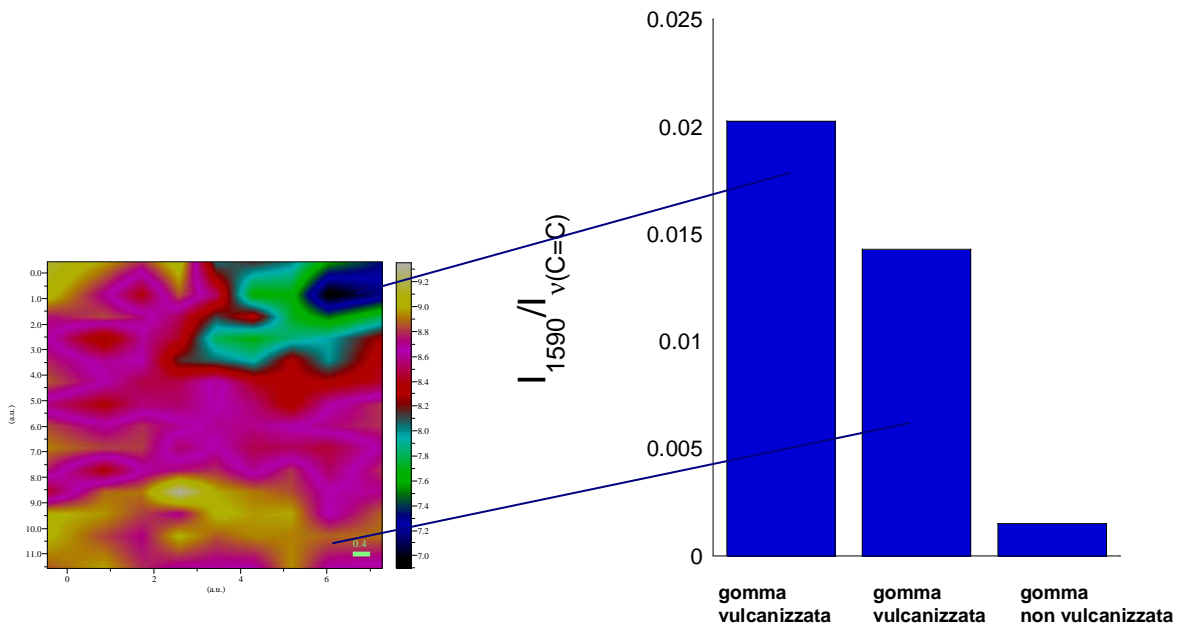
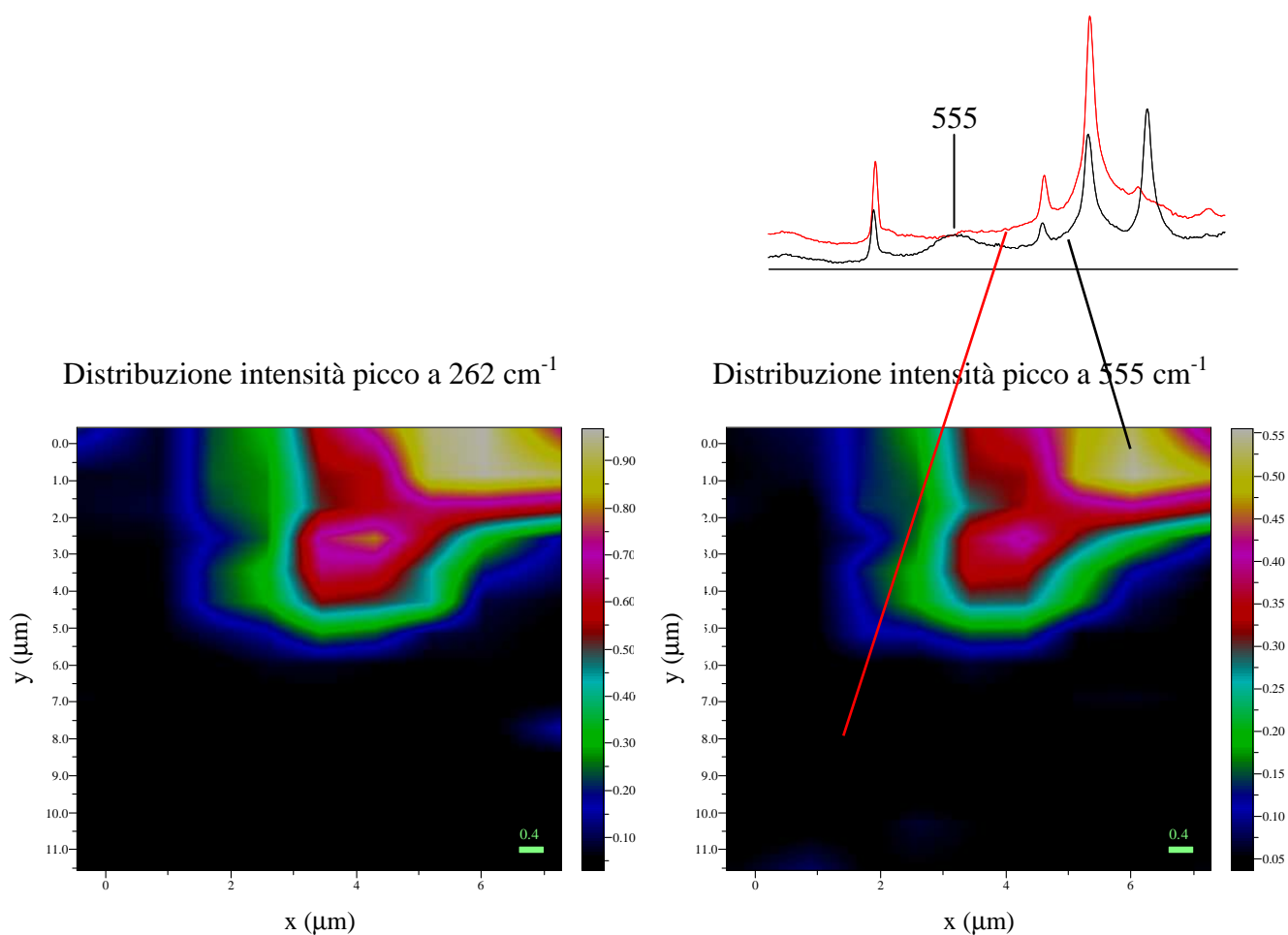


Figura 7.2.19 Intensità picco a 1590  $cm^{-1}$  nella gomma vulcanizzata

In fig.7.2.19 è riportata l'area del picco a  $1590\text{ cm}^{-1}$  normalizzata rispetto alla somma delle aree dei picchi delle insaturazioni della gomma.

In conclusione, la vulcanizzazione produce una riduzione dei doppi legami della gomma con la formazione di specie coniugate di dieni e trieni. Tale processo si intensifica nell'intorno dei cristalliti di ossido di zinco, i quali appaiono come siti attivi per le reazioni di modificazione di catena. Del resto, la composizione della microstruttura della gomma non viene sostanzialmente modificata dal processo di vulcanizzazione. In altre parole, non sembra esserci una selettività delle insaturazioni alle modificazioni di catena conseguenti alla formazione dei crosslink.

Da ultimo si mette in evidenza come negli spettri della mappa vengano fuori delle nuove bande a  $262$  e  $555\text{ cm}^{-1}$ . L'analisi effettuata su questi picchi è illustrata in fig.7.2.20, si nota come entrambe queste bande siano fortemente localizzate in coincidenza della zona della mappa in cui è presente l'ossido di zinco. L'interpretazione e l'assegnazione di tali bande ad una precisa specie chimica è incerta e di sicuro oggetto di ulteriori studi.



*Figura 7.2.20 Distribuzione picchi a 262 e 555 cm<sup>-1</sup>*

D'altra parte la forte correlazione che si riscontra nell'ubicazione all'interno della mappa, lascia supporre che si possa trattare di segnali che appartengono alla stessa specie chimica. Inoltre questi picchi potrebbero dipendere dall'interazione di qualche intermedio di reazione con le macromolecole o tra le stesse catene; infatti tali segnali sono del tutto assenti nel meccanismo di reazione del sistema di test studiato in precedenza. Non è da escludere l'ipotesi che invece si tratti di sottoprodotti della reazione di vulcanizzazione.

