



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali**  
**Corso di Laurea in Fisica**

# **Risposta meccanica di un elastomero reale**

*Studente*  
Giovanni Rillo

*Relatore*  
Dott. Tullio Scopigno

*Correlatore*  
Dott. Carino Ferrante

Anno Accademico 2010/2011



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>1 Misure statiche</b>	<b>5</b>
1.1 Il modello di Kuhn . . . . .	5
1.1.1 La singola catena . . . . .	7
1.1.2 Un network di catene . . . . .	8
1.1.3 Tensioni e forze . . . . .	9
1.2 Confronto con i dati sperimentali . . . . .	9
1.2.1 Apparato sperimentale . . . . .	9
1.2.2 Analisi dei dati . . . . .	10
1.3 Il modello di Mooney-Rivlin . . . . .	11
1.3.1 Sviluppo del modello . . . . .	11
1.3.2 Analisi dei dati -II . . . . .	12
1.4 Alcune considerazioni . . . . .	14
<b>2 Misure dinamiche</b>	<b>15</b>
2.1 Dati sperimentali . . . . .	15
2.2 Rilassamenti termici . . . . .	16
2.3 Rilassamenti viscoelastici . . . . .	18
2.3.1 Il modello di Kelvin-Volgt . . . . .	18
2.3.2 Il modello di Maxwell . . . . .	19
2.3.3 Il solido standard lineare . . . . .	20
2.4 Analisi dei dati . . . . .	21
2.5 Il modello di Maxwell generalizzato . . . . .	24
2.6 Analisi dei dati II . . . . .	25
2.6.1 Alcune considerazioni . . . . .	29
<b>Bibliografia</b>	<b>31</b>

# Introduzione

Un elastomero reale è un solido caratterizzato dal suo elevato grado di deformabilità: esemplari di gomma vulcanizzata possono essere sottoposti a elongazioni del 400% e ritornare pressochè reversibilmente nella condizione di riposo. In questo senso per caratterizzare il comportamento elastico del materiale le variabili più naturali da utilizzare sono forze (tensioni) applicate e parametri che tengano conto della deformazione (elongazioni, angoli di inclinazione); tuttavia se invece di trasformazioni reversibili prendiamo in esame processi dinamici, un elastomero reale mostrerà un comportamento di tipo viscoelastico e termodinamico.

In questa dissertazione ci si propone di studiare la risposta meccanica di un elastomero a partire da dati sperimentali in diverse situazioni:

- Condizioni statiche: in questo caso ciò che si vuole studiare è il comportamento puramente elastico di un elastomero. In particolare, a partire da un diagramma *forza applicata vs lunghezza*, si presenteranno dei modelli per la descrizione dell'oggetto e si confronteranno i risultati ottenuti con i dati sperimentali.
- Condizioni dinamiche: si studierà la forza esercitata dall'elastico in condizioni di elongazione costante, evidenziandone i comportamenti viscoelastici e termodinamici. Si proporranno semplici modelli adatti a descrivere i due processi, individuando quantità adatte a caratterizzarli e a distinguerli.

L'analisi è stata condotta a partire da dati ricavati da misurazioni effettuate all'università dell'Aquila, resi disponibili dal dottor Carino Ferrante e dal professor Adriano Filipponi.

# Capitolo 1

## Misure statiche

Lo studio di un elastomero reale in condizioni statiche si basa su misurazioni della forza applicata (o della tensione) al materiale nelle varie condizioni di deformazione: estensione semplice lungo uno o due assi, compressione, deformazione per sforzo di taglio.

In questa sede analizzeremo le risposte meccaniche dell'elastomero nel caso di estensione semplice uniassiale. Se il comportamento di un blocco di gomma fosse schematizzabile come quello di una molla è ovvio che avremmo  $f = -k\Delta x$ : tuttavia misure dirette effettuate con un elastico, in condizioni isoterme, portano ai risultati riportati in figura 1.1

Per poter interpretare correttamente i dati si rende necessario lo sviluppo di un modello in grado di render conto del comportamento “anomalo” di un elastomero rispetto ad altri comuni materiali.

### 1.1 Il modello di Kuhn

Il modello di Kuhn si propone di studiare e spiegare l'elasticità del materiale a partire da considerazioni statistiche sulla sua struttura molecolare: a differenza dei solidi convenzionali, i cui atomi (o molecole) vengono visti inchiodati in posizioni fisse di un reticolo, le molecole di un elastomero possono (e sono, in questo modello) essere assimilate a lunghe catene snodabili, connesse tra di loro in pochi punti detti crosslinks. Si ipotizza poi che le interazioni tra una catena e l'altra siano trascurabili: sostanzialmente quindi il materiale si presenterà come una rete di catene libere di muoversi nello spazio, se non per la presenza dei crosslinks.

Lo schema di sviluppo del modello diventa quindi il seguente: in virtù della condizione di non-interazione si studia statisticamente il comportamento della singola catena; fatto questo, le quantità interessanti del materiale nel suo complesso (come vedremo, ad esempio, l'entropia totale) saranno ottenute semplicemente sommando quelle delle singole catene e da lì, tramite opportune

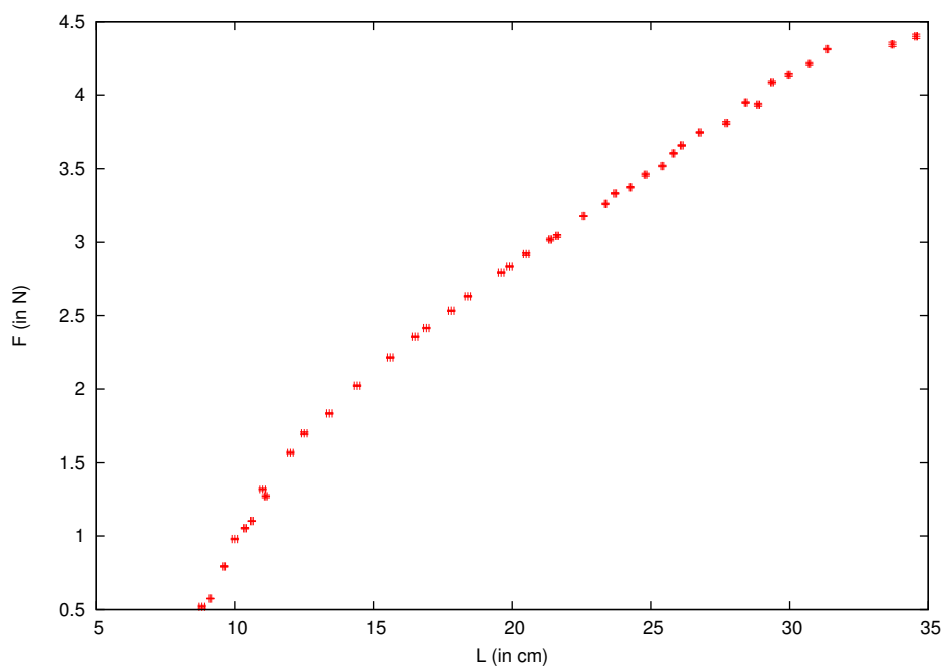


Figura 1.1: Grafico della forza esercitata dall'elastico in funzione dell'elongazione: l'elastico, in condizioni di riposo, è lungo  $7.7 \pm 0.1$  cm.

relazioni termodinamiche, si raggiungeranno espressioni funzionali di quantità microscopiche.

Si noti come la condizione di crosslinking risulti abbastanza delicata: se non ci fossero crosslinks il materiale sarebbe del tutto analogo a un fluido (o a un gas); d'altra parte la loro presenza deve porre costrizioni trascurabili al volume accessibile all'estremo della singola catena in presenza delle altre (se così non fosse si avrebbe correlazione tra gradi di libertà supposti indipendenti).

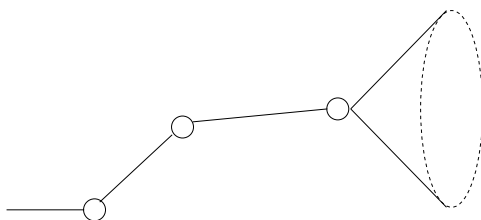


Figura 1.2: Singola catena: ogni segmento molecolare può ruotare attorno ai crosslinks. In una molecola reale tale rotazione è vincolata ad un angolo fisso a causa dei legami mentre nel modello di Kuhn è libera a  $360^\circ$

### 1.1.1 La singola catena

La singola catena viene vista come un insieme di  $n$  segmenti di lunghezza  $l$ : ogni segmento si può orientare in una direzione completamente random nello spazio. Sotto queste ipotesi si può dimostrare che, fissato un estremo della catena nell'origine, l'altro estremo si trova in una posizione  $P = (x, y, z)$  con densità di probabilità gaussiana:

$$p(x_1, x_2, x_3) = \frac{b^3}{\pi(\frac{3}{2})} \exp(-b^2(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)) \quad b^2 = \frac{3}{2nl^2} \quad (1.1)$$

È immediato dedurre che

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty r^2 \cdot p(r) dr}{\int_0^\infty p(r) dr} = nl^2 \quad (1.2)$$

Di conseguenza  $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{nl}$  può essere assunta come la distanza media tra due estremi di una catena libera. La formula è solo approssimata ed è valida per  $r \ll nl$ , ossia per catene la cui lunghezza sia molto inferiore alla condizione di massima estensione.

