

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E DELLA
PRODUZIONE INDUSTRIALE

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE
STRUTTURE

XXVI CICLO (2010-2014)

TERMODINAMICA DI ASSORBIMENTO DI ACQUA IN POLIMERI
TERMOPLASTICI VETROSI AD ELEVATE PRESTAZIONI

COORDINATORE

CH. MO PROF. GIUSEPPE MENSITIERI

CANDIDATO

MICHELE MARIA RAGOSTA

TUTOR

CH. MO PROF. GIUSEPPE MENSITIERI

INDICE

Abstract	1
Introduzione	3
Obiettivi	9
Articolazione del lavoro di tesi.....	10
Bibliografia.....	11

Capitolo 1 Termodinamica di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in matrici polimeriche.....

1.1 Teoria di Flory-Huggins	14
1.2 Polimeri gommosi.....	17
1.2.1 Teoria di Sanchez-Lacombe (SL).....	17
1.2.2 Teoria di Simha-Somcynshy (SS).....	23
1.2.3 Teoria di Panayiotou-Sanchez (PS)	26
1.2.4 Non Random Hydrogen Bonding Theory (NRHB)	36
1.2.5 Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)	46
1.3 Polimeri vetrosi.....	50
1.3.1 Dual Sorption Model.....	50
1.3.2 Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers (NETGP).....	53
1.3.2.1 Non Equilibrium Lattice Fluid Model (NELF).....	54
1.4 Polimeri semicristallini.....	58
1.5 Polimeri reticolati.....	59
Bibliografia.....	65

Capitolo 2 Diffusione di sostanze a basso peso molecolare in matrici polimeriche ...

2.1 Aspetti generali	67
2.2 Equazioni della diffusione	69
2.3 Diffusione anomala o non-Fickiana	73
2.4 Determinazione sperimentale del coefficiente di diffusione	79
Bibliografia.....	82

Capitolo 3 Sviluppo di nuovi modelli a <i>Lattice Fluid</i> per sistemi vetrosi con interazioni tra i componenti.....	84
3.1 Modello Sanchez-Lacombe Hydrogen Bonding (SLHB)	84
3.2 Estensione delle teorie di equilibrio NRHB e SLHB a sistemi vetrosi.....	87
3.2.1 Parametri d'ordine.....	87
3.2.2 Modello NETGP-NRHB	89
3.2.3 Modello NETGP-SLHB	96
Bibliografia.....	100
Capitolo 4 Materiali e metodi sperimentali di analisi.....	101
4.1 Matrici polimeriche	101
4.1.1 Polietereeterchetone (PEEK).....	101
4.1.2 Polietereimmide (PEI).....	104
4.1.3 Miscele PEEK/PEI	105
4.2 Metodi sperimentali di analisi.....	107
4.2.1 Misure di assorbimento di acqua	107
4.2.2 Cinetiche di assorbimento di Skydrol, Jet-fuel e Metiletilchetone	109
4.2.3 Misure PVT	109
4.2.4 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC).....	115
4.2.5 Misure di densità.....	118
Bibliografia.....	121
Capitolo 5 Termodinamica di assorbimento di acqua in PEEK e PEI: Risultati e discussione	123
5.1 Polietereeterchetone (PEEK)	123
5.1.1 Analisi termica	123
5.1.2 Isotherme di assorbimento di acqua.....	124
5.1.3 Interpretazione delle isoterme di assorbimento di acqua in PEEK mediante modelli a <i>Lattice Fluid</i>	126
5.1.3.1 Modello NELF	126
5.1.3.2 Modello NETGP-NRHB	130
5.1.3.3 Modello NETGP-SLHB	136

5.2 Polieterimmide (PEI).....	140
5.2.1 Isotherme di assorbimento di acqua.....	140
5.2.2 Interpretazione delle isoterme di assorbimento di acqua in PEI mediante modelli a <i>Lattice Fluid</i>	141
5.2.2.1 Modello NELF	142
5.2.2.2 Modello NETGP-NRHB	144
5.2.2.3 Modello NETGP-SLHB	150
Bibliografia.....	154
Capitolo 6 Assorbimento di acqua e cinetiche di assorbimento di solventi in leghe PEEK/PEI: Risultati e discussione	156
6.1 Analisi termica	156
6.2 Isotherme di assorbimento di acqua.....	161
6.3 Cinetiche di assorbimento di Skydrol, Jet-fuel e Metiletilchetone	165
Bibliografia.....	170
Conclusioni	172
Appendice A: Principali proprietà del PEEK e della PEI.....	175
Appendice B: Nomenclatura	177

Abstract

Sorption thermodynamics of water in polymers is a subject of primary interest both from a fundamental point of view and for its practical implications. In fact, several polymer matrices, when exposed to a humid environment, absorb significant amounts of water which adversely affect most physical- mechanical properties.

In this thesis, modelling of water sorption thermodynamics in high performance glassy thermoplastic matrices of polyetheretherketone (PEEK) and polyetherimide (PEI) and equilibrium water sorption in miscible PEEK/PEI blends as a function of blend ratio, has been investigated.

Equation of state theories originally developed to interpret thermodynamics of mixtures at equilibrium, namely Sanchez-Lacombe Hydrogen Bonding (SLHB) and Non Random Hydrogen Bonding (NRHB), have been extended to the case of glassy polymer-low molecular weight penetrant mixtures, displaying possible hydrogen bonding interactions (HB). To this aim, the approach developed by Doghieri and Sarti in deriving the Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers (NETGP), which is based on thermodynamics of internal state variables, has been adopted to extend the equilibrium models to out-of-equilibrium glassy systems, resulting in NETGP-SLHB and NETGP-NRHB theories. Making reasonable choices about the selected internal state variables and based on critical assumptions concerning the rate of evolution of these variables, it has been possible to obtain workable equations which have been used to interpret water sorption isotherms in PEEK and PEI, determined at temperatures ranging from 30 to 70 C°. For comparative purposes the Non-Equilibrium Lattice Fluid theory (NELF), which does not account for possible interactions between the components, has been also employed.

The NELF model provided an unsatisfactory prediction of sorption isotherms, in view of its inability to reproduce the upward concavity exhibited at high vapor water activities, which is related to clustering of absorbed water molecules. Conversely, NETGP-SLHB and NETGP-NRHB models provided a good fitting of equilibrium sorption isotherms in the whole activity range investigated. In particular, differently from the NELF theory, the models displayed the same upward concavity as the experimental data. This improvement is to be ascribed to the HB contributions to the Gibbs energy. Once the best fitting parameters have been determined from experimental sorption isotherms, the

developed models have been used to predict the amount of self-HB and cross-HB interactions occurring at equilibrium in the mixtures as a function of water mass fraction absorbed within polymers. At low water concentration cross-HB interactions prevailed while the water self-HB interactions increased their importance as total water concentration increased. For the PEI/water system the theoretical predictions were in good agreement with the experimental results obtained from FTIR spectroscopy.

Differential scanning calorimetry measurements of PEEK/PEI mixtures showed a single glass transition temperature that increased with enhancing PEI content, confirming the complete miscibility in the amorphous state of components. The equilibrium water sorption in the blends decreased with increasing PEEK content and the sorption isotherms showed trends similar to those of neat components. At high activities the isotherms exhibited an upward concavity due to clustering of water molecules and not to plasticization effects in view of the low amount of water absorbed and of the very high glass transition temperature of the mixtures.

On PEEK/PEI blends a study to evaluate their chemical resistance in Skydrol, Jet-fuel and methyl-ethyl-ketone (MEK) has been also performed. These solvents were chosen to represent a range of chemically aggressive environments that high performance polymers may encounter in aeronautic applications. Sorption kinetics showed modest absorptions of Skydrol and low absorptions of Jet-fuel for PEEK and PEI, while the blends exhibited a small weight lost, which decreased with enhancing the amount of PEEK. Conversely, higher absorptions were recorded with MEK, mainly for PEI and for blends rich in PEI.

Introduzione

Il presente lavoro di tesi ha riguardato la modellazione della termodinamica di assorbimento di acqua in matrici termoplastiche vetrose ad elevate prestazioni di polietereeterchetone (PEEK) e polietereimmide (PEI) e lo studio dell'assorbimento di acqua all'equilibrio in leghe miscibili di PEEK e PEI.

In molte applicazioni industriali i polimeri si trovano a operare in ambienti, di regola fluidi e gas, che ne possono alterare in maniera significativa le loro caratteristiche prestazionali [1-6].

I principali effetti indotti dall'assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in matrici polimeriche includono: i) diminuzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g), fenomeno noto come plasticizzazione, ii) riduzione delle proprietà meccaniche, e iii) degradazione chimica. Di notevole importanza ai fini applicativi è la riduzione della temperatura di transizione vetrosa, in quanto rappresenta la temperatura massima di utilizzo sopra la quale si determina un'incapacità del materiale a rispondere alle sue funzioni strutturali.

In questo lavoro di tesi l'attenzione è stata rivolta all'assorbimento di acqua che ha un ruolo centrale in qualunque delle numerose applicazioni che richiedono un'esposizione *outdoor* dei materiali polimerici [7-11]. Infatti, anche per polimeri moderatamente idrofobi l'umidità atmosferica esercita un effetto non trascurabile di plasticizzazione, causando un deterioramento generalizzato delle proprietà fisico-meccaniche del materiale.

Nei compositi fibrorinforzati in cui PEEK e PEI costituiscono le principali matrici, grazie alle loro ottime proprietà meccaniche e termiche [12,13], l'azione combinata dell'umidità e della temperatura (*hygrothermal aging*) influenza in maniera considerevole le proprietà strutturali del composito. In particolare, l'assorbimento di acqua determina variazioni delle proprietà meccaniche dominate dalla matrice (modulo, resistenza a trazione e a compressione), promuovendo plasticizzazione con forti riduzioni della T_g che accelerano i fenomeni di *physical aging*. Inoltre, l'assorbimento di acqua può produrre, lo sviluppo di stati tensionali che portano alla formazione di *micro-cracks* e alla degradazione dell'interfaccia fibra-matrice [14-16]. In Figura 1 è riportata una rappresentazione schematica dell'assorbimento di acqua e dei meccanismi d'interazione che hanno luogo in un composito polimerico, insieme ai possibili danni indotti. [17].

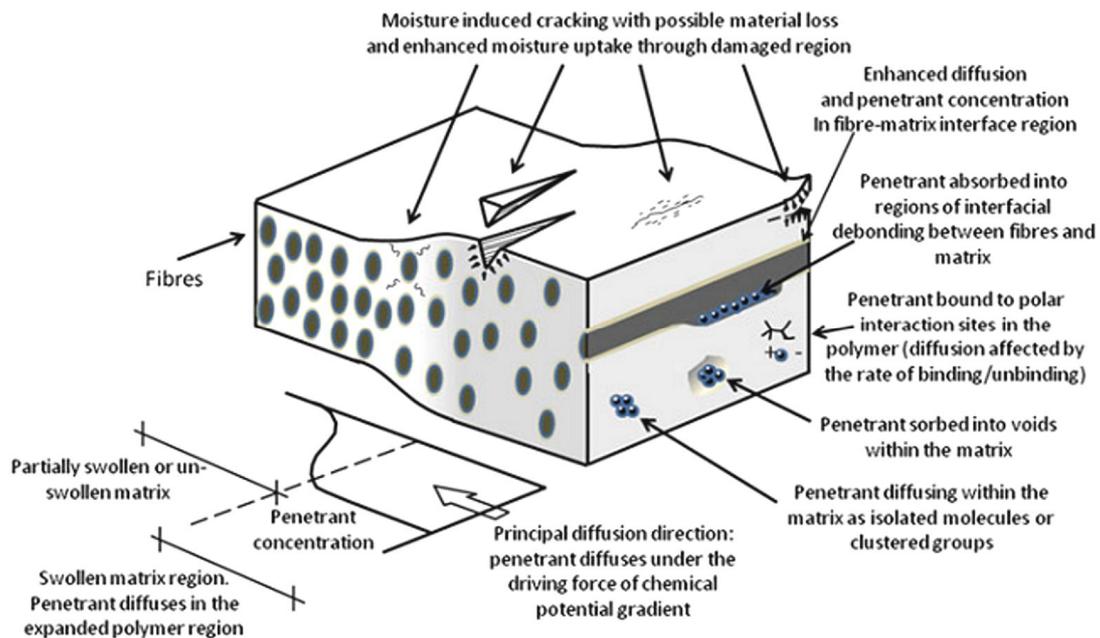


Figura 1. Rappresentazione schematica delle possibili zone di assorbimento d'acqua e dei meccanismi d'interazione in un composito a matrice polimerica [17].

La quantità di acqua assorbita all'equilibrio dipende fortemente dalla struttura chimica e morfologia del polimero. La comprensione di questo fenomeno è fondamentale per una valutazione della durabilità a lungo termine di compositi a matrice polimerica e per una conoscenza dei possibili effetti come *cracking* della matrice, formazione di microvuoti, delaminazione, ecc. Questo tipo d'informazione è importante anche quando si vuole valutare l'idoneità di una matrice polimerica da utilizzare, come membrana per la separazione di miscele di sostanze a basso peso molecolare, come materiale barriera a gas e vapori o per altre applicazioni tecnologiche [18-20]. Infatti, il PEEK e la PEI oltre ad essere le principali matrici di compositi avanzati per l'aeronautica, sono anche impiegati per la realizzazione di membrane [21,22], che trovano largo uso in diversi processi di separazione coinvolgenti l'acqua (deumidificazione di gas, aria e vapori organici).

In questo lavoro di tesi la termodinamica di assorbimento di acqua in matrici vetrose di PEEK e PEI è stata investigata in profondità con la messa punto di approcci in grado di fornire una valutazione dei meccanismi di interazione che regolano il processo di assorbimento. Quest'aspetto è di particolare rilevanza perché sono, proprio le molecole di

acqua assorbite e interagenti con la matrice, le principali responsabili degli indesiderati effetti di plasticizzazione e dei fenomeni connessi all'invecchiamento ambientale del materiale.

Per quanto riguarda le leghe PEEK/PEI, in questi ultimi anni hanno ricevuto una forte attenzione da parte dell'industria dei materiali leggeri come nuove matrici di compositi avanzati. Ciò è dovuto alla completa miscibilità allo stato amorfo dei componenti che consente di migliorare alcune loro importanti proprietà. Infatti, il PEEK come polimero semicristallino ha un'elevata resistenza ai solventi, ma a causa della sua relativamente bassa temperatura di transizione vetrosa (145°C), le proprietà meccaniche tendono a diminuire ad alte temperature. Inoltre, è un materiale ad alto costo e quindi utilizzato solo in settori ad alta tecnologia come può essere quello aeronautico. La PEI invece, è un polimero amorfo e come tale ha una resistenza chimica inferiore al PEEK, però è meno costoso ed ha una T_g (216°C) comparativamente più alta. Con la miscelazione si ha la possibilità di ottenere materiali con proprietà modulabili tra quelle dei componenti puri e quindi a più basso costo, con T_g superiori al PEEK, e una resistenza chimica maggiore della PEI. Questa peculiarità ha ampliato i campi di utilizzo delle leghe PEEK/PEI e di conseguenza l'importanza della loro stabilità in ambienti umidi e in presenza di solventi particolarmente aggressivi. Tali aspetti sono stati esaminati nel presente lavoro di tesi.

Nel considerare la termodinamica di assorbimento di acqua e più in generale di specie a basso peso molecolare in matrici polimeriche è fondamentale lo stato in cui esse si trovano: gommoso o vetroso. Nello stato gommoso, cioè sopra la T_g , il materiale è in una condizione di equilibrio, cui compete il minimo dell'energia libera di *Gibbs*. Viceversa, nello stato vetroso (sotto la T_g) il materiale presenta un eccesso di volume libero rispetto a quello che gli spetterebbe in condizioni di equilibrio e, quindi, si trova in uno stato metastabile di non equilibrio in cui l'energia libera di *Gibbs* non assume il minimo valore possibile a pressione e temperatura costanti. Dal punto di vista strutturale le macromolecole risultano congelate nel loro stato, essendo dotate di scarsa mobilità molecolare. Ne consegue che la termodinamica di assorbimento in polimeri vetrosi risulta più complessa di quella in polimeri gommosi.

Nel corso degli anni numerose teorie sono state sviluppate per descrivere la termodinamica di assorbimento di miscele polimero-penetrante. Tali teorie si basano

sull'applicazione della termodinamica statistica per la costruzione della funzione di partizione e possono differire proprio per come essa è definita [23]. Tra i vari modelli prodotti quelli che hanno avuto un maggior successo sono fondati sulla teoria a *lattice fluid* (LF) e sulla teoria delle perturbazioni di *Wertheim* [24-26].

Nella teoria a *lattice fluid* o a reticolo fluido, ogni molecola è considerata come una catena flessibile composta di r segmenti, pertanto la funzione di partizione è influenzata sia dai moti interni alle singole molecole sia dalle interazioni tra i diversi segmenti molecolari. L'espressione del potenziale intermolecolare e la forma del reticolo sono alla base delle differenze tra le varie teorie.

I primi modelli a *lattice fluid* sono radicati ai lavori pionieristici di *Guggenheim* [27] e *Flory* [28] sui fluidi complessi, inclusi i polimeri. Questi lavori hanno prodotto, negli anni a seguire, una serie di modelli di successo per predire la solubilità di gas e vapori in sistemi gommosi, soprattutto in quei casi in cui non si verificano interazioni tra i componenti. Tra questi il modello di *Sanchez e Lacombe* (SL) è probabilmente il più diffuso [29, 30].

Significativi miglioramenti nelle prestazioni dei modelli a *lattice fluid* sono stati conseguiti nel considerare la possibilità di specifiche interazioni tra i componenti. In particolare, *Panayiotou e Sanchez* (PS) riformularono la teoria di *Sanchez e Lacombe*, includendo la formazione di legami a idrogeno [31]. Il modello PS assume, infatti, che la funzione di partizione può essere fattorizzata in due contributi: uno derivante dal modello a *lattice fluid* (LF), e l'altro dalla formazione di legami a idrogeno (HB). Successivi progressi sono stati ottenuti dal gruppo di *Panayiotou* [32-34] con il modello NRHB (*Non Random Hydrogen Bonding Theory*) che si differenzia da quello di *Panayiotou e Sanchez* essenzialmente per il contributo LF. Difatti, esso considera una distribuzione *non-random* dei segmenti molecolari nel *lattice*, oltre alla formazione di legami a idrogeno. In questo caso, la funzione di ripartizione è definita dall'apporto di tre contributi: i) distribuzione *random* dei segmenti, ii) fattore correttivo che tiene conto della distribuzione *non-random* dei segmenti e iii) formazione di legami a idrogeno. Negli anni, gli stessi autori hanno proposto per questi contributi varie espressioni che hanno dato origine a diverse versioni del modello NRHB [33, 34].

Recentemente, *Chapman et al.* [34, 35] sulla base dei risultati ottenuti da *Wertheim* [24], svilupparono una nuova teoria nota come SAFT (*Statistical Association Fluid*

Theory) per descrivere la termodinamica di assorbimento di specie a basso peso molecolare in matrici polimeriche.

L'essenza della teoria SAFT risiede nel considerare le molecole costituite da sfere rigide di uguali dimensioni che una volta formate acquisiscono specifici siti d'interazioni che consentono ai segmenti di catena di potersi associare, ad esempio, attraverso la formazione di legami a idrogeno.

I risultati della teoria SAFT [36, 37] sono generalmente espressi in termini di energia residua di *Helmholtz*, definita come somma dei vari contributi derivanti da diverse forze intermolecolari. In seguito, *Gross* e *Sadowsky* [38, 39] formularono una versione modificata del modello SAFT, conosciuta come PC-SAFT (*Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*), per meglio descrivere il comportamento di sistemi a base polimerica. Infatti, il modello PC-SAFT assume come riferimento una catena rigida per rappresentare il polimero e, poi introduce i contributi d'interazione e di associazione come nel caso del modello SAFT originale.

In questi ultimi anni particolare attenzione è stata rivolta alla termodinamica di assorbimento di penetranti e, in particolare, di acqua, in matrici vetrose [40, 41]. Questo perché molti dei polimeri d'interesse industriale in condizioni operative si trovano al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa.

Uno dei primi modelli utilizzati per descrivere l'assorbimento di specie a basso peso molecolare in polimeri vetrosi è stato il *Dual Sorption Model* [42-45], che si fonda sull'assunzione che all'assorbimento contribuiscono due diverse "popolazioni" di molecole di penetrante. La prima è associata a molecole disperse a livello molecolare nel polimero e che quindi seguono un comportamento simile a quello dei sistemi gommosi, mentre il secondo contributo è dovuto a quelle molecole che sono assorbite sulla superficie dei microvuoti presenti nel polimero. Pertanto, la concentrazione totale di penetrante è espressa come somma di due contributi, di cui uno può essere modellato con una legge tipo *Henry*, e l'altro come un assorbimento di tipo *Langmuir*. Comunque, il *Dual Sorption Model* come tutti i modelli empirici ha una valenza puramente correlativa e non predittiva. Infatti, i parametri del modello devono essere valutati per ogni tipologia di sistema polimero-penetrante, attraverso *fitting* delle isoterme di assorbimento e, inoltre, l'ipotesi di due diverse popolazioni di molecole assorbite non è supportata da evidenze sperimentali. Su questa base sono stati condotti numerosi studi e sviluppati nuovi modelli in cui le proprietà della miscela e dei singoli componenti sono valutate attraverso la termodinamica

statistica per la determinazione dell'energia libera di *Gibbs* e tenendo conto dello stato di non-equilibrio, attraverso l'impiego di opportuni parametri d'ordine. Ad esempio, *Wissinger and Paulaitis* [44] considerarono come parametro d'ordine la frazione di volume libero alla T_g , assumendo che tale parametro rimanesse costante per tutte le temperature al di sotto della T_g . Il modello, falliva nel riprodurre il fenomeno d'isteresi associato ai processi di assorbimento e di desorbimento.

Allo scopo *Conforti et al.* [45] proposero un nuovo approccio in grado di ben descriveva tale fenomenologia, utilizzando come parametro d'ordine la frazione di vuoti per unità di massa di polimero presente nella miscela. Tuttavia, la necessità di specifiche informazioni sperimentali sul sistema polimero-penetrante, per la determinazione del parametro d'ordine, non ne hanno consentito un uso in maniera predittiva.

Più di recente, *Doghieri e Sarti* [46] utilizzando come parametro d'ordine la densità del polimero, svilupparono una procedura volta a estendere le teorie di equilibrio, maturate nell'ambito dei polimeri gommosi, al caso di non-equilibrio dei polimeri vetrosi. Tale approccio è noto come *Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers* (NETGP). Come prima applicazione gli autori estesero la teoria di *Sanchez-Lacombe* a matrici vetrose, dando origine al modello NELF (*Non Equilibrium Lattice Fluid Model*) [47]. Tale modello è stato impiegato con successo per predire la solubilità dei gas e vapori in molti polimeri vetrosi e loro miscele [48,49]. Comunque, esso non prevede la possibilità di specifiche interazioni tra i componenti, come la formazione di legami a idrogeno che sono quasi sempre presenti in sistemi in cui è coinvolta l'acqua, soprattutto tra le stesse molecole di acqua. Questa eventualità è stata considerata nell'analisi dell'assorbimento di acqua in PEEK e PEI

Obiettivi

Il lavoro svolto durante il dottorato di ricerca ha avuto due obiettivi primari: i) messa a punto di nuovi approcci per la modellazione della termodinamica di assorbimento di acqua in matrici vetrose di PEEK e PEI, che tengano conto anche della formazione di specifiche interazioni tra i componenti; ii) influenza della composizione sull'assorbimento di acqua all'equilibrio in leghe miscibili di PEEK e PEI.

La modellazione dell'assorbimento di acqua in sistemi vetrosi con possibili interazioni del tipo legame a idrogeno (HB) è caratterizzata da una duplice complessità teorica: la necessità di tener conto dello stato di non-equilibrio del sistema e all'occorrenza di specifiche interazioni tra i componenti. In quest'ottica, sono stati sviluppati due nuovi modelli a *lattice fluid*, estendendo le teorie di equilibrio dei polimeri gommosi al caso di non-equilibrio dei sistemi vetrosi, mediante l'introduzione di variabili di stato interne, che agendo come parametri d'ordine, quantificano lo scostamento dalle condizioni di equilibrio. In particolare, seguendo una procedura analoga a quella di *Doghieri e Sarti* nel derivare la teoria generale NETGP (*Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers*), sono state estese le teorie di equilibrio SLHB (*Sanchez-Lacombe Hydrogen Bonding*) e NRHB (*Non Random Hydrogen Bonding Theory*), che entrambe includono la formazione di legami a idrogeno, a sistemi vetrosi. I modelli prodotti, riferiti con i termini NETGP-NRHB e NETGP-SLHB, sono stati impiegati per interpretare le isoterme di assorbimento di acqua in PEEK e PEI e per predire l'ammontare delle interazioni HB che hanno luogo all'equilibrio nelle miscele PEEK/acqua e PEI/acqua, alle temperature investigate. Per scopi comparativi l'analisi delle isoterme di assorbimento di acqua è stata anche condotta con il modello NELF che non considera alcuna interazione tra i componenti.