## **Bibliografia**

- [1] A. K. Rai, R. Singh, K. N. Singh, V. B. Singh *Spectrochim. Acta A* **2006**, 63, 483-490
- [2] T. A. Mohamed, A. M. Mustafa, et al. *J. Mol. Str. THEOCHEM* **2008**, 868, 27-36
- [3] R. S. Kapur, J. L. Koenig, J. R. Shelton *Rubber Chem. Technol.* **1974**, 47, 911-923
- [4] M. M. Coleman, J. L. Koenig, J. R. Shelton *Rubber Chem. Technol.* **1973**, 46, 957-980
- [5] Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, et al. *Macromolecules, Publ. Date (Web)* 16 March 2009
- [6] K. Jackson, M. Loadman, C. H. Jones, G. Ellis *Spectrochim. Acta A* **1990**, 46
- [7] J. A. Frankland, H. G. M. Edwards, et al. *Spectrochim. Acta A* **1991**, 47, 1511-1524
- [8] S. W. Cornell, J. L. Koenig *Macromolecules* **1969**, 2, 540-545
- [9] S. W. Cornell, J. L. Koenig *Macromolecules* **1969**, 2, 546-549

## **7.3 Blooming di resine fenoliche in matrici gomgnose**

Il fenomeno di blooming di additivi a basso peso molecolare sulla superficie di prodotti in gomma è noto da lungo tempo nell'industria della gomma. In molti casi tale processo è benefico per le proprietà del materiale. Nel caso delle cere, ad esempio, queste vengono inglobate nella gomma durante la fase di miscelazione per poi migrare sulla superficie del vulcanizzato. Il rivestimento che si viene a creare svolge un ruolo protettivo nei confronti dell'attacco di ossigeno ed ozono migliorando, così, le proprietà d'invecchiamento del prodotto in gomma. Per le resine, invece, il loro ruolo è migliorare le caratteristiche d'interfaccia della gomma, in particolare aumentare le proprietà d'adesione. D'altra parte la diffusione di alcune sostanze in superficie può risultare sconveniente, ad esempio causando cambiamenti nella distribuzione degli additivi o provocando un decremento delle proprietà fisiche, come l'adesione, o di proprietà di protezione alla degradazione. Il blooming degli additivi è influenzato da molteplici fattori quali la struttura del polimero, la presenza di filler, il peso molecolare e la temperatura. Rispetto all'importanza che rivestono in campo applicativo questi aspetti hanno ricevuto fin ora poca attenzione scientifica, nella maggior parte dei lavori che si trovano in letteratura il carico sperimentale è incentrato a misurare, con varie tecniche, l'accumulo nel tempo degli additivi in superficie senza poter parimenti ottenere informazioni sul profilo che si sviluppa nel materiale. Dal punto di vista teorico i diversi modelli, non tutti sviluppati nello specifico di questa problematica, non sono supportati il più delle volte dai dati sperimentali

necessari per essere validati nelle peculiarità in cui si diversificano gli uni dagli altri. Nel seguito saranno presentate misure di blooming su due sistemi polimerici addizionati con due resine fenoliche. I profili che si stabiliscono nel materiale e la loro evoluzione nel tempo sono stati ottenuti con misure di microscopia Raman confocale; la tecnica, completamente non distruttiva, consente di ricavare informazioni sulla composizione del sistema a diverse profondità senza dover in alcun modo interferire col campione.

### **7.3.1 Curva di calibrazione resina Ribetack in SBR**

Al fine di valutare il contenuto di resina nella miscela gommosa è stata ricavata una curva di taratura di un segnale Raman della resina in funzione della percentuale di Ribetack presente nella miscela. Sono stati, dunque, preparati diversi standard a concentrazione nota di Ribetack e lo spettro Raman dei campioni acquisito con uno spettrofotometro FT-Raman.

I campioni sono stati ottenuti per solution casting da soluzioni di gomma in n-pentano. In 50 ml di n-pentano vengono aggiunti 5 grammi di SBR, la soluzione viene poi lasciata 24 ore in agitazione per permettere la dissoluzione della gomma nel solvente. Successivamente diversi quantitativi di resina sono aggiunti alle soluzioni di gomma/pentano. Infine, film di gomma sono ottenuti versando in dischi di Petri le soluzioni e lasciando evaporare il solvente sotto cappa.

Gli spettri degli standard sono acquisiti con una strumentazione FT-Raman perché, in tale configurazione, il volume di campionamento coinvolge tutto lo spessore del film, in modo da eludere la possibilità di disomogeneità nel

campione ed ottenere una misura complessiva del contenuto di resina nella gomma.

In fig.7.3.1 sono presentati gli spettri degli standard e la relativa retta di taratura.

Il contenuto di resina in gomma è indicato in phr

$$phr = \frac{g_{resina}}{100g_{gomma}}$$

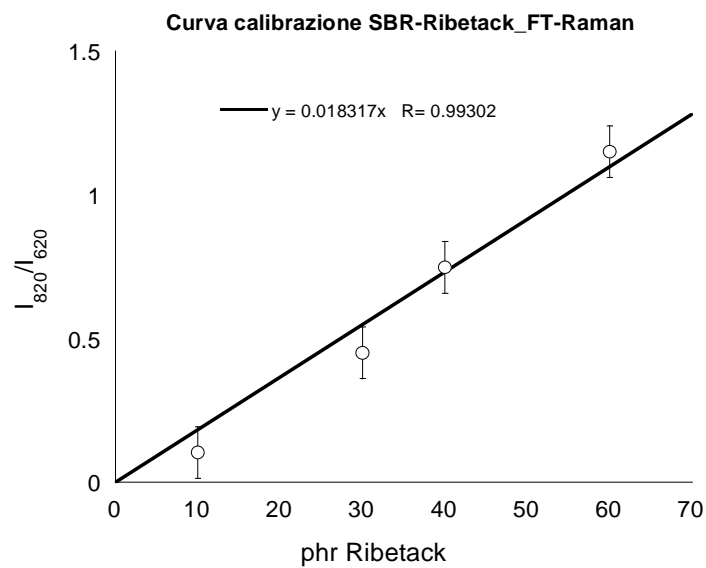
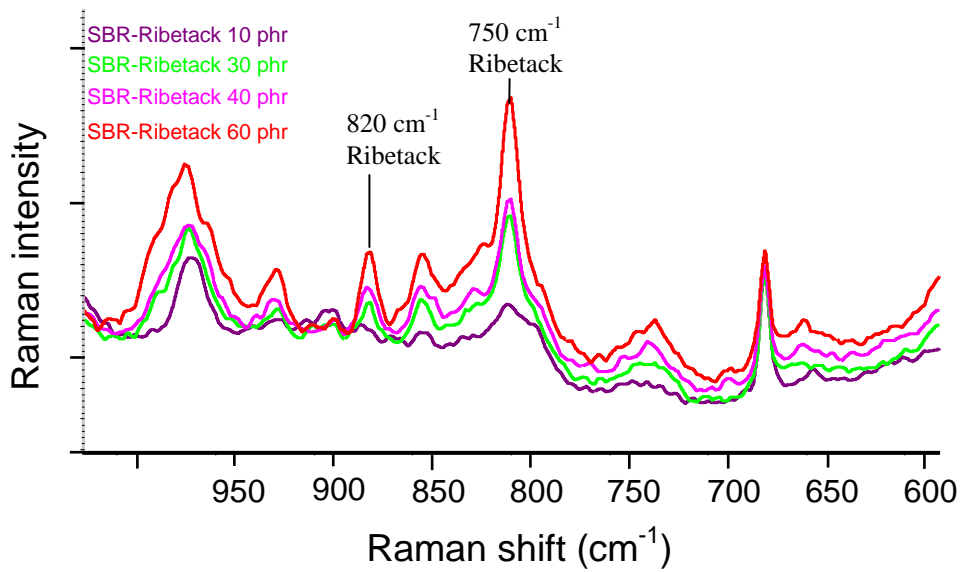


Figura 7.3.1 Spettri e retta di taratura del sistema SBR-Ribetack

Negli spettri della miscela si osservano diverse componenti della resina, in particolar modo i picchi a 750 e 820  $\text{cm}^{-1}$  sono ben risolti e, dunque, si prestano ad un'analisi quantitativa.

Nella curva di calibrazione è riportato il rapporto delle aree dei picchi a 820  $\text{cm}^{-1}$  e 620  $\text{cm}^{-1}$ , picco di riferimento della gomma, contro la percentuale di resina in miscela. La procedura di normalizzazione adottata consente di rendere la misura indipendente dalla strumentazione e di utilizzare la calibrazione nelle misure di blooming.

### **7.3.2 Blooming della resina Ribetack in SBR**

Mescole SBR/Ribetack sono ottenute per miscelazione meccanica in un Braebender mixer. La composizione per tutte le mescole è di 7 phr di Ribetack. Successivamente per stampaggio in pressa vengono ottenuti campioni di 12x12x0.5 mm.

Una volta pronti, i campioni sono posti sotto l'obiettivo del microscopio in una apposita cella a temperatura, per tenere il campione ad una temperatura costante di 30°C durante tutto il periodo della misura.