Per ogni catena cui siano note la lunghezza completamente estesa  $R$  e la distanza media tra gli estremi  $r$  si possono calcolare i parametri  $n$  e  $l$  della catena libera equivalente sulla base delle uguaglianze

$$R = nl \quad r^2 = nl^2$$

Le catene molecolari reali non sono assimilabili alle catene appena descritte: ogni giunzione non ruota liberamente ma ha un angolo di valenza che ne restringe i movimenti. Tuttavia se il numero di links  $n$  è molto elevato, la distribuzione tra le due estremità della catena sarà comunque gaussiana.

### L'entropia della catena

Nella descrizione statistica del problema possiamo calcolare l'entropia da associare alla catena a partire dalla definizione di Boltzmann:  $s = k \ln(N)$ , dove  $N$  è il numero di configurazioni accessibili al sistema. Nel caso di una catena con un estremo fissato e l'altro libero di muoversi in un volumetto  $dV$  l'entropia sarà allora:

$$s = k \ln [p(x_1, y_1, z_1)dV] = k \ln(\text{cost}) - kb^2r^2 + k \ln(dV) = c - kb^2r^2$$

Idealmente quindi l'entropia è massima quando  $r=0$  e decresce via via che la catena si allunga (più la catena è lunga, minori sono le configurazioni accessibili).

### 1.1.2 Un network di catene

Caratterizzata la singola catena va chiarito il meccanismo di deformazione del materiale durante l'allungamento studiato:

- L'entità "catena" è il segmento di molecola compreso tra due crosslinks: ogni catena segue la densità di probabilità precedentemente espressa, con tutto ciò che ne consegue.
- Il volume del materiale rimane costante durante l'allungamento di uno degli assi (giustificabile sperimentalmente)
- I crosslinks non sono fissi ma si muovono con continuità via via che il campione si deforma; si immagina cioè che la singola catena "segua" l'intero elastomero nell'allungamento, ossia il rapporto  $\lambda = \frac{L}{L_0}$  è uguale per la singola catena e per il materiale nel suo insieme (deformazione affine)

Posto che l'elastomero, nella condizione iniziale, sia un cubo di lato unitario è conveniente introdurre  $\lambda_i = \frac{L_i}{L_{i0}}$ , ( $i = 1, 2, 3$ ), dove  $L_i$  è la lunghezza nello stato deformato dell'elastomero lungo l'i-simo asse e  $L_{i0}$  la lunghezza nella stato a riposo: l'ipotesi di volume costante si traduce nell'espressione

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$$

Tramite l'ipotesi di deformazione affine, il rapporto di elongazione/contrazione lungo ogni asse  $\lambda_i$  che si misura macroscopicamente sul materiale può essere attribuito a ogni singola catena:  $x_i = \lambda_i x_{i0}$ . Nello stato di partenza l'entropia è  $s_0 = -kb^2 r_0^2 = -kb^2(x_{01}^2 + x_{02}^2 + x_{03}^2)$ ; in quello finale  $s = -kb^2 r^2 = -kb^2(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) = -kb^2[(\lambda_1 x_{10})^2 + (\lambda_2 x_{20})^2 + (\lambda_3 x_{30})^2]$ .

Si ottiene così che la variazione di entropia nel processo di deformazione è

$$\Delta S = \sum \Delta s = -kb^2[(\lambda_1^2 - 1) \sum x_{10}^2 + (\lambda_2^2 - 1) \sum x_{20}^2 + (\lambda_3^2 - 1) \sum x_{30}^2].$$

Posto che la direzione di una catena nello spazio sia completamente casuale, si ha

$$\sum x_{01}^2 = \sum x_{02}^2 = \sum x_{03}^2 = \frac{1}{3} \sum r_0^2 = \frac{1}{3} N \langle r_0^2 \rangle, \text{ e quindi}$$

$$\Delta S = \sum \Delta s = -\frac{1}{3} N k b^2 \langle r_0^2 \rangle (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3).$$

Infine dalla forme di  $b^2$  e  $\langle r^2 \rangle$  riportate nelle equazioni 1.1 e 1.2 si ottiene

$$\Delta S = \sum \Delta s = -\frac{1}{2} N k (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (1.3)$$



### 1.1.3 Tensioni e forze

Perchè è così importante l'entropia? Per rispondere occorre fare alcune considerazioni termodinamiche. Le possibili configurazioni che ogni catena può assumere singolarmente sono tutte isoenergetiche (in realtà la natura dei legami chimici impone la formazione di un angolo di rotazione tra un segmento e un altro, proibendo alcune conformazioni). Poichè per il primo e il secondo principio della termodinamica  $du = Tds + dw$ , in assenza di variazioni energetiche abbiamo  $dw = -Tds$ . Se le interazioni tra le catene sono trascurabili, ciò varrà per il network nel suo insieme: possiamo riscrivere  $dW = -TdS = -d(TS) + SdT$ . Se la deformazione è isoterma arriviamo alla conclusione che

$$dW = -d(TS) \quad \Rightarrow \quad W = -TS$$

ossia il lavoro compiuto sull'elastomero è direttamente proporzionale all'entropia. Se si aggiunge la condizione di incompressibilità otteniamo l'espressione

$$W = \frac{1}{2}G(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \frac{1}{\lambda_1^2\lambda_2^2} - 3) \quad , G = NkT$$

In generale  $f_i = \frac{dW}{d\lambda_i}$ : in un caso di elongazione uniassiale otteniamo

$$f_1 = G(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^3\lambda_2^2}) \quad f_2 = G(\lambda_2 - \frac{1}{\lambda_2^3\lambda_1^2}) = 0$$

Dalla seconda equazione si ricava  $\frac{1}{\lambda_2^2} = \lambda_1$  e sostituendo nella prima

$$f_1 = G(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2})$$

## 1.2 Confronto con i dati sperimentali

### 1.2.1 Apparato sperimentale

Il campione di gomma vulcanizzata è una banda a sezione rettangolare ripiegata su se stessa in modo da formare un anello (elastico). La lunghezza della banda è di  $15.2 \pm 0.2$ cm. Sotto una tensione trascurabile l'anello assume una forma rettilinea con lunghezza  $7.7 \pm 0.1$ cm. Le misurazioni sono state effettuate utilizzando una bilancia elettronica: si è applicato a un capo dell'elastico un peso di massa nota ( $m_{peso}$ ), facendo in modo che, in uno stato di elongazione stabilito, il peso fosse in contatto con il piatto della bilancia. L'elastico è poi stato sollecitato in varie maniere (allungamenti e contrazioni, riscaldamenti) per eliminare i contributi viscosi ai valori della forza (studiati nel capitolo 2) ed evidenziare il solo comportamento elastico. In pratica la misura registrata dalla bilancia ( $m_{bil}$ ) assume un valore asintotico, che rappresenta uno stato "statico" per l'elastico. Per ricavare la forza esercitata dall'elastico è sufficiente eseguire  $F = (m_{peso} - m_{bil})g$

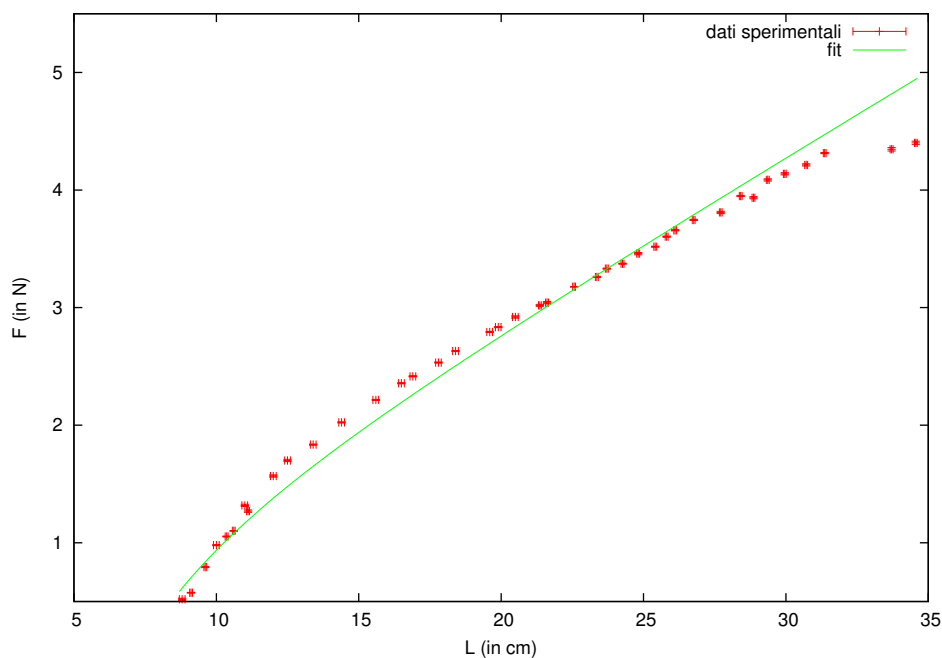


Figura 1.3: Dati sperimentali e fit eseguito a partire dalla funzione  $f = G(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2})$