Per le leghe PEEK/PEI, l'intento era di formulare, sfruttando la miscibilità allo stato amorfo dei componenti, materiali con una stabilità ambientale maggiore della PEI e con una Tg superiore al PEEK. Allo scopo, isoterme di assorbimento di acqua in miscele PEEK/PEI sono state determinate con tecniche gravimetriche a varie temperature e analizzate rispetto alla composizione

Per lo stesso motivo, sulle leghe PEEK/PEI è stato condotto anche uno studio sulla loro resistenza chimica in tre tipologie di solventi: Skydrol, Jet-fuel, e Metiletilchetone (MEK). Questi solventi sono stati scelti per rappresentare una serie di ambienti chimicamente aggressivi che polimeri ad elevate prestazioni normalmente incontrano in

applicazioni aeronautiche. Difatti, lo Skydrol e lo Jet-fuel sono entrambi impiegati in ambito aeronautico, il primo come fluido idraulico e il secondo come carburante.

Articolazione del lavoro di tesi

Il lavoro di tesi è stato così strutturato: *nel primo capitolo* sono riportate le teorie sviluppate nel corso degli anni per descrivere la termodinamica di assorbimento di sostanza a basso peso molecolare in matrici polimeriche. In particolare, partendo dal lavoro pionieristico di *Flory e Huggins*, sono descritte le teorie reticolari prodotte nell'ambito dei polimeri gommosi, quelle messe a punto per i polimeri vetrosi, e quelle concernenti i polimeri semicristallini e i polimeri reticolati. *Nel secondo capitolo* sono esposti i concetti fondamentali della diffusione di specie a basso peso molecolare in polimeri, con particolare riferimento a quelli vetrosi. Sono inoltre illustrate le fenomenologie diffusive che più frequentemente si riscontrano in sistemi polimero-penetrante (diffusione Fickiana e diffusione anomala o non Fickiana). *Nel terzo capitolo* sono descritte le procedure messe a punto per estendere le teorie di equilibrio NRHB e SLHB al caso di non equilibrio di sistemi vetrosi per l'ottenimento dei modelli, NETGP-NRHB e NETGP-SLHB. *Nel quarto capitolo* sono riferite le caratteristiche principali delle matrici polimeriche investigate e le metodologie sperimentali di analisi impiegate per le misure di assorbimento di acqua, termiche e dilatometriche (PVT) dei materiali. *Nel quinto capitolo* sono presentati e discussi i risultati ottenuti sull'assorbimento di acqua in matrici vetrose di PEEK e PEI e l'analisi delle isoterme di assorbimento conseguita con i modelli NELF, NETGP-NRHB e NETGP-SLHB. *Nel sesto capitolo* sono presentati e discussi i risultati sulla miscibilità, sull'assorbimento di acqua e sulle cinetiche di assorbimento di Skydrol, Jet-fuel e Metiletilchetone in miscele PEEK/PEI. Il lavoro di tesi si conclude, sottolineando i risultati più importanti conseguiti.

Bibliografia

- [1] Crank J., Park G. S., *Diffusion in Polymer*, Academic Press, USA 1968.
- [2] Sanchez I.C.; Panayiotou C, Equations of State Thermodynamics of Polymer and Related Solutions. In *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*; Sandler S., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1994.
- [3] Simha R., *Macromolecules* (1997) 10, 1025.
- [4] Mensitieri G., Apicella A. ,Kenny J.M, Nicolais L., *Journal of Applied Polymer Science*, (1989) 37, 381.
- [5] Bird R.B.; Steward, W.E.; Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 2007.
- [6] Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [7] Mensitieri G., Lavorgna M., Larobina D., Scherillo G., Ragosta G., P. Musto, *Macromolecules*, (2008) 41, 4850.
- [8] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Gomes de Azevedo E., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, third ed., Prentice Hall PTR, New Jersey, 1998.
- [9] Larobina, D.; Lavorgna, M.; Mensitieri, G.; Musto, P.; Vautrin, A., *Macromol. Symp.* (2007) 247, 11.
- [10] Scherillo G., Galizia M., Musto P., Mensitieri, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013) 52, 8674.
- [11] Scherillo G., Sanguigno L., Sansone L., Di Maio E, Galizia M., Mensitieri G., *Fluid Phase Equilibria* (2012) 313, 127.
- [12] Fink J.K., *High Performance Polymers*, William Andrew Inc.; New York, 2008
- [13] Rong C. R, Ma G., Zhang, S. L., *et al.*, *Compos. Sci., Tech.*, (2010) 70, 380.
- [14] Scherillo G., Galizia M., Musto P., Mensitieri, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013) 52, 8674.
- [15] Scherillo G., Sanguigno L., Sansone L., Di Maio E, Galizia M., Mensitieri G., *Fluid Phase Equilibria* (2012) 313, 127.
- [16] Musto P., Galizia M., Scherillo G., Mensitieri G., “*Water Sorption Thermodynamics in Polymer Matrices*”, in “*Durability of Composites in a Marine Environments*”, Solid Mechanics and Its Applications 208, Davies P., Rajapaksa Eds., Springer Science, 2014.
- [17] Bond D.A., Smith P.A., *Appl Mech Rev* (2006) 59, 249.

- [18] Coleman M.R., Koros W.J., *J. Membr. Sci.* (1990) 50, 285.
- [19] Matsuura T., Hasuda Y., Nishi S., Noriyoshi Y., *Macromolecules* (1991) 24 5001.
- [20] Goff D.L., Yuan E.L, Long H., Neuhaus H.J., *Polymer Materials for Electronics, Packaging and Interconnection*, ACS, pp. 93–100, 1989.
- [21] Dong Y., Bikson B., *J. Membr. Sci.* (2010) 357, 192.
- [22] Chun-Te Tao, Tai-Horng Young, *J. Membr. Sci.* (2006) 269, 66.
- [23] Reed T.M., Gubbins K.E., *Applied Statistical Mechanics*, McGraw Hill, New York, 1973.
- [24] Wertheim M.S.J, *J. Stat. Phys.*, (1984) 35, 19.
- [25] Wertheim M.S.J, *J. Stat. Phys.*, (1986) 42, 459.
- [26] Wertheim M.S.J, *J. Stat. Phys.*, (1986) 42, 477.
- [27] Guggenheim E.A., *Mixtures*, Oxford University Press, UK, 1952.
- [28] Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- [29] Sanchez I.C., Lacombe R.H., *J. Phys. Chem.* (1976) 80, 2352.
- [30] Sanchez I.C., Lacombe R.H., *Macromolecules* (1978) 11, 1145.
- [31] Panayiotou C., Sanchez I.C., *J. Phys. Chem.*, (1991) 95, 10090.
- [32] Panayiotou, C.; Pantoula, M.; Stefanis, E.; Tsivintzelis, I.; Economou, I. G, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) 43, 6592.
- [33] Panayiotou, C.; Tsivintzelis, I.; Economou, I. G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2007) 46, 2628.
- [34] Panayiotou C.G. in: Birdi K.S. (Ed.) *Handbook of Surface and colloid chemistry*, 3rd ed.; CRC Press Taylor and Francis group, New York pp. 45-89, 2009.
- [35] Chapman W., Gubbins K., Jackson G., Radosz M., *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) 29, 1709.
- [36] Chapman W.G, Jackson G., Gubbins K.E, *Mol. Phys.* (1988) 65, 1057.
- [37] Chapman W.G, Gubbins K.E, Jackson G., Radosz M., *Fluid Phase Equilib.* (1989) 52, 31.
- [38] Gross J., Sadowski G., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2001) 40, 1244.
- [39] Gross J., Sadowski G., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002) 41 1084.
- [40] Conforti R.M., Barbari T.A., *Macromolecules* (1993) 26, 5209
- [41] Banerje G.G, Lipscomb A., *Comp. Theor. Polym. Sci.*, (2000) 10 437.

- [42] Barrer, R.M.; Barrie, J.A.; Slater, J., *J. Polym. Sci.* (1958) 27, 177.
- [43] Michaels, A.S., Vieth, W.R.; Barrie, J.A., *J. Appl. Phys.* (1963) 34, 1.
- [44] Wissinger R.G., Paulaitis M.E., *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991) 30, 842.
- [45] Conforti R.M.Barbari T.A., Vimalchand P., Donohue M.D., *Macromolecules* (1991) 24, 3388.
- [46] Doghieri, F.; Sarti, G.C., *Macromolecules* (1996) 29, 7885.
- [47] Sarti G.C, Doghieri F, *Chem. Eng. Sci.* (1998) 19, 3435.
- [48] Doghieri F.; Quinzi, M.; Rethwisch, D.G.; Sarti, G.C. *In Advanced Materials for Membrane Separations*; Pinnau, I., Freeman, B.D., Eds.; ACS Symposium Series No. 876; American Chemical Society: Washington, DC, 2004; pp 74–90.
- [49] Doghieri F, Sarti G.C, *J. Membr. Sci.* (1998) 147, 73.

Capitolo 1

Termodinamica di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in matrici polimeriche.

Nel corso degli anni diverse teorie sono state sviluppate per lo studio della termodinamica di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in matrici polimeriche. Tali teorie si basano sull'applicazione della termodinamica statistica per la costruzione della funzione di partizione $Z = Z(p, T)$, dalla quale è possibile dedurre, in primo luogo, l'energia libera di *Gibbs* e, poi, tutte le altre proprietà termodinamiche:

$$Z(p, T) = \sum_V \sum_E \Omega(E, V, N) \exp\left(-\frac{E + pV}{kT}\right) \quad (1.1)$$

$$G = -kT \ln Z$$

La funzione $\Omega(E, V, N)$ rappresenta il numero di configurazioni accessibili per un sistema costituito da N molecole di cui E e V sono, rispettivamente, l'energia configurazionale e il volume.

In questo capitolo, partendo dal lavoro pionieristico di *Flory* e *Huggins* saranno dapprima descritte le teorie di equilibrio sviluppate nell'ambito dei polimeri gommosi e poi quelle messe a punto per polimeri vetrosi, che si trovano in uno stato di non equilibrio termodinamico.

1.1 Teoria di Flory-Huggins

La teoria di *Flory-Huggins* [1] si basa su un modello a *lattice fluid* con un approccio meccanico-statistico e con un certo numero di approssimazioni. Tuttavia, essa è in grado di spiegare numerose osservazioni sperimentali e rappresenta il punto di partenza da cui si sono sviluppate nuove e più complete teorie.

Le relazioni fondamentali della teoria di *Flory-Huggins* per soluzioni polimeriche si ricavano per analogia da quelle di sistemi costituiti da molecole a basso peso molecolare.

In questo caso si assume che il polimero sia costituito da σ segmenti tali che $\frac{V_2}{V_1} = \sigma$, dove V_1 e V_2 sono, rispettivamente, il volume molare di solvente e del polimero. Per il calcolo dell'entropia configurazionale, come per i sistemi costituiti da molecole a basso peso molecolare, bisogna tener conto del numero dei modi con cui è possibile sistemare N_1 molecole di solvente e N_2 molecole di soluto in $N_1 + \sigma N_2$ posizioni presenti nel *lattice* (Figura 1.1). Per fare questo si ricorre al calcolo delle probabilità. Inoltre, occorre considerare che una macromolecola può assumere più di una configurazione, dando luogo a quella che è chiamata entropia di disorientazione. Tale parametro deve essere sottratto dall'entropia configurazionale della soluzione per ottenere il ΔS_{mix} che accompagna il mescolamento di un solvente con un polimero.

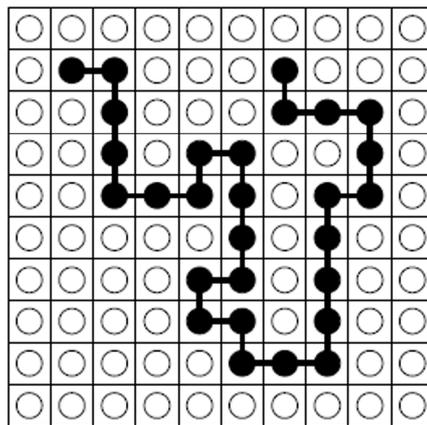


Figura 1.1 Modello a lattice di un polimero. I cerchi vuoti rappresentano molecole di solvente, mentre quelli pieni il polimero. Ogni cerchio pieno è un segmento di catena la cui dimensione è circa la stessa di quella del solvente.

Senza entrare nei particolari il ΔS_{mix} per una soluzione polimerica può essere scritta come:

$$\Delta S_{mix} = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (1.2)$$

dove le frazioni in volume ϕ_1 e ϕ_2 sono le frazioni di posizioni del *lattice* occupate dal solvente e da segmenti della catena polimerica:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2} \quad (1.3)$$

$$\phi_2 = \frac{\sigma n_2}{n_1 + \sigma n_2} \quad (1.4)$$

Per il calcolo del ΔH_{mix} si procede come nel caso di molecole di piccole dimensioni con la differenza che la probabilità deve essere approssimata alla frazione in volume ϕ_2 e non alla frazione molare. È possibile quindi scrivere per ΔH_{mix} la seguente equazione :

$$\Delta H_{mix} = n_1 \phi_2 N_{Av} z \Delta \varepsilon_{12} = RT n_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (1.5)$$

dove χ_{12} è il parametro d'interazione di *Flory-Huggins*, che è legato alla variazione dell'energia interna associata alla formazione di contatti tra specie diverse. Questo è il solo parametro di *fitting* che il modello utilizza per interpretare i dati sperimentali di un sistema binario polimero- penetrante.

Combinando le equazioni 1.2 e 1.5 si ottiene l'espressione dell'energia libera di mescolamento:

$$\Delta G_{mix} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}) \quad (1.6)$$

tale relazione è nota come equazione di *Flory-Huggins*.

In termini di potenziale chimico per un sistema binario polimero-penetrante la variazione del potenziale chimico del penetrante è data dall'equazione:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT[\ln \phi_1 + \phi_2 (1 - 1/r) + \chi \phi_2^2] \quad (1.7)$$

dove μ_1 rappresenta il potenziale chimico del penetrante nella miscela, μ_1^0 il potenziale chimico del penetrante puro alla stessa temperatura, R la costante dei gas, T la temperatura, χ il parametro d'interazione, ϕ_1 la frazione volumetrica del penetrante nella miscela, ϕ_2 la frazione volumetrica del polimero nella miscela, r il numero di unità ripetitive di una molecole di polimero nel *lattice* .

La solubilità all'equilibrio del penetrante nel polimero può essere modellata uguagliando il potenziale chimico calcolato dall'equazione 1.7 con il potenziale chimico

del penetrante puro in fase liquida o vapore in contatto con il polimero, assumendo che il polimero sia insolubile nel penetrante.

La teoria di Flory-Huggins, sebbene basata su assunzioni abbastanza forti, permette di predire in molti casi e con buona approssimazione la solubilità di sostanze a basso peso molecolare in polimeri allo stato gommoso in cui i parametri d'interazioni sono noti. Infatti, la teoria predice in modo accurato la concavità verso l'alto esibita dalle isoterme di assorbimento sperimentali ad alti valori di attività.

E' da rilevare, comunque, che la teoria di *Flory-Huggins* presenta diverse limitazioni tra cui l'impossibilità di prevedere la de-miscelazione in sistemi all'aumentare della temperatura e cioè l'esistenza di una *Lower Critical Solution Temperature* (LCST).

1.2 Polimeri gommosi

In seguito alla teoria di *Flory-Huggins*, numerosi studi sono stati condotti con l'intento di meglio descrivere la termodinamica di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in polimeri al di sopra della loro temperatura di transizione vetrosa.

Il modello di *Sanchez-Lacombe* (SL) e quello di *Simha-Somcinsky* (SS) sono tra quelli che hanno avuto un maggior successo, soprattutto in quei casi in cui non si verificano interazioni tra i componenti.

1.2.1 Teoria di *Sanchez-Lacombe* (SL)

La teoria proposta da *Sanchez e Lacombe* [2-4] prevede, a differenza del modello di *Flory-Huggins*, l'esistenza di celle non occupate nel *lattice*, pertanto essa offre il vantaggio di prendere in considerazione la "compressibilità" della miscela fluida, con la possibilità di stimare il volume specifico di equilibrio [3]. Secondo questo modello, lo spazio fisico si può assimilare a un reticolo tridimensionale costituito da celle identiche tra loro e ognuna confinante con altre z celle. Le molecole, invece, sono rappresentate da catene flessibili di r segmenti, ognuno occupante una sola cella. La comprimibilità delle sostanze è garantita dalla presenza nel reticolo di N_0 celle vuote (Figura 1.2).

Per avere una stima della funzione di partizione Z , occorre pertanto determinare il numero di configurazioni, Ω , accessibili a un sistema composto da N molecole, nonché i termini di energia (E) e di volume (V) del reticolo.

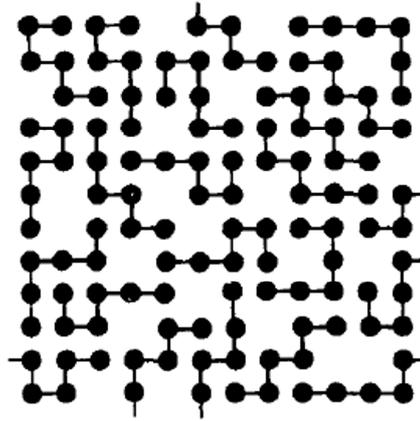


Figura 1.2 Rappresentazione schematica del modello di Sanchez-Lacombe [4].

Per la determinazione di Ω si assumono valide le *ipotesi di Guggenheim*, vale a dire:

- le molecole sono mescolate in modo casuale tra loro e con i siti vuoti;
- quando due celle del reticolo non sono occupate dal medesimo segmento, le probabilità di essere vuote o occupate sono indipendenti per i due punti (*mean field approximation*). In questo modo, il numero di configurazioni possibili dipende dal numero di celle vuote N_0 , dal numero di celle occupate N_r , e dal numero di coordinazione del reticolo z , cioè:

$$\Omega = \Omega(N_0, N_r, z) \quad (1.8)$$

In particolare, l'energia del reticolo, E , si ottiene sommando tutti i contributi energetici delle coppie di primi vicini e considerando nulle le interazioni tra segmenti di molecola e celle vuote, così come quelle tra celle vuote.

Definendo con ε_{ij} l'energia d'interazione tra i segmenti *i-esimo* e *j-esimo* della catena non uniti da legami primari, si ha che

$$E = E(N_0, N_r, z, \varepsilon_{ij}) \quad (1.9)$$

Analogamente, il volume totale del sistema è dato dalla somma del volume libero V_0 , corrispondente alle celle vuote, e del volume occupato V .

Introducendo il parametro caratteristico V^* , corrispondente al volume della singola cella elementare, come una costante indipendente dalla temperatura, si ha:

$$V = V(N_0, N_r, V^*) \quad (1.10)$$

Ora, poiché le funzioni E , V e Ω dipendono dalla concentrazione e da parametri caratteristici, la doppia sommatoria in E e V (eq. 1.1) che definisce la funzione di partizione può essere sostituita da una singola sommatoria su N_0 :

$$Z(p, T) = \sum_{N_0=0}^{\infty} \Omega\left(-\frac{E + pV}{kT}\right) \quad (1.11)$$

In questo modo, per l'energia libera di *Gibbs* si ottiene la seguente espressione:

$$\frac{G}{N_r \varepsilon^*} = \tilde{G} = \tilde{p} + \frac{\tilde{p}}{\tilde{\rho}} + \tilde{T} \left[\frac{1 - \tilde{\rho}}{\tilde{\rho}} \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln\left(\frac{\tilde{\rho}}{\omega}\right) \right] \quad (1.12)$$

dove $\varepsilon^* = z\varepsilon_{ij}/2$ e \tilde{T} , \tilde{p} e $\tilde{\rho}$ sono, rispettivamente, la temperatura, la pressione e la densità ridotte definite da:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p^*}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} \quad (1.13)$$

mentre, ω rappresenta il numero di configurazioni accessibili per un singolo segmento in condizioni di *close-packed*.

E' utile, a questo punto, precisare che, secondo il modello a *lattice fluid*, ogni sostanza è caratterizzata univocamente da tre parametri molecolari ε^* , v^* e r , o in maniera del tutto equivalente, dai tre parametri che compaiono direttamente nell'equazione di stato, T^* , p^* e ρ^* [3].

Questi due insiemi di parametri, di origine molecolare i primi, e di tipo macroscopico i secondi, non sono tra loro indipendenti ma legati attraverso le seguenti relazioni:

$$\varepsilon^* = kT \quad (1.14)$$

$$v^* \frac{kT^*}{p^*} \quad (1.15)$$

$$r = \frac{M}{\rho^* v^*} \quad (1.16)$$

in cui M è il peso molecolare della specie in esame.

In particolare, il parametro ε^* viene tipicamente associato alla profondità delle buche di energia potenziale configurazionale, di modo che il prodotto $r\varepsilon^*$ rappresenta l'energia molare totale d'interazione, cioè l'energia necessaria per portare una mole di fluido dallo stato di *close-packed* a quello caratterizzato da un valore di densità tendente a zero [2,4].

Il rapporto tra energia molare d'interazione e volume molare è definito come una pressione caratteristica e, da un punto di vista fisico, coincide con la densità di energia coesiva. In questo modo, p^* diventa un indicatore della intensità delle interazioni intermolecolari. Ora, essendo molto più comodo fare uso di parametri legati a grandezze macroscopiche, più facilmente misurabili, è possibile definire una temperatura caratteristica come rapporto tra l'energia d'interazione e la costante di *Boltzmann*:

$$T_i^* = \frac{\varepsilon_{ij}}{k} \quad (1.17)$$

Introducendo infine una densità caratteristica come rapporto tra il peso molecolare e il volume nello stato di *close-packed* per la specie i :

$$\rho_i^* = \frac{M_i}{r_i^0 v_i^*} \quad (1.18)$$

si evince che tra le grandezze caratteristiche del modello a *lattice fluid* sussiste una relazione analoga alla legge dei gas perfetti:

$$p^* v^* = kT^* \quad (1.19)$$

La trattazione presentata, può essere estesa anche al caso delle miscele [4], ottenendo risultati simili da un punto di vista matematico. Difatti, se ogni fluido presente in miscela occupa $N_i r_i$ celle del reticolo e ad ogni segmento dell'*i-esimo* componente, è possibile associare un contributo energetico ε_{ij}^* per l'interazione con un segmento del componente *j-esimo*, allora la composizione potrà essere espressa come frazione di siti occupati dalle molecole di una specie rispetto al totale dei siti occupati:

$$Nr = \sum_i N_i r_i \quad (1.20)$$

$$\phi_i = \frac{N_i r_i}{Nr} \quad (1.21)$$

Alla miscela viene poi associata un'energia caratteristica, definita dal contributo dei singoli componenti:

$$\varepsilon^* = \sum_i \phi_i \varepsilon_{ij}^* - kT \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j \chi_{ij} \quad (1.22)$$

$$\chi_{ij} = \frac{(\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj} - 2\varepsilon_{ij}^*)}{2kT} \quad (1.23)$$

essendo ε_{ij}^* un termine d'interazione binaria tra le specie *i* e *j*.

Per la stima del volume totale della miscela, è necessario introdurre due ulteriori ipotesi:

1. il volume *close-packed* di ogni componente si conserva;
2. il numero totale d'interazioni binarie in miscela è pari alla somma delle interazioni dei componenti allo stato puro.

In particolare, le due ipotesi garantiscono l'additività dei volumi *close-packed*, secondo le relazioni:

$$r = \frac{1}{N} \sum_i r_i^0 N_j \quad (1.24)$$

$$\varphi_i^0 = \frac{r_i^0 N_j}{rn} \quad (1.25)$$

$$v^* = \sum_i \varphi_i^0 v_i^* \quad (1.26)$$

A questo punto si può procedere in maniera analoga a quanto visto per fluidi puri, con la differenza, però, che l'energia libera G deve essere considerata come funzione di tutti i componenti della miscela. L'equazione di stato è quindi ottenuta minimizzando l'energia libera di *Gibbs* rispetto al volume ridotto a pressione e temperatura costanti, pervenendo a un'espressione del tutto analoga a quella valida per i fluidi puri.

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (1.27)$$

Da quanto detto fino ora, emerge che dovranno essere disponibili opportune regole di mescolamento che, noti i parametri caratteristici dei componenti puri, permettano di ottenere quelli della miscela. In particolare, per la pressione caratteristica vale la legge additiva:

$$p^* = \sum_i \varphi_i p_i^* - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \varphi_i \varphi_j \Delta p_{ij}^* \quad (1.28)$$

essendo p_i^* la pressione caratteristica del componente *i-esimo* e φ_i la sua frazione volumetrica. Il parametro Δp_{ij}^* , invece, è rappresentativo delle interazioni binarie tra le specie *i* e *j* ed è definito dalla relazione:

$$\Delta p_{ij}^* = p_i^* + p_j^* - 2p_{ij}^* \quad (1.29)$$

in cui il termine binario è espresso come media geometrica tra i termini relativi ai componenti puri, a meno del parametro aggiustabile $(1 - k_{ij})$:

$$p_{ij}^* = (1 - k_{ij}) \sqrt{p_1^* p_2^*} \quad (1.30)$$

Per la densità caratteristica, invece, la regola di mescolamento è del tipo:

$$\rho^* = \frac{I}{\sum_i \frac{\omega_i}{\rho_i}} \quad (1.31)$$

essendo ω_i la frazione ponderale della specie i -esima.

Tutti i parametri caratteristici appena descritti possono essere determinati dalle proprietà termodinamiche dei componenti puri; nella pratica corrente, si fa uso di dati pVT , vista la loro facile reperibilità in letteratura. In particolare, i parametri T^* , p^* e ρ^* vengono individuati attraverso il *fitting* dei risultati sperimentali rispetto alla stessa equazione di stato di *Sanchez-Lacombe*.