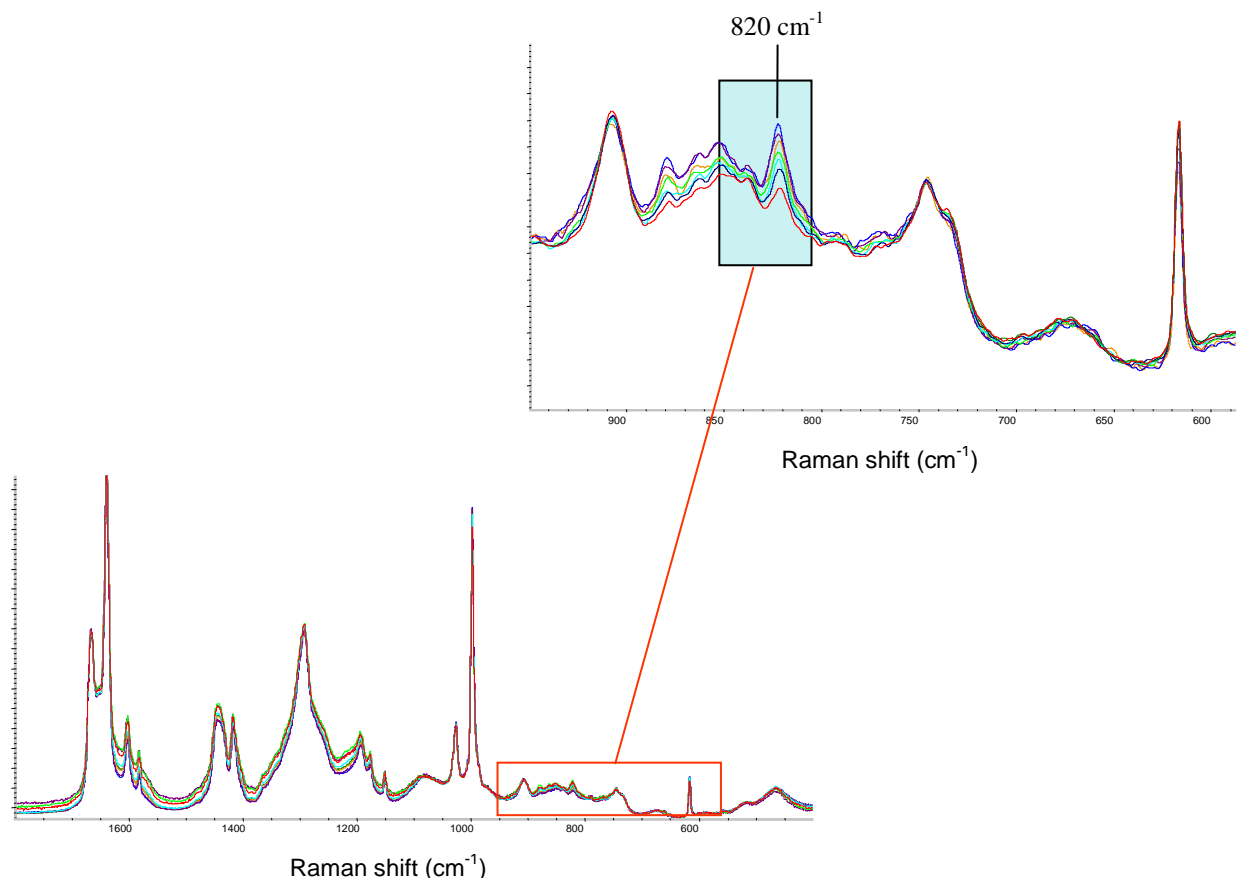
I depth profiles sono ottenuti con un laser HeNe focalizzato sulla superficie del campione ed imposto un passo di 2  $\mu\text{m}$  lungo lo spessore nei primi 20  $\mu\text{m}$  e di 10  $\mu\text{m}$  nei successivi.

In fig.7.3.2 sono riportati gli spettri Raman acquisiti in un tipico esperimento di depth profile. Si vede come la banda della resina a 820  $\text{cm}^{-1}$  decade da un massimo sulla superficie del campione ad un valore inferiore nel cuore del



materiale, ciò ad indicare un gradiente di concentrazione all'interno del polimero. I picchi del polimero non decrescono in ugual misura ma rimangono pressappoco costanti con la profondità. Questo comportamento è quello atteso, dato che la concentrazione del polimero, a differenza della resina, è costante indipendentemente dalla posizione. Del resto, l'intensità di scattering della gomma raccolta in profondità nel campione è comunque inferiore a quella in superficie, ciò dovuto ad un'attenuazione del segnale quando il laser è focalizzato in regioni molto interne del campione.

In fig.7.3.2 gli spettri sono presentati normalizzando le intensità rispetto al picco della gomma a  $620\text{ cm}^{-1}$  in modo da esaltare le variazioni del picco della resina.

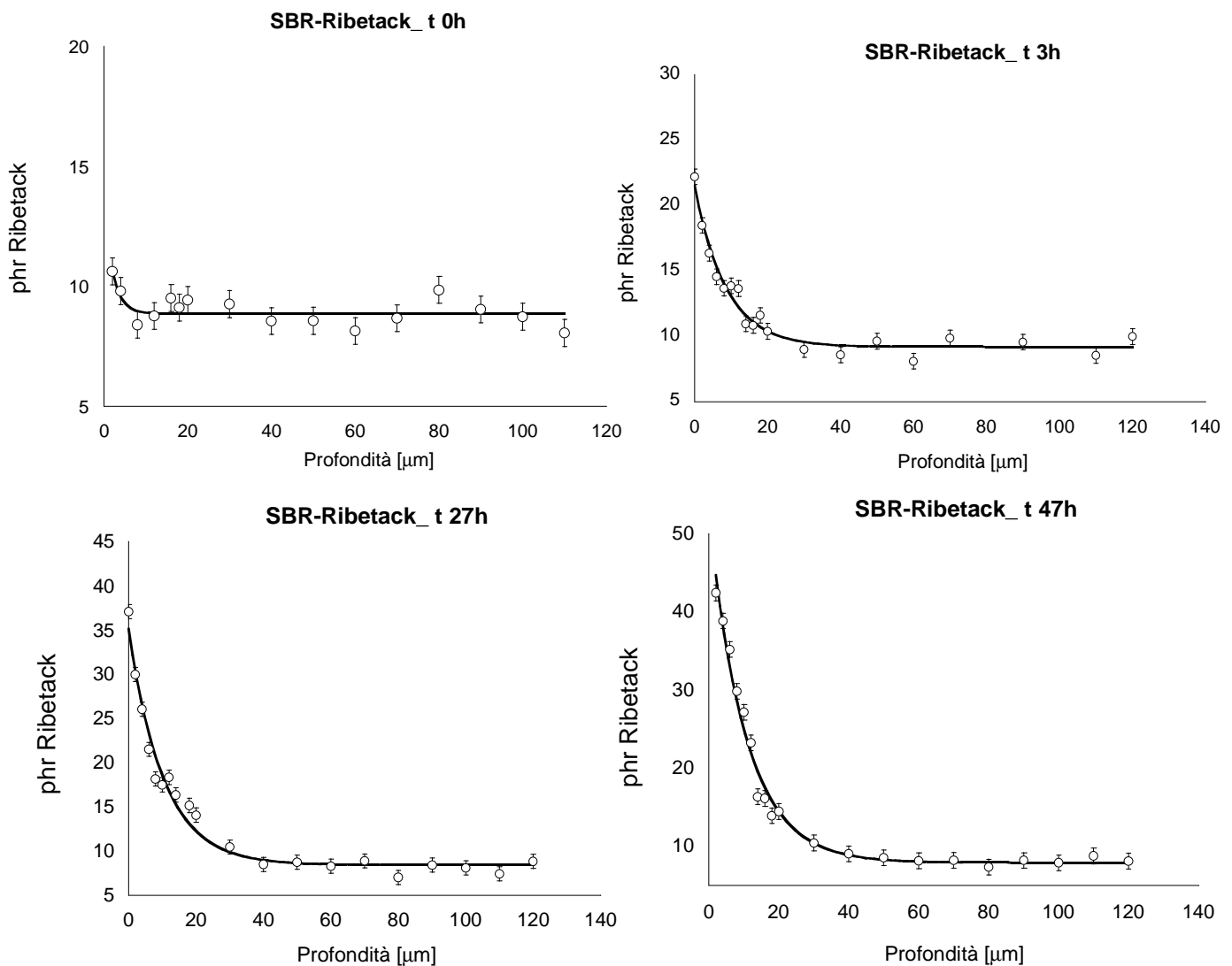


*Figura 7.3.2 Depth profile miscela SBR-resina Ribetack*

Per estrarre i profili di concentrazione dagli spettri dei depth profiles si riporta, in funzione della profondità, l'intensità normalizzata del picco della resina. La

normalizzazione viene eseguita dividendo l'area del picco a  $820\text{ cm}^{-1}$  per l'area a  $620\text{ cm}^{-1}$ . A questo punto, utilizzando la retta di taratura precedentemente calcolata, i dati d'intensità possono essere riportati come concentrazione di resina in funzione della distanza dalla superficie.

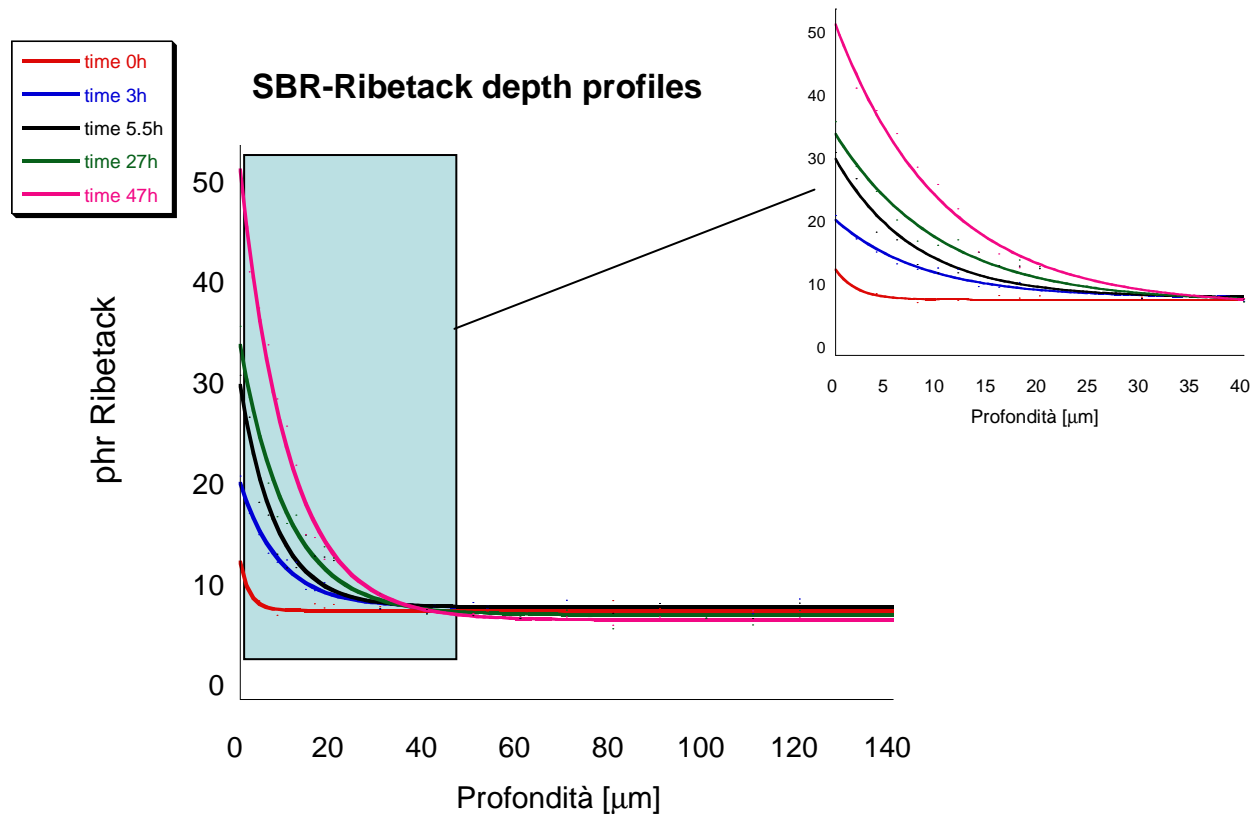
Depth profiles a diversi tempi dalla preparazione del campione sono stati eseguiti al fine di seguire l'evoluzione nel tempo dei profili di concentrazione.