### 1.2.2 Analisi dei dati

Ricavata una forma funzionale teorica da confrontare con i dati sperimentali, possiamo eseguire un fit a partire dall'espressione  $f = G(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2})$  e cercare di ricavare i parametri  $G$  e  $L_0$ :

- $G = 1.01 \pm 0.02N$
- $L_0 = 7.06 \pm 0.14cm$

L'unica grandezza su cui si ha un controllo sperimentale è  $L_0$ , che, misurato, risulta  $7.7 \pm 0.1cm$ : il valore ottenuto dal fit è evidentemente sottostimato. Come si nota l'accordo non è certo perfetto: in particolare per elongazioni superiori a 30 cm (elongazioni del 400%) l'andamento teorico predice, a parità di forza applicata, lunghezze inferiori. Nell'ambito del modello di Kuhn possiamo provare a ricavare uno dei due parametri ( $G$  e  $L_0$ ) mediante integrazione numerica: considerando che  $\int_{L_1}^{L_2} f dL = G[\frac{L_2^2 - L_1^2}{2L_0} + L_0^2(\frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1})]$ , si può ottenere una stima dell'integrale a partire dai punti sperimentali e quindi ottenere uno dei due parametri. Ovviamente tale metodo necessita di conoscere a priori  $G$  o  $L_0$ .

La funzione è relativamente liscia: usando il metodo dei trapezi otteniamo per il valore dell'integrale  $I = 75,95N \cdot cm$  (si ricordi che con questo metodo

si sottostima comunque l'integrale). Invertendo la formula precedente e utilizzando per  $L_0$  il valore misurato direttamente si ottiene  $G = 1.12 \pm 0.02N$ , lievemente superiore a quello ottenuto dal fit.

Sono varie le ipotesi per spiegare le deviazioni dalla teoria statistica: tra le più significative ci sono senza dubbio le considerazioni sull'energia interna e sulla presenza di peculiarità topologiche di un dato materiale. Le configurazioni accessibili al sistema sono state assunte isoenergetiche; inserendo un termine di interazione si può tener conto dei cambiamenti di energia interna tra due diversi stati. D'altro canto difetti topologici (come entanglement tra diverse catene) possono minare la distribuzione di probabilità delle catene e far intervenire altri effetti di correlazione.

### 1.3 Il modello di Mooney-Rivlin

Il modello di Kuhn mostra limiti evidenti nell'accordo con i dati sperimentali; d'altronde le assunzioni che sono state fatte per svilupparlo sono numerose e alcune di esse di dubbia giustificazione. Un modello che si affianca a quello statistico è il cosiddetto modello di Mooney-Rivlin, di origine semi-empirica, in cui si cerca una forma funzionale dell'energia in funzione delle elongazioni  $W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$  a partire da considerazioni specifiche.

#### 1.3.1 Sviluppo del modello

Le assunzioni alla base del modello sono l'incompressibilità e l'isotropia dell'elastomero nello stato di partenza. La condizione di isotropia richiede che  $W$  dipenda in maniera simmetrica dalle elongazioni lungo gli assi principali  $\lambda_i$ ; inoltre, se si sottopone l'elastomero a una rotazione di  $180^\circ$  intorno ad uno degli assi principali le elongazioni lungo gli altri due cambieranno segno mentre le proprietà del materiale nel suo complesso rimangono invariate. Poiché ovviamente ciò vale per ogni asse, si giunge alla conclusione che  $W$  debba dipendere da potenze pari di  $\lambda_i$ .

È quindi possibile cercare opportune funzioni  $W$  a partire dai più semplici polinomi rispondenti a queste caratteristiche:

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2 \quad I_3 = \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2$$

La condizione di incompressibilità (volume costante,  $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$ ) porta alle ulteriori semplificazioni:

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad I_2 = \frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} \quad I_3 = 1$$

La generica funzione  $W(\lambda_i)$  sarà esprimibile come  $W = \sum_{i=0, j=0}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j$ : i termini fra parentesi sono scelti in modo tale che  $W(\lambda_i = 1)$

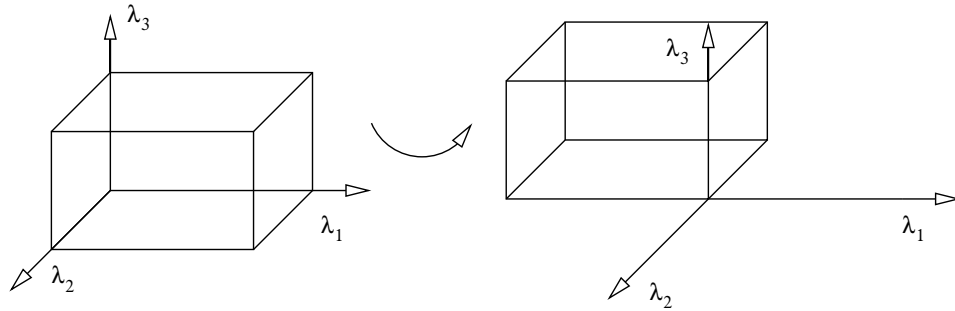


Figura 1.4: Esempio di rotazione intorno all'asse verticale:  $\lambda_3$  rimane invariato mentre  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  cambiano segno

(energia nello stato indeformato) sia zero. Si può notare come ponendo  $C_{ij} \neq 0$  per  $i=1, j=0$  otteniamo la forma di  $W$  predetta dal modello di Kuhn; invece

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) = C_{10}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_{01}\left(\frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} - 3\right)$$

è la funzione lineare di  $I_1$  e  $I_2$  più generale, detta equazione di Mooney: volendo  $C_{01}$  può essere visto come un parametro che tiene conto delle deviazioni dalla teoria statistica riscontrate nelle misure. Nel caso di estensione semplice  $\lambda_2^2 = \lambda_3^2 = \frac{1}{\lambda_1}$ ,  $W = C_{10}(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3) + C_{01}(\frac{1}{\lambda_1^2} + 2\lambda_1 - 3)$ . Derivando rispetto a  $\lambda_1$  troviamo infine l'espressione della forza in funzione dell'elongazione:

$$f = 2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)\left(C_{10} + \frac{C_{01}}{\lambda_1}\right)$$

### 1.3.2 Analisi dei dati -II

L'espressione della forza precedente può essere riscritta nella forma

$$\frac{f}{\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)} = 2\left(C_{10} + \frac{C_{01}}{\lambda_1}\right)$$

Graficando il termine a sinistra in funzione di  $\frac{1}{\lambda_1}$  otteniamo uno dei cosiddetti *Mooney plot*: se la forma funzionale è rispettata ci si attende che i dati seguano un andamento lineare. Usando per il calcolo di  $\lambda = \frac{L}{L_0}$   $L_0 = 7.7 \pm 0.1\text{cm}$  misurato direttamente otteniamo dai dati iniziali il grafico in figura 1.5.

Come si può notare, l'andamento lineare è evidente per estensioni superiori al 150%, nonostante una piccola deviazione degli ultimi due punti. D'altro canto, quando ci avviciniamo alla condizione di riposo gli errori sull'ordinata

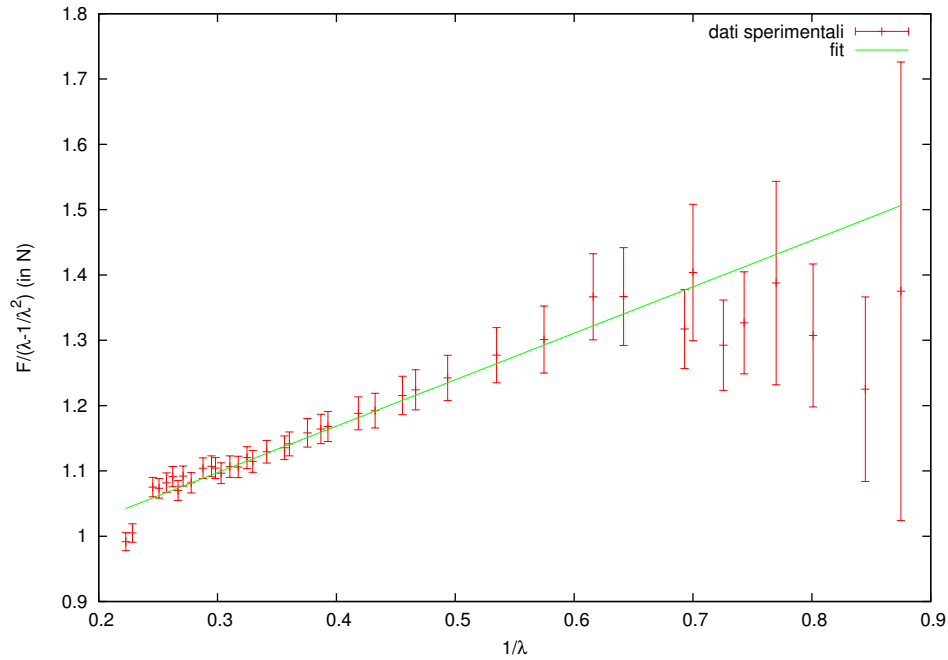


Figura 1.5: *Mooney plot* a partire dai dati in figura 1.1

tendono a diventare sempre più grandi e la forma funzionale non è più chiaramente riconoscibile.