Anche per una specie polimerica, dove si può ragionevolmente ritenere che r sia praticamente infinito, i tre parametri caratteristici possono essere dedotti dal *fitting* dei dati pVT nella regione gommosa attraverso l'equazione di stato [5].

Quando questi dati non sono disponibili, si possono utilizzare valori di densità o di coefficienti di espansione termica determinati a temperatura e pressione ambiente, anche se con minore affidabilità sul risultato finale.

1.2.2 Teoria di Simha-Somcynsky (SS)

La teoria di *Simha-Somcynsky* è abbastanza simile a quella di *Sanchez-Lacombe*, tuttavia in questo caso, il volume della cella unitaria non è costante, ma è funzione della pressione. Questo implica che le variazioni di volume del sistema devono essere valutate

considerando sia cambiamenti nel numero dei siti vuoti sia nelle dimensioni della cella elementare.

Simha-Somcynsky [6], partendo da un sistema costituito da N molecole occupanti una frazione y del numero totale dei siti disponibili nel *lattice*, calcolarono la funzione di ripartizione configurazionale, Z , utilizzando la seguente equazione:

$$Z = g(N, y) [v_f(V, y)]^{cN} \exp\left[\frac{-E_0(V, y)}{kT} \right] \quad (1.32)$$

dove $g(N, y)$ rappresenta il fattore combinatoriale derivante dagli arrangiamenti dei segmenti molecolari e dei siti vuoti nel *lattice*.

Assumendo che tutti i siti vuoti abbiano la stessa dimensione, $g(N, y)$ può essere ottenuto dalla teoria di *Flory-Huggins* [1]:

$$g(N, y) = y^{-N} [1 - y]^{-sN(\frac{1-y}{y})} \quad (1.33)$$

in cui s è il numero di segmenti per molecola.

Il secondo termine nell'equazione 1.32, v_f , definisce il volume libero per ciascun grado di libertà della molecola, ed è espresso come:

$$v_f = \left[y(\omega^{1/3} - 2^{-1/6} v^*{}^{1/3}) + (1-y)\omega^{1/3} \right]^3 \quad (1.34)$$

dove $\omega = yV/Ns$ è il volume della cella, V il volume totale, e v^* il volume caratteristico del segmento molecolare. Inoltre, $s = c = 1$ nel caso di piccole molecole sferiche, mentre per molecole flessibili si ha $3c = s + 3$.

Infine, il termine E_0 nell'equazione 1.32 rappresenta l'energia d'interazione del sistema ed è descritta dall'equazione del potenziale di *Lennard-Jones* tra tutte le coppie dei segmenti:

$$2E_0 = yNqz\varepsilon^* \left[1.011\left(\frac{v^*}{\omega}\right)^4 - 2.409\left(\frac{v^*}{\omega}\right)^2 \right] \quad (1.35)$$

dove ε^* è l'energia caratteristica per coppia di segmenti, e $qz = s(z-2) + 2$ è il numero di siti vicini per catena, e z è il numero di coordinazione.

Dalla funzione di partizione configurazionale, l'energia libera di *Helmholtz*, A , può essere conseguita dalla relazione:

$$A = kT \ln Z \quad (1.36)$$

Per ottenere l'energia libera come funzione di V , T e N , il parametro y è calcolato considerando la seguente condizione di minimizzazione:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_{V,N,T} = 0 \quad (1.37)$$

Dall'equazione 1.37 si ha che y può essere ottenuto attraverso l'espressione:

$$\frac{s}{3c} \left[\frac{s-1}{s} - \frac{\ln(1-y)}{y} \right] - \frac{2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3}}{1 - 2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3}} \quad (1.38)$$

$$- \frac{y}{6(y\tilde{V})^2 \tilde{T}} \left[2.409 - \frac{3.039}{(y\tilde{V})^2} \right] = 0$$

Dalla termodinamica si ha $P = -(\partial A / \partial V)_{T,N}$, e quindi l'equazione di stato di *Simha-Somcynsky* può essere scritta come:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \left[1 - 2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3} \right]^1 + \frac{2y}{(y\tilde{V})^2 \tilde{T}} \left[\frac{1.011}{(y\tilde{V})^2} - 1.2045 \right] \quad (1.39)$$

dove \tilde{T} , \tilde{P} , e \tilde{V} sono le variabili ridotte, definite dalle relazioni:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; \tilde{P} = \frac{P}{P^*}; \tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad (1.40)$$

espresse come:

$$T^* = \frac{qz\varepsilon^*}{(ck)}; P^* = \frac{qz\varepsilon^*}{(sv^*)}; V^* = Nsv^* \quad (1.41)$$

1.2.3 Teoria di Panayiotou-Sanchez (PS)

Diversi modelli basati sulla teoria a *lattice fluid* sono stati modificati per tener conto della possibilità di specifiche interazioni polimero-penetrante. In particolare, *Panayiotou* e *Sanchez* (PS) [7] riformularono la teoria originale di *Sanchez-Lacombe*, includendo interazioni del tipo legami a idrogeno. Il modello fa riferimento a un sistema costituito da N_1 molecole di tipo 1, N_2 molecole di tipo 2,e N_t molecole di tipo t , alla temperatura T e alla pressione P , e assume che ci sono m gruppi di donatori di protoni e n gruppi di accettori di protoni. Indicando con d_i^k il numero di donatori di protoni di tipo i ($i=1, m$) in ciascuna molecola di tipo k ($k=1, t$), e con a_j^k il numero di accettori di protoni di tipo j ($j=1, n$) in molecole di tipo k , il numero totale di gruppi donatori di tipo i nel sistema è dato da:

$$N_d^i = \sum_k^i d_i^k N_k \quad (1.42)$$

Analogamente, il numero totale di gruppi accettori del tipo j nel sistema può essere espresso come:

$$N_a^j = \sum_k^j a_j^k N_k \quad (1.43)$$

Inoltre, il numero totale di donatori N_d e di accettori N_a sono definiti dalle relazioni:

$$N_d = \sum_i^m N_d^i \quad (1.44)$$

$$N_a = \sum_j^n N_a^j \quad (1.45)$$

Il modello PS assume che la funzione di partizione del sistema può essere fattorizzata in due contributi separati: uno derivante da interazioni fisiche del tipo *Van der Waals* (Q_p), e l'altro da interazioni chimiche dovute alla formazione di legami a idrogeno (Q_H). Pertanto, la funzione di partizione può essere scritta come:

$$Q = Q_p Q_H \quad (1.46)$$

A) *Funzione di partizione Q_p*

In base alla teoria di *Sanchez-Lacombe*, le molecole sono distribuite in un *quasi-lattice* di N_r siti di cui N_0 sono vuoti, con un numero di coordinazione z . Ciascuna molecola di tipo k è costituita da r_k segmenti per cui il numero totale di segmenti molecolari nel sistema è dato da:

$$\sum_k^t r_k N_k = N \sum_k^t r_k x_k = rN \quad (1.47)$$

dove N è il numero totale di molecole ($N = \sum_k^i N_k$), e x_k è la frazione molare del componente k nella miscela. Pertanto, il numero totale di siti nel lattice risulta:

$$N_r = rN + N_0 \quad (1.48)$$

L'energia media d'interazione per segmento di molecole di tipo k è data dalla relazione [8]:

$$\varepsilon_k^* = \frac{s_k}{2} \varepsilon_{kk} \quad (1.49)$$

dove ε_{kk} è l'energia d'interazione dovuta al contatto $k-k$, mentre s_k rappresenta il numero medio di contatti per segmenti k .

Nel caso di miscele valgono le seguenti regole di mescolamento:

$$v^* = \sum_i^t \varphi_i v_i^* \quad (1.50)$$

$$\varepsilon^* = \frac{s}{2} \sum_i^t \sum_j^t \theta_i \theta_j \varepsilon_{ij} \quad (1.51)$$

dove i parametri φ_i e θ_i sono definite, rispettivamente, dalle equazioni:

$$\varphi_i = r_i N_i / rN = x_i r_i / r \quad (1.52)$$

$$\theta_i = r_i N_i s_i / \sum_j^t r_j N_j s_j = \varphi_i s_i / \sum_j^t \varphi_j s_j = \varphi_i s_i / s \quad (1.53)$$

Per sistemi binari l'equazione 1.51 può essere scritta come:

$$\varepsilon^* = \phi_1 \varepsilon_1^* + \phi_2 \varepsilon_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (1.54)$$

dove

$$X_{12} = \frac{\varepsilon_1^* + (s_1/s_2) \varepsilon_2^* - 2(s_1/s_2)^{1/2} \varepsilon_{12}^*}{RT} \quad (1.55)$$

e

$$\varepsilon_{12}^* = \frac{(s_1 s_2)^{1/2}}{2} \varepsilon_{12} = \xi_{12} (\varepsilon_1^* \varepsilon_2^*)^{1/2} \quad (1.56)$$

In genere, in molte applicazioni è assunto che tutti i valori di s_i sono uguali.

Il volume totale V_{LF} del sistema, derivante del modello a *lattice fluid*, è dato dalla relazione:

$$V_{LF} = N_r v^* = rN v^* \tilde{v} = V^* \tilde{v} \quad (1.57)$$

in cui V^* rappresenta il volume del sistema nello stato di *close-packed* e $\tilde{v} = 1/\tilde{\rho}$ è il volume ridotto, essendo $\tilde{\rho}$ la densità ridotta.

Analogamente, l'energia totale del sistema è data da:

$$-E_{LF} = rN\tilde{\rho}\varepsilon^* \quad (1.58)$$

mentre, le frazioni dei siti occupati, f_k , e di quelli vuoti, f_0 , sono definiti, rispettivamente, dalle relazioni:

$$f_k = \frac{r_k N_k}{N_r} = \frac{r_k N_k}{rN} \frac{rN}{N_r} = \varphi_k \tilde{\rho} \quad 1 \leq k \leq t \quad (1.59)$$

$$f_0 = \frac{N_0}{N_r} = \frac{N_r - rN}{N_r} = 1 - \tilde{\rho} \quad (1.60)$$

Sulla base di queste assunzioni si ha per la funzione di ripartizione Q_p la seguente espressione:

$$Q_P(T, N_0, \{ N_k \}) = (1/f_0)^{N_0} \prod_k^t (\omega_k / f_k)^{N_k} \exp(-E_{LF} / RT) \quad (1.61a)$$

oppure

$$Q_P(T, N_0, \{ N_k \}) = (1 - \tilde{\rho})^{-N_0} \tilde{\rho}^{-N} \prod_k^t (\omega_k / \varphi_k)^{N_k} \exp(rN\tilde{\rho}\varepsilon^* / RT) \quad (1.61b)$$

dove ω_k rappresenta il numero di configurazioni disponibili a un segmento r_k nello stato di *close-packed*.

B) *Funzione di partizione Q_H*

Indicando con E_{ij}^0 l'energia per la formazione di legame a idrogeno tra il gruppo accettore i e il gruppo donatore j , l'energia totale del sistema, dovuta alla formazione di legami a idrogeno è data da:

$$E_H = \sum_i^m \sum_j^n N_{ij} E_{ij}^0 \quad (1.62)$$

In genere si ha che $E_{ij}^0 \neq E_{ji}^0$ e $N_{ij} \neq N_{ji}$ per cui il numero totale di legami a idrogeno è dato dalla relazione:

$$N_H = \sum_i^m \sum_j^n N_{ij} \quad (1.63)$$

A questo punto è necessario conoscere il numero dei modi, Ω , con cui gli N_{ij} legami si possono distribuire tra i gruppi funzionali presenti nel sistema. Utilizzando un approccio combinatoriale basato sulla statistica di *Veytsmann* [9], si ha per Ω , la seguente espressione:

$$\Omega = \prod_i^m \frac{N_d^i!}{N_{i0}! N_{i1}! \dots N_{in}!} + \prod_j^n \frac{N_a^j!}{N_{0j}! N_{1j}! \dots N_{mj}!} \prod_i^m \prod_j^n N_{ij}! P_{ij}^{N_{ij}} \quad (1.64a)$$

oppure

$$\Omega = \prod_i^m \frac{N_d^i!}{N_{i0}!} \prod_j^n \frac{N_a^j!}{N_{0j}!} \prod_i^m \prod_j^n \frac{P_{ij}^{N_{ij}}}{N_{ij}!} \quad (1.64b)$$

dove N_{i0} e N_{0j} rappresentano, rispettivamente, il numero di gruppi donatori di tipo i non legati, e il numero di gruppi accettori di tipo j non legati:

$$N_{i0} = N_d^i - \sum_j^n N_{ij} \quad \text{e} \quad N_{0j} = N_a^j - \sum_i^m N_{ij} \quad (1.65)$$

Normalmente, per un donatore di tipo i e un accettore di tipo j la probabilità d'interazione è data da:

$$P_{ij} = e^{S_{ij}^0 / R} \rho / rN \quad (1.66)$$

in cui il termine S_{ij}^0 rappresenta l'entropia associata alla formazione dei legami a idrogeno tra le coppie i - j .

Pertanto, la funzione di partizione Q_H può essere scritta nella forma:

$$Q_H(T, N_0, \{N_k\}) = \sum_{\{N_{ij}\}} Q_H(T, N_0, \{N_k\}, \{N_{ij}\}) \quad (1.67a)$$

$$Q_H(T, N_0, \{N_k\}, \{N_{ij}\}) = \left(\frac{\tilde{\rho}}{rN} \right)^{N_H} \prod_i^m \frac{N_d^i!}{N_{i0}!} \prod_j^n \frac{N_a^j!}{N_{0j}!} \prod_i^m \prod_j^n \frac{\exp(-N_{ij}F_{ij}^0 / RT)}{N_{ij}!} \quad (1.67b)$$

dove

$$F_{ij}^0 = E_{ij}^0 - TS_{ij}^0 \quad (1.68)$$

I parametri E_{ij}^0 e S_{ij}^0 rappresentano, rispettivamente, l'energia molare e l'entropia molare associate alla formazione di legami a idrogeno tra i gruppi donatori di protoni di tipo i e i gruppi accettori di protoni di tipo j .

Funzione di partizione totale

La funzione di partizione totale del sistema, ψ , può essere scritta come:

$$\psi(T, P, \{N_k\}) = \sum_{N_0=0}^{\infty} Q_P(T, N_0, \{N_k\}) \sum_{\{N_{ij}\}} Q_H(T, N_0, \{N_k\}, \{N_{ij}\}) \exp(-PV/RT) \quad (1.69)$$

dove il volume V del sistema è dato dall'equazione:

$$V = rN\tilde{v}v^* + \sum_i^m \sum_j^n N_{ij} V_{ij}^0 \quad (1.70)$$

in cui V_{ij}^0 rappresenta la variazione di volume che accompagna la formazione di legami a idrogeno tra la coppia i - j .

L'energia libera di *Gibbs* del sistema è data da:

$$G = -kT \ln \psi \quad (1.71)$$

perciò la funzione di partizione della miscela si ottiene minimizzando l'energia libera di *Gibbs* rispetto a \tilde{v} e N_{ij} :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{v}} \right)_{T, P, \{N_k\}, \{N_{ij}\}} = 0 \quad (1.72)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_{ij}} \right)_{T, P, \tilde{v}, \{N_k\}, \{N_{ij}\}} = 0 \quad (1.73)$$

dove G è espressa come:

$$G = G_{LF} + G_H \quad (1.74)$$

Il contributo relativo al modello a *lattice fluid*, G_{LF} , è dato da:

$$G_{LF} / kT = rN \left\{ -\tilde{\rho} / \tilde{T} + \tilde{P} \tilde{v} / \tilde{T} + (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln \tilde{\rho} + \sum_k^i \frac{\phi_k}{r_k} \ln(\phi_k / \omega_k) \right\} \quad (1.75)$$

mentre, quello dovuto alla formazione di legami a idrogeno, G_H , è dato da:

$$G_H / kT = rN \left\{ \sum_i^m \sum_j^n v_{ij} \left[1 + \frac{G_{ij}^0}{RT} + \ln \left(\frac{\tilde{v} v_{ij}}{v_{i0} v_{j0}} \right) \right] + \sum_i^m v_d^i \ln \frac{v_{i0}}{v_d^i} + \sum_j^n v_d^j \ln \frac{v_{j0}}{v_d^j} \right\} \quad (1.76)$$

con

$$v_{ij} \equiv N_{ij} / m \quad v_{i0} \equiv N_{i0} / rN \quad v_d^i \equiv N_d^i / rN \quad \text{ecc} \quad (1.77)$$

e

$$G_{ij}^0 = F_{ij}^0 + PV_{ij}^0 = E_{ij}^0 + PV_{ij}^0 - TS_{ij}^0 \quad (1.78)$$

La condizione di minimizzazione dell'energia libera definita dall'espressione 1.72, fornisce la seguente equazione di stato del sistema, rispetto alla densità ridotta:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho}(1 - 1/\tilde{r}) \right] = 0 \quad (1.79)$$

I parametri ridotti \tilde{P} , \tilde{T} e \tilde{r} sono definiti dalle relazioni:

$$\tilde{P} = P / P^* = Pv^* / \varepsilon^* \quad (1.80)$$

$$\tilde{T} = T / T^* = RT / \varepsilon^* \quad (1.81)$$

$$\frac{1}{\tilde{r}} = \frac{1}{r} - \sum_i^m \sum_j^n v_{ij} = \frac{1}{r} - v_H \quad (1.82)$$

in cui v_H nell'equazione 1.82 rappresenta la frazione di legami a idrogeno presente nel sistema.

L'equazione 1.79 è identica nella forma a quella del modello di *Sanchez-Lacombe* (eq. 1.27) con la differenza che il termine $1/\tilde{r}$ sostituisce $1/r$.

Dall'espressione 1.55 si ha:

$$v_{ij}/v_{i0}v_{0j} = \tilde{\rho} \exp(-G_{ij}^0/RT) \quad \text{per tutti (i, j)} \quad (1.83a)$$

oppure

$$v_{ij} = \left[v_d^i - \sum_k^n v_{ik} \right] \left[v_a^j - \sum_k^m v_{kj} \right] \tilde{\rho} \exp(-G_{ij}^0/RT) \quad (1.83b)$$

che costituiscono un set di $(m \times n)$ equazioni in v_{ij} . Sostituendo l'equazione 1.83a nell'equazione 1.76 si ha un'espressione più compatta per G_H :

$$G_H/kT = rN \left\{ \sum_i^m \sum_j^n v_{ij} + \sum_i^m v_d^i \ln \frac{v_{i0}}{v_d^i} + \sum_j^n v_a^j \ln \frac{v_{0j}}{v_a^j} \right\} \quad (1.84a)$$

oppure

$$G_H/kT = rN \left\{ v_H + \sum_i^d v_d^i \ln \frac{v_{i0}}{v_d^i} + \sum_j^n v_a^j \ln \frac{v_{0j}}{v_a^j} \right\} \quad (1.84b)$$

E' da notare che il numero dei parametri d'ordine $mn + 1$, e il set $\{v_{ij}\} + \tilde{v}$, sono accoppiati e richiedono soluzioni simultanee di $mn + 1$ equazioni (eqs 1.79 e 1.83).

C) Potenziale chimico

In termini di potenziale chimico l'espressione per il componente k nella miscela è data da:

$$\begin{aligned} \mu_k = \frac{\partial G}{\partial N_k} \Big|_{T,P,N_j} = \frac{\partial G}{\partial N_k} \Big|_{T,P,N_j,\tilde{v},\{N_j\}} + \frac{\partial G}{\partial \tilde{v}} \Big|_{T,P,\{N_j\},\{N_{ij}\}} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_j} + \\ \sum_i^m \sum_j^n \frac{\partial G}{\partial N_{ij}} \Big|_{T,P,\{N_j\},\tilde{v},\{N_{rs}\}} \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_j} \end{aligned} \quad (1.85)$$

che, in base alle condizioni di minimizzazione espresse dalle equazioni 1.72 e 1.73, assume la forma:

$$\mu_k = \mu_{k,LF} + \mu_{k,H} = \left(\frac{\partial G_{LF}}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_j,\tilde{v},\{N_{ij}\}} + \left(\frac{\partial G_H}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_j,\{N_{ij}\}} \quad (1.86)$$

dove il contributo LF è dato da:

$$\mu_k / RT = \ln(\phi_k / \varpi_k) + 1 - \frac{r_k}{r} + r_k \left\{ \frac{-\tilde{\rho} + P\tilde{v}}{\tilde{T}_k} + (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r_k} \ln \tilde{\rho} \right\} + \quad (1.87)$$

$$r_k \tilde{\rho} \left\{ \sum_{i < k} \theta_i \frac{s_k}{s_i} X_{ik} + \sum_{i > k} \theta_i X_{ki} - \sum_{i < j} \theta_i \theta_j \frac{s_k}{s_i} X_{ij} \right\}$$

mentre, quello dovuto alla formazione di legami a idrogeno è dato da:

$$\mu_{k,H} / RT = r_k \nu_H - \sum_i^m d_i^k \ln \frac{\nu_d^i}{\nu_{i0}} - \sum_j^n a_j^k \ln \frac{\nu_a^j}{\nu_{0j}} \quad (1.88)$$

in cui la frazione di legami a idrogeno ν_H è espressa dall'equazione 1.82, mentre d_i^k e a_j^k sono definiti, rispettivamente, dalle equazioni 1.43 e 1.44.

Nel caso specifico di un sistema binario polimero-penetrante, i due contributi al potenziale chimico del penetrante ($\mu_1 = \mu_{1,LF} + \mu_{1,H}$) nella miscela sono dati, rispettivamente, da:

$$\frac{\mu_{1,LF}}{RT} = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \phi_2 + r_1 \tilde{\rho} \theta_2^2 X_{12} + r_1 \left[-\frac{\tilde{\rho}}{\tilde{T}_1} + \frac{\tilde{P}_1 \tilde{v}}{\tilde{T}_1} + (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \right. \quad (1.89)$$

$$\left. \frac{1}{r_1} \ln \frac{\tilde{\rho}}{\omega_1} \right]$$

e

$$\frac{\mu_{1,H}}{RT} = r_1 v_H - \sum_i^m d_i^1 \ln \frac{v_d^i}{v_{i0}} - \sum_j^n a_j^1 \ln \frac{v_a^j}{v_{0j}} \quad (1.90)$$

dove φ_i rappresenta la frazione volumetrica in condizioni di *close-packed* del componente i , mentre la densità ridotta è data da: $\tilde{\rho} = \rho_{LF} / \rho^*$, in cui ρ_{LF} è il contributo LF alla densità della miscela, definito come:

$$\rho_{LF} = \rho^* (rNv^* / V_{LF}). \quad (1.91)$$

Inoltre, il parametro ω_1 nell'equazione 1.104, rappresenta il numero di configurazioni disponibili a una molecola di penetrante nello stato di *close-packed*, e s_i il numero di contatti per segmento di molecola nel *lattice fluid*, che può essere calcolato utilizzando la procedura UNIFAC [10].

In definitiva, il modello PS prevede per la determinazione della solubilità del penetrante in un polimero gommoso la soluzione del seguente set di equazioni:

- Uguaglianza dei potenziali chimici del penetrante nelle due fasi.
- Equazioni di stato per il penetrante e per la miscela polimero-penetrante (eq. 1.79)
- Equazioni per ciascun tipo di legame a idrogeno formatesi nelle due fasi all'equilibrio (eq. 1.83).

1.2.4 Non Random Hydrogen Bonding Theory (NRHB)

Il modello NRHB, sviluppato dal gruppo di *Panayiotou* [11], si differenzia da quello di *Panayiotou-Sanchez* essenzialmente per il contributo derivante dal modello a *lattice fluid*. Difatti, esso considera una distribuzione non casuale dei segmenti molecolari nel *lattice* oltre, ovviamente, alla formazione di legami a idrogeno. Pertanto, la funzione di ripartizione è espressa attraverso tre contributi:

$$Q = Q_R Q_{NR} Q_{HB} \quad (1.92)$$

dove Q_R, Q_{NR} e Q_{HB} rappresentano, rispettivamente, il contributo di segmenti distribuiti in maniera *random*, il fattore di correzione che tiene conto della distribuzione *non-random* dei segmenti, e il contributo dovuto alla formazione di legami a idrogeno.

Nel corso degli anni *Panayiotou et al.* [12, 13] hanno proposto varie espressioni per Q_R, Q_{NR} e Q_{HB} che hanno dato origine a diverse versioni del modello NRHB.

Comunque, come per il modello PS, se si considera un sistema costituito da N_1, N_2, \dots, N_t molecole in cui ciascun componente i sia caratterizzato da r_i segmenti di volume v_i^* , il numero totale di siti N_r presenti nel *lattice* può essere espresso attraverso la seguente equazione:

$$N_r = N_1 r_1 + N_2 r_2 + \dots + N_t r_t + N_0 = N(x_1 r_1 + x_2 r_2 + \dots + x_t r_t) + N_0 \quad (1.93)$$

dove $N = N_1 + N_2 + \dots + N_t$ è il numero totale di molecole nel sistema, e x_i rappresenta la frazione molare del componente i . L'energia media d'interazione per segmenti di molecole i è data da:

$$\varepsilon_i^* = (z/2) \varepsilon_{ii} \quad (1.94)$$

in cui ε_{ii} è l'energia d'interazione per i contatti $i-i$.