*Figura 7.3.3 Depth profiles a diversi tempi*

I profili di concentrazione di fig.7.3.3 mettono in luce come ci sia un arricchimento nella concentrazione di Ribetack nel tempo in superficie. La dipendenza con la distanza dalla superficie del contenuto di resina si accorda bene ad un decadimento

esponenziale. Per i punti più interni della misura l'aumento dell'errore è dovuto al peggiore rapporto segnale rumore negli spettri.

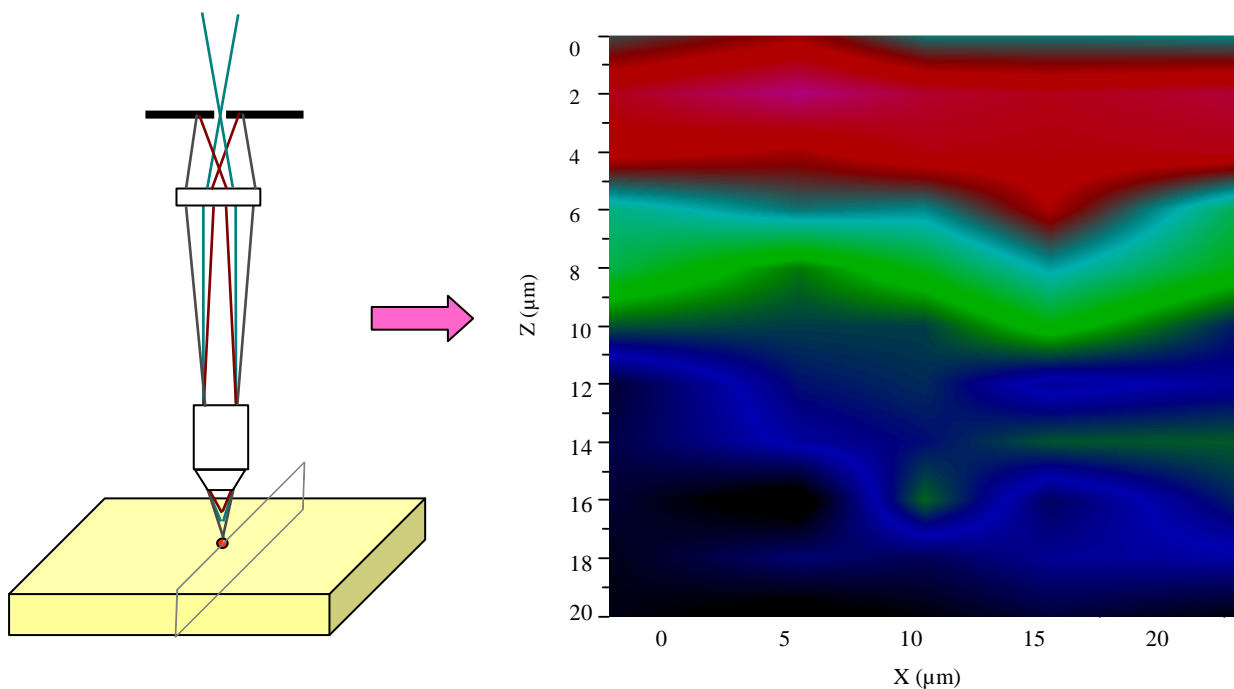


*Figura 7.3.4 Evoluzione nel tempo dei profili di concentrazione*

La fig.7.3.4 mostra la cinetica del profilo di concentrazione di Ribetack in gomma. È evidente, oltre ad un arricchimento superficiale di resina, che il processo di blooming coinvolge uno spessore di materiale in prossimità della superficie, anch'esso crescente nel tempo, di circa 30-35 µm. Il profilo si sviluppa nel tempo, una quantità di materiale migra dall'interno della gomma verso l'esterno, instaurando così un gradiente di concentrazione a ridosso della superficie.

Da notare che, per distanze sufficientemente lontane dalla superficie, la concentrazione di resina si porta ad un valore praticamente costante e coincidente, nei limiti dell'errore connesso alla misura, al valore nominale di Ribetack dissolto nella gomma. Questo dato da un lato dimostra la ripetibilità della misura spettroscopica, dall'altro dà robustezza alla calibratura effettuata per ricavare i valori di concentrazione di resina.

Inoltre è stata eseguita una mappa Raman sul sistema SBR-Ribetack, in tal caso si è proceduto ad effettuare un "sezionamento" ottico del materiale nel piano xz. L'immagine Raman, fig.7.3.5, è stata ottenuta con un passo di 2  $\mu\text{m}$  lungo z e 4  $\mu\text{m}$  in x.



*Figura 7.3.5 Immagine Raman mescola SBR-Ribetack*

La mappa è stata elaborata riportando l'intensità normalizzata del picco a  $820\text{ cm}^{-1}$  della resina. L'intensità è rappresentata da una scala di colori che va dal blu intenso al rosso per valori crescenti.

L'immagine di fig.7.3.5 si presenta altamente omogenea lungo x, diversamente in z, come era d'aspettarsi, mostra il tipico comportamento in cui la concentrazione di resina aumenta spostandosi dal bulk del materiale verso la superficie. Dunque la misura si rivela molto ripetibile su una regione estesa del campione ed il materiale sembra essere estremamente omogeneo nel contenuto di resina in direzioni parallele alla superficie. Inoltre la misura mette in luce come nel campione non si verificano segregazioni di resina sia in superficie che nel bulk del materiale. Inoltre si ottengono informazioni anche sul meccanismo attraverso cui avviene il blooming di materia verso l'esterno del campione. Non essendoci evidenze della presenza di precipitati nel campione analizzato, ciò porta ad escludere che il trasporto di massa sia dovuto a gradienti di concentrazione che si instaurano per precipitazione di materiale in una miscela soprassatura. I dati sperimentali tendono a preferire un modello in cui una superficie arricchita di resina è energeticamente favorita.

### **7.3.3 Curva di calibrazione resina APF in SBR**

Per ricavare una curva di calibrazione del contenuto di APF in resina sono stati preparati campioni a concentrazione nota di APF in modo analogo al sistema gomma-Ribetack. In questo caso il solvente utilizzato è il cicloesano e gli spettri sono stati acquisiti in soluzione direttamente al microscopio Raman. In fig.7.3.6 si riportano gli spettri degli standards nella regione analitica. Gli spettri evidenziano che, in funzione della quantità di resina dissolta nella soluzione, il profilo spettrale nella regione dei doppi legami della gomma cambia. Ciò è dovuto al contributo di una banda, da ascrivere alla resina, convoluta con gli altri picchi presenti in quella regione spettrale.

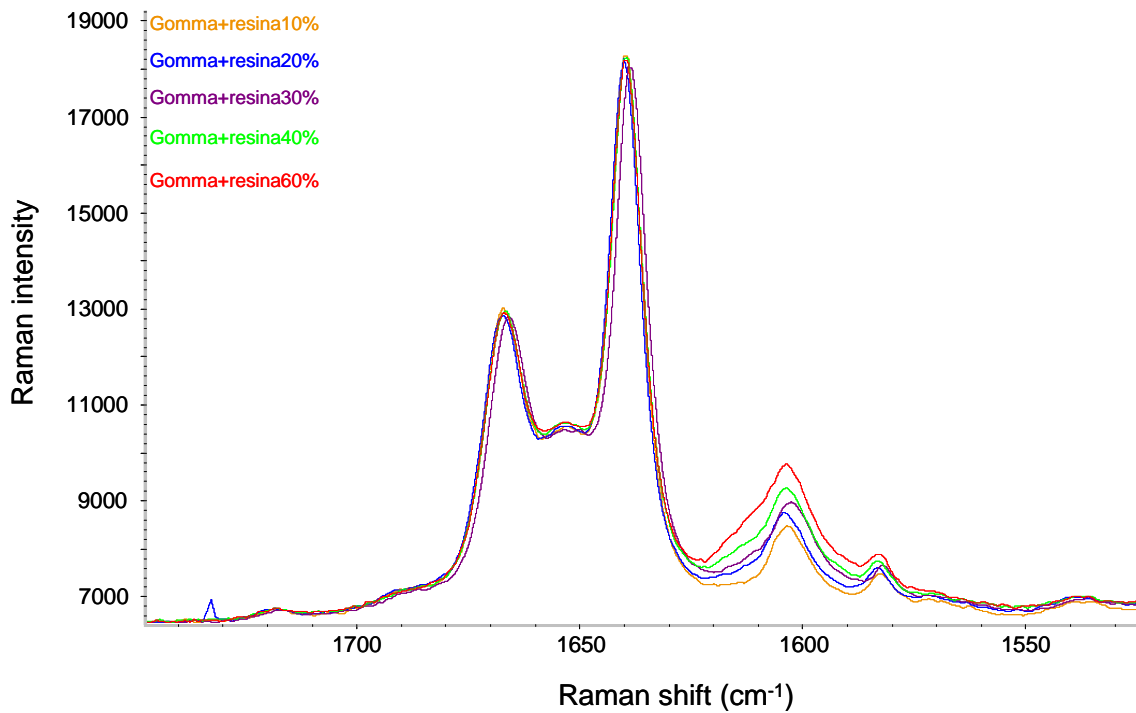


Figura 7.3.6 Spettri Raman standars per calibrazione del sistema SBR-Ribetack

La curva di taratura, fig.7.3.7, è stata ottenuta calcolando l'area totale nella regione compresa tra 1550-1705 cm<sup>-1</sup> e normalizzando rispetto all'area del picco della gomma a 620 cm<sup>-1</sup>.