Come per il modello di Kuhn si può provare a eseguire un fit direttamente sulla funzione

$$f = 2\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)(C_{10} + C_{01}\frac{L_0}{L})$$

ottenendo:

- $2C_{10} = 0.909 \pm 0.009\text{N}$
- $2C_{01} = 0.78 \pm 0.04\text{N}$
- $L_0 = 8.01 \pm 0.04\text{cm}$

Il valore ottenuto per  $L_0$  è significativamente diverso dal precedente trovato e affetto da minor incertezza (in virtù del miglior accordo tra dati sperimentali e funzione teorica): esso si avvicina maggiormente al valore misurato direttamente rispetto a quello ottenuto dal modello di Kuhn, sebbene stavolta  $L_0$  risulta sovrastimato. Notiamo inoltre come  $C_{01}$  sia dello stesso ordine di grandezza di  $C_{10}$ : ciò significa che il modello di Kuhn abbia bisogno di forti correzioni per descrivere i dati sperimentali (in linea di principio si poteva

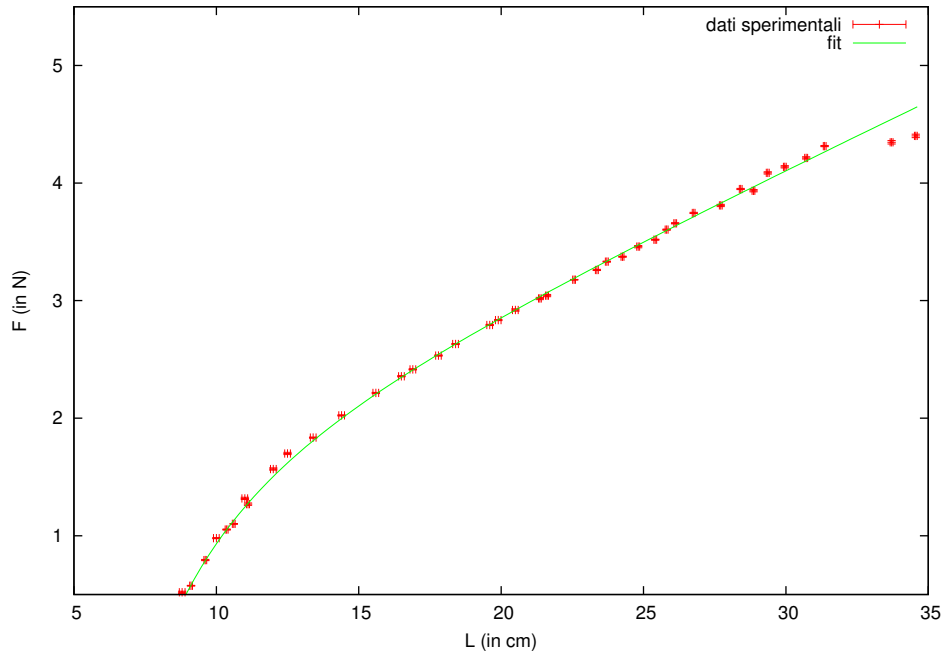


Figura 1.6: Dati sperimentali e fit eseguito a partire dalla funzione  $f = 2\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)(C_{10} + C_{01}\frac{L_0}{L})$

sperare di ottenere  $C_{01} \ll C_{10}$ , cosa che avrebbe permesso di vedere la teoria statistica come la base su cui poi costruire correzioni di ordine superiore).

## 1.4 Alcune considerazioni

In condizioni di allungamento semplice lungo un asse, la formula della forza fornita dal modello di Rivlin-Mooney si accorda abbastanza bene ai dati sperimentali. Anche il valore di  $L_0$  trovato si avvicina di più a quello misurato direttamente rispetto a quello fornito dal modello di Kuhn.

D'altro canto l'analisi condotta coinvolge solo allungamenti lungo un asse mentre per caratterizzare completamente un elastomero bisognerebbe sottoporlo a diversi tipi di deformazione. Da alcuni esperimenti [5] si scopre che, per lo stesso elastico,  $C_{01}$  e  $C_{10}$  non si mantengono costanti nei diversi esperimenti, ossia falliscono nel tentativo di dare una rappresentazione unitaria dell'elastomero. Addirittura, considerando la sola deformazione assiale ma inglobando la compressione, si trova che per  $\lambda < 1$   $\frac{C_{01}}{C_{10}} \approx 0$ , mentre per  $\lambda > 1$   $\frac{C_{01}}{C_{10}} \approx 1$  (come verificato direttamente).

## Capitolo 2

# Misure dinamiche

Nel Capitolo 1 si è visto come è possibile caratterizzare e interpretare la risposta elastica di un elastomero in condizioni di allungamento statico: le misure sono state effettuate dopo aver sollecitato l'elastico in vari modi, e i dati sono stati presi "all'equilibrio". In questo modo non si tiene conto di una classe di fenomeni transienti che si manifestano dinamicamente: ad esempio un elastomero sottoposto per un certo lasso di tempo a una forza costante si deformerà nel tempo tendendo asintoticamente a un'allungamento di equilibrio (*deformazione*); oppure, se tenuto in uno stato di elongazione fissa, la forza esercitata dal materiale andrà incontro a un processo di rilassamento (*rilassamento degli sforzi*). In questo capitolo l'obiettivo è dare una semplice interpretazione a questi effetti.

### 2.1 Dati sperimentali

In figura 2.1 sono riportate misurazioni effettuate sul secondo tipo di fenomeno. In questo caso l'elastico, come nelle misurazioni effettuate nel capitolo precedente, è tenuto in condizioni di elongazione costante tramite un peso, appoggiato al piatto della bilancia. Una volta posizionato, l'elastico è stato sollecitato più volte, in modo da produrre più curve di rilassamento della forza in funzione del tempo. Anche in questo caso la forza esercitata è ottenibile sottraendo alla massa del peso la massa registrata dalla bilancia <sup>1</sup>. Dal grafico stesso sono riconoscibili due diversi tipi di stimolazione:

- *sollecitazione meccanica*, effettuata contraendo e rilassando rapidamente l'elastico
- *sollecitazione termica*, effettuata riscaldando la gomma

---

<sup>1</sup>Si noti che si parla di forza e massa: ovviamente la prima è ottenibile a partire dalla seconda moltiplicando per l'accelerazione di gravità. Disponendo delle misure in termini di massa si è preferito non effettuare la conversione

In particolare dopo il primo rilassamento (avvenuto dopo aver rilasciato l'elastico appena posto sulla bilancia), in cui sono riscontrabili sia effetti termici che viscoelastici, i primi quattro sono dovuti a sollecitazione meccanica, i successivi quattro a quella termica, gli ultimi due di nuovo a quella meccanica. Dal punto di vista termodinamico la sollecitazione meccanica può essere assunta come adiabatica reversibile poichè la sollecitazione è rapida e nel processo l'elastico scambia una quantità di calore trascurabile con l'ambiente; d'altro canto temperatura iniziale e finale coincidono (e sono a loro volta uguali a quella ambiente). Ad una prima visione l'andamento della forza in entrambi i tipi di rilassamento può essere approssimato ad un esponenziale decrescente: vedremo in seguito quali siano i presupposti di un simile andamento e quale grado di precisione questa rappresentazione fornisca (ed eventualmente come sia migliorabile).

D'altro canto si può subito notare che, se si vuole portare all'equilibrio il materiale, il metodo più efficiente è quello della sollecitazione termica. Nei rilassamenti viscoelastici avvenuti di seguito la forza, passato il transiente dovuto alla nuova sollecitazione, si attesta sulla stessa discesa dei precedenti, mentre il processo di riscaldamento rompe questa continuità introducendo una sorta di "effetto memoria" (a diversi riscaldamenti corrispondono diversi valori asintotici della forza). È utile infine ricordare che ci si sta concentrando sull'evoluzione dinamica dei valori di forza dovuta all'elastomero: essendo il valore d'equilibrio di 392 g si ha comunque che  $\frac{\Delta f}{f} \approx 5\%$  nei rilassamenti viscoelastico, 10-15 % nei rilassamenti termici, 25 % durante l'intero processo.