Indicando con zq_i il numero dei contatti esterni, il rapporto superficie/volume, s_i , è dato da:

$$s_i = q_i / r_i \quad (1.95)$$

Nel caso di miscele i parametri r e q sono calcolati attraverso semplici regole di mescolamento:

$$r = \sum_i^t x_i r_i \quad (1.96)$$

$$q = \sum_i^t x_i q_i \quad (1.97)$$

da cui si ha:

$$s = \frac{q}{r} \quad (1.98)$$

Inoltre, ϕ_i e θ_i sono definiti dalle relazioni:

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{rN} = \frac{x_i r_i}{r} \quad i = 1, 2, \dots, t \quad (1.99)$$

$$\theta_i = \frac{q_i N_i}{\sum_k q_k N_k} = \frac{q_i N_i}{qN} = \frac{\varphi_i s_i}{\sum_k \varphi_k s_k} = \frac{\varphi_i s_i}{s} \quad i = 1, 2, \dots, t \quad (1.100)$$

Di conseguenza, il numero totale di contatti nel sistema è dato dall'equazione:

$$zN_q = zqN + zN_0 \quad (1.101)$$

mentre il volume totale del sistema è fornito dall'espressione:

$$V = Nrv^* + N_0v^* = N_rv^* = V^* + N_0v^* \quad (1.102)$$

Ignorando, in prima istanza, il contributo dovuto alla formazione di legami a idrogeno, la funzione di partizione espressa dall'equazione 1.92 assume la forma:

$$Q(N, P, T) = \Omega_R \Omega_{NR} \exp\left(-\frac{E + PV}{kT}\right) \quad (1.103)$$

dove Ω_R è il termine combinatoriale della funzione di partizione di un sistema con una distribuzione *random* di siti vuoti, e Ω_{NR} rappresenta il termine correttivo per i siti vuoti distribuiti in maniera *non-random*.

Utilizzando l'equazione generalizzata di *Staverman* [14] si ha per Ω_R la seguente espressione:

$$\Omega_R = \prod_i^t \omega_i^{N_i} \frac{N_r! \prod_i^t N_r^{l_i N_i}}{N_0! \prod_i^t N_i!} \left(\frac{N_q!}{N_r!} \right)^{z/2} \quad (1.104)$$

dove ω_i è una grandezza caratteristica del fluido i che tiene conto della flessibilità e della simmetria della molecola, mentre il parametro l_i è dato dall'equazione:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (1.105)$$

Per il fattore correttivo *non-random*, avvalendosi del modello proposto da *Guggenheim* [15] si ha:

$$Q_{NR} = \frac{N_{rr}^0! N_{00}^0! \left[\left(\frac{N_{r0}^0}{2} \right)! \right]^2}{N_{rr}! N_{00}! \left[\left(\frac{N_{r0}}{2} \right)! \right]^2} \quad (1.106)$$

Nell'equazione 1.106, N_{rr} è il numero di contatti esterni tra i segmenti molecolari, N_{00} è il numero di contatti tra siti vuoti, e N_{r0} è il numero di contatti tra un segmento e un sito vuoto.

Nel caso di una distribuzione *random*, N_{rr}^0 assume la forma :

$$N_{rr}^0 = \frac{1}{2} z q N \frac{q N}{N_0 + q N} = \frac{z}{2} q N \theta_r \quad (1.107)$$

dove

$$\theta_r = 1 - \theta_0 = \frac{q/r}{q/r + \tilde{v} - 1} \quad (1.108)$$

in cui il volume ridotto, \tilde{v} , è dato da:

$$\tilde{v} = \frac{V}{V^*} = \frac{I}{\tilde{\rho}} = \frac{I}{\sum_i f_i} \quad (1.109)$$

Le frazioni di siti vuoti f_0 e di siti occupati f_i e i segmenti molecolari del componente i sono correlati tramite l'espressione:

$$f_0 = \frac{N_0}{N_r} = \frac{N_r - \sum_i r_i N_i}{N_r} = 1 - \sum_i f_i \quad (1.110)$$

Per una distribuzione *random*, il numero di contatti tra siti vuoti è espresso dall'equazione:

$$N_{00}^0 = \frac{I}{2} N_0 z \frac{N_0}{N_q} = \frac{z}{2} N_0 \theta_0 \quad (1.111)$$

mentre il numero di contatti tra un segmento e un sito vuoto è dato da:

$$N_{r0}^0 = zqN \frac{N_0}{N_q} = zN_0 \frac{qN}{N_q} = zqN\theta_0 = zN\theta_r \quad (1.112)$$

Il numero totale di contatti intersegmentali è calcolato come la somma dei contributi tra molecole simili e tra molecole dissimili:

$$N_{rr}^0 = \sum_i^t N_{ii}^0 + \sum_i^t \sum_{j>i}^t N_{ij}^0 \quad (1.113)$$

dove

$$N_{ii}^0 = \frac{z}{2} q_i N_i \frac{q_i N_i}{N_q} = \frac{z}{2} q_i N_i \theta_i \theta_r \quad (1.114)$$

$$N_{ij}^0 = zq_i N_i \frac{q_i N_j}{N_q} = zq_i N_i \theta_j \theta_r \quad i \neq j \quad (1.115)$$

Per il calcolo della distribuzione *non-random* dei segmenti molecolari e dei siti vuoti vengono introdotti opportuni fattori *non-random*, Γ che danno luogo a un totale di $2t + t(t-1)2 + 1$ espressioni:

$$N_{ij} = N_{ij}^0 \Gamma_{ij} \quad i = 1, \dots, t \quad (1.116)$$

$$N_{ij} = N_{ij}^0 \Gamma_{ij} \quad t > j > i \quad (1.117)$$

$$N_{00} = N_{00}^0 \Gamma_{00} \quad (1.118)$$

$$N_{i0} = N_{i0}^0 \Gamma_{i0} \quad i = 1, \dots, t \quad (1.119)$$

I fattori Γ devono obbedire alle seguenti condizioni di bilancio di materia:

$$\sum_{i=0}^t \theta_i \Gamma_{ij} = 1 \quad j = 0, 1, \dots, t \quad (1.120)$$

Infine, nel modello NRHB è assunto che solo le interazioni tra segmenti vicini contribuiscono all'energia potenziale E del sistema. Di conseguenza, per una miscela si ha:

$$-E = \sum_{i=1}^t N_{ij} \varepsilon_{ij} + \sum_{i=1}^t \sum_{j>i}^t N_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (1.121)$$

e

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (1.122)$$

dove k_{ij} è un parametro d'interazione binario tra le specie i e j , ottenuto dal *fitting* di dati sperimentali. Dalla termodinamica statistica la funzione di partizione è correlata all'energia libera di *Gibbs* tramite l'equazione:

$$G = -RT \ln Q(N, P, T) \quad (1.123)$$

In condizioni di equilibrio la densità ridotta del sistema è ottenuta dalla seguente condizione di minimizzazione:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{\phi}} \right)_{T,P,N,N_{10},\dots,N_{t0}} = 0 \quad (1.124)$$

Dalla quale si ottiene l'equazione di stato:

$$\tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) - \tilde{\rho} \sum_{i=1}^t \phi_i \frac{l_i}{r_i} - \frac{z}{2} \ln \left[1 - \tilde{\rho} + \frac{q}{r} \tilde{\rho} \right] + \frac{z}{2} \ln \Gamma_{00} \right] = 0 \quad (1.125)$$

dove i parametri \tilde{T} , \tilde{P} , ε^* sono definiti dalle relazioni:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{RT}{\varepsilon^*} \quad (1.126)$$

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} = \frac{Pv^*}{RT^*} \quad (1.127)$$

$$\varepsilon^* = \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t \theta_i \theta_j \varepsilon_{ij}^* \quad (1.128)$$

e

$$\varepsilon_{ij}^* = \sqrt{\varepsilon_i^* \varepsilon_j^* (1 - k_{ij})} \quad (1.129)$$

I fattori *non-random*, Γ_{ij} , sono calcolati avvalendosi delle seguenti condizioni di minimizzazione:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_{ij}} \right)_{T,P,N,\tilde{\rho}} = 0 \quad i = 0, 1, \dots, t \text{ e } j = i+1, \dots, t \quad (1.130)$$

che danno luogo a un set di $t(t+1)/2$ equazioni:

$$\frac{\Gamma_{ii}\Gamma_{jj}}{\Gamma_{ij}^2} = \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{RT}\right) \quad i = 0, 1, \dots, t \text{ e } j = i+1, \dots, t \quad (1.131)$$

dove

$$\Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - 2(1 - k_{ij})\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j} \quad (1.132)$$

e

$$\varepsilon_0 = 0$$

Le equazioni 1.121 e 1.131 formano un sistema costituito da $2t+t(t-1)/2+1$ equazioni che può essere risolto analiticamente per fluidi puri e numericamente nel caso di miscele. Spesso viene utilizzato l'algoritmo proposto da *Abusleme e Vera*, basato sul metodo di *Newton-Raphson*.

In condizioni di equilibrio è necessario conoscere il potenziale chimico di ciascun componente i nella miscela. Questo si ottiene dalla relazione:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}, N_{10}, \dots, N_{t0}, \tilde{p}} \quad (1.133)$$

Facendo le opportune sostituzioni nell'equazione 1.133 si ha la seguente espressione per il potenziale chimico del componente i , in assenza di legami a idrogeno:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i}{RT} = & \ln \frac{\phi_i}{\omega_i r_i} - r_i \sum_j \frac{\phi_j^l}{r_j} + \ln \tilde{p} + r_i (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{p}) - \frac{z}{2} r_i \left[\tilde{v} - 1 + \frac{q_i}{r_i} \right] \ln \left[1 - \tilde{p} + \frac{q}{r} \tilde{p} \right] + \\ & + \frac{z q_i}{2} \left[\ln \Gamma_{ii} + \frac{r_i}{q_i} (\tilde{v} - 1) \ln \Gamma_{00} \right] + r_i \frac{\tilde{P} \tilde{v}}{\tilde{T}} - \frac{q_i}{\tilde{T}_i} \end{aligned} \quad (1.134)$$

L'equazione del potenziale chimico del componente puro, μ_i^0 si consegue dall'equazione 1.134, ponendo $\phi_i = \theta_i = 1$, e il numero dei componenti nella sommatoria uguale a 1.

A) *Contributo dovuto alla formazione di legami a idrogeno*

Per il contributo al potenziale chimico derivante dalla formazione di legami a idrogeno, si segue la stessa procedura impiegata per il modello PS. In particolare, considerando m donatori di protoni e n accettori di protoni si ha che, d_α^k è il numero di gruppi donatori di tipo α in ciascuna molecole di tipo k , e α_β^k è il numero di gruppi accettori di tipo β in ciascuna molecola k . Pertanto, indicando con $N_{\alpha\beta,H}$ il numero totale di legami a idrogeno tra un donatore α e un accettare β nel sistema, il modello NRHB fornisce la seguente equazione di stato:

$$\tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) - \tilde{\rho} \left(\sum_{i=1}^t \varphi_i \frac{l_i}{r_i} - \tilde{v}_H \right) - \frac{z}{2} \ln \left(1 - \tilde{\rho} + \frac{q}{r} \tilde{\rho} \right) + \frac{z}{2} \ln \Gamma_{00} \right] = 0 \quad (1.135)$$

dove v_H è il numero di legami a idrogeno nel sistema, che è dato da:

$$v_H = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} v_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{N_{\alpha\beta,H}}{rN} \quad (1.136)$$

L'espressione completa del potenziale chimico del componente i nella miscela è ottenuto aggiungendo all'equazione 1.134 il contributo relativo alla formazione di legami a idrogeno, dato dalla relazione:

$$\frac{\mu_{i,H}}{RT} = r_i v_H - \sum_{\alpha=1}^m d_\alpha^i \ln \frac{v_d^\alpha}{v_{\alpha 0}} - \sum_{\beta=1}^n \alpha_\beta^i \ln \frac{v_\alpha^\beta}{v_{0\beta}} \quad (1.137)$$

in cui

$$v_d^\alpha = \frac{N_d^\alpha}{rN} = \frac{\sum_{k=1}^m d_\alpha^k N_k}{rN} \quad (1.138)$$

e

$$v_{\alpha}^{\beta} = \frac{N_{\alpha}^{\beta}}{rN} = \frac{\sum_{k=1}^n \alpha_{\beta}^k N_k}{rN} \quad (1.139)$$

mentre

$$v_{\alpha 0} = v_d^{\alpha} - \sum_{\beta=1}^n v_{\alpha\beta} \quad (1.140)$$

e in modo simile

$$v_{0\beta} = v_{\alpha}^{\beta} - \sum_{\alpha=1}^m v_{\alpha\beta} \quad (1.141)$$

dove, il termine $v_{\alpha\beta}$ soddisfa le seguenti condizioni di minimizzazione:

$$\frac{v_{\alpha\beta}}{v_{\alpha 0} v_{0\beta}} = \tilde{\rho} \exp\left(\frac{-G_{\alpha\beta}^H}{RT} \right) \quad \text{per tutti } (\alpha, \beta) \quad (1.142)$$

L'equazione 1.142 fornisce un set ($m \times n$) equazioni che possono essere risolte simultaneamente insieme all'equazione di stato 1.135.

Nell'espressione 1.142 $G_{\alpha\beta}^H$ rappresenta l'entalpia libera di formazione dei legami a idrogeno del tipo $\alpha - \beta$, e può essere espresso in termini di energia (E), volume (V), e entropia tramite l'equazione

$$G_{\alpha\beta}^H = E_{\alpha\beta}^H + PV_{\alpha\beta}^H - TS_{\alpha\beta}^H \quad (1.143)$$

Il formalismo presentato è in grado di risolvere problemi di equilibrio di fase in sistemi fluidi contenenti qualunque numero di gruppi donatori o accettori di protoni per la formazione di legami a idrogeno [12,16,17].

In particolare, per sistemi polimero/penetrante il set di equazioni da risolvere per la determinazione della solubilità del penetrante in una matrice gommosa include:

- Equivalenza dei potenziali chimici del penetrante nelle due fasi.
- Equazioni di stato del penetrante in fase vapore e della miscela polimero-penetrante (eq. 1.135).
- Equazioni per ciascun tipo di legame a idrogeno formatosi nelle due fasi all'equilibrio (eq. 1.142).
- Equazioni per le variabili di stato Γ_{00} e Γ_{11} nelle due fasi.

1.2.5 Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)

I modelli finora presentati sono tutti basati sulla teoria a *lattice fluid*. Recentemente, è stato sviluppato una nuova teoria nota come SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) [18-20], che si fonda sulla termodinamica delle perturbazioni e, in particolare, sui risultati ottenuti da *Wertheim* [21].

Il modello SAFT rappresenta uno dei principali approcci che tiene conto dell'apporto delle diverse forze d'interazione e, soprattutto, della possibilità dei fluidi di dar luogo a fenomeni di associazioni.

L'essenza del modello SAFT è nel considera le molecole come un insieme di sfere rigide di uguali dimensioni che una volta formate acquisiscono specifici siti d'interazioni che consentono ai segmenti di catena di potersi associare, ad esempio, attraverso la formazione di legami a idrogeno (Figura 1.3).

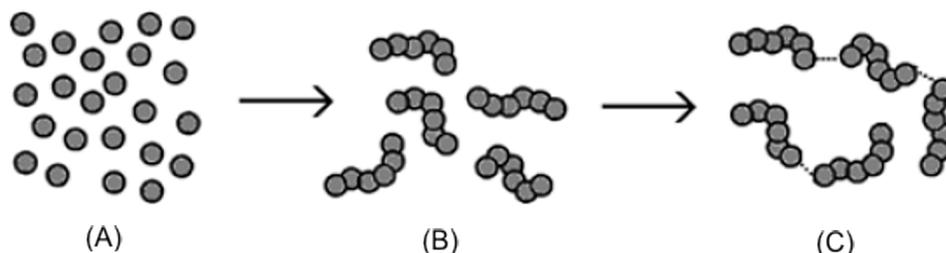


Figura 1.3. Rappresentazione schematica della teoria SAFT. A) segmenti sferici di uguale dimensioni; B) formazione di segmenti di catena; C) formazione di legami a idrogeno tra i segmenti di catena [22].

I risultati della teoria SAFT [23] sono espressi in termini di energia residua di *Helmholtz*, a^{res} , definita come:

$$a^{res} = a - a^{ideale} = a^{ref} + a^{disp} + a^{ass} \quad (1.144)$$

dove a^{disp} e a^{ass} rappresentano, rispettivamente, il termine di dispersione e di associazione (formazione di legami a idrogeno) dei segmenti di catena, mentre il termine di riferimento, a^{ref} , è dato dalla relazione:

$$a^{ref} = a^{hs} + a^{chain} \quad (1.145)$$

in cui a^{hs} e a^{chain} sono i contributi all'energia di *Helmholtz* dovuti, rispettivamente, alla sfere rigide e alla formazione dei segmenti di catena.

I termini a^{chain} e a^{assoc} sono dati dalle seguenti equazioni:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln [g_{ii} (d_{ii})^{hs}] \quad (1.146)$$

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{M_i}{2} \quad (1.147)$$

dove, X^{A_i} , rappresenta la frazione di molecole i non legate al sito A , mentre, M_i , è il numero di siti di associazione presenti nella molecola i definito come:

$$X^{A_i} = \left[\sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (1.148)$$

in cui, ρ_j , è la densità molare di j , e $\Delta^{A_i B_j}$ è la forza d'interazione tra i siti A e B appartenenti a due differenti molecole i e j . Tale parametro è dato da:

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij} (d_{ij})^{seg} k^{A_i B_j} \left[e^{\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{KT}} - 1 \right] \quad (1.149)$$

Il modello SAFT prevede per la caratterizzazione di ciascun componente un massimo di cinque parametri: numero dei segmenti (m), diametro del segmento (α), energia del segmento (ε), volume ($k^{A_i B_j}$) e energia di associazione ($\varepsilon^{A_i B_j}$). La teoria comunque consente di poter includere altri parametri per meglio descrivere il sistema. Ad esempio, *Gross* e *Sadowsky* [24-26] svilupparono una versione modificata della SAFT, nota come *Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory* (PC-SAFT), che permette di predire in modo più accurato il comportamento di sistemi contenenti specie polimeriche.

La PC-SAFT, infatti, assume come riferimento una catena rigida per rappresentare il comportamento del polimero e, successivamente, introduce i contributi d'interazione e di associazione come nel caso della SAFT originale.

Pertanto, i risultati della PC-SAFT sono sempre espressi in termini di energia residua di *Helmholtz*, che nel caso specifico, è data dalla somma di due termini:

$$\frac{a^{disp}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN} \quad (1.150)$$

in cui i coefficienti A_1 e A_2 dipendono dalla densità, composizione, e dimensioni molecolari. Essi sono definiti dalle equazioni:

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \quad (1.151)$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2$$

$$\left[\sigma^3 \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \right] \quad (1.152)$$

dove x è la distanza radiale ridotta, $\tilde{u}(x)/\varepsilon$ è la funzione di potenziale ridotta, e $g^{hc}(m; x\sigma/d)$ rappresenta la funzione di distribuzione radiale media tra segmenti. Inoltre, le seguenti espressioni possono essere sostituite nell'equazione 1.152:

$$\left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right) = \left(1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right) \quad (1.153)$$

$$I_1 = \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx = \sum_{i=0}^6 a_i \eta^i \quad (1.154)$$

$$I_2 = \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \right] = \sum_{i=0}^6 b_i \eta^i \quad (1.155)$$

in cui i coefficienti a_i e b_i dipendono dalla lunghezza della catena:

$$a_i = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{(m-1)(m-2)}{m^2} a_{2i} \quad (1.156)$$

$$b_i = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{(m-1)(m-2)}{m^2} b_{2i} \quad (1.157)$$

Nelle equazioni 1.156 e 1.157 a_{0i} e b_{0i} sono costanti universali, ottenibili mediante *fitting* delle proprietà termo-fisiche dei componenti puri.

In definitiva, nei modelli SAFT o PC-SAFT una volta determinata l'espressione per l'energia residua di *Helmholtz* le altre grandezze termodinamiche come pressione, fugacità, e potenziale chimico, possono essere ottenute dalle seguenti equazioni [24]:

$$Z = 1 + \rho \frac{\tilde{\alpha}_a^{\text{res}} / RT}{\phi} \Big|_{T,y} \quad (1.158)$$

dove Z è il coefficiente di compressibilità, da cui deriva per la pressione la relazione:

$$P = \rho RTZ \quad (1.159)$$

mentre per il coefficiente di fugacità si ha:

$$\ln \phi_i = \frac{\mu_i^{res}}{RT} - \ln Z \quad (1.160)$$

Il potenziale chimico, μ_i^{res} , è definito come:

$$\frac{\mu_i^{res}}{RT} = \left. \frac{\partial na^{res} / RT}{\partial n_i} \right|_{T, V, n_j \neq i} \quad (1.161)$$

Le espressioni complete per queste grandezze termodinamiche sono riportate nel lavoro di Gross e Sadowski [24].

1.3 Polimeri vetrosi

Negli anni, diversi modelli sono stati proposti per descrivere la termodinamica di assorbimento di specie a basso peso molecolare in matrici vetrose, che si trovano in uno stato di non equilibrio. Tra questi, i modelli *Dual Sorption Model*, che ha una valenza puramente correlativa e NELF (*Non Equilibrium Lattice Fluid Model*), che deriva dalla più generale teoria NETGP (*Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers*), sono probabilmente i più diffusi.

1.3.1 Dual Sorption Model

Il modello [27] si basa sull'assunzione che all'assorbimento contribuiscono due diverse popolazioni di molecole di penetrante. La prima è associata a molecole che sono disperse nel polimero, e che quindi seguono un comportamento simile a quello di sistemi allo stato gommoso. La seconda, invece, è dovuta a quelle molecole che sono assorbite sulla superficie dei microvuoti presenti nel polimero. Pertanto, la concentrazione totale di penetrante (C) può essere espressa come la somma dei due contributi, di cui il primo (C_M)

può essere modellato con una legge tipo *Henry*, e il secondo (C_H) come un assorbimento di tipo *Langmuir*.

$$C = C_M + C_H = k_m a + \frac{c'_H b a}{1 + b a} \quad (1.162)$$

dove a è l'attività del penetrante, k_m la costante di *Henry*, e c'_H e b rappresentano, rispettivamente, la capacità di assorbimento e il parametro di affinità derivanti della teoria di *Langmuir*. Una rappresentazione schematica del modello è riportata in Figura 1.4.

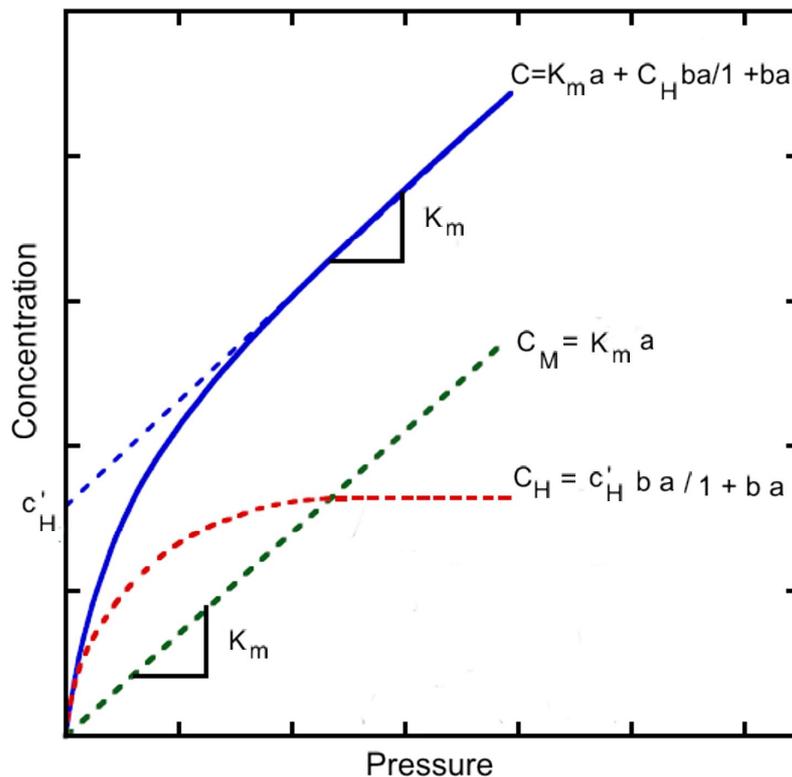


Figura 1.4. Rappresentazione schematica del Dual Sorption Model [27].

Nel caso di specifiche interazioni tra i componenti, come per sistemi polimero-acqua, il *Dual Sorption Model* può essere integrato, introducendo un ulteriore contributo che tiene

conto della presenza di siti di assorbimento, dove le molecole di penetrante possono interagire con i gruppi funzionali presenti nel polimero. In questo modo, le isoterme di assorbimento, evidenziano una concavità verso il basso a bassi valori di attività e una concavità verso l'alto a più alte attività.

Queste concavità possono essere interpretate, considerando un assorbimento tipo *Langmuir* nei microvuoti e un contributo *Langmuir* derivante dalle interazione polimero-penetrante per la concavità verso il basso, e un contributo dovuto alla formazione di *clusters* di penetrante, per la concavità verso l'alto [28]. Tali comportamenti sono schematizzati in Figura 1.5.