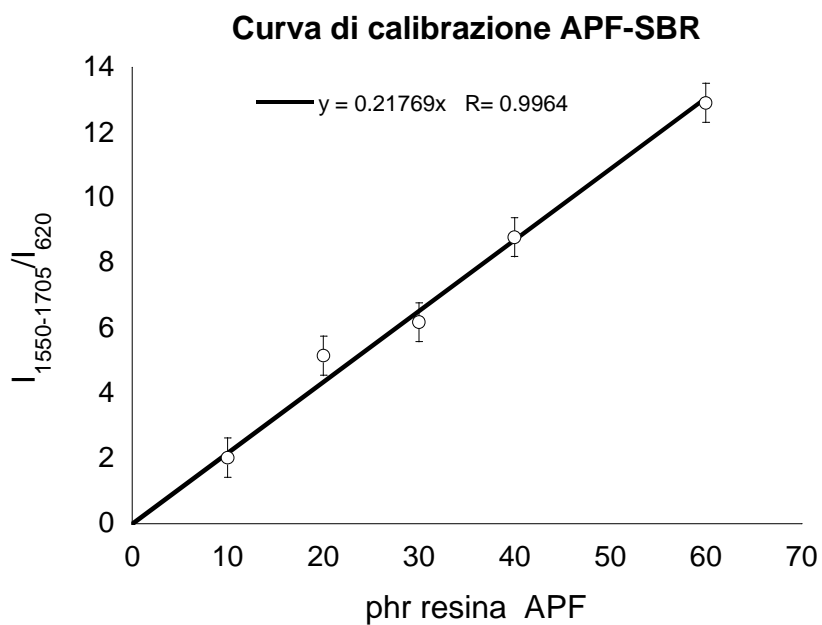
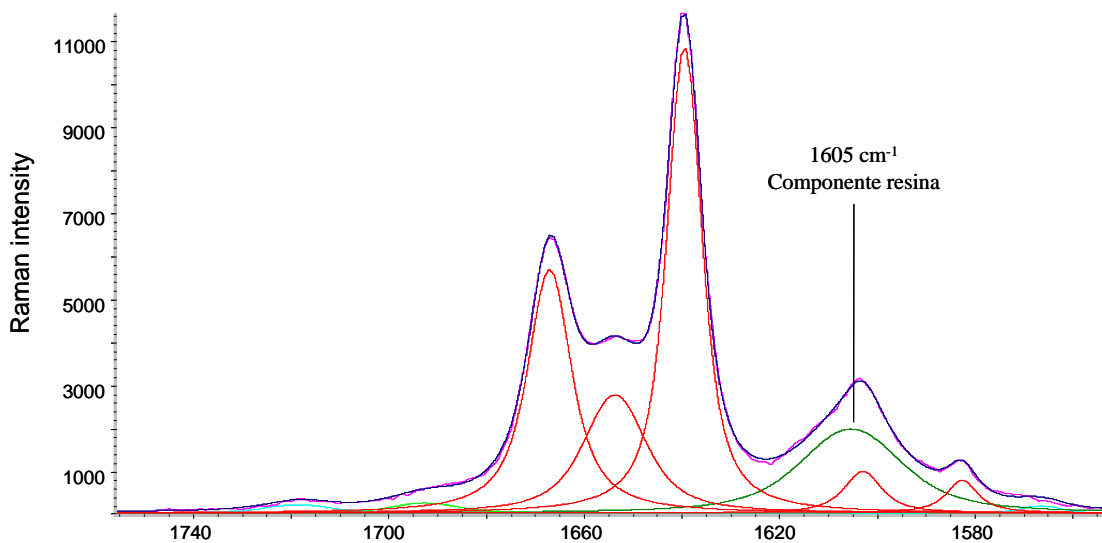
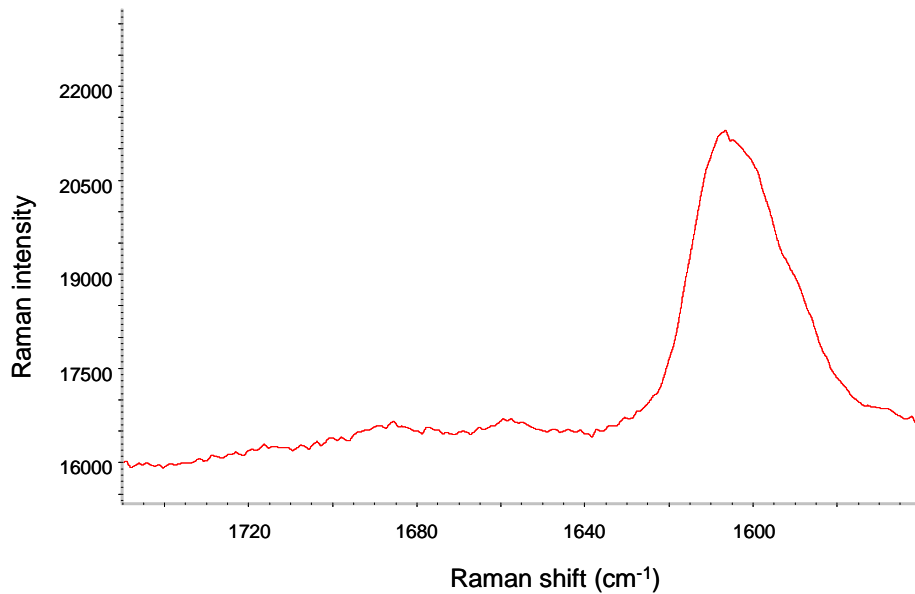


Figura 7.3.7 Calibrazione concentrazione APF in gomma

Nella regione analitica è possibile, con una procedura di deconvoluzione spettrale, risolvere il profilo nelle sue componenti ed isolare la banda della resina. Facendo riferimento alla deconvoluzione già effettuata per lo spettro della gomma in questa zona, si vede come il profilo viene ben risolto dall'aggiunta di una banda a  $1605\text{ cm}^{-1}$  (fig.7.3.8). In fig.7.3.9 è mostrato lo spettro della resina APF nella regione della deconvoluzione, è evidente come in tale zona dello spettro la resina abbia solo una banda centrata alla stessa frequenza della componente che viene fuori dalla deconvoluzione degli spettri del sistema gomma-resina.



*Figura 7.3.9 Deconvoluzione spettrale tra  $1550$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$*



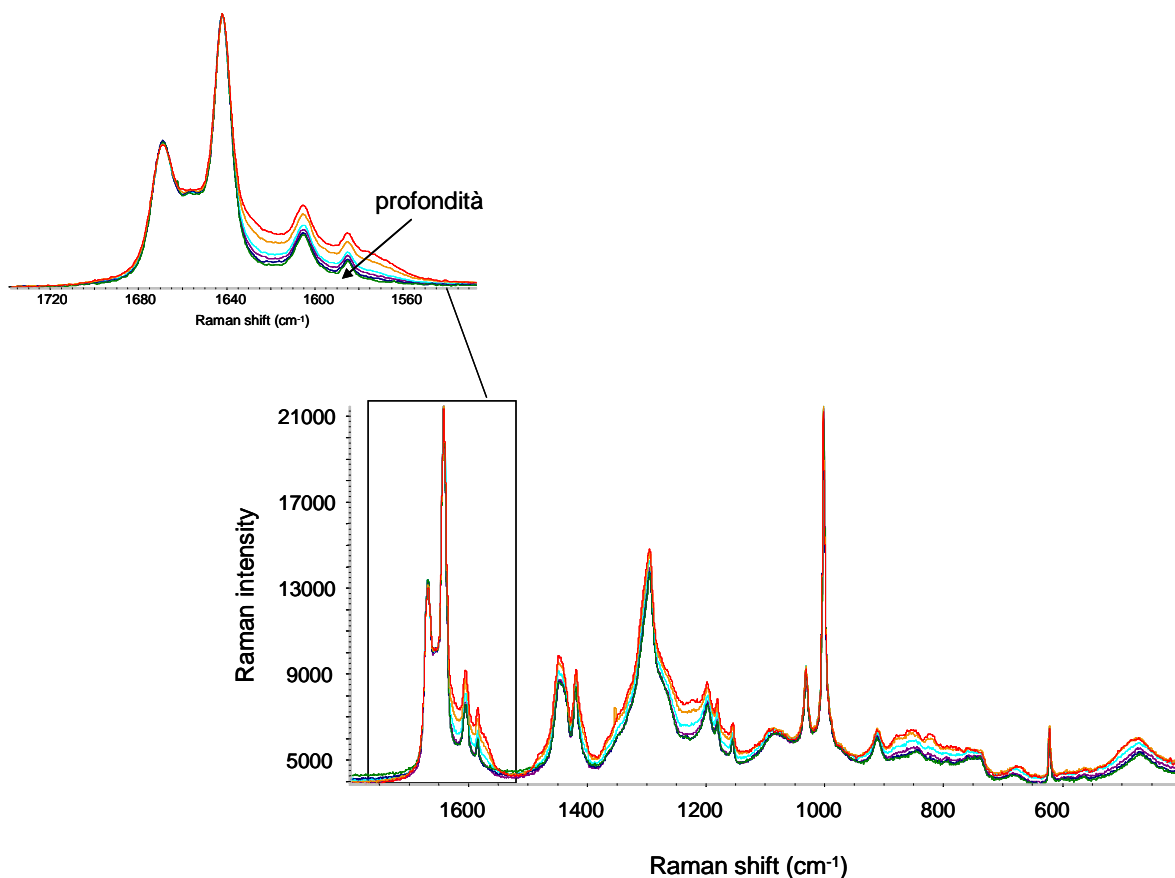
*Figura 7.3.10 Spettro resina APF tra 1550 e 1750 cm<sup>-1</sup>*