## 2.2 Rilassamenti termici

La gomma, se riscaldata, tende a contrarsi: è facilmente intuibile quindi che se è mantenuta in elongazione fissa si verificherà un aumento della forza esercitata; nel processo di termalizzazione l'elastico si riporterà in equilibrio termodinamico con l'ambiente circostante e conseguentemente i valori di forza scenderanno. Una prima relazione significativa per capire tale fenomeno è quella fra forza e temperatura; presupponendo come fatto nel Capitolo 1 che per un elastomero valga  $dU = \delta Q + fdl$ , le relazioni termodinamiche di Maxwell forniscono la seguente uguaglianza:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_{p,T} = - \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{p,l}$$

Ci interessa il secondo membro di questa uguaglianza: se per l'entropia prendiamo l'espressione trovata nel precedente capitolo nell'equazione 1.3 e la scriviamo nel caso di elongazione uniassiale troviamo che

$$S = -\frac{1}{2}Nk\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)$$



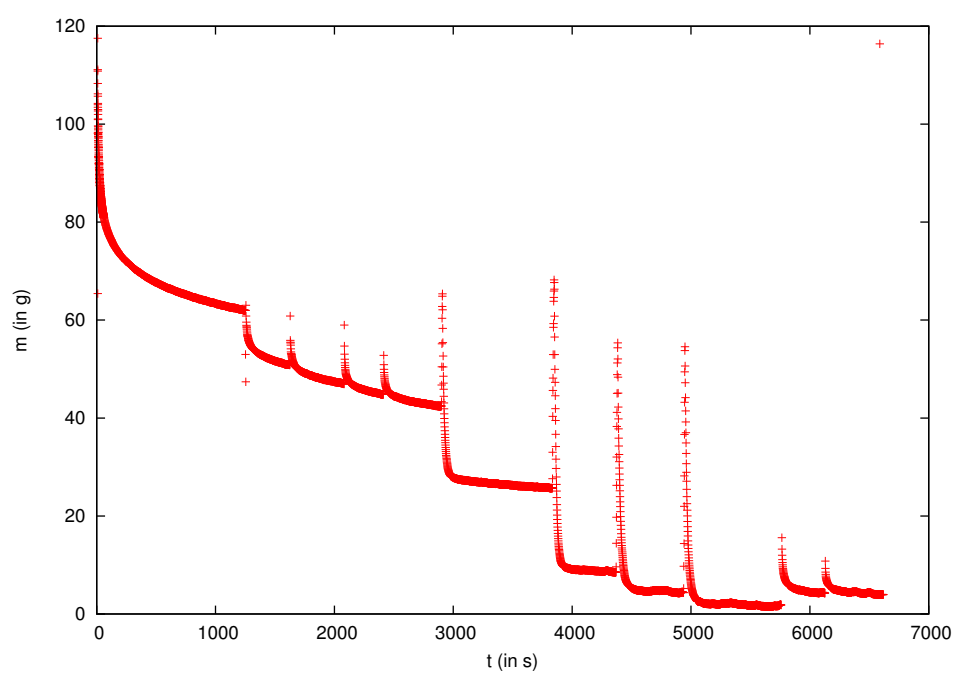


Figura 2.1: Massa vs tempo. Durante l'esperienza l'elastico viene mantenuto in elongazione fissa attraverso un peso, appoggiato a una bilancia: i valori sono riportati al netto del valore asintotico esercitato dal materiale (392g)

Quindi  $S = S(\lambda) = S(L)$  in condizioni isoterme <sup>2</sup>: derivando si ottiene sempre una funzione di  $L$  e quindi, nelle condizioni di rilassamento sperimentali, una costante. È quindi immediato determinare che

$$f \propto T$$

Ovviamente questo è quanto previsto dal modello di Kuhn; in generale i risultati sperimentali [5] mostrano un buon accordo con l'andamento lineare. Sostanzialmente quindi il problema si riconduce all'andamento della temperatura in funzione del tempo: assumendo che valga l'equazione per il trasporto conduttivo

$$\frac{dQ}{dt} = -h\Delta T$$

considerando  $\delta Q = C\Delta T$ , abbiamo  $C\frac{d\Delta T}{dt} = -h\Delta T$  e la corrispondente soluzione:

$$\Delta T = \Delta T(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

spiegando così l'andamento esponenziale della forza.

## 2.3 Rilassamenti viscoelastici

Per poter riprodurre gli andamenti sperimentali occorre considerare effetti di natura viscosa che si verificano nel materiale: l'approccio più semplice è quello di modellizzare l'elastomero come un insieme di molle (che rispondono all'allungamento con una forza  $f=-kx$ ) e di dissipatori viscosi (la cui relazione caratteristica è  $f = -\eta\frac{dx}{dt} = -\eta x'$ ) connessi in modo più o meno complesso. La molla è il mezzo più naturale per modellizzare le proprietà elastiche del materiale ritenute indipendenti dal tempo; i dissipatori sono uno strumento altrettanto semplice per schematizzare le perdite di energia che si hanno quando le catene molecolari si ridispongono durante allungamenti o sollecitazioni esterni. In questa redistribuzione le molecole interagiscono fra loro sia a livello locale (come avviene tra le molecole di un solido o liquido ordinario) sia a un livello più globale (dovuto proprio alla loro struttura a catena). Se nel primo capitolo tali interazioni sono state trascurate per concentrarsi su un modello elastico migliore della semplice molla, ora l'inserimento di questi meccanismi si rende necessario per evidenziare gli effetti dipendenti dal tempo.

### 2.3.1 Il modello di Kelvin-Volgt

Il modello di Kelvin-Volgt schematizza l'elastomero come una molla in parallelo con un dissipatore viscoso: in questa configurazione

$$f = f_1 + f_2 = -kx_1 - \eta x_2' \quad , \quad x_1 = x_2 = x \quad (2.1)$$

<sup>2</sup>Si ricordi che  $\lambda = \frac{L}{L_0}$ : in linea di principio, per effetto della dilatazione termica,  $L_0 = L_0(T)$ . In condizioni isoterme ovviamente  $L_0 = costante$

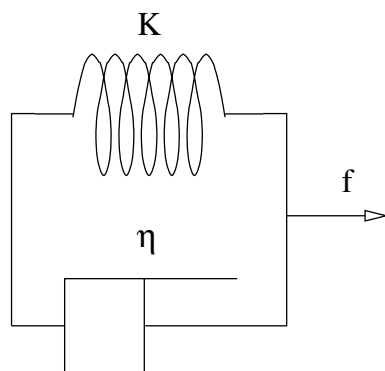


Figura 2.2: Schema del modello di Kelvin-Volgt

- *Deformazione*: se sottoposto a forza costante  $f_0$  un sistema del genere, posto ad esempio in condizioni di equilibrio all'istante iniziale ( $x(0)=0$ ), risponde con un'elongazione nel tempo

$$x(t) = \frac{|f_0|}{k} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad \tau = \frac{\eta}{k}$$

ossia raggiunge la nuova lunghezza di equilibrio ( traslata di  $\frac{f_0}{k}$  rispetto a quella iniziale) avvicinandovisi esponenzialmente con costante di tempo  $\tau$ .

- *Rilassamento degli sforzi*: è immediato notare che tale schema non prevede rilassamento degli sforzi:  $x$  costante implica  $f$  costante (prima delle equazioni 2.1). La risposta è sostanzialmente quella di un materiale elastico (la molla con costante elastica  $k$ ; il dissipatore viscoso non entra in azione).

### 2.3.2 Il modello di Maxwell

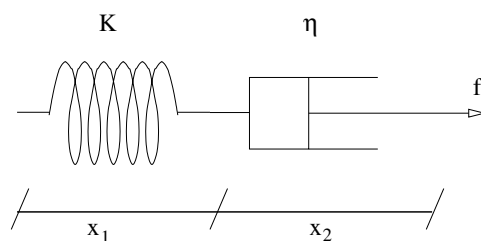


Figura 2.3: Schema del modello di Maxwell

Il modello di Maxwell è il duale di quello di Kelvin-Volgt: la molla e il dissipatore viscoso sono connessi in serie. In questa stato

$$x = x_1 + x_2 \quad , \quad f = f_1 = f_2 \quad (2.2)$$

- *Deformazione*: derivando la prima delle equazioni 2.2 si ottiene  $x' = -\frac{f_0'}{k} - \frac{f_0}{\eta}$ . In condizioni di deformazione  $f = f_0 = \text{costante}$ , per cui si ottiene

$$x' = -\frac{f_0}{\eta} \quad \Rightarrow \quad x(t) = x_0 + \frac{|f_0|}{\eta} t$$

L'elastomero cioè tende a deformarsi indefinitivamente col passare del tempo.

- *Rilassamento degli sforzi*: dalla seconda delle equazioni 2.2 si ottiene  $kx_1 = \eta x_2'$ : se siamo in condizioni di elongazione costante, la prima implica  $x' = x_1' + x_2' = 0$ , cioè  $x_1' = -x_2'$ . Integrando l'equazione  $kx_1 + \eta x_1' = 0$  si ottiene

$$x_1 = x(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

dalla quale si ricava

$$|f| = kx_1 = kx(0)e^{-\frac{t}{\tau}} = |f_0|e^{-\frac{t}{\tau}} \quad , \quad \tau = \frac{\eta}{k}$$

La forza esercitata dall'elastomero decade esponenzialmente tendendo asintoticamente a 0: questa è una prima forma funzionale idonea a interpretare i dati sperimentali ma occorre avere una forza asintotica diversa da zero.