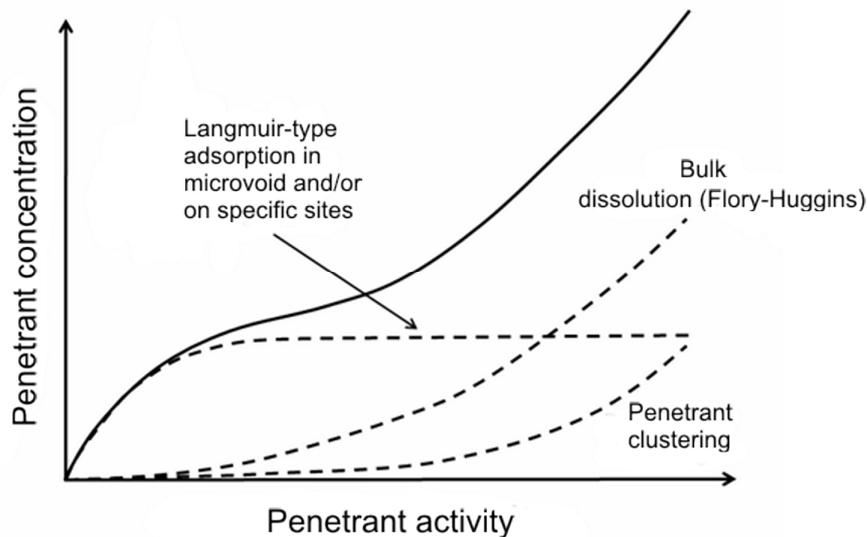


Figura 1.5. Rappresentazione schematica dell'assorbimento di un penetrante in un polimero vetroso, evidenziando i vari contributi alla concentrazione totale di penetrante assorbito.

Comunque, sebbene il *Dual Sorption Model* sia stato ampiamente impiegato per descrivere l'assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in diverse matrici vetrose, mantiene tutte le limitazioni dei modelli empirici. Infatti, i parametri del modello devono essere valutati per ogni tipologia di sistema polimero-penetrante, attraverso *fitting* delle isoterme sperimentali di assorbimento e, inoltre, l'ipotesi di due diverse popolazioni di molecole assorbite non è supportata da nessuna evidenza sperimentale.

Su questa base sono stati condotti numerosi studi e sviluppati diversi modelli in cui una sola tipologia di molecole assorbite viene considerata. In tali modelli le proprietà della miscela e dei singoli costituenti sono valutate attraverso la termodinamica statistica per la determinazione dell'energia libera di *Gibbs*, e tenendo conto dello stato di non-equilibrio attraverso opportuni *parametri d'ordine*, come variabili di stato interne.

Ad esempio, *Wissinger and Paulaitis* [29] considerarono come parametro d'ordine la frazione di volume libero alla T_g , assumendo che tale parametro rimanesse costante per tutte le temperature al di sotto della T_g . Il modello comunque fallisce nel riprodurre il fenomeno di isteresi associato ai processi di assorbimento e di desorbimento. Allo scopo *Conforti et al.* [30] proposero un nuovo modello in grado di ben descrivere tale fenomenologia, utilizzando come parametro d'ordine la frazione di vuoti per unità massa di polimero presente nella miscela. Tuttavia, la necessità di specifiche informazioni sperimentali sul sistema polimero-penetrante, per la determinazione del parametro d'ordine, non ne hanno consentito un uso in maniera predittiva.

1.3.2 *Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers (NETGP)*

Come riportato in precedenza l'equazione di stato di *Sanchez-Lacombe* consente di prevedere con buona precisione le isoterme di assorbimento in polimeri gommosi, imponendo l'uguaglianza del potenziale chimico del penetrante nella fase esterna e nella miscela polimerica. Quando invece si vuole effettuare il calcolo su matrici vetrose tali considerazioni non sono più valide, poiché lo stato di non equilibrio è caratterizzato da un volume specifico superiore a quello del materiale in condizioni di equilibrio alla stessa temperatura e pressione.

Partendo da quest'osservazione, *Doghieri e Sarti* [31,32] a metà degli anni '90 svilupparono un nuovo approccio per predire la solubilità di gas in polimeri vetrosi noto come NETGP (*Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers*). Tale approccio permette di estendere allo stato vetroso i modelli di equilibrio dei polimeri gommosi, introducendo variabili di stato interne come parametri d'ordine per valutare il grado di non equilibrio del sistema. La scelta del parametro d'ordine pur non essendo univoca deve soddisfare ad alcuni requisiti:

- essere preferibilmente una grandezza macroscopica e facilmente misurabile, allo scopo di rendere il modello di semplice utilizzazione;

- rappresentare adeguatamente lo stato di non equilibrio del polimero;
- essere una variabile interna di stato, in modo che la sua velocità di variazione sia anch'essa una grandezza termodinamica.

Su questa base, gli autori utilizzando la densità del polimero come parametro d'ordine estesero la teoria di *Sanchez-Lacombe* al caso di non equilibrio dei polimeri vetrosi dando origine al modello NELF (*Non-Equilibrium Lattice Fluid Model*). In seguito, altri modelli termodinamici sono stati considerati come ad esempio la teoria SAFT nelle sue varie versioni, note come NE-SAFT e NE-PCSAFT.

1.3.2.1 Non Equilibrium Lattice Fluid Model (NELF)

Uno dei principali vantaggi del modello NELF risiede nella scelta del parametro d'ordine, individuato nella densità del polimero allo stato vetroso. Infatti, la densità è una grandezza macroscopica, facilmente misurabile per via sperimentale. Inoltre, essa quantifica in maniera univoca il volume libero di eccesso intrappolato nella matrice vetrosa, in quanto un maggiore volume libero si traduce in minori valori di densità.

Di seguito sono riportati gli aspetti più rilevanti del modello NELF. In primo luogo, l'energia libera di *Gibbs* del sistema in condizioni di non equilibrio è assunta essere una funzione di stato, dove lo stato è identificato dalle variabili T, P, n_1 e ρ_2 .

$$G = l(T, P, n_1, \rho_2) \quad (1.163)$$

in cui n_1 è il numero di moli del penetrante. Inoltre, essendo ρ_2 una variabile di stato interna si ha:

$$\frac{d\rho_2}{dt} = f(T, p, n_1, \rho_2) \quad (1.164)$$

Solitamente la funzione f , pur essendo diversa da zero in quanto il sistema è in uno stato di non-equilibrio, assume valori trascurabili anche quando ρ_2 è lontano dal suo valore di equilibrio. Di conseguenza per la densità può essere assunto un valore costante in

condizioni di non equilibrio indicato con $\rho_{2,\infty}$, che è differente da quello di equilibrio ρ_2^{EQ} .

In questo modo si assume per la miscela polimero-penetrante uno stato di pseudo equilibrio (PE) per il quale si ha:

$$\frac{d\rho_2}{dt} \cong 0 \quad (1.165)$$

mentre, l'affinità, A , del parametro d'ordine è definita come:

$$A_{\rho_2} = \left(\frac{\partial G}{\partial \rho_2} \right)_{T,p,n_1} \quad (1.166)$$

In condizioni di *non-swelling* del penetrante $\rho_{2,\infty}$ può essere considerata uguale al valore del polimero puro, ρ_2^0 .

Nel caso, invece, di un effetto non trascurabile di *swelling* il valore di $\rho_{2,\infty}$ deve essere calcolato da misure dilatometriche oppure, a bassi valori di pressione, tramite l'equazione:

$$\rho_{2,\infty}(P) = \rho_2^0 (1 - k_{SW} P) \quad (1.167)$$

dove k_{SW} è un coefficiente di *swelling* che può essere usato come parametro di *fitting* per interpretare le isoterme di assorbimento.

In condizioni di pseudo-equilibrio si può assumere che:

$$\frac{d\rho_2}{dt} = f(T, p, n_1, \rho_2) \approx 0 \quad \text{e} \quad \rho_2 = \rho_{2,\infty} \neq \rho_2^{EQ}(T, p, n_1) \quad (1.168)$$

Né conseguenza, che l'affinità definita dall'equazione 1.166 sarà uguale a zero in condizioni di equilibrio, è differente da zero in uno stato di pseudo-equilibrio. In genere le condizioni di pseudo-equilibrio si raggiungono, quando il sistema risulta invariato per un

tempo sufficientemente lungo. Da un punto di vista operativo, esso può essere considerato raggiunto quando, dopo una fase di trasporto diffusivo ed una per rilassamento, il polimero smette di assorbire, cosicché la miscela vetrosa raggiunge un valore di massa praticamente costante: In questo modo si instaura una condizione di stato stazionario del tutto simile a quella dei sistemi in equilibrio.

Da un punto di vista chimico-fisico, una condizione di equilibrio di questo tipo implica che i potenziali chimici del penetrante nella fase esterna e nella miscela vetrosa debbano essere uguali, quindi si ha la necessità di disporre, per essi, di espressioni fruibili per il calcolo della solubilità in uno stato di pseudo-equilibrio:

$$\mu_{1,POL}(T, p, n_1^{PE}, \rho_{2,\infty}) = \mu_{1,EXT}(T, p) \quad (1.169)$$

dove

n_1^{PE} sta ad indicare che il numero di moli di penetrante che soddisfa l'equazione 1.169 è un valore di pseudo-equilibrio, mentre i sub-scritti 'POL' e 'EXT' rappresentano, rispettivamente, la fase polimero-penetrante e la fase penetrante puro.

Il percorso da seguire per ottenere un'espressione dei potenziali chimici è simile a quello descritto per la teoria di *Sanchez-Lacombe*, tenendo presente, però, che per una fase polimerica il numero di coordinazione r_2 tende all'infinito.

Una volta espressa l'energia libera in funzione dei parametri caratteristici della teoria a *lattice fluid*, occorre derivare G rispetto alla composizione per ottenere i potenziali chimici di non equilibrio come funzioni della temperatura, pressione, composizione e densità della fase polimerica:

$$\mu_{1,POL} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T,p,n_2,\rho_2} \quad (1.170)$$

dove le derivate devono essere valutate a $\rho_2 = \rho_{2,\infty}$ e $n_1 = n_1^{PE}$.

Con questa procedura *Doghieri* e *Sarti* ottennero la seguente espressione per il potenziale chimico del penetrante nella miscela vetrosa:

$$\frac{\mu_{1,POL}^{PE}}{RT} = \ln(\tilde{\rho}\phi_1) - [r_1^0 + (r_1 - r_1^0)/\tilde{\rho}] \ln(1 - \tilde{\rho}) - r_1 - \tilde{\rho} [r_1^0 v_1^* (p_1^* + p^* - \phi_2^2 \Delta p^*)] / RT \quad (1.171)$$

$$\text{con } \tilde{\rho} = \frac{\rho_{2,\infty}}{\omega_2 \rho_{MIX}^*}$$

dove r_1^0 rappresenta il numero di segmenti di penetrante nello stato puro, r_1 il numero di segmenti di penetrante nella miscela, v_1^* il volume caratteristico del penetrante, p_1^* la pressione caratteristica del penetrante, p_2^* la pressione caratteristica del polimero, p^* la pressione caratteristica della miscela, ϕ_2 la frazione in volume del polimero nella miscela nello stato *closed-packed*, ϕ_1 la frazione in volume del penetrante nella miscela, ω_2 la frazione di massa del polimero nella miscela, e ρ_{MIX}^* la densità in condizioni di *close-packed* della miscela. Infine, $\Delta p^* = p_1^* + p_2^* - 2p_{12}$ con $p_{12} = \psi_{12} \sqrt{p_1^* p_2^*}$ e ψ_{12} parametro di interazione. L'equazione 1.71 rappresenta il risultato più importante del modello NELF.

In definitiva, il modello richiede per la sua applicazione la conoscenza dei tre parametri caratteristici dei componenti puri (v_i^* , ρ_i^* e T_i^*), e del parametro di interazione ψ_{12} o, alternativamente, del suo complemento ad uno (k_{ij}).

Per il penetrante tali parametri possono essere ottenuti dal *fitting* delle isoterme sperimentali di equilibrio liquido-vapore con l'equazione di stato di *Sanchez-Lacombe*, mentre per il polimero possono essere determinati dal *fitting*, con la stessa equazione di stato, di dati sperimentali PVT nella regione gommosa.

Quando per ψ_{12} non sono disponibili stime attendibili, si può, in prima approssimazione, porlo uguale ad uno, ipotizzando che le interazioni tra i componenti puri non siano diverse

da quelle presenti in miscela. In realtà, tranne che in pochi casi noti, il valore di ψ_{12} non si discosta di molto dall'unità [33, 34].

1.4 Polimeri semicristallini

Tutti i modelli sopra esposti fanno riferimento a sistemi in cui la matrice polimerica è completamente amorfa e, quindi, non considerano la presenza di strutture ordinate che caratterizzano i polimeri semicristallini.

Per certi aspetti, un polimero semicristallino può essere considerato come un composito molecolare di tipo dispersivo. Il sistema è assimilabile ad una matrice amorfa in cui sono dispersi domini ordinati che presentano spiccata anisotropia delle proprietà ed il cui volume totale è in relazione al grado di cristallinità. Peculiarità importante di questo tipo di composito a componente unico è che le fasi sono connesse da forti legami covalenti che uniscono gli atomi lungo una stessa catena macromolecolare. Infatti, in un polimerico semicristallino, ottenuto per raffreddamento dal fuso, ogni singola catena contribuisce sia alla fase cristallina sia a quella amorfa. La fase amorfa può presentarsi in uno stato gommoso o vetroso a seconda che il polimero si trova al di sopra o al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa. La fase cristallina, invece, non risente della T_g e risulta stabile fino al raggiungimento della sua temperatura di fusione che è più alta della T_g .

La presenza di domini cristallini comporta almeno due effetti sulla termodinamica di assorbimento e sulle proprietà di trasporto in sistemi polimero semicristallino-penetrante. Il primo è che a temperature al di sotto di quella di fusione del polimero, le regioni cristalline risultano impenetrabili alla maggior parte dei penetranti e, quindi, sono da considerarsi come volume escluso al processo di assorbimento. Il secondo è che i domini cristallini possono alterare la struttura della fase amorfa, riducendone la mobilità molecolare. Questi effetti sono state, recentemente, investigate da *Morbidelli et al.* [35], considerando tre tipologie di approcci aventi le seguenti caratteristiche: i) la fase amorfa è in uno stato gommoso; ii) la ridotta mobilità delle regioni amorphe nelle vicinanze dei domini cristallini impedisce il raggiungimento di uno stato di equilibrio, e iii) i cristallini, sono considerati come punti di reticolazione, e come tali, limitano il processo di *swelling* della matrice indotto dal penetrante. In questo modo, un polimero semicristallino può essere assimilato ad un sistema reticolato. Per il primo approccio sono stati impiegati il modello di *Sanchez-*

Lacombe e la teoria SAFT, per secondo il modello NELF, mentre un'estensione del modello di *Sanchez-Lacambe* al caso di sistemi reticolati è stata utilizzata nel considerare il terzo approccio. I risultati hanno evidenziato una sostanziale equivalenza tra i vari modelli impiegati. Pertanto, *Morbidelli et al.* giunsero alla conclusione che il principale effetto indotto dalla presenza di domini cristallini è che essi limitano la frazione di polimero accessibile al penetrante. Di conseguenza, la solubilità di specie a basso peso molecolare in polimeri semicristallini, S , deve essere valutata correggendo la solubilità della fase amorfa, S_a , da quella cristallina, assumendo che essa sia impervia ai penetranti.

$$S = \varphi_a S_a \quad (1.172)$$

dove S_a è la solubilità del polimero completamente amorfo e φ_a è la frazione di volume della fase amorfa del polimero semicristallino.

1.5 Polimeri reticolati

Il primo tentativo di estendere le teorie di equilibrio sviluppate per sistemi non reticolati a polimeri reticolati è stato quello di *Flory e Rehner* [36], nel caso di gomme vulcanizzate.

L'assunzione di base è che la funzione di partizione può essere fattorizzata in due contributi, il primo è equivalente a quello del sistema non reticolato, mentre il secondo tiene conto, attraverso un fattore di correzione, della inter-conessione tra le catene (formazione di *crosslinks*). In questo modo la variazione dell'energia libera di *Gibbs* può essere espressa dalla somma di due termini, uno derivante dalla teoria di *Flory-Huggins*, e l'altro dalla teoria di elasticità della gomma. In termini di potenziale chimico si può scrivere:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln \phi_1 + \phi_2 (1 - 1/r) + \chi \phi_2^2 + v_1 (v_e/V_0) (\phi_2^{1/3} - \phi_2/2) \right] \quad (1.173)$$

dove v_e rappresenta il numero di catene nel reticolo, V_0 il volume *unswollen* del reticolo, e v_1 il volume molare del penetrante nella miscela. Successivamente, *Sanchez e Panayiotou* [37] proposero un'estensione del modello di *Sanchez-Lacambe* al caso di sistemi reticolati.

Considerando una miscela costituita da N_2 catene polimeriche e da N_1 molecole di solvente, e assumendo che entrambi i componenti siano divisi, rispettivamente, in r_2 e r_1 segmenti distribuiti in un *lattice* di N_r siti, di cui N_0 vuoti, l'energia libera di *Gibbs* può essere scritta come:

$$G = -RT \ln Q_{LF} - RT \ln Q_{el} \quad (1.174)$$

Il primo termine dell'equazione 1.174 rappresenta l'energia libera del sistema non reticolato, mentre il secondo termine, come nel caso del modello di *Flory-Rehner*, tiene conto della formazione di *crosslinks*.

Il termine Q_{LF} è dato dalla teoria di *Sanchez-Lacombe*, ed è espresso dalla relazione:

$$Q_{LF} = \left(\frac{1}{f_0} \right)^{N_0} \left(\frac{\omega_1}{f_1} \right)^{N_1} \left(\frac{\omega_2}{f_2} \right)^{N_2} \exp\left(-\frac{E + PV}{RT} \right) \quad (1.175)$$

dove

$$f_i = \frac{r_i N_i}{N_r} \quad (i=0,1,2) \quad (1.176)$$

ω_1 e ω_2 nell'equazione 1.175 sono costanti caratteristiche dei componenti 1 e 2, mentre E rappresenta l'energia d'interazione totale del sistema.

Il secondo termine dell'equazione 1.174 dipende dalle condizioni di reticolazione del sistema e dall'ammontare di solvente presente durante la formazione del reticolo. Indicando V il volume del polimero espanso, il grado di *swelling* del reticolo può essere espresso come:

$$\alpha_s^3 = \frac{V}{V_0} \quad (1.177)$$

Per Q_{el} una delle più semplici espressioni che viene utilizzata è quella ottenuta da Flory [38]:

$$Q_{el} = \left\{ \alpha_s^3 \exp \left[-\frac{3}{2} (\alpha_s^2 - 1) \right] \right\}^{N_2} \left(\frac{2N_2 \Delta \tau}{V_e} \right)^{\frac{2(f-1)}{f} N_2} \quad (1.178)$$

Nel modello a *lattice fluid* ciascun componente i è caratterizzato da tre grandezze caratteristiche: r_i , v_i^* , e ε_i^* . Indicando con s_i il numero di contatti esterni per segmento, l'energia d'interazione ε_i^* può essere scritta come:

$$\varepsilon_i^* = \frac{s_i}{2} \varepsilon_i \quad (1.179)$$

mentre, altri parametri caratteristici del fluido, come temperatura e pressione sono ottenuti dalla relazione:

$$\varepsilon_i^* = RT_i^* = P_i^* v_i^* \quad (1.180)$$

Assumendo che M_i sia il peso molecolare del fluido i , la sua densità nello stato di *close-packed* è data da:

$$\frac{M_i}{\rho_i^*} = r_i v_i^* \quad (1.181)$$

Nel caso di miscele i parametri caratteristici del modello a *lattice fluid* sono dati dalle seguenti regole di mescolamento:

$$\varepsilon^* = \varphi_1 \varepsilon_1^* + \varphi_2 \varepsilon_2^* - \varphi_1 \varphi_2 RT X_{12} \quad (1.182)$$

dove

$$X_{12} = \frac{\varepsilon_1^* + \frac{s_1}{s_2} \varepsilon_2^* - 2 \sqrt{\frac{s_1}{s_2} \varepsilon_1^* \varepsilon_2^*}}{RT} \quad (1.183)$$

e

$$\varepsilon_{12}^* = \zeta_{12} \sqrt{\varepsilon_1^* \varepsilon_2^*} \quad (1.184)$$

in cui ζ_{12} è un parametro adimensionale con un valore vicino a uno.

Il volume v^* è dato da:

$$v^* = \varphi_1^2 v_1^* + \varphi_2^2 v_2^* + 2\varphi_1\varphi_2 v_{12}^* \quad (1.185)$$

Assumendo $v_{12}^* = v_1^* + v_2^*/2$, l'equazione 1.184 si riduce a quella della semplice regola di miscelazione:

$$v^* = \varphi_1 v_1^* + \varphi_2 v_2^* \quad (1.186)$$

Sulla base di queste definizioni l'energia interazionale totale del sistema è data da:

$$E = -rN\tilde{\rho}\varepsilon^* \quad (1.187)$$

dove $\tilde{\rho}$ è la densità ridotta.

Le altre due grandezze ridotte temperatura, \tilde{T} , e pressione, \tilde{P} , sono date da:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad \text{e} \quad \tilde{P} = \frac{P}{P^*} = \frac{Pv^*}{\varepsilon^*} \quad (1.188)$$

L'equazione di stato del sistema può essere ottenuto minimizzando l'energia libera (equazione 1.174) rispetto a $\tilde{\rho}$ o \tilde{v} . L'equazione risultante è data da:

$$\tilde{P} + \tilde{\rho}^2 + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} \left(1 - \frac{\phi_1}{r_1} \right) + \frac{\rho_2}{r_2} \tilde{\rho} \left(\alpha_s^2 - \frac{2}{f} \right) \right] = 0 \quad (1.189)$$

Il termine ultimo, in parentesi, rappresenta il contributo elastico all'equazione di stato. In assenza di solvente durante la formazione del reticolo α_s^3 è dato da:

$$\alpha_s^3 = \frac{V}{V_0} = \frac{rN\tilde{v}v^*}{N_2\tilde{v}_2v_2^*} = \frac{\tilde{v}v^*}{\phi_2\tilde{v}_2v_2^*} \quad (1.190)$$

Dall'equazione 1.189, l'espressione per il polimero puro è data da:

$$\tilde{P}_2 + \tilde{\rho}_2^2 + \tilde{T}_2 [\ln(1 - \tilde{\rho}_2) + \tilde{\rho}_2] = 0 \quad \text{polimero puro} \quad (1.191)$$

mentre l'equazione di stato del polimero reticolato allo stato gommoso si ottiene ponendo $\varphi_2 = 0$ nell'equazione 1.189:

$$\tilde{P}_2 + \tilde{\rho}_2^2 + \tilde{T}_2 [\ln(1 - \tilde{\rho}_2) + \tilde{\rho}_2 + \frac{\tilde{\rho}_2}{r_2} (\alpha_s^2 - \frac{2}{f})] = 0 \quad (1.192)$$

In termini di potenziale chimico quello del solvente all'interno della miscela polimero-penetrante è dato da:

$$\frac{\mu_1}{RT} = \frac{\mu_{1,LF}}{RT} + \frac{r_1}{r_2} \phi_2 [\alpha_s^2 - 1 + \frac{2(f-1)}{f}] \bullet [\frac{2(\phi_1 v_1^* + \phi_2 v_{12}^*)}{v^*} - 1] \quad (1.193)$$

dove il contributo dovuto al modello a *lattice-fluid* è espresso come

$$\frac{\mu_{1,LF}}{RT} = \ln \phi_1 + \phi_2 (1 - \frac{r_1}{r_2}) + r_1 \tilde{\rho} \theta_2^2 X_{12} + \ln \frac{\tilde{P}}{\omega_1} + r_1 (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) - \frac{r_1 \tilde{\rho}}{\tilde{T}_1} \quad (1.194)$$

$$+ r_1 \frac{\tilde{P} \tilde{v}}{\tilde{T}} [\frac{2(\phi_1 v_1^* + \phi_2 v_{12}^*)}{v^*} - 1]$$

La corrispondente espressione per il solvente puro è data da:

$$\frac{\mu_1^0}{RT} = r_1 (\tilde{v}_1 - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}_1) + \ln \frac{\tilde{\rho}_1}{\omega_1} - \frac{r_1 \tilde{\rho}_1}{\tilde{T}_1} + r_1 \frac{\tilde{P}_1 \tilde{v}_1}{\tilde{T}_1} \quad (1.195)$$

Il modello descritto si è dimostrato particolarmente idoneo per studiare eventi in cui si verificano grosse variazioni di volume dopo il processo di mescolamento, come ad esempio nel caso di gomme reticolate [38].

Recentemente, *Panayiotou et al.* [39] e *Lele et al.* [40] hanno impiegato un approccio simile per descrivere la termodinamica di assorbimento di acqua in matrici polimeriche reticolate in cui si verificano interazioni del tipo legami a idrogeno.