### **7.3.4 Blooming della resina APF in SBR**

La stessa procedura sperimentale adottata per il sistema SBR-Ribetack è stata utilizzata per le prove di blooming su mescole di gomma e resina APF.

In fig.7.3.11 sono presentati gli spettri di un depth profile del sistema. In tal caso si vede come non ci siano segnali della resina distinti ed isolati rispetto allo spettro della gomma; del resto, variazioni sostanziali nella forma degli spettri con la distanza dalla superficie sono ben evidenti. Nella regione tra 1550 e 1720 cm<sup>-1</sup> si vede che il profilo dei doppi legami della gomma varia in funzione della profondità. Infatti, gli spettri in prossimità della superficie mostrano una forte alterazione del profilo spettrale che tende ad attenuarsi con la profondità.

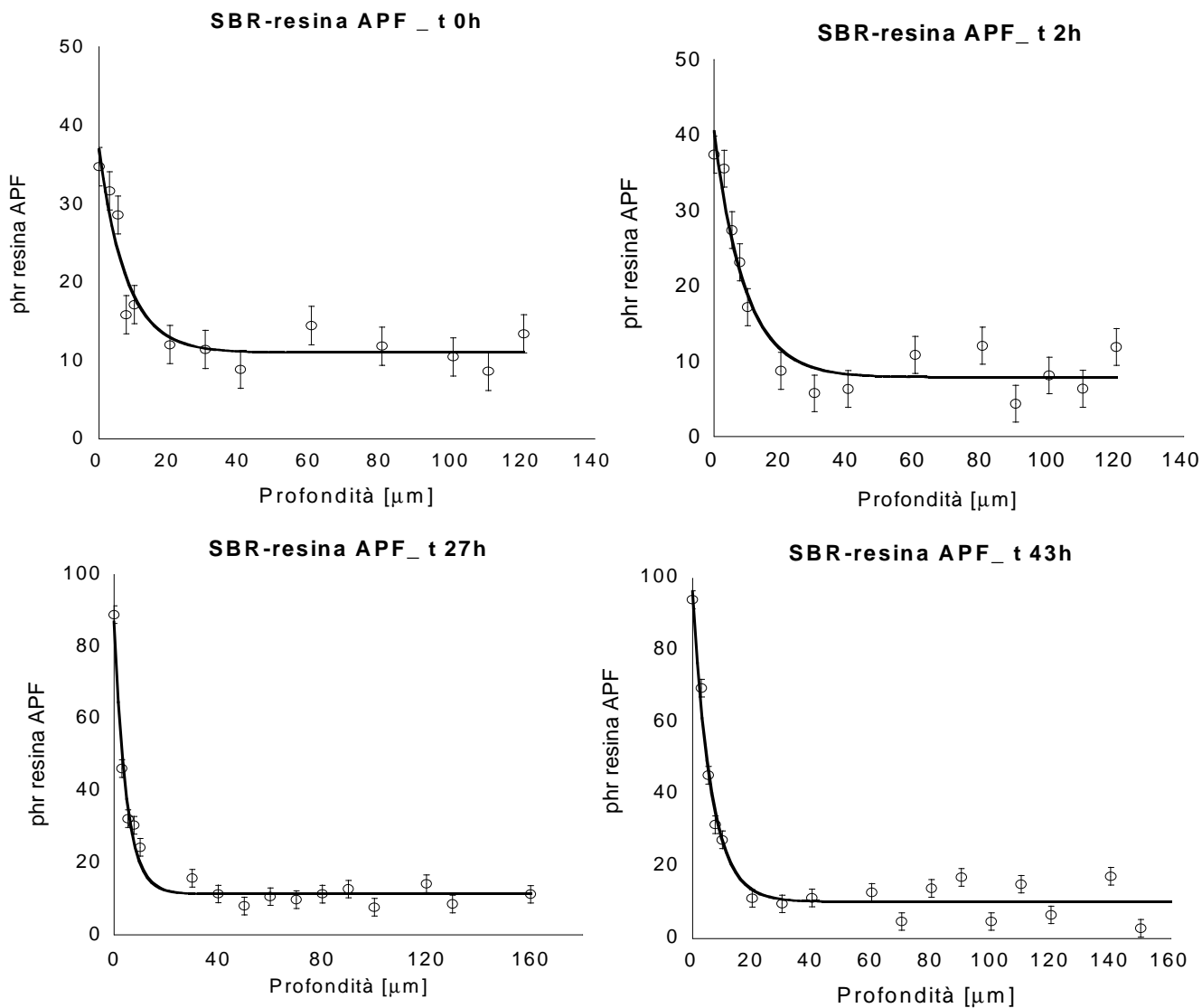




*Figura 7.3.11 Depth profile miscela SBR-resina APF*

Questo comportamento viene spiegato dal fatto che la concentrazione di resina cambia con la profondità, quindi l'intensità del picco della resina in questa zona varia rispetto ai picchi della gomma, modificando così la forma del profilo spettrale complessivo.

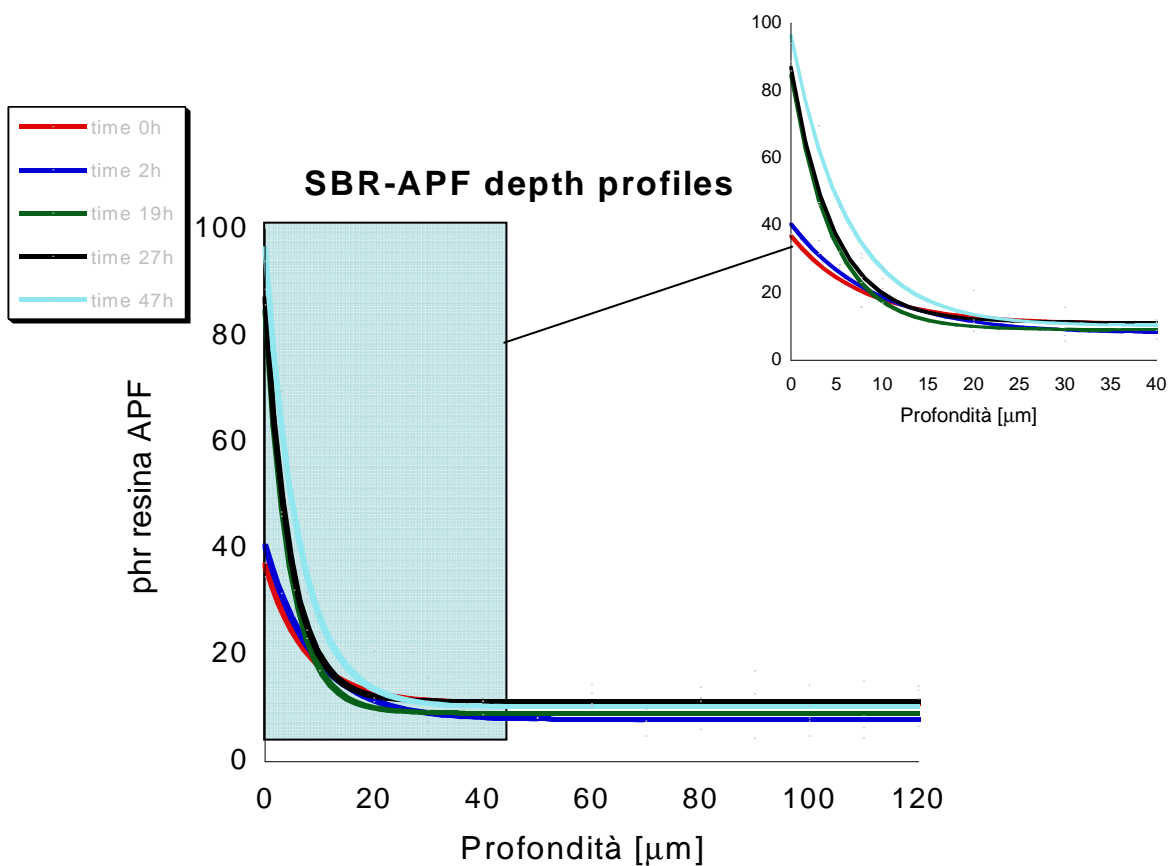
I profili di concentrazione sono, dunque, ricavati riportando, in funzione della profondità, l'area totale tra 1550-1720  $\text{cm}^{-1}$  normalizzata. L'uso della retta di taratura consente poi di passare dal dato spettroscopico ai valori di concentrazione.