### 2.3.3 Il solido standard lineare

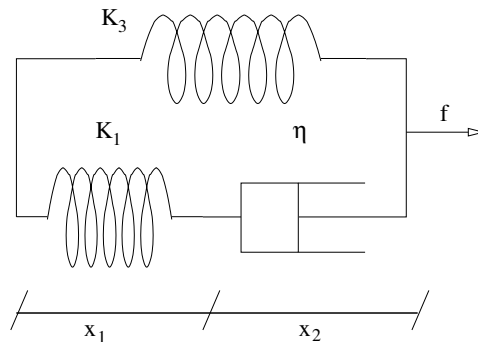


Figura 2.4: Schema del solido standard lineare

Un modello che descriva più realisticamente sia la deformazione che il rilassamento degli sforzi è il cosiddetto solido standard lineare; combinando

in parallelo un modello di Maxwell e una molla si ottengono le seguenti condizioni

$$x = x_3 = x_1 + x_2 \quad , \quad f_1 = f_2 \quad f = f_3 + f_1 \quad (2.3)$$

– *Deformazione*: dalla prima e dalla terza equazione ricaviamo

$$\begin{cases} x = -\frac{f_1}{k_1} + x_2 \\ f = f_1 - k_3 x \end{cases} \Rightarrow (k_1 + k_3)x(t) = -f + k_1 x_2$$

Derivando e ricordando che nel processo di deformazione  $f = \text{costante}$  si ottiene

$$(k_1 + k_3)x' = k_1 x_2' = -\frac{k_1}{\eta}(f + k_3 x)$$

. Se il sistema era inizialmente all'equilibrio ( $x(0)=0$ ) la soluzione cercata è

$$x(t) = \frac{|f|}{k_3}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad , \quad \tau = \frac{(k_1 + k_3)\eta}{k_1 k_3}$$

Sostanzialmente l'elongazione di equilibrio viene dettata dalla molla in parallelo mentre la costante di tempo è equivalente a quella di un modello di Kelvin-Volgt con una molla con  $k$  tale  $\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}$

– *Rilassamento degli sforzi*: si può ricavare  $f_1$  analogamente a quanto fatto per  $f$  nel caso del modello di Maxwell; ricordando poi che  $f = f_1 + f_2 = f_1 - k_3 x$  si ottiene

$$f = f_\infty + (f_0 - f_\infty)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad , \quad \tau = \frac{\eta}{k_1} \quad (2.4)$$

In esperimenti del genere il ruolo della molla posta in parallelo al modello di Maxwell non è nient'altro che quello di aggiungere un valore asintotico della forza ( $f_\infty = -k_3 x$ ) senza alterare i parametri dinamici (il  $\tau$  è infatti lo stesso del modello di Maxwell)

## 2.4 Analisi dei dati

Che il rilassamento sia termico o viscoelastico, possiamo provare ad eseguire un fit a partire dalla relazione :

$$f = f_\infty + (f_0 - f_\infty)e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}}$$

Per il primo rilassamento otteniamo come risultato la funzione in figura 2.5, con un tempo caratteristico di decadimento  $\tau = 171 \pm 4s$ : come possiamo notare la descrizione in termini di decadimento esponenziale può fornire

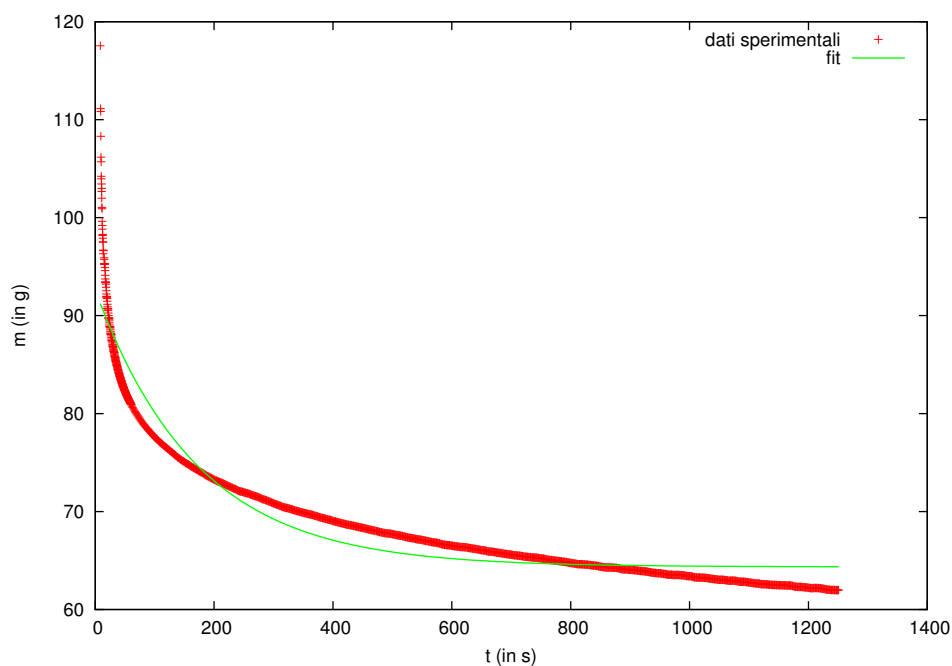


Figura 2.5: Forza vs tempo per il primo rilassamento e fit eseguito a partire dal modello di Maxwell

una rappresentazione qualitativa del processo, ma è lontana da una accurata corrispondenza con i dati sperimentali dal punto di vista numerico. In generale si può notare che tale risultato si ripete per tutti i rilassamenti viscoelastici: si riconosce un primo tratto in cui la discesa avviene più velocemente di quanto predetto dalla funzione fittata (e quindi con un  $\tau$  minore) per poi scendere più lentamente; il  $\tau$  globale è quindi un compromesso tra questi due momenti. Invece il fit eseguito sui rilassamenti termici porta a risultati come quelli mostrati in figura 2.6: in questo caso l'accordo tra funzione teorica e dati è decisamente migliore.

Ripetendo il fit per tutti i decadimenti osservati si ottengono i  $\tau$  riportati in tabella 2.1 e graficati in figura 2.7. I valori dei  $\tau$  dei rilassamenti termici appaiono relativamente omogenei, al contrario di quanto accade per quelli viscoelastici. Di conseguenza possiamo già individuare per la prima classe di sollecitazioni un tempo caratteristico dell'ordine dei 15 secondi; invece occorrerà arricchire ulteriormente il modello viscoelastico precedente, dato che la schematizzazione con un unico tempo di rilassamento non riesce a riprodurre gli andamenti misurati. Nel prossimo paragrafo ci si dedicherà quindi alla descrizione di un modello leggermente più complicato, a partire dal quale trovare nuove relazioni funzionali che meglio descrivano i risultati sperimentali viscoelastici.

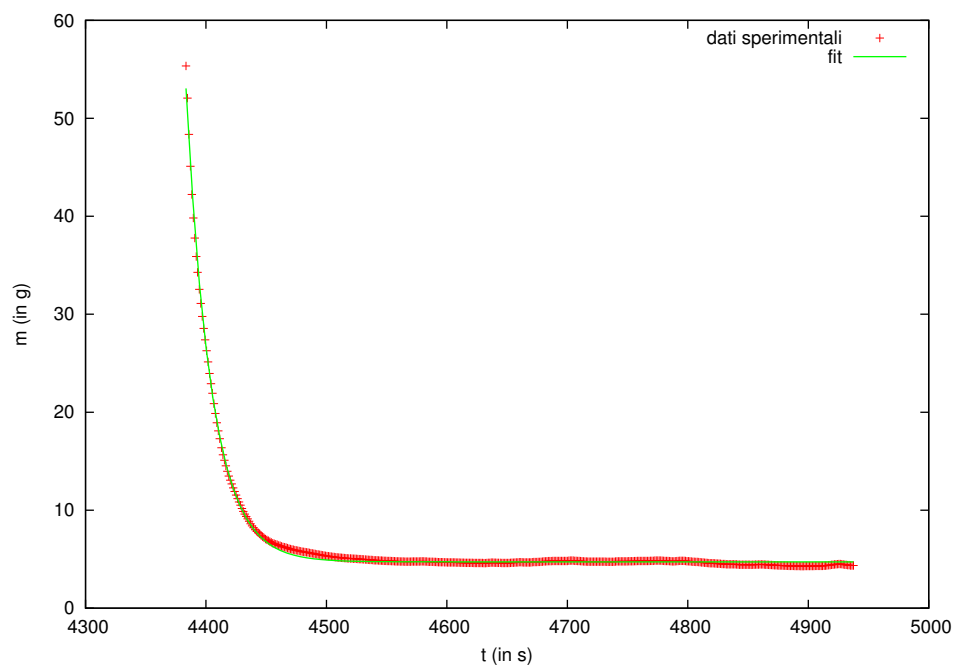


Figura 2.6: Forza vs tempo per il rilassamento 8 e fit eseguito a partire dal modello di rilassamento termico