Bibliografia

- [1] Flory P.J, *Principles of Chemistry*, Cap.12, *Cornell University Press*, Itacha, NY, 1953.
- [2] Sanchez I.C., Lacombe R.H., *J. Phys. Chem.* (1976) 80, 2352.
- [3] Sanchez I.C., Lacombe R.H., *J. Phys. Chem.* (1976) 80, 2568.
- [4] Sanchez I.C., Lacombe R.H., *Macromolecules* (1978) 11, 1145.
- [5] De Angelis M.G, Merkel T.C, Bondar V.I, Freeman B.D, Doghieri F, Sarti G.C, *J. Polym. Sci.* (1999) 37, 3011.
- [6] Simha R., Somcynsky T., *Macromolecules* (1969) 2, 342.
- [7] Panayiotou C., Sanchez I.C., *J. Phys. Chem.* (1991) 95, 10090.
- [8] Panayiotou C., *Macromolecules* (1987) 20, 861.
- [9] Veytsman B.A., *J. Phys. Chem.* (1990) 94, 8499.
- [10] Fredenslund A., Sorensen M.J., (Ed.) *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [11] Panayiotou C., Pantoula M., Stefanis E., Tsvintzelis I., Economou I.G., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) 43, 6592.
- [12] Panayiotou C., Tsvintzelis I., Economou I.G., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007) 46, 2628.
- [13] Panayiotou C.G. in: Birdi K.S. (Ed.) *Handbook of Surface and colloid chemistry*, 3rd ed.; CRC Press Taylor and Francis group, New York, 2009; pp. 45-89.
- [14] Staverman A.J, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, (1950) 69, 163.
- [15] Guggenheim E.A, *Mixtures*, Oxford University Press, Oxford, UK (1952).
- [16] Taimoori M., Panayiotou C., *Fluid Phase Equil.* (2003) 205 249.
- [17] Panayiotou C., *Fluid Phase Equil.* (2005) 237 130.
- [18] Chapman W.G, Jackson G., Gubbins K.E, *Mol. Phys.* (1988) 65, 1057.
- [19] Chapman W.G, Gubbins K.E, Jackson G., Radosz M., *Fluid Phase Equilib.* (1989) 52, 31.
- [20] Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M., *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) 29, 1709.
- [21] Wertheim M. S., *J. Stat. Phys.* (1984) 35, 19.
- [22] Senol I., *Word Academy of Science, Engineering and Technology* (2011), 59, 1395.
- [23] Wertheim M. S., *J. Stat. Phys.* (1986) 42, 459.

- [24] Gross J., Sadowski G., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2001) 40, 1244.
- [25] Gross J., Sadowski G., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002) 41 1084.
- [26] Gross J., *AIChE J.* (2005) 51, 2556.
- [27] Kanaehashi S., Nagai K., *Journal of Membrane Science* (2005) 253, 138.
- [28] Mensitieri G., Del Nobile M.A., Apicella A., Nicolais L., *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, (1995), 50 (4),1.
- [29] Wissinger R.G., Paulaitis M.E., *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991) 30, 842.
- [30] Conforti R.M.Barbari T.A., Vimalchand P., Donohue M.D., *Macromolecules* (1991) 24, 3388.
- [31] Doghieri F, Sarti G.C., *Macromolecules* (1996) 29, 7885.
- [32] Sarti G.C, Doghieri F, *Chem. Eng. Sci.* (1998) 19, 3435.
- [33] De Angelis M.G, Sarti G.C, Doghieri F, Freeman, B.D, *Atti del Convegno GRICU 2004*, 2, 1203.
- [34] Doghieri, F, Sarti G.C, *J. Membr. Sci.* (1998) 147, 73.
- [35] Bonavoglia B., Storti G., Morbidelli M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2006) 45, 1183.
- [36] Flory, P. J. Rehner J. Jr., *J. Chem. Phys.*, (1943) 11, 521.
- [37] Panayiotou C., Sanchez I.C, *Polymer* (1992) 33 (23), 5090.
- [38] Flory P.J., *J Chem. Phys.*, (1950) 18, 108.
- [39] Panayiotou C.G., in: Birdi KS. (Ed.), *Handbook of Surface and colloid chemistry*, 2nd ed., CRC Press LLC Taylor and Francis group, New York, 2003, pp. 5-66
- [40] Lele A.K., Badiger M.V., Hirve M.M., Mashelkar R.A., *Chem. Eng. Sci.* (1995) 50, 3535.

Capitolo 2

Diffusione di sostanze a basso peso molecolare in matrici polimeriche.

2.1 Aspetti generali

Nel corso degli anni numerosi studi sono stati condotti sulla diffusione di specie a basso peso molecolare in polimeri, in virtù dell'importanza che tale tematica riveste in molte aree dell'ingegneria industriale (elettronica, *coatings*, biomedicale, membrane di separazione, *packaging*, ecc.).

In generale, il trasporto di massa in sistemi polimerici è un processo complesso perché molto spesso non si verificano quelle condizioni che consentono di descriverlo attraverso la semplice legge di *Fick*. Pertanto, la conoscenza di come una specie diffonde all'interno di un polimero è importante non solo per determinare il tempo necessario al raggiungimento di uno stato di equilibrio o di pseudo-equilibrio, ma soprattutto per stabilire l'evoluzione nel tempo del profilo di concentrazione del penetrante nella matrice polimerica. Difatti, le condizioni di equilibrio si raggiungono in maniera quasi istantanea solo all'interfaccia polimero-penetrante, mentre all'interno del polimero la concentrazione del penetrante varia con il tempo, e con una cinetica che risente della natura gommosa o vetrosa della matrice [1-5].

Alla base di gran parte dei modelli che descrivono la diffusione di piccole molecole in polimeri, è il concetto di volume libero (V_f), inizialmente introdotto da *Turnbull* e *Cohen* [6] in studi di diffusione di sfere rigide in liquidi. Secondo tali autori V_f rappresenta quella parte di volume di eccesso che può essere ridistribuito senza variazioni energetiche (Figura 2.1). In seguito, V_f fu definito da *Fujita* [7] come il volume libero per unità di volume del sistema e non per singola molecola, come fatto da *Cohen* e *Turnbull*. Inoltre, *Fujita* introdusse l'ipotesi che la mobilità delle molecole che penetrano nel polimero, così come quella dei segmenti delle catene polimeriche, dipende dall'ammontare di volume libero nel sistema. In particolare, la velocità di diffusione di una piccola molecola in un polimero dipende principalmente dalla facilità con la quale le catene polimeriche possono scambiare la loro posizione con quella delle molecole penetranti.

Questo scambio può richiedere il movimento cooperativo di vari segmenti di polimero, e ciò avviene più facilmente quanto più grande è il volume libero.

Perché si abbia una diffusione normale di tipo *Fickiano*, è necessario pertanto un'elevata mobilità dei segmenti della catena polimerica come si riscontra nelle matrici gommose il cui comportamento è assimilabile a quello di un liquido ad alto peso molecolare, capace di aggiustare rapidamente la propria configurazione attraverso movimenti traslazionali, rotazionali, e vibrazionali. Pertanto, nelle gomme la diffusione avviene senza apprezzabili variazioni dimensionali per la matrice, la quale presenta tempi caratteristici di rilassamento minori dei tempi di diffusione. Viceversa, nelle matrici vetrose le macromolecole sono dotate di una scarsa mobilità molecolare per cui i loro movimenti risultano bloccati. In realtà sono possibili solo moti vibrazionali, ma non si ha alcuna possibilità di rotazione e di traslazione all'interno del sistema, che è bloccato in una situazione di non equilibrio termodinamico. Questa ridotta mobilità rende il processo diffusivo molto più complesso di quello di un polimero gommoso.

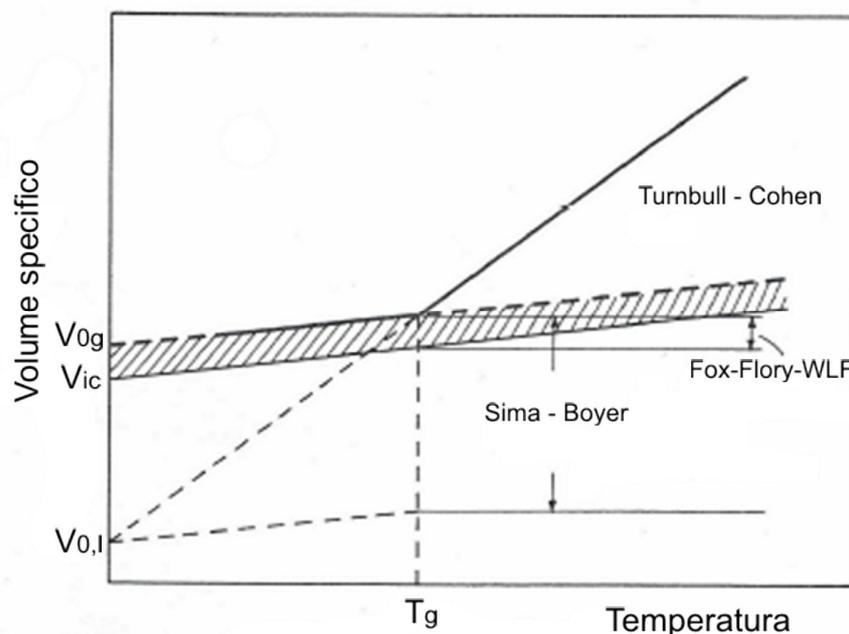


Figura 2.1. Rappresentazione schematica del volume libero, secondo Turnbull-Cohen e altri studiosi [6].

Nei polimeri allo stato vetroso si ha diffusione *Fickiana* solo, quando i penetranti sono semplici gas o solventi con molecole di piccolo diametro. Significative anomalie sono state riscontrate nell'assorbimento di vapori organici e nei casi in cui il penetrante provoca notevoli rigonfiamenti nel polimero. In genere, ogni fenomeno che tende a diminuire la mobilità dei segmenti di catena può essere causa di deviazione dal comportamento ideale.

Di seguito sono riportate le fenomenologie diffusive che più frequentemente si riscontrano in miscele polimero-penetrante.

2.2 Equazioni della diffusione

Per sistemi binari polimero-penetrante il profilo di concentrazione del diffondente in funzione del tempo può essere espresso attraverso la seguente equazione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{J} \quad (2.1)$$

dove C è la concentrazione di penetrante, t il tempo, e \bar{J} rappresenta il vettore di flusso di massa del penetrante [8]. Per la soluzione dell'equazione 2.1 è necessario conoscere l'equazione costitutiva di \bar{J} che risulta alquanto complessa in virtù della natura viscoelastica dei materiali polimerici.

Nel caso di concentrazioni di penetrante molto basse e con interazioni polimero-penetrante trascurabili, l'equazione 2.1 può essere risolta in maniera semplice, utilizzando per \bar{J} l'espressione derivante dalla prima legge di *Fick*. In altri casi per \bar{J} sono richieste espressioni più complesse. Il corrispondente comportamento diffusivo viene definito *anomalo* o *non-Fickiano*.

Normalmente, la diffusione di molecole a basso peso molecolare in polimeri, nei limiti di concentrazioni di penetrante sufficientemente basse è generalmente ben descritto dalle leggi di *Fick* [9].

La prima legge stabilisce la proporzionalità tra il flusso (J) e il gradiente di concentrazione (C):

$$J = -D \nabla C \quad (2.2)$$

dove D rappresenta il coefficiente di diffusione. Le condizioni di non stazionarietà sono date dalla seconda legge di *Fick* che mette in relazione la variazione nel tempo della concentrazione in ogni punto del sistema con il gradiente di concentrazione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla (D \nabla C) \quad (2.3)$$

In generale, la concentrazione di penetrante nella fase polimerica dipende dalla sua solubilità nel polimero. Per i gas in condizioni di equilibrio la relazione tra la pressione P del penetrante nella fase gassosa e la sua concentrazione C nel polimero è data dalla relazione:

$$C = K_c P \quad (2.4a) \quad \text{o} \quad C = K_p P \quad (2.4b)$$

dove K_c e K_p sono i coefficienti di solubilità espressi come funzione della concentrazione o della pressione.

Per solubilità sufficientemente basse le equazioni 2.4a e 2.4b si riducono alla legge di *Henry*:

$$C = K_0 P \quad (2.5)$$

in cui il coefficiente di solubilità, K_0 , dipende dalla temperatura e dal sistema polimero-penetrante in esame.

Per penetranti allo stato liquido viene generalmente definito un coefficiente di ripartizione, \bar{K} , dato dal rapporto, all'equilibrio, tra la concentrazione del penetrante in fase polimero e quella in fase libera. Questo dipende dalle proprietà chimiche del polimero e del penetrante (presenza o meno di gruppi polari, gruppi che danno luogo a legami idrogeno, ecc) e dalla temperatura. Le dimensioni molecolari, che controllano la diffusività, sono in genere meno importanti. Un utile mezzo per predire la solubilità di una specie chimica in un polimero è il cosiddetto parametro di solubilità, formulato da

Hildebrand e *Hansen*. Per molti liquidi organici e molti polimeri questi valori sono tabulati.

Sulla base del lavoro condotto da *Crank* [9] e in accordo con la seconda legge di *Fick*, se si considera un film polimerico di spessore $2l$ a concentrazione iniziale nulla all'interno di esso, la concentrazione C in ogni punto x del film e a ogni istante t , può essere espressa attraverso la seguente relazione:

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2l} \right] \quad (2.6)$$

Integrando l'equazione 2.6 sullo spessore del film si ottiene la massa totale assorbita al tempo t :

$$\frac{M}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{4l^2} \right] \quad (2.7)$$

in cui M_t e M_{∞} rappresentano, rispettivamente, la massa assorbita al tempo t e la massa assorbita all'equilibrio. Per tempi brevi l'equazione 2.7 può essere approssimata:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{2}{l} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.8)$$

Utilizzando l'equazione 2.8 per $M_t / M_{\infty} \leq 0.5$ si commette un errore dell'ordine dello 0.1%.

Per tempi lunghi invece l'equazione 2.7 può essere approssimata:

$$\frac{M}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\pi^2 \frac{Dt}{4l^2} \right] \quad (2.9)$$

in cui per $M_t / M_{\infty} \geq 0.5$ l'errore relativo dell'espressione approssimata è dell'ordine dello 0.1%.

I processi di assorbimento nei quali J è esprimibile in base alla prima legge di *Fick*, e il coefficiente di diffusione è costante o funzione della sola concentrazione del penetrante vengono definiti, rispettivamente, *Fickiani ideali* o *Fickiani non ideali* [10]. Entrambi i tipi di processi sono denominati nella letteratura come fenomeni diffusivi del tipo *Case 1*. Un esempio di diffusione *Fickiana* è riportato in Figura 2.2.

Una delle principali caratteristiche che contraddistingue il comportamento *Fickiano* è una curva di assorbimento e una di desorbimento lineari nel primo tratto se riportate in funzione della radice quadrata del tempo. Per l'assorbimento, il tratto lineare si estende oltre al 60% di M_{∞} . Dopo la parte lineare, entrambe le curve di assorbimento e di desorbimento sono concave verso il basso, indipendentemente dalla dipendenza di D dalla concentrazione (C).

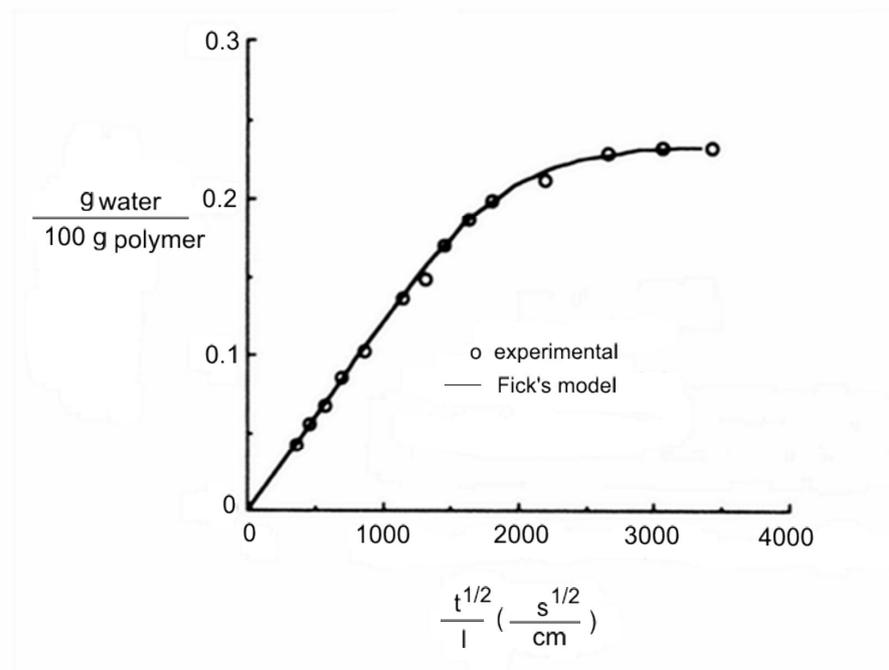


Figura 2.2. Cinetica di assorbimento di vapor d'acqua a 36°C e 35% di umidità relativa in una matrice di PEEK allo stato amorfo [10].

Nel caso in cui $D(C)$ è una funzione crescente, la curva di assorbimento normalizzata rispetto alla quantità di penetrante assorbita all'equilibrio si trova al di sopra della curva di desorbimento.

Un comportamento opposto si ha se $D(C)$ è decrescente. Se invece D è costante la cinetica di assorbimento e quella di desorbimento coincidono. Inoltre, è stato osservato

sperimentalmente che al variare della temperatura, in un intervallo in cui non avvengono transizioni di fase, la dipendenza del coefficiente di diffusione (D) dalla temperatura può essere espressa da una legge di tipo *Arrhenius*:

$$D = D_0 \left[\exp\left(-\frac{E_{act}}{RT} \right) \right] \quad (2.10)$$

dove E_{act} è l'energia di attivazione del processo diffusivo, e D_0 è una costante indipendente dalla temperatura.

Da questa evidenza si sono sviluppate teorie rivolte a chiarire tale dipendenza in funzione dei parametri molecolari che caratterizzano il sistema. Queste teorie possono essere suddivise in due categorie:

- *Teorie molecolari*, nelle quali si cerca di dare una descrizione microscopica del fenomeno diffusivo basandosi sui movimenti del diffondente, dei segmenti molecolari e sulle forze agenti su di essi.
- *Teorie del volume libero*, nelle quali si deriva una relazione tra volume libero, caratteristiche del diffondente e coefficiente di diffusione.

2.3 Diffusione anomala o non-Fickiana

Come già menzionato in precedenza il processo diffusivo presenta legami molto stretti con la natura gommosa o vetrosa della matrice polimerica. In genere, nelle gomme la diffusione avviene senza apprezzabili variazioni dimensionali della matrice, la quale presenta tempi di rilassamento più bassi dei tempi di diffusione. In pratica si osserva un meccanismo di trasporto a un solo stadio, la cui cinetica, quasi sempre, obbedisce alla legge di *Fick*.

L'assorbimento in polimeri vetrosi, invece, consta tipicamente di due fasi. Al principio si osserva uno stadio di trasporto per pura diffusione, cui fa seguito un ulteriore e lento processo di trasporto per rilassamento, dovuto al riordinamento strutturale e alla redistribuzione degli elementi di volume libero. Per capire quale dei due meccanismi influenza maggiormente la cinetica di assorbimento è utile fare riferimento al numero di

Deborah [11], definito come rapporto tra il tempo caratteristico di rilassamento del sistema polimero-penetrante (τ_R) e il tempo caratteristico di diffusione (τ_D) :

$$De = \frac{\tau_R}{\tau_D} \quad (2.11)$$

Valori diversi del numero di *Deborah* indicano, in genere, cinetiche di assorbimento completamente differenti. Per $De \gg 1$ la velocità di diffusione del penetrante è minore della velocità di rilassamento del polimero (*Caso I o Fickiano*). Sia le molecole che diffondono sia il polimero si comportano come liquidi viscosi. Viceversa, $De \ll 1$, la velocità di diffusione delle molecole è maggiore rispetto alla velocità di rilassamento del polimero (*Caso II*). Per $De \approx 1$, diffusione e rilassamento presentano scale temporali paragonabili. In genere, in queste condizioni si osservano cinetiche *anomale* non riconducibili alla legge di *Fick*. Il prevalere dell'una o dell'altra fenomenologia è legato, oltre alla natura del materiale, anche alle sue caratteristiche geometriche, poiché l'equazione 2.11 può essere riscritta come:

$$De = \frac{\tau_R D}{l^2} \quad (2.12)$$

essendo l una lunghezza caratteristica del film polimerico, spesso identificabile con il suo spessore, e D il coefficiente di diffusione. Sperimentalmente, sono state osservate e studiate diverse tipologie di cinetiche *anomale* come ad esempio cinetiche del tipo *sigmoidale* [12] o cinetiche con *overshoot* [13,14], cioè con formazione di un massimo nella curva di assorbimento. Volendo classificare in via del tutto generale le varie cinetiche possibili, si può fare riferimento alla seguente espressione:

$$\frac{m(t)}{m_\infty} \propto kt^n \quad (2.13)$$

in cui la massa assorbita al tempo t , normalizzata al valore di equilibrio, varia nel tempo secondo una legge di potenza di esponente n . In particolare, per $n=0.5$ si ha una cinetica

Fickiana (Case I), mentre per $n=1$ il trasporto è controllato dal rilassamento del polimerico [15-19]. In questa situazione, tipica in polimeri vetrosi, l'assorbimento dipende linearmente dal tempo e il film polimerico risulta formato da due parti, una centrale vetrosa, in cui la concentrazione del penetrante è essenzialmente zero, e una rigonfia, in genere gommosa, in cui la concentrazione del penetrante è costante.

Nel caso che la diffusione del penetrante nel cuore vetroso sia trascurabile se confrontata con la velocità di avanzamento del fronte rigonfio, il modello *Case II* predice correttamente i dati sperimentali ($n=1$). Tale situazione non è sempre verificata e in genere i due fronti rigonfi sono preceduti da un'onda di diffusione *Fickiana* non trascurabile. Questa non interferisce con l'avanzamento del fronte rigonfio fino a quando non entra in contatto con la sua simmetrica, producendo un'accelerazione del fenomeno del rilassamento con la relativa accelerazione dell'assorbimento (modello *Super case II*).

In Figura 2.3 sono schematizzati i profili di concentrazione per i modelli descritti [20].

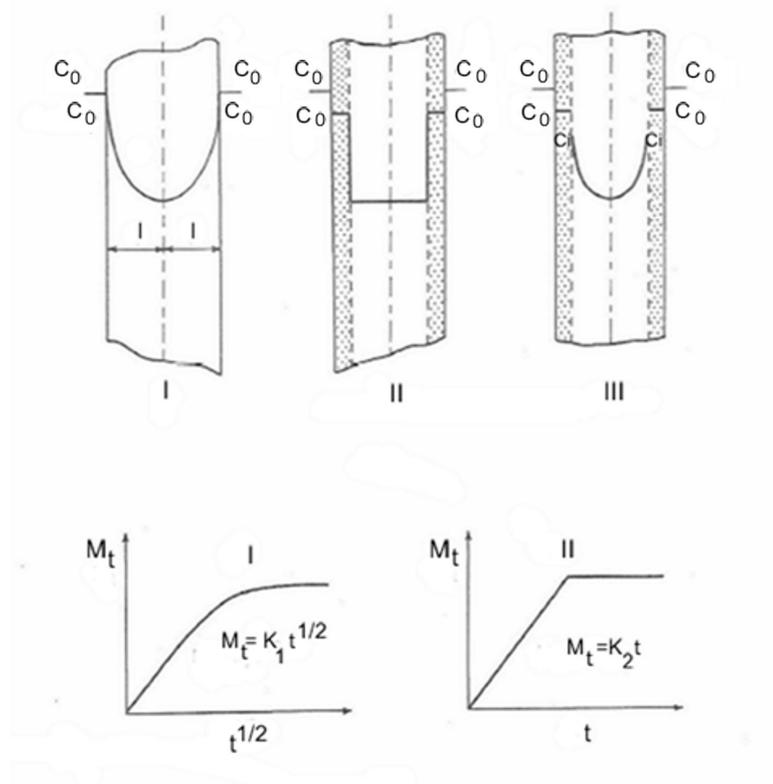


Figura 2.3 Profili di concentrazione di modelli diffusivi [20].

In film spessi di polimeri vetrosi il trasporto viene talvolta a essere complicato, specie su tempi lunghi, da significative resistenze diffusionali nelle regioni esterne. Solo a temperature relativamente basse, i fenomeni di rilassamento all'interfaccia zona gommosa-zona vetrosa sono sufficientemente lenti da assicurare un trasporto tipo *Case II*. E' stato mostrato che questo tipo di trasporto può essere spiegato associando una resistenza alle modificazioni strutturali che hanno luogo nel polimero. La cinetica di tali cambiamenti di struttura è stata interpretata tramite proprietà meccaniche (microfessurazioni o *crazing*) della matrice polimerica.

In via del tutto generale, *Crank* [21] individua tre possibilità per la descrizione di cinetiche *non-Fickiane*:

- concentrazione variabile all'interfaccia, pur nell'ipotesi di potenziale chimico del penetrante costante;
- coefficiente di diffusione dipendente dalla storia del processo di assorbimento;
- coefficiente di diffusione funzione della deformazione.

Partendo da tali considerazioni, la maggior parte dei tentativi di rappresentazione di cinetiche *anomale* prevede l'accoppiamento del bilancio di massa per il penetrante con un'equazione in grado di valutare le modifiche strutturali indotte nella matrice per effetto dell'assorbimento. Ad esempio, seguendo la seconda delle tre possibilità individuate da *Crank* è stato proposto dallo stesso, un modello in cui il coefficiente di diffusione è funzione del tempo secondo la relazione:

$$\frac{dD}{dt} = \alpha(C^{eq} - D)(D^{eq} - D) \quad (2.14)$$

dove α è una costante.

Alla prima ipotesi, invece, fa riferimento il modello di *Long* [22], secondo cui la concentrazione interfacciale può essere espressa come:

$$C(t) = C^0 + (C^{eq} - C^0) [1 - \exp(-\gamma t)] \quad (2.15)$$

dove C^0 è la concentrazione iniziale e γ una costante legata alla velocità di rilassamento della matrice.