*Figura 7.3.12 Depth profiles a diversi tempi*

In fig.7.3.12 sono riportati i depth profiles acquisiti a diversi tempi dalla preparazione del campione. Le curve hanno un andamento non dissimile dai profili individuati per le miscele SBR-Ribetack. I valori di concentrazione di resina in superficie, se paragonati al precedente sistema, risultano maggiori, da ciò deriva che, non solo il sistema SBR-APF ha una superficie con una percentuale di resina superiore, ma anche, considerando tutto lo spessore a diversa composizione, un ammontare complessivo di resina migrata in superficie maggiore. Inoltre, bisogna aggiungere che anche nella prima misura effettuata si

riscontra un profilo di concentrazione ben definito. Il blooming, che si registra in questo caso subito dopo la preparazione del campione, si verifica con ogni probabilità già durante la fase di stampaggio in pressa del campione e nel lasso di tempo che intercorre tra questa e l'avvio della misura; tempo che, comunque, non supera complessivamente i 45-60 minuti.



*Figura 7.3.13 Evoluzione profili di concentrazione sistema SBR-APF*

Le curve di fig.7.3.13 riproducono in funzione del tempo la composizione della superficie del sistema. Il blooming di resina coinvolge uno spessore superficiale di materiale, dove si stabilisce il gradiente di concentrazione, di 25-30 μm. Anche per il sistema SBR-APF il contenuto di resina approssima un valore costante

allontanandosi dalla superficie del campione, valore che risulta essere in buon accordo con la concentrazione nominale di resina in gomma.

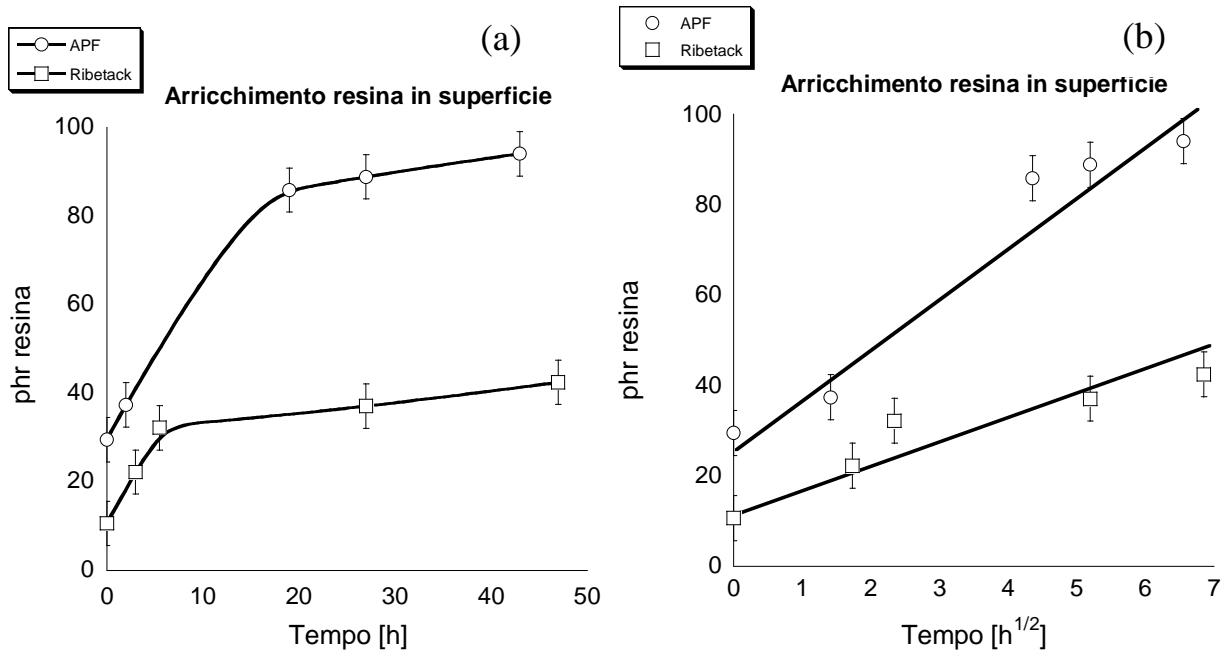


Figura 7.3.14 Concentrazione di resina in superficie nel tempo

La fig.7.3.14 (a) riporta l'andamento in funzione del tempo della composizione superficiale per i due sistemi studiati. È evidente che l'accumulo di resina per il sistema SBR-APF sia molto più pronunciato rispetto al sistema SBR-Ribetack. In fig.7.3.14 (b) invece la concentrazione in superficie viene riportata contro la radice del tempo; i dati tendono a linearizzarsi in tal caso, lasciando ipotizzare un comportamento di tipo Fickiano per l'incremento della concentrazione in superficie.

In fig.7.3.15 in funzione della radice del tempo si riporta l'eccesso superficiale complessivo di resina.

L'eccesso superficiale è calcolato come:

$$Z^* = \int_0^{\infty} [c(z) - c_{\infty}] dz \quad (7.18)$$

dove  $c_\infty$  rappresenta la concentrazione di resina lontano dalla superficie. La forma funzionale di  $c(z)$  utilizzata nella (7.18), e ricavata dai profili di figg.7.3.3-7.3.12, è un decadimento esponenziale.

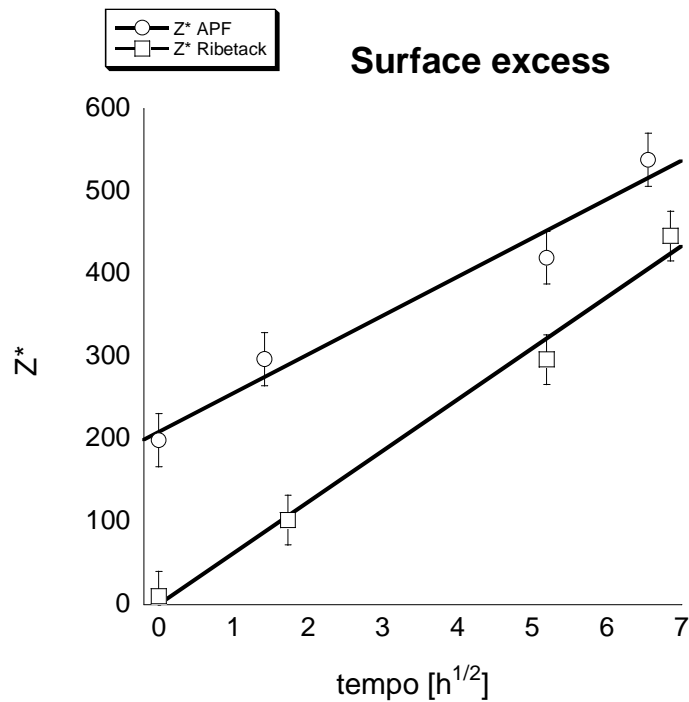


Figura 7.3.15 Surface excess contro la radice del tempo

Il surface excess ha, in entrambi i sistemi, un andamento lineare con la radice del tempo. In queste condizioni è ragionevole pensare che  $Z^*$  aumenti in proporzione a  $(Dt)^{\frac{1}{2}}$ , dove  $D$  è il coefficiente di diffusione di bulk, e che  $Z^*$  possa essere approssimata da[1]:

$$Z^* = (c_\infty^s - c_\infty) (Dt)^{\frac{1}{2}}$$

(7.19)

$c_\infty^s$  è la concentrazione in superficie all'equilibrio. Con questa ipotesi, ed estrapolando la pendenza dal grafico di fig., è possibile ottenere una stima del coefficiente di diffusione dalla resina in gomma:

$$D_{Ribetack} = 8.9 \cdot 10^{-12} \frac{cm^2}{s}$$

$$D_{APF} = 8.3 \cdot 10^{-12} \frac{cm^2}{s}$$

[1] X. Zhao, W. Zhao, J. Sokolov, et al. *Macromolecules* **1991**, 24, 5991-5996

### 7.3.5 Sistemi poliisoprene/Ribetack e poliisoprene/APF

La migrazione di resina in superficie è stata studiata in una diversa matrice polimerica. Mescole di poliisoprene-resina Ribetack e poliisoprene-resina APF sono state preparate per miscelazione meccanica inglobando 7 phr di resina nell'elastomero.

In fig.7.3.16 è mostrato lo spettro Raman del poliisoprene. In maniera analoga ai sistemi a base di SBR, sono state eseguite misure di dpth profiling sulle miscele di poliisoprene-resina.