Rilassamento n	$\tau$ ( s )
1	$171 \pm 4$
2	$78 \pm 3$
3	$85 \pm 4$
4	$34 \pm 2$
5	$79 \pm 3$
6	$17.10 \pm 0.10$
7	$15.07 \pm 0.06$
8	$21.03 \pm 0.09$
9	$19.24 \pm 0.08$
10	$29 \pm 1$
11	$42 \pm 2$

Tabella 2.1: Valori di  $\tau$  ricavati nei vari rilassamenti

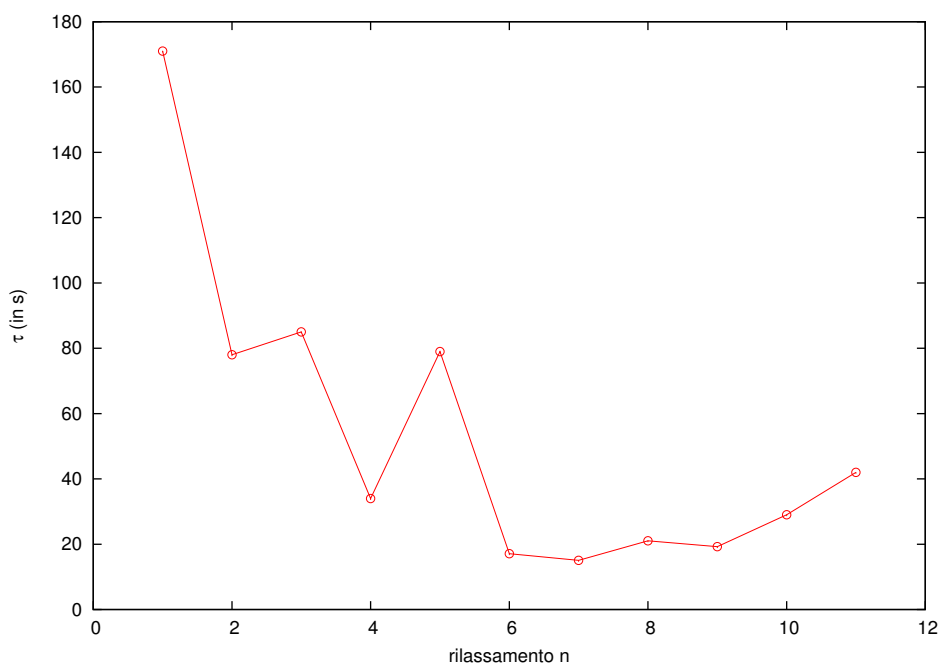


Figura 2.7: Valori di  $\tau$  in funzione del numero di rilassamenti a cui è soggetto l'elastico

## 2.5 Il modello di Maxwell generalizzato

Modelli più complessi si possono sviluppare combinando un numero arbitrario di molle e dissipatori viscosi nei modi più vari: in generale si otterrà un sistema di equazioni differenziali lineari che legherà forze e allungamenti dei singoli componenti a quelli del materiale nel suo complesso.

Una semplice generalizzazione del modello di Maxwell consiste nel connettere  $n$  elementi di Maxwell in parallelo: così facendo si ha

$$f = \sum_i f_i \quad , \quad f_i = -k_i x_{i1} = -\eta_i x'_{i2}$$

Per processi di rilassamento ognuna delle  $i$  equazioni riguardanti le forze si può risolvere indipendentemente dalle altre dando come risultato  $f_i = C_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ ; avremo quindi che la forza totale sarà

$$f = \sum_i C_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

Tale modello è studiato avendo in mente che un singolo tempo di rilassamento non sia sufficiente a descrivere correttamente il processo. Da un punto di vista microscopico si può supporre che, data una certa distribuzione delle lunghezze di diversi segmenti molecolari, i più corti e semplici si rilasseranno



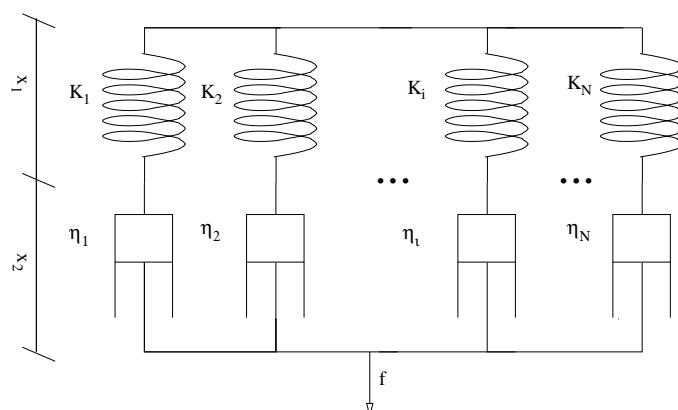


Figura 2.8: Schema del modello di Maxwell generalizzato

con  $\tau$  molto piccoli mentre i più lunghi avranno un tempo di rilassamento maggiore.

## 2.6 Analisi dei dati II

Si può prendere come funzione a partire dalla quale eseguire il fit

$$f = C_1 e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_1}} + C_2 e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_2}} + f_\infty$$

che è l'espressione risultante per un modello di Maxwell generalizzato a due elementi (messo in parallelo a una molla per garantire un valore asintotico diverso da zero).

Il fit eseguito sul primo rilassamento genera i seguenti risultati:

- $\tau_1 = 366 \pm 5\text{s}$
- $\tau_2 = 14.22 \pm 0.22\text{s}$
- $C_1 = 20.41 \pm 0.22\text{g}$
- $C_2 = 23.80 \pm 0.20\text{g}$

Come si può vedere in figure 2.9 l'accordo con i punti sperimentali è migliore: si hanno due esponenziali con  $\tau$  tra loro molto diversi pesati in questo caso alla stessa maniera. Sostanzialmente l'esponenziale con  $\tau_2$  riesce a seguire il profilo "ripido" nei primi istanti mentre l'altro esponenziale rende conto dei valori della forza a tempi più lunghi.

In generale eseguendo i fit per gli intervalli di tempo si trovano buoni accordi tra le funzioni teoriche e i dati sperimentali: i risultati sono riportati in tabella 2.2. I fit sono stati ripetuti anche per i rilassamenti termici, nonostante i

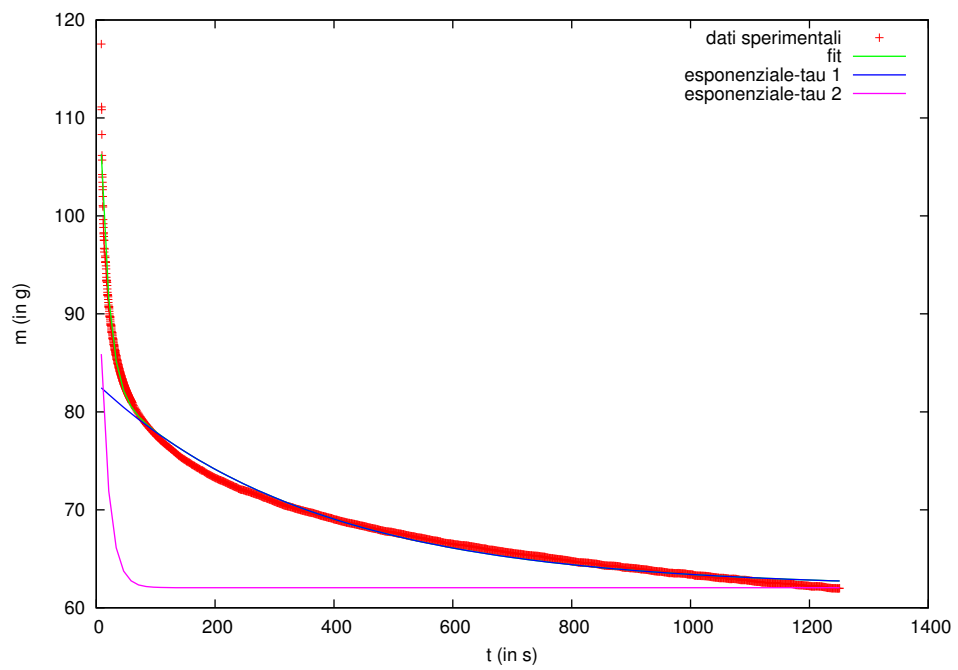


Figura 2.9: Forza vs tempo per il primo rilassamento e fit eseguito a partire dal modello di Maxwell generalizzato; in blu e lilla i contributi separati dei due esponenziali