Considerando che i primi due fenomeni citati hanno un'origine comune, *Petropoulos* [23] ha proposto un modello più generale che presume una concentrazione interfacciale e un coefficiente di diffusione entrambi dipendenti dal tempo. In questo caso, il bilancio di massa viene scritto nella forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^T \frac{C}{a} \frac{\partial a}{\partial x} \right) \quad (2.16)$$

in cui D^T è il coefficiente termodinamico di diffusione, a è l'attività del penetrante e C è la sua concentrazione. A questa equazione viene accoppiata l'equazione che esprime la variazione nel tempo della concentrazione in ogni punto del campione data da:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C^0}{\partial a} + \frac{\partial a}{\partial t} + \beta (C^{eq} - C) \quad (2.17)$$

dove β è un parametro del modello.

Recentemente, sono stati proposti modelli in cui si ignora il campo di deformazione, imponendo per il flusso diffusivo un'espressione *non Fickiana*. Tra questi modelli, riferiti *rate-type*, va ricordato quello di *Neogi* [24], secondo cui per il flusso di massa, J , vale l'espressione:

$$J = \int_0^t m(t-t') \Delta \omega(t') dt \quad (2.18)$$

dove $m(t-t')$ è un'opportuna funzione di memoria. Esistono diverse tipologie di modelli *rate-type* che risultano particolarmente utile in casi in cui il fronte di concentrazione avanza all'interno del polimerico seguendo un profilo discontinuo, sottoforma di onde di *shock* [25-28]. Modelli più sofisticati, basati sulla teoria delle miscele, sono stati anche sviluppati. In questi modelli il sistema è visto come un insieme di diversi componenti che occupano lo stesso spazio allo stesso tempo. Esempi di tali modelli sono quelli proposti da *Carbonell e Sarti* [29] e da *Lusting et al.* [30]. In particolare, quest'ultimo prevede per la diffusione di

un componente α in un sistema multicomponente costituito da 1 componente solido e N_f componenti fluidi (con $N_c=N_f+1$) la seguente espressione:

$$\rho_\alpha \underline{u}_\alpha = \rho_\alpha \sum_{\beta=1}^{N_c-1} [M_{\beta\alpha}]^{-1} \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial \rho_\beta} \underline{\nabla} \rho_\beta + \frac{1}{\rho_{N_c}} \underline{\nabla} \cdot \underline{T}_{N_c} - \underline{b}_\beta + \frac{D_\beta \underline{v}_\beta}{Dt} - \frac{D_{N_c} \underline{v}_{N_c}}{Dt} \right) -$$

$$- \rho_\alpha \sum_{\beta=1}^{N_c-1} [M_{\beta\alpha}]^{-1} \left[\left(2 - \frac{\rho}{\rho_{N_c}} \right) \underline{M}_\beta^\theta + \frac{1}{\rho_\beta} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial \theta} \underline{1} \right] \cdot \underline{\nabla} \theta$$

per $1 \leq \alpha \leq N_c - 1$

(2.19a)

dove $[M_{\beta\alpha}]$ è definito come:

$$[M_{\beta\alpha}] = \frac{\rho}{\rho_{N_c}} \left(\delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma=1}^{N_c} \underline{M}_\alpha^T - \underline{M}_\alpha^\beta + \frac{\rho_\beta}{\rho_{N_c}} \underline{M}_\alpha^{N_c} - \delta_{\alpha\beta} c_\beta \underline{1} \right)$$

(2.19b)

Nelle equazioni 2.19a e 2.19b u_α rappresenta la differenza tra la velocità del componente α e la velocità media della miscela, $\rho, \rho_\alpha, \rho_\beta$ e ρ_{N_c} sono rispettivamente la densità della miscela, del componente fluido α , del componente fluido generico β e del componente solido (polimero), μ_β è il potenziale chimico del componente β , T_{N_c} è il tensore degli sforzi di *Cauchy* del componente solido, b_β e b_{N_c} sono rispettivamente la forza per unità di massa del componente β e del componente solido, v_β e v_{N_c} rappresentano la velocità del componente β e del componente solido, θ è la temperatura assoluta, $\underline{M}_\beta^\theta$, \underline{M}_α^T and $\underline{M}_\alpha^{N_c}$ sono proprietà del materiale, ρ_β è la pressione parziale del componente β , e, infine, $\delta_{\alpha\beta}$ è la funzione delta di *Kronecker*, uguale a 1 per $\alpha=\beta$ e uguale a zero per $\alpha \neq \beta$.

Altri approcci [31] impiegano il concetto di volume libero per unificare gli effetti viscoelastici e quelli dovuti alla diffusione del penetrante all'interno della matrice polimerica.

2.4 Determinazione sperimentale del coefficiente di diffusione

Un metodo tra i più usati per la determinazione sperimentale del coefficiente di diffusione di un penetrante è quello del *time lag* [20].

La misura viene eseguita mantenendo costante la concentrazione del penetrante sulle due facce della membrana polimerica, a valori C_1 e C_2 essendo $C_1 > C_2$. L'aumento della concentrazione del penetrante a valle della membrana, misurato in continuo con tecniche opportune, deve essere mantenuto su livelli il più piccoli possibili a paragone della concentrazione di monte. In questo caso la forza spingente al processo diffusivo potrà essere considerata praticamente costante.

Diagrammando l'ammontare di penetrante, Q , che ha permeato la membrana al tempo t , in funzione del tempo (Figura 2.4) si nota nettamente un transitorio per bassi valori del tempo, fino al raggiungimento di uno stato di stazionarietà. Estrapolando la parte lineare della curva si ottiene un'intercetta sull'asse delle ascisse che rappresenta il *time lag* θ .

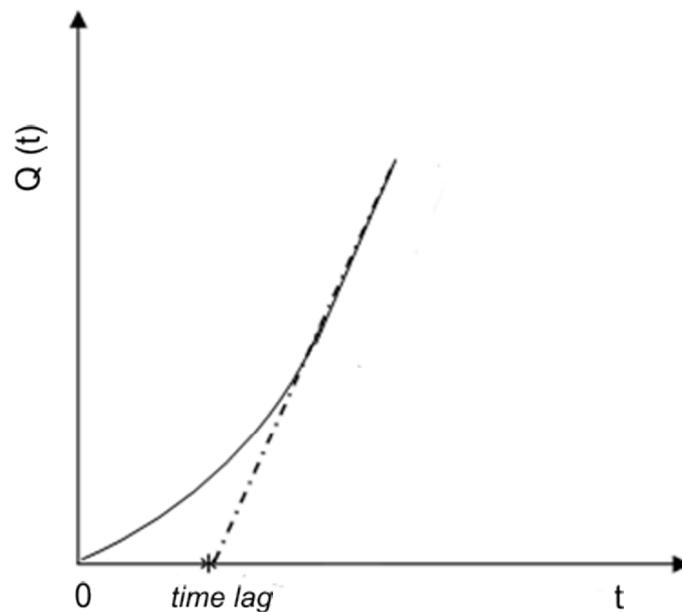


Figura 2.4. Quantità di permeato $Q(t)$ attraverso una membrana in funzione del tempo.

Come dimostrato da *Barrer* [32] il valore di θ è correlato al coefficiente di diffusione dalla relazione:

$$g = l^2 / 6D \quad (2.20)$$

dove l è lo spessore della membrana polimerica. L'equazione 2.20 è stata derivata con le seguenti ipotesi: coefficiente di diffusione, D , costante; membrana inizialmente libera dal penetrante; concentrazione d'equilibrio C_1 sulla faccia della membrana a monte, concentrazione zero ($C_2=0$) a valle della membrana.

L'esistenza di meccanismi d'immobilizzazione della specie penetrante nel polimero non influenza la velocità di diffusione nello stato stazionario, mentre può avere effetti significativi sul transitorio. L'immobilizzazione delle molecole del penetrante aumenta il valore del *time lag* in quanto un maggior numero di esse deve diffondere attraverso il polimero prima che raggiunga lo stato stazionario. Se il *time lag* aumenta, il coefficiente di diffusione diminuisce se calcolato con l'equazione 2.20.

Il coefficiente di diffusione e il coefficiente di ripartizione di un penetrante possono essere ancora ottenuti da curve di assorbimento e di desorbimento. Questa tecnica è stata usata ampiamente nella caratterizzazione di membrane polimeriche per osmosi inversa. Sperimentalmente si preferisce costruire curve di desorbimento, poiché è più facile misurare piccoli aumenti di concentrazioni in soluzioni diluite che piccole diminuzioni di concentrazioni di soluzioni concentrate.

Dal punto di vista matematico i due metodi sono identici. Ipotizzando diffusione puramente *Fickiana* e operando in condizioni sperimentali tali da eliminare film stagnanti e controflussi diffusivi del penetrante dalla soluzione nel polimero possono essere utilizzate due semplici equazioni approssimate valide rispettivamente per bassi valori del tempo e per alti valori. Le due equazioni si scrivono nella forma:

$$\frac{M}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2} \right) \quad (2.21)$$

valida per tutti i valori di $\frac{M}{M_\infty} < 0.4$

e

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

valida per tutti i valori di $\frac{M}{M_\infty} > 0.6$

Il coefficiente di diffusione può essere così ottenuto diagrammando M/M_∞ in funzione di $T^{1/2}$ o da un diagramma semilogaritmico del rapporto M/M_∞ in funzione di t .

Bibliografia

- [1] Meares P., *J. Am. Chem. Soc.* (1954) 76, 3415.
- [2] Michaels A., Parker R., *J. Polymer Sci.*, (1959) 41, 54.
- [3] Hopfenberg H.B, Frish H.L., *J. Polymer Sci.*, (1969) B7, 405.
- [4] Hopfenberg H.B., Holley R.H., Stannett V.T., *Polymer Eng. Sci.*, (1970) 10, 376.
- [5] Kambour R.P., *Polymer Eng. Sci.*, (1968) 8, 281.
- [6] Panayiotou C., Sanchez I.C., *J. Phys. Chem.* (1991) 95, 10090.
- [7] Cohen M.H., Turnbull D., *J. Chem. Phys.* (1959) 31, 1164.
- [8] Fujita H., Fortsher. Hochpolym. Forsch, (1961) 3, 1.
- [9] Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [10] . Del Nobile M. A., Mensitieri G., Netti P. A., Nicolais L., *Chem. Eng. Sci.* (1994) 49 (5), 633.
- [11] Vrentas J.S., Jarzebski C.M., Duda J.L, *A.I.Ch.E. J.*, 21, 894, 1975.
- [12] Kishimoto A., Maekawa E., Fujita H., *Bull. Chem. Soc. Japan* (1960) 33, 988.
- [13] Vrentas J. S., Duda J. L., Hou, A.C., *J. Appl. Polym. Sci.* (1984) 29, 399.
- [14] Urdahl K. G., Peppas, N. A, *Polym. Eng. Sci.* (1988) 28, 96.
- [15] Alfrey T., Gurnee E. F., Lloyd W. G., *J. Polym. Sci.* (1966) 12, 249.
- [16] Thomas N. L., Windle A. H., *Polymer* (1981) 22, 627.
- [17] Thomas N. L., Windle A, H. *Polymer* (1982) 23, 529.
- [18] Jacques C. H. M., Hopfenberg, H. B., Stannett, V., in: *Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors, and Liquids*, Polymer Science and Technology, Vol. 6, Hopfenberg H.B. Ed., Plenum Press, New York, p. 73, 1974.
- [19] Marom G., in: *Polymer Permeability*, J. Comyn, ed., Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985.
- [20] Drioli E., “*Diffusione nei Polimeri*”, in *Macromolecole Scienza e Tecnologia*, vol. II, Picini Editore, Pisa (1986).
- [21] Crank J., *J. Polym. Sci.*, 11, 151, 1953.
- [22] Long F.A., Richman D, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 513, 1960.
- [23] Petropoulos J.H., *J. Polym. Sci.*, 22, 1885, 1984.
- [24] Neogi P., *A.I.Ch.E. J.*, 29, 833, 1983.
- [25] Doghieri F., Camera Roda G., Sarti G. C., *A.I.Ch.E. J.*, 39, 1847, 1993.

- [26] De Angelis M.G., Doghieri F., Sarti G.C, Freeman B.D., *Desalination*, 193, 82, 2006.
- [27] Carbonell R.G, Sarti G.C., *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) 29, 1194.
- [28] Lustig S.R., Caruthers J. M. Peppas N. A., *Chem. Eng. Sci.* (1992) 47 (12) 3037.
- [29] Carbonell R.G, Sarti G.C., *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) 29, 1194.
- [30] Lustig S.R., Caruthers J. M. Peppas N. A., *Chem. Eng. Sci.* (1992) 47 (12) 3037.
- [31] Roy S., Lefebvre D.R., Dillard D.A., Reddy N.J., *J. Adhesion* (1989) 27, 41.
- [32] Barrell H., *Polymer Handbook*, Brandrup, Immergut Eds., Wiley, Interscience (1975).]

Capitolo 3

Sviluppo di nuovi modelli a *lattice fluid* per sistemi vetrosi con interazioni tra i componenti

Diversi approcci sono stati proposti per descrivere la termodinamica di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in polimeri vetrosi [1-4]. Tra questi il modello NELF [1-4], sviluppato da *Doghieri* e *Sarti*, è probabilmente il più diffuso. Tuttavia, tale modello, come pure altri approcci presenti in letteratura, non considerano la formazione di specifiche interazioni tra i componenti.

In questo lavoro di tesi, seguendo una procedura simile a quella di *Doghieri* e *Sarti* nel derivare la teoria generale NETGP (*Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers*), sono stati elaborati due nuovi modelli a *lattice fluid* per sistemi vetrosi con possibili interazioni HB, estendendo le teorie di equilibrio dei polimeri gommosi al caso di non-equilibrio dei polimeri vetrosi [5, 6]. In particolare, sono stati considerati i modelli SLHB (*Sanchez-Lacombe Hydrogen Bonding*) e NRHB (*Non Random Hydrogen Bonding Theory*), che entrambi includono la formazione di legami a idrogeno, e si distinguono solo per il contributo derivante dal modello a *lattice fluid* (LF). I modelli sviluppati sono stati indicati con i termini NETGP-SLHB e NETGP-NRHB.

Di seguito sono riportati gli aspetti più rilevanti del modello SLHB, e le procedure messe a punto per la realizzazione dei modelli NETGP-NRHB e NETGP-SLHB.

3.1 Modello Sanchez-Lacombe Hydrogen Bonding (SLHB)

Il modello SLHB, come quello di *Panayiotou-Sanchez* (PS), si basa sull'ipotesi che la funzione di ripartizione può essere fattorizzata in due contributi, uno derivante dal modello a *lattice fluid* (LF) e l'altro dalla formazione di legami a idrogeno (HB). Pertanto, il potenziale chimico del penetrante può essere espresso come:

$$\mu_1 = \mu_{1,LF} + \mu_{1,HB} \quad (3.1)$$

Di conseguenza, sia il volume totale del sistema V sia quello dei componenti puri sono dati dalla somma dei contributi LF e HB:

$$V = V_{LF} + \sum_i^m \sum_j^n N_{ij}^{HB} V_{ij}^0 = rN\tilde{v}^* + \sum_i^m \sum_j^n N_{ij}^{HB} V_{ij}^0 \quad (3.2)$$

dove i simboli sono gli stessi di quelli del modello PS [7], riportati anche nella sezione nomenclatura (Appendice B).

Il contributo LF al potenziale chimico del penetrante, $\mu_{1,LF}$, in accordo alla teoria originale di *Sanchez-Lacombe* (SL), è dato dalla relazione:

$$\frac{\mu_{1,LF}}{RT} = \ln(\phi_1) + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right)\phi_2 + r_1^0 \tilde{\rho} \phi_2^2 X_{12} + \quad (3.3)$$

$$r_1^0 \left[\frac{-\tilde{\rho} + \tilde{P}_1 \tilde{v}}{\tilde{T}_1} + (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r_1} \ln(\tilde{\rho}) \right]$$

Tale contributo presenta alcune differenze rispetto a quello del modello PS. In particolare, nell'equazione 3.3 il termine X_{12} è una funzione lineare delle interazioni binarie tra i componenti, definite dal parametro d'interazione ψ_{12} :

$$X_{12} = \frac{(P_1^* + P_2^* - 2\psi_{12} \sqrt{(P_1^* P_2^*)} v_1^*)}{RT} \quad (3.4)$$

I simboli nelle equazioni 3.3 e 3.4 sono gli stessi di quelli riportati in letteratura per la teoria di *Sanchez-Lacombe* [8], riassunti in Appendice B.

Il contributo al potenziale chimico del penetrante, $\mu_{1,HB}$, dovuto alla formazione di legami a idrogeno è dato dalla relazione [7]:

$$\frac{\mu_{1,HB}}{RT} = r_1^0 v_H - \sum_i^m d_i^1 \ln\left(\frac{v_d^i}{v_{i0}}\right) - \sum_i^n a_i^j \ln\left(\frac{v_d^j}{v_{0j}}\right) \quad (3.5)$$

Pertanto, l'equazione di stato (EoS) per il sistema polimero-penetrante e per i componenti puri, assume la forma:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} \left(1 - \frac{1}{r} + v_H \right) \right] \quad (3.6)$$

dove v_H , rappresenta il numero di legami a idrogeno per segmento molecolare, definito dalla relazione:

$$v_H = \sum_i^m \sum_j^n v_{ij} = \sum_i^m \sum_j^n \frac{N_{ij}^{HB}}{rN} \quad (3.7)$$

Le espressioni delle variabili ridotte \tilde{T} , \tilde{P} e $\tilde{\rho}$, per il componente puro i sono date dalle equazioni:

$$\tilde{\rho} = \frac{rNv_i^*}{V_{LF}} = \frac{Mw_i N}{\rho_i^* V_{LF}} \quad (3.8)$$

$$\tilde{P} = \frac{p}{P_i^*} = \frac{p v_i^*}{\varepsilon_i^*} \quad (3.9)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_i^*} = \frac{RT}{\varepsilon_i^*} \quad (3.10)$$

L'espressione del potenziale chimico del penetrante nella fase esterna in equilibrio con la miscela polimero-penetrante è ottenuto dalle equazioni 3.3 e 3.5, ponendo le frazioni volumetriche del penetrante nello stato di *close-packed* uguale a 1, e definendo i termini HB, v_d^i e v_a^i [7].

Riassumendo, il modello SLHB richiede la conoscenza dei tre parametri LF (ρ_i^*, T_i^*, P_i^*) per ciascun componente i della miscela, e dei parametri HB per ciascun tipo di legame a idrogeno che si può stabilire nel sistema. In particolare, per il contributo HB i parametri da considerare sono E_{ij}^0, S_{ij}^0 e V_{ij}^0 che rappresentano, rispettivamente, l'energia

molare, l'entropia molare, e il volume molare associati alla formazione di legami a idrogeno tra i gruppi donatori di protoni di tipo i e i gruppi accettori di protoni di tipo j . Un ulteriore parametro da considerare è quello d'interazione, ψ_{12} , che può essere ottenuto dal *fitting* delle isoterme di assorbimento sperimentali oppure, in prima approssimazione, ponendolo uguale a uno.

Infine, il modello SLHB necessita di un set di equazioni che relaziona la densità ridotta, $\tilde{\rho}$, per ciascuna fase presente, al numero di legami a idrogeno v_{ij} tra gruppi donatori di protoni di tipo i e gruppi accettori di protoni di tipo j . Queste equazioni sono ottenute minimizzando l'energia libera di *Gibbs*, in funzione del tipo di legame a idrogeno e hanno la seguente forma:

$$\frac{v_{ij}}{v_{i0}v_{0j}} = \tilde{\rho} \exp\left(-\frac{G_{ij}^0}{RT}\right) \quad \text{per tutti (i, j)} \quad (3.11)$$

dove

$$G_{ij}^0 = E_{ij}^0 - T \cdot S_{ij}^0 + p \cdot V_{ij}^0 \quad (3.12)$$

Nelle equazioni 3.11 e 3.12 G_{ij}^0 rappresenta l'energia molare di *Gibbs*, associata alla formazione di legami a idrogeno, tra i gruppi donatori di protoni di tipo i e i gruppi accettori di protoni di tipo j .

3.2 Estensione delle teorie di equilibrio NRHB e SLHB a sistemi vetrosi

3.2.1 Parametri d'ordine

In generale i parametri d'ordine sono usati per delineare lo stato di non equilibrio di un sistema. Nella termodinamica di assorbimento di miscele polimero-penetrante i parametri d'ordine sono impiegati per descrivere lo stato di non-equilibrio dei polimeri vetrosi [9, 10].

Nella scelta dei parametri d'ordine è fondamentale stabilirne il ruolo termodinamico. Infatti, in alcuni casi essi sono utilizzati solo come variabili intermedie, che danno una misura del grado di non equilibrio del sistema. In altri casi, come in questo, i parametri d'ordine assumono il ruolo di variabili di stato interne e, quindi, contribuiscono a

determinare lo stato termodinamico di non-equilibrio del sistema [11,12]. In tale veste anche la loro evoluzione cinetica è una grandezza termodinamica. L'introduzione di parametri d'ordine, Y_i , implica che l'energia libera di *Gibbs* del sistema dipende non solo da P , T , e composizione, ma anche di Y_i .

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, n_i, Y_i} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, n_i, Y_i} dP + \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_{j \neq i}, Y_i} dn_i + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial Y_i} \right|_{P, T, n_i, Y_{j \neq i}} dY_i \quad (3.13)$$

Di conseguenza il potenziale chimico è definito dall'equazione:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_{j \neq i}, Y_i} \quad (3.14)$$

mentre

$$\left. \frac{\partial G}{\partial Y_i} \right|_{P, T, n_{j \neq i}, Y_i} = A_i \quad (3.15)$$

definisce l'*affinità* del parametro d'ordine Y_i [13].

L'evoluzione cinetica del parametro d'ordine è funzione dello stato del sistema (P , T , e composizione), ossia:

$$\frac{dY}{dt} = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_m, Y) \quad (3.16)$$

All'equilibrio il termine a sinistra dell'equazione 3.16 è zero, come pure l'affinità di G rispetto a Y . Viceversa, in condizioni di non-equilibrio sia l'equazione 3.16 sia l'affinità, A , hanno valori diversi da zero. Un caso limite si ha, quando l'evoluzione del parametro

d'ordine al suo valore di equilibrio risulta impedita, raggiungendo un valore che rimane costante per un tempo sufficientemente lungo (Y_∞). In questo modo si stabilisce una condizione di pseudo-equilibrio per la quale valgono le condizioni:

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} &\approx 0 \\ e \\ \left. \frac{\partial G}{\partial Y} \right|_{P,T,n_i} &\neq 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

In questo lavoro il concetto di parametro d'ordine è stato impiegato per estendere le teorie di equilibrio SLHB e NRHB al caso di non equilibrio di matrici vetrose.

Nella teoria NETGP la densità della matrice vetrosa è il solo parametro d'ordine utilizzato per descrivere lo stato di non equilibrio del sistema. Nei modelli NETGP-SLHB e NETGP-NRHB oltre alla densità sono necessari altri parametri d'ordine per tener conto degli effetti delle interazioni HB e di quelli *non-random* della miscelazione polimero-penetrante. In particolare, per il modello NETGP-SLHB è stato introdotto un nuovo set di parametri d'ordine, \underline{N}_{ij}^{HB} , come variabili di stato interne, per la formazione dei legami HB. Il componente generico di \underline{N}_{ij}^{HB} , infatti, definisce il numero di legami a idrogeno tra i gruppi donatori di protoni di tipo i e i gruppi accettori di protoni di tipo j . Analogamente, per il modello NETGP-NRHB, in aggiunta a \underline{N}_{ij}^{HB} e alla densità, è stato impiegato un set di parametri d'ordine \underline{N}_{rs}^{NR} , come variabili di stato interne, per tener conto del contributo dovuto ai contatti *non-random* tra i componenti nel *lattice fluid*. In questo caso, il componente generico del set \underline{N}_{rs}^{NR} rappresenta il numero effettivo dei contatti *non-random* tra i segmenti di tipo r e quelli di tipo s .

3.2.2 Modello NETGP-NRHB

Come anticipato, nel caso del modello NRHB tre tipi di parametri d'ordine \underline{N}_{ij}^{HB} , \underline{N}_{rs}^{NR} e ρ_2 sono considerati per estendere tale modello a sistemi vetrosi. Inoltre, in

accordo a uno stato di pseudo-equilibrio (PE), è assunto che la miscela polimero-penetrante e il penetrante puro in fase vapore coesistono. Questo implica che il polimero è insolubile nella fase vapore del penetrante e che il numero di moli di polimero, n_2 , nella miscela è costante. Di conseguenza, l'espressione generale per l'energia libera di *Gibbs* in condizioni di non equilibrio è data da:

$$G = g(T, P, \rho_2, n_1, \underline{N}_{ij}^{HB}, \underline{N}_{rs}^{NR}) \quad (3.18)$$

dalla quale segue che:

$$\mu_{1, POL} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T, P, \rho_2, \underline{N}_{ij}^{HB}, \underline{N}_{rs}^{NR}} \quad (3.19)$$

Mentre, l'espressione generale concernente la variazione cinetica della densità del polimero in condizioni di non equilibrio è espressa come:

$$\frac{d\rho_2}{dt} = r(T, p, n_1, \rho_2, \underline{N}_{ij}^{HB}, \underline{N}_{rs}^{NR}) \quad (3.20)$$

dove il termine "POL" nell'equazione 3.19 si riferisce alla fase polimero-penetrante.