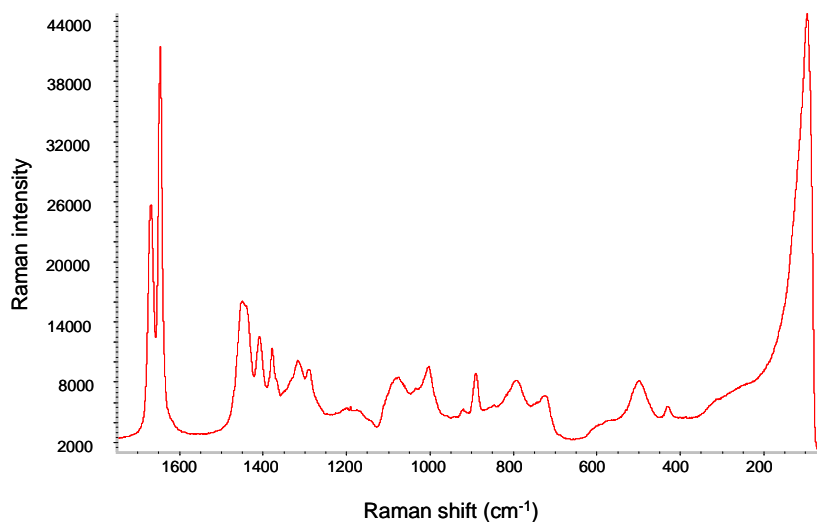
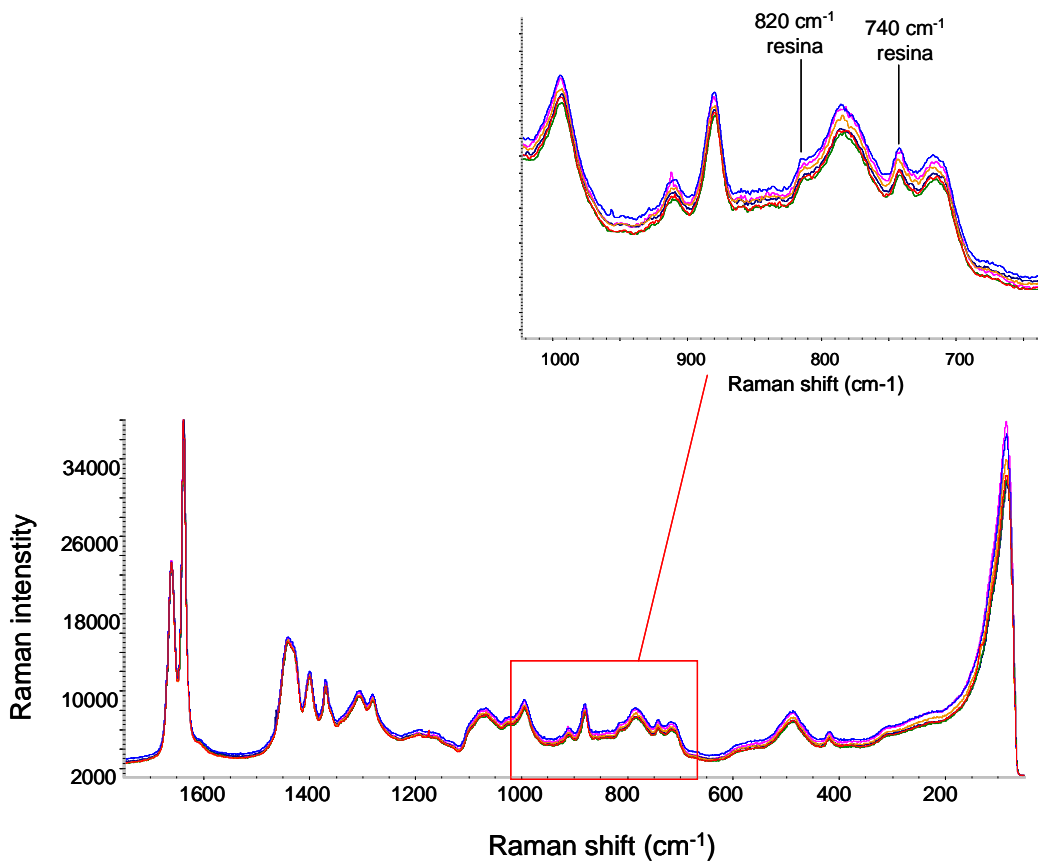


Figura 7.3.16 Spettro Raman del poliisoprene

Nel caso della miscela poliisoprene-Ribetack gli spettri della miscela mostrano una banda ben risolta della resina a  $740\text{ cm}^{-1}$  ed una spalla a  $820\text{ cm}^{-1}$ .

Gli spettri acquisiti in una scansione in profondità sono mostrati in fig.7.3.17. Gli spettri della miscela a diverse profondità non mostrano un chiaro cambiamento dell'intensità dei picchi della resina in rispetto ai segnali della gomma. Il contenuto di resina sembra essere omogeneo nella miscela indipendentemente dalla posizione in cui viene registrato lo spettro. Profili di profondità sono stati acquisiti nell'arco di 67 h dalla preparazione del campione e sono mostrati in fig.7.3.18.



*Figura 7.3.17 Depth profile su sistema poliisoprene-resina Ribetack*

I profili sono ottenuti riportando il rapporto tra l'area del picco a  $740\text{ cm}^{-1}$  e l'area del picco della gomma a  $880\text{ cm}^{-1}$  in funzione della profondità. I dati di fig.7.3.18 collassano, nei limiti dell'errore connesso alla misura, su una retta orizzontale, sono dispersi cioè intorno ad un valore costante del rapporto. Questo andamento si ripete per tutte le misure eseguite a diversi tempi.

Nei limiti della sensibilità dell'approccio utilizzato non sembra, dunque, svilupparsi nel sistema un gradiente di concentrazione tale da essere messo in evidenza.

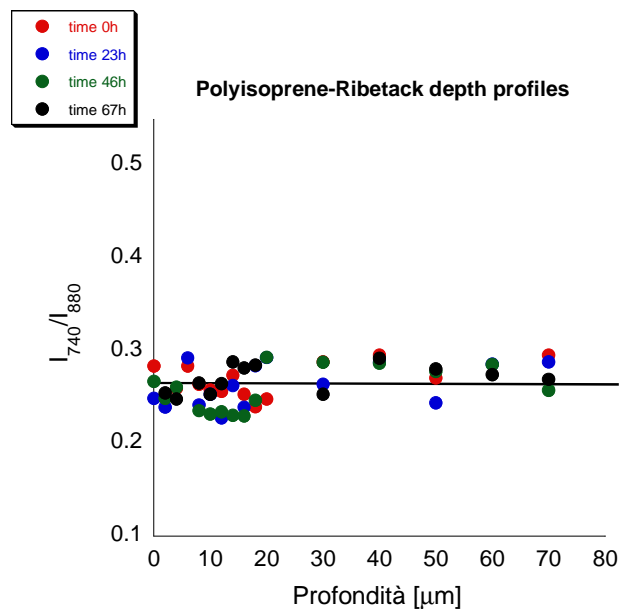


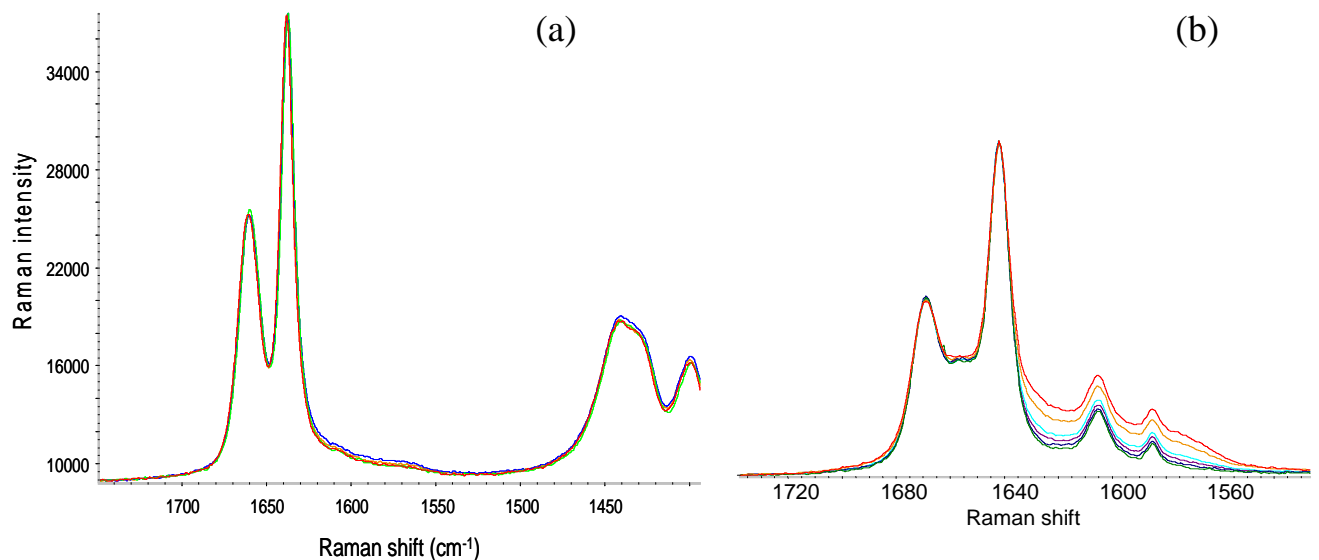
Figura 7.3.18 Depth profiles a diversi tempi per il sistema poliisoprene-ribetack

Misure di depth profiling sono state effettuate su miscele di poliisoprene e resina APF. Similmente al sistema SBR-APF negli spettri della miscela in esame non si riscontrano picchi isolati della resina. Anche per il sistema poliisoprene-APF, comunque, si evidenzia una spalla, dovuta ad un picco della resina, intorno a



1605  $\text{cm}^{-1}$  nella zona dei doppi legami della gomma. In fig.7.3.19 (a) si riportano gli spettri di un depth profile eseguito sul sistema.

Per confronto viene mostrato in fig.7.3.19 (b) una misura eseguita sul sistema SBR-APF.



*Figura 7.3.19 (a) Depth profile sistema poliisoprene-APF, (b) depth profile sistema SBR-APF*

Le evidenze sperimentali dimostrano superflue ulteriori analisi del dato spettroscopico, potendo indubbiamente affermare che nel sistema non si verificano apprezzabili effetti di blooming di resina in superficie.

In modo del tutto analogo al caso della miscela poliisoprene-Ribetack, non si verificano fenomeni di trasporto ed il sistema risulta congelato in una situazione di equilibrio in cui la concentrazione di resina è invariabilmente costante, sia sulla superficie che nel bulk del materiale.