Rilassamento n	$\tau_1$ (in s)	$\sigma_{\tau_1}$ (in s)	$C_1$ ( in g)	$\sigma_{C_1}$ (in g)
1	366	5	20.41	0.09
2	167	5	5.61	0.04
3	191	7	4.84	0.05
4	110	4	4.07	0.04
5	224	6	3.75	0.03
6	520	20	3.03	0.04
7	374	77	1.33	0.10
8	77	7	2.85	0.40
9	369	39	1.38	0.04
10	71	2	3.79	0.05
11	118	5	1.96	0.05
Rilassamento n	$\tau_2$ (in s)	$\sigma_{\tau_2}$ (in s)	$C_2$ ( in g)	$\sigma_{C_2}$ (in g)
1	14.22	0.22	23.80	0.20
2	8.51	0.24	5.91	0.09
3	6.86	0.24	7.11	0.14
4	3.92	0.10	9.21	0.12
5	8.78	0.17	6.03	0.06
6	14.30	0.05	35.52	0.06
7	14.49	0.04	51.89	0.08
8	19.04	0.18	46.40	0.40
9	18.18	0.06	50.82	0.08
10	5.81	0.15	6.71	0.09
11	7.40	0.40	3.94	0.10

Tabella 2.2: Dati risultanti dai fit dei vari rilassamenti

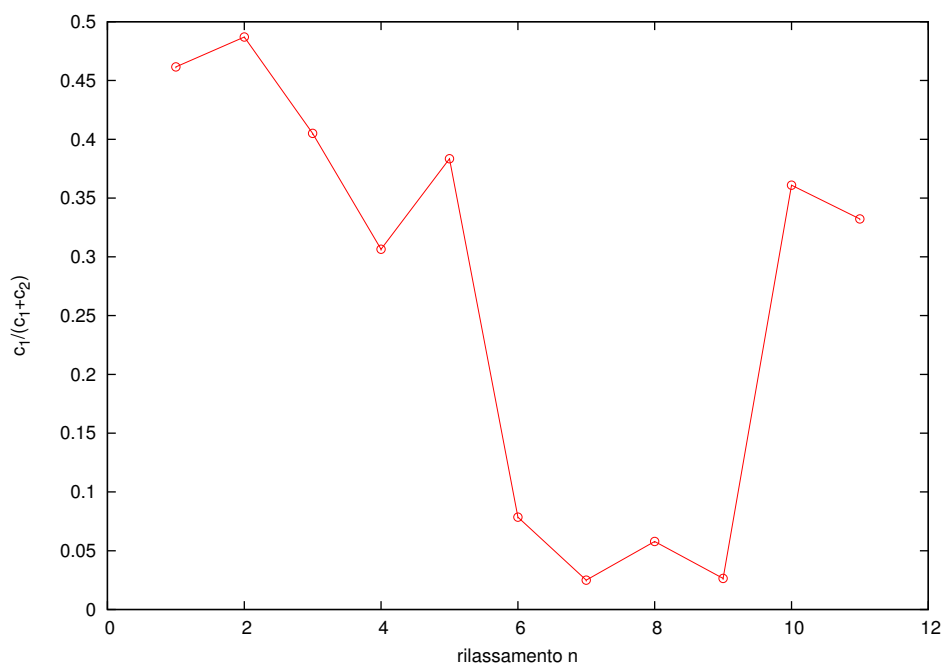


Figura 2.10: Andamento di  $\frac{C_1}{C_1+C_2}$  in funzione dei rilassamenti

buoni risultati ottenuti già nella prima parte dell'analisi, ipotizzando che a diversi gradi di libertà viscosi potessero corrispondere altrettanti tempi di raffreddamento; tuttavia si ricava che sostanzialmente gli esponenziali con  $\tau$  simili a quelli della prima analisi (15-20 secondi) apportano quasi tutto il contributo (si veda in figura 2.10 l'andamento di  $\frac{C_1}{C_1+C_2}$ ), mentre i tempi di rilassamento lento sono tra loro molto differenti e affetti da grande incertezza relativa.

Nei decadimenti viscoelastici invece l'andamento è sempre scisso significativamente in due esponenziali con  $\tau$  molto diversi fra loro: in generale è dominante il contributo di  $C_2$  (50-70 %), ossia l'esponenziale con  $\tau$  minore; possiamo classificare tempi di reazione veloce dell'ordine di 5-10 secondi, mentre i più lenti variano molto (in un range di 100-200 secondi, tralasciando il primo rilassamento in cui agli effetti meccanici vanno aggiunti quelli termodinamici).

Si può concludere quindi che, mentre per i rilassamenti termici il decadimento governato da una sola costante di tempo rappresenta di per sé un'ottima descrizione del fenomeno, i rilassamenti viscoelastici sono ben approssimabili usandone due distinte. Per i primi decadimenti si ottengono valori di  $\tau$  tra loro relativamente omogenei mentre per i secondi invece non si può individuare un valore temporale significativo; tuttavia i range delle rispettive costanti di tempo sono ben distinti.

### 2.6.1 Alcune considerazioni

I modelli viscoelastici così costruiti riescono a descrivere abbastanza bene il fenomeno di rilassamento degli sforzi: se da una parte i modelli più semplici riescono a dare solo un'indicazione qualitativa di come questo processo debba avvenire, configurazioni più complicate degli stessi elementi riescono a raffigurare meglio le misurazioni effettuate. D'altro canto questo tipo di approccio può essere tacciato di arbitrarietà: niente impedisce che, presa ad esempio la formula  $f = \sum_i C_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ , si possano inserire tanti parametri quanti ne occorrono per una buona riproduzione dei dati (inoltre più parametri vengono aggiunti, maggiore è la probabilità che diversi insiemi di valori  $(C_i, \tau_i)$  forniscano rappresentazioni altrettanto buone di uno stesso set di dati). Si è provato a reiterare la procedura, eseguendo fit con tre o quattro esponenziali distinti e verificando se emergessero set di  $\tau$  omogenei fra loro, tuttavia con scarsi risultati. D'altro canto la fortuna di una teoria del genere deriva dalla sua relativa semplicità e dal fatto che, come abbiamo visto, fornisce buone approssimazioni complicando poco i modelli base.

# Conclusioni

Questo lavoro è stato utile per esaminare i due principali comportamenti della gomma vulcanizzata. A tal fine sono state impiegate delle semplici misure sperimentali, dalle quali è stato possibile verificare l'esattezza e i limiti di molte teorie in uso. Nel Capitolo 1, in particolare, si sono sviluppati due modelli che cercassero di interpretare e descrivere efficacemente il comportamento elastico di un blocco di gomma. Il modello di Kuhn, partendo da considerazioni statistiche, riesce a fornire un quadro teorico elegante che rende conto delle proprietà caratteristiche di un elastomero nel contesto di una teoria cinetica microscopica della gomma basata sull'entropia. D'altra parte si è visto che la sua applicazione fallisce nel rappresentare quantitativamente i dati sperimentali sulla forza per medie elongazioni: per questo si rende necessaria l'introduzione del modello di Mooney-Rivlin. Quest'ultimo è un modello fenomenologico basato su considerazioni di simmetria che non ha la pretesa di fornire una spiegazione a livello microscopico delle proprietà riscontrate ma che rappresenta al meglio i dati sperimentali, come visto nell'analisi svolta. Alla luce dei risultati, volendo fare un paragone con i gas, il modello di Kuhn è analogo al modello cinetico che, a partire da considerazioni fatte sulle componenti microscopiche del sistema, fornisce l'equazione del gas perfetto  $pV = nRT$  ricorrendo ad argomentazioni statistiche. Il modello di Mooney-Rivlin invece, in quanto modello fenomenologico, è più vicino alla derivazione della stessa equazione a partire dalle leggi dei gas scoperte precedentemente (Boyle, Gay-Lussac, Charles): non c'è una giustificazione a livello microscopico del sistema, ma un'espressione ricavata in base a postulati o esperimenti diretti.

Nel Capitolo 2 si è cercato di spiegare i rilassamenti degli sforzi verificati sperimentalmente riconducendoli a fenomeni termici e viscoelastici. I primi sono stati facilmente interpretati grazie a considerazioni termodinamiche e ipotesi di trasporto conduttivo; i secondi hanno richiesto l'introduzione di una teoria viscoelastica lineare. Nell'ambito di tale teoria si è riusciti a ottenere una soddisfacente riproduzione dei dati tramite un modello con due tempi di decadimento caratteristici ben distinti l'uno dall'altro. A loro volta queste costanti di tempo sono significativamente diverse da quelle caratterizzanti i rilassamenti termici, rendendo così quantitativamente identificabili i due processi.

# Bibliografia

- [1] C. Ferrante (2007), *La termodinamica della gomma vulcanizzata*, Tesi di laurea triennale, Università degli studi dell'Aquila, pp. 9-15
- [2] J.D. Ferry (1980), *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley, pp. 22-24
- [3] Roylance, David (2001), *Engineering Viscoelasticity*
- [4] G.Savarino, M.R. Fisch (1991), *A general physics laboratory investigation of the thermodynamics of a rubber band*, Am. J. Phys., Vol.59, No 2, February 1991
- [5] L.R.G Treloar (2005), *The physics of rubber elasticity*, Clarendon Press.
- [6] J.H. Weiner (1987) *Entropic versus kinetic viewpoints in rubber elasticity*, Am. J. Phys., Vol.55, No 8, August 1987
- [7] M.W. Zemansky (1968), *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill pp. 93-94