In aggiunta all'equazione 3.20 è necessario considerare anche le espressioni cinetiche degli altri due set di parametri d'ordine. Per semplificare ciò è stata ipotizzata un'evoluzione "istantanea" di \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} . In particolare è stato assunto che il numero di contatti HB \underline{N}_{ij}^{HB} e il numero di contatti *non random* \underline{N}_{rs}^{NR} sono quelli che il sistema avrebbe in condizioni di equilibrio, ai valori attuali di pressione, temperatura, numero di moli dei componenti, e densità del polimero. In questo modo è stato supposto la formazione di uno stato di *equilibrio istantaneo* (IE), per il quale si ha:

$$G^{IE} = g(T, p, n_1, \rho_2, \underline{N}_{rs}^{IE, NR}(T, p, n_1, \rho_2), \underline{N}_{ij}^{IE, HB}(T, p, n_1, \rho_2)) = \quad (3.21)$$

$$g^{IE}(T, p, n_1, \rho_2)$$

in cui i valori delle funzioni $\underline{N}_{ij}^{IE,HB}$ e $\underline{N}_{rs}^{IE,NR}$ sono determinati assumendo che le affinità di G verso \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} sono zero [14], cioè:

$$A_{N_{ij}^{HB}} = \frac{\partial G}{\partial N_{ij}^{HB}} \Big|_{T, p, n_1, \rho_2, \underline{N}_{rs \neq ij}^{HB}, \underline{N}_{rs}^{NR}} = 0 \quad \text{per ogni } i \text{ e } j \quad (3.22a)$$

$$A_{N_{rs}^{NR}} = \frac{\partial G}{\partial N_{rs}^{NR}} \Big|_{T, p, n_1, \rho_2, \underline{N}_{pq \neq rs}^{NR}, \underline{N}_{ij}^{HB}} = 0 \quad \text{per ogni } r \text{ e } s \quad (3.22b)$$

mentre, per la densità si ha:

$$A_{\rho_2} = \frac{\partial G}{\partial \rho_2} \Big|_{T, p, n_1, \underline{N}_{rs}^{NR}, \underline{N}_{ij}^{HB}} \neq 0 \quad (3.23)$$

e

$$\frac{d\rho_2}{dt} = f(T, p, n_1, \underline{N}_{rs}^{IE,NR}(T, p, n_1, \rho_2), \underline{N}_{ij}^{IE,HB}(T, p, n_1, \rho_2)) = \quad (3.24)$$

$$f^{IE}(T, p, n_1, \rho_2)$$

dove N_{ij}^{HB} e N_{rs}^{NR} rappresentano, rispettivamente, i componenti generici ij e rs dei set \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} .

Dalle equazioni 3.21 e 3.24 si evince che, nell'ipotesi di uno stato di *equilibrio istantaneo*, il sistema si trova in una situazione simile a quella che si ha nel caso del modello NELF [4]. Pertanto, da questo punto in poi è stata seguita una procedura analoga a quella di *Doghieri e Sarti* [4, 15] in cui G^{IE} assume lo stesso ruolo che G ha nel modello NELF. Ne consegue che l'espressione di non equilibrio per il potenziale chimico del penetrante nella miscela, nell'ipotesi di uno stato di *equilibrio istantaneo* è data da:

$$\mu_{1,POL}^{IE} = \left. \frac{\partial G^{IE}}{\partial n_1} \right|_{T,p,\rho_2} \quad (3.25)$$

mentre, la condizione di pseudo-equilibrio (PE) è sempre espressa come:

$$\mu_{1,POL}^{IE}(T, p, n_1^{PE}, \rho_2, \infty) = \mu_{1,EXT}(T, p) \quad (3.26)$$

Nell'equazione 3.26, il parametro $\mu_{1,EXT}(T, p)$ è fornito dal modello NRHB [14,16],

mentre per la determinazione di $\mu_{1,POL}^{IE}$ l'espressione di partenza è data da:

$$\begin{aligned} \mu_{1,POL}^{IE} = \left. \frac{\partial G^{IE}}{\partial n_1} \right|_{T,p,\rho_2} = & \\ & \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T,p,\rho_2, \underline{N}_{ij}^{IE,HB}, \underline{N}_{rs}^{IE,NR}} + \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial G}{\partial N_{ij}^{HB}} \right|_{T,p,m_1,\rho_2, \underline{N}_{kl \neq ij}^{IE,HB}, \underline{N}_{rs}^{IE,NR}} \cdot \left. \frac{\partial N_{ij}^{HB}}{\partial n_1} \right|_{T,p,\rho_2} + \\ & \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial G}{\partial N_{rs}^{NR}} \right|_{T,p,m_1,\rho_2, \underline{N}_{ij}^{IE,HB}, \underline{N}_{pg \neq rs}^{IE,NR}} \cdot \left. \frac{\partial N_{rs}^{NR}}{\partial n_1} \right|_{T,p,\rho_2} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Dall'equazione 3.27 discende che, nell'ipotesi di *equilibrio istantaneo*, rappresentato dalle equazioni 3.22a e 3.22b, l'espressione per il potenziale chimico del penetrante nella miscela è data da:

$$\mu_{1,POL}^{IE} = \left. \frac{\partial G^{IE}}{\partial n_1} \right|_{T,p,\rho_2} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T,p,\rho_2, \underline{N}_{ij}^{IE,HB}, \underline{N}_{rs}^{IE,NR}} \quad (3.28)$$

Di conseguenza, l'espressione del potenziale chimico del penetrante può essere ottenuta utilizzando l'equazione di G , del modello NRHB [14,16]. Poiché G può essere espressa come somma dei contributi LF e HB, si ha che:

$$\frac{\mu_{1,POL}^{IE}}{RT} = \frac{\mu_{1,LF,POL}^{IE}}{RT} + \mu \frac{\mu_{1,HB,POL}^{IE}}{RT} \quad (3.29)$$

In definitiva, le espressioni ottenute con questa procedura per i contributi HB e LF al potenziale chimico del penetrante sono, rispettivamente:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{1,HB,POL}}{RT} = & r_1 v_H - \sum_i^m d_i^1 \ln\left(\frac{v_d^i}{v_{i0}}\right) - \sum_i^n a_j^1 \ln\left(\frac{v_a^i}{v_{0i}}\right) + \\ & v_h \left. \frac{\partial \ln \tilde{v}}{\partial x_1} \right|_{p,T,\rho_2, \underline{N}_{ij}^{IE,HB}, \underline{N}_{rs}^{IE,NR}} \cdot x_2^r \end{aligned} \quad (3.30)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{1,LF,POL}^{IE}}{RT} = & \ln \frac{\phi_1}{\delta_1 r_1} - r_1 \sum_{j=i}^2 \frac{\phi_1 l_j}{r_j} + \ln \tilde{\rho} + r_1 (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) - \frac{z}{2} r_1 \left[\tilde{v} - 1 + \frac{q_1}{r_1} \right] \\ & \ln \left[1 - \tilde{\rho} + \frac{q}{r} \tilde{\rho} \right] + \frac{z q_1}{2} \left[\ln \Gamma_{11} + \frac{r_1}{q_1} (\tilde{v} - 1) \ln \Gamma_{00} \right] \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$- \frac{q_1}{\tilde{T}_1} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) - \tilde{\rho} \left(\sum_i \phi_i \frac{l_i}{r_i} \right) - \frac{z}{2} \ln(1 - \tilde{\rho} + \frac{q}{r} \tilde{\rho}) + \frac{z}{2} \Gamma_{00} \right]$$

$$\frac{r x_2 (\partial \tilde{v} / \partial x_1) \Big|_{p,T,\rho_2, \underline{N}_{ij}^{HB}, \underline{N}_{rs}^{IE,NR}}}{\tilde{T}}$$

Dalle equazioni 3.30 e 3.31 risulta, come per il modello NELF, una dipendenza del potenziale chimico solo dalla temperatura, densità e composizione.

Infine, l'affinità valutata rispetto a G^{IE} e quindi riferita a T , p , n_1 e ρ_2 può essere espressa come:

$$\begin{aligned}
A_{\rho_2}^{IE} &= \frac{\partial G^{IE}}{\partial \rho_2} \Big|_{T,p,m_1} = \\
A_{\rho_2} &+ \sum_i \sum_j \frac{\partial G}{\partial N_{ij}^{HB}} \Big|_{T,p,\rho_2, N_{kl \neq ij}^{IE,HR}, N_{rs}^{IE,NR}} \cdot \frac{\partial N_{ij}^{HB}}{\partial \rho_2} \Big|_{T,p,m_1} + \\
\sum_i \sum_j \frac{\partial G}{\partial N_{rs}^{NR}} \Big|_{T,p,\rho_2, N_{ij}^{IE,HB}, N_{pq \neq rs}^{IE,NR}} \cdot \frac{\partial N_{rs}^{NR}}{\partial \rho_2} \Big|_{T,p,m_1}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

che in base alle equazioni 3.22a e 3.22b, si ha:

$$A_{\rho_2}^{IE} = A_{\rho_2} \neq 0 \tag{3.33}$$

Nell'applicazione del modello NRHB a sistemi gommosi in genere è assunto che la variazione di volume, V_{ij}^0 ; associato alla formazione di legami a idrogeno di tipo ij , sia zero. La stessa ipotesi è fatta per il modello NETGP-NRHB. Ciò permette di ridurre il numero dei parametri HB da determinare, e di semplificare da un punto di vista matematico il modello. Infatti, ponendo $V_{ij}^0 = 0$ si ha dall'equazione. 3.2 che:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_2}{\omega_2 \rho^*} \tag{3.34}$$

dalla quale segue che:

$$\frac{\partial \tilde{v}}{\partial x_1} \Big|_{p,T,\rho_2, N_{ij}^{IE,HB}, N_{rs}^{IE,NR}} = \left(\frac{1}{\rho_2} \left(\frac{d\omega_2}{dx_1} \rho^* + \omega_2 \frac{d\rho^*}{dx_1} \right) \right) - \tag{3.35}$$

con

$$\frac{d\rho^*}{dx_1} = \frac{-M_{W2} + M_{W1} r_2}{(r_1 x_1 + r_2 x_2)^2 v^*} \tag{3.36}$$

$$\frac{d\omega_2}{dx_1} = \frac{-M_{W_2}r_1 + M_{W_1}r_2}{(x_1M_{W_1} + x_2M_{W_2})^2} \quad (3.37)$$

e

$$\rho^* = \frac{x_1M_{W_1} + x_2M_{W_2}}{(r_1x_1 + r_2x_2)\mathcal{V}^*} \quad (3.38)$$

E' da sottolineare, comunque, che nell'ipotesi di $V_{ij}^0=0$, mantenendo costante ρ_2 anche $\tilde{\rho}$ è costante, essendo $\tilde{\rho} = \rho_2 / \omega_2\rho^*$. Pertanto si ha che:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial N_{ij}^{HB}} \right|_{T,p,n_1,N_{kl \neq ij}^{IE,HB}, N_{rs}^{IE,NR}} =$$

per ogni i e j (3.39)

$$\left. \frac{\partial G}{\partial N_{ij}^{HB}} \right|_{T,p,\tilde{\rho},n_1,N_{kl \neq ij}^{IE,HB}, N_{rs}^{IE,NR}} = 0$$

e

$$\left. \frac{\partial G}{\partial N_{rs}^{NR}} \right|_{T,p,\rho_2,n_1,N_{ij}^{IE,HB}, N_{pq \neq rs}^{IE,NR}} =$$

per ogni r e s (3.40)

$$\left. \frac{\partial G}{\partial N_{rs}^{NR}} \right|_{T,p,n_1,N_{ij}^{IE,HB}, N_{pq \neq rs}^{IE,NR}} = 0$$

Ne consegue, che le condizioni imposte dalle equazioni 3.39 e 3.40 forniscono le stesse condizioni di minimizzazione di quelle ottenute con il modello NRHB per \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} [14].

Comunque, nel caso di non-equilibrio la densità, $\tilde{\rho}$, non è data dalla soluzione dell'equazione di stato, ma dall'equazione 3.34.

In definitiva, il set di equazioni da risolvere per predire, in condizioni PE, le isoterme di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in polimeri vetrosi, che includono la formazione di legami a idrogeno è data da:

1. equazione che esprime l'equivalenza del potenziale chimico del penetrante nella fase vapore e nella fase polimerica
2. condizioni di minimizzazione di \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} per il polimero (ipotesi IE) e per il penetrante nella fase vapore.
3. equazione di stato del modello NRHB per il penetrante nella fase vapore.

3.2.3 Modello NETGP-SLHB

Il modello NETG-SLHB prevede per il contributo HB una procedura identica a quella del modello NTGP-NRHB, mentre ci sono differenze per quanto riguarda il contributo LF. Questo perché il modello SLHB considera una miscelazione di tipo *random* e, quindi, nell'approccio NTGP-SLHB manca il set di variabili di stato definito da \underline{N}_{rs}^{NR} . Nell'estendere il modello SLHB allo stato di non-equilibrio dei polimeri vetrosi sono stati considerati due casi: $V_{ij}^0 = 0$ e $V_{ij}^0 \neq 0$.

Caso con $V_{ij}^0 = 0$

Seguendo la stessa procedura impiegata per il modello NETGP-NRHB, l'espressione per il potenziale chimico del penetrante è data da:

$$\frac{\mu_{1,POL}^{IE}}{RT} = \ln(\tilde{\rho}\phi_1) - \left[r_1^0 + \frac{r_1}{\rho} \frac{r_1^0}{\rho} \right] \ln(1 - \tilde{\rho}) - r_1$$

$$- \frac{\tilde{\rho} \left[r_1^0 v_1^* (p_1^* + p^* - \phi_2^2 \Delta p^*) \right]}{RT} + r_1^0 v_H \quad (3.41)$$

$$- \sum_i^m d_i^1 \ln\left(\frac{v_d^i}{v_{i0}}\right) - \sum_j^n a_j^1 \ln\left(\frac{v_d^j}{v_{0j}}\right) + v_H \left. \frac{\partial \ln(\tilde{v})}{\partial \alpha_1} \right|_{p,T,\rho_2, \underline{N}_{ij}^{IE,HB} \cdot x_2^r}$$

dove, nell'ipotesi di *equilibrio istantaneo*, i contatti \underline{N}_{ij}^{HB} devono soddisfare le stesse condizioni di minimizzazione per G come nel caso del modello NETGP-NRHB. Inoltre, nell'ipotesi che $V_{ij}^0 = 0$, si ha che:

$$\left. \frac{\partial \ln(\tilde{v})}{\partial \alpha_1} \right|_{p,T,\rho_2, \underline{N}_{ij}^{IE,HB}} = - \frac{\rho_2}{\tilde{\rho}} \frac{d\omega_2}{dx_1} \left(- \frac{1}{\omega_2^2 \rho^*} + \frac{1}{\omega_2} \left(\frac{1}{\rho_2^*} - \frac{1}{\rho_1^*} \right) \right) \quad (3.42)$$

Caso con $V_{ij}^0 \neq 0$

In questa condizione l'espressione per il potenziale chimico del penetrante è ancora data dall'equazione 3.39, perciò si ha:

$$\left. \frac{\partial \ln(\tilde{v})}{\partial \alpha_1} \right|_{p,T,\rho_2, \underline{N}_{ij}^{IE,HB}} = \frac{1}{\tilde{v}} \left\{ \frac{M_{w2}}{r_2^0 \rho_2} \left[\frac{(\partial \phi_2^0 / \partial \alpha_1) v^* - \phi_2^0 (\partial v^* / \partial \alpha_1)}{v^{*2}} \right] - \right.$$

$$\left. \sum_i^m \sum_j^n v_{ij} V_{ij}^0 \left(- \frac{\partial v^* / \partial \alpha_1}{v^{*2}} \right) \right\} \quad (3.43)$$

che deriva dall'espressione

$$\tilde{v} = \frac{1}{\tilde{\rho}} = \frac{\phi_2^0 M_{w2}}{r_2^0 \rho_2 v^*} - \frac{\sum_i^m \sum_j^n v_{ij} V_{ij}^0}{v^*} \quad (3.44)$$

Nell'equazione 3.43 si ha che:

$$\frac{\partial \phi_2^0}{\partial x_1} = - \frac{r_1^0 r_2^0}{[x_1 r_1^0 + (1-x_1) r_2^0]^2} \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial v^*}{\partial x_1} = v_1^* \frac{\partial \phi_2^0}{\partial x_1} + v_2^* \frac{\partial \phi_2^0}{\partial x_1} \quad (3.46)$$

dove

$$\phi_2^0 = \frac{\varphi_1}{(\varphi_1 + (v_1^*/v_2^*)\varphi_2)} \quad (3.47)$$

Nelle equazioni 3.46 e 3.47, v_i^* rappresenta il volume *hard-core* per segmento del componente puro i , mentre v^* definito da:

$$v^* = \phi_1^0 v_1^* + \phi_2^0 v_2^* \quad (3.48)$$

rappresenta il volume *hard-core* per segmento della miscela.

Inoltre, le condizioni di minimizzazione da utilizzare per le interazioni HB, nell'ipotesi di uno stato di *equilibrio istantaneo*, sono date da:

$$\left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_{ij}^{HB}} \right|_{T, p, n_1, N_{rs \neq ij}^{IE, HB}, \rho_2} = \left. \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_{ij}^{HB}} \right|_{T, p, n_1, N_{rs \neq ij}^{IE, HB}} + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \tilde{v}} \bigg|_{T, p, n_1, N_{ij}^{IE, HB}} \quad (3.49)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{v}}{\partial N_{ij}^{HB}} \right|_{T, p, n_1, \rho_2, N_{rs \neq ij}^{IE, HB}} = 0$$

da cui si ottiene:

$$\frac{v_{ij}}{v_{i0}v_{0j}} = \tilde{\rho} \exp \left\{ -\frac{E_{ij}^0}{RT} + \frac{S_{ij}^0}{R} + \frac{V_{ij}^0}{v^* \tilde{T}} \left[\tilde{\rho}^2 + \tilde{T} (\ln(1 - \tilde{\rho})) + \tilde{\rho} \left(1 - \frac{1}{r} + v_H \right) \right] \right\} \quad (3.50)$$

L'equazione 3.50 si riconduce all'equazione 3.11 quando $V_{ij}^0 = 0$.

In definitiva, per il modello NETGP-SLHB, il set di equazioni da risolvere per predire le isoterme di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in una matrice vetrosa con interazioni HB sono:

1. equazione che esprime l'equivalenza del potenziale chimico del penetrante nella fase polimero con il potenziale chimico del penetrante.
2. condizioni di minimizzazione di \underline{N}_{ij}^{HB} per la fase polimero, (ipotesi IE), e per il penetrante nella fase vapore.
3. equazione di stato del modello SLHB per il penetrante nella fase esterna.

I modelli NETGP-NRHB e NETGP-SLHB sono stati impiegati per interpretare le isoterme di assorbimento di acqua in matrici vetrose di PEEK e PEI.

Bibliografia

- [1] Fleming G.K, Koros W.J., *Macromolecules* (1986) 19, 2285.
- [2] Barbari T.A., Conforti R.M., *J Polym. Sci., Polym. Phys. Ed* (1992) 30, 1261.
- [3] Conforti R.M., Barbari T.A., Vimalchand P., Donohue M.D. *Macromolecules* (1991) 24,3388.
- [4] Doghieri F., Sarti G.C., *Macromolecules* 1996 29. 7885.
- [5] Scherillo G., Sanguigno L., Galizia M., Lavorgna M., Musto P., Mensitieri G., *Fluid Phase Equilibria*, (2012) 334, 166.
- [6] Scherillo G., Sanguigno L., Sansone L., Di Maio E., Galizia M., Mensitieri G. *Fluid Phase Equilibria*, (2012) 313, 127.
- [7] Panayiotou C., Sanchez I.C., *J. Phys. Chem.* (1991) 95, 10090.
- [8] Sanchez I.C., Lacombe R.H., *Macromolecules* (1978) 11, 1145.
- [9] Staverman A.J., *Rheol. Acta* (1966) 5, 5283.
- [10] Gibbs J.H, Di Marzio E.A., *J. Chem. Phys.* (1958) 28, 373.
- [11] Wissinger, R.; Paulaitis, M., *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991) 30, 842.
- [12] Astarita, G.; Paulaitis, M.; Wissinger, R., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* (1989) 27, 2105.
- [13] Bonavoglia B., Storti G., Morbidelli M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1183.
- [14] Panayiotou C., Tsivintzelis I., Economou I.G., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007) 46, 2628.
- [15] Droghieri F., Quinzi M., Rethwisch D.G, Sarti G.C., in: I. Pinnau, B.D. Freeman (Eds.), *Advanced Materials for Membrane Separations*, ACS Symposium ser. N. 876, 2004, pp. 74–90.
- [16] Panayiotou C., Pantoula M, Stefanis E., Tsivintzelis I., Economou I.G., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) 43, 6592.

Capitolo 4

Materiali e metodi sperimentali di analisi

Di seguito sono riportate le caratteristiche principali delle matrici polimeriche investigate e le metodologie sperimentali di analisi impiegate per le misure di assorbimento, termiche, PVT e densità.

4.1 Matrici polimeriche

Le matrici considerate sono state: polietereeterchetone (PEEK), polietereimmide (PEI), e leghe miscibili di PEEK e PEI. Tali matrici rientrano nella famiglia dei polimeri definiti ad elevate prestazioni in virtù delle loro eccellenti proprietà, soprattutto in termini di resistenza meccanica e di stabilità termica [1-4].

I polimeri ad alte prestazioni sono stati sviluppati originariamente nel settore aeronautico con l'obiettivo di ridurre il peso dei prodotti realizzati, sostituendo il metallo con materiali più leggeri. Le ricerche e le applicazioni conseguite ne hanno poi consentito l'estensione in altri settori industriali, grazie anche agli enormi progressi fatti nel campo delle tecnologie di trasformazione che hanno permesso di sfruttare al meglio le potenzialità di questa classe di materiali.

4.1.1 Polietereeterchetone (PEEK)

Il PEEK è il principale rappresentante della famiglia dei poliarilchetoni, materiali costituiti da sequenze di anelli benzenici interconnessi attraverso specifici gruppi funzionali quali eteri e chetoni [5-7]. La sua struttura molecolare è riportata in Figura 4.1.

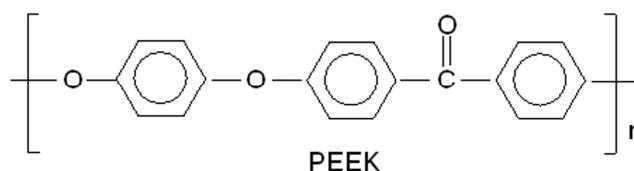


Figura 4.1. Struttura chimica del PEEK

Il PEEK, introdotto sul mercato dall'ICI con il nome di *Vitrex*, è un polimero semicristallino caratterizzato da temperature di transizione vetrosa e fusione particolarmente elevate (143°C e 343°C, rispettivamente) con eccezionali proprietà di resistenza ai solventi chimici e stabilità idrolitica [8, 9].

Il PEEK è comunemente sintetizzato mediante un processo di polimerizzazione a stadi [1], sfruttando la sostituzione nucleofila del 4-4'-difluorodifenilchetone con il sale di potassio dell'idrochinone, secondo lo schema riportato in Figura 4.2. La polimerizzazione è eseguita con un processo discontinuo a temperature elevate (150-300°C).

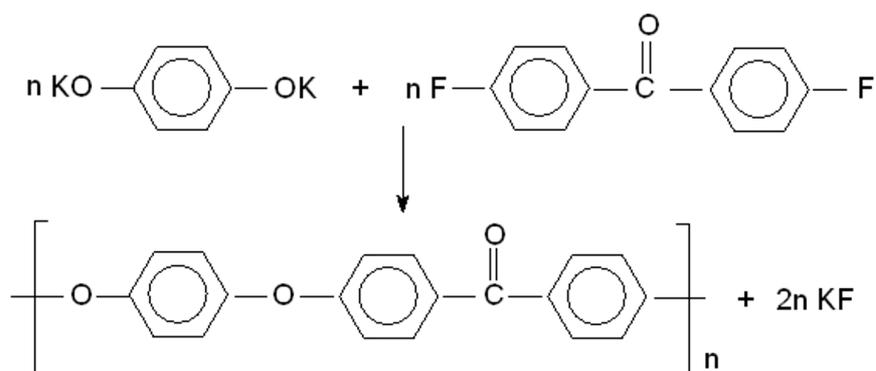


Figura 4.2. Schema del processo di sintesi del PEEK.

La presenza di anelli aromatici conferisce una certa rigidità alla struttura molecolare, smorzata però dall'introduzione dei gruppi etere. Per questo il PEEK presenta una temperatura di fusione inferiore a quella di altri componenti della stessa famiglia come il PEK (polieterchetone) e il PEKK (polieterchetonechetone).

Il grado di cristallinità è limitato dalla ridotta mobilità della catena polimerica e può arrivare a un massimo del 40%. In condizione di raffreddamento rapido è possibile determinare anche la totale assenza di cristallinità, ottenendo così un materiale completamente amorfo [10,11].

Il principale impiego del PEEK è nella produzione di componenti strutturali che operano in continuo a temperature elevate. La particolare stabilità termica del PEEK ne permette l'utilizzo anche a temperature di 300-350°C, mentre l'utilizzazione può durare per anni a 200°C senza significativi peggioramenti delle proprietà meccaniche [12-15]. La

stabilità meccanica del materiale è, infatti, garantita in un ampio intervallo di temperatura sia per il polimero di base, sia per le formulazioni rinforzate. Il polimero mostra un'ottima resistenza al *creep* rispetto ai comuni materiali termoplastici ed è quindi in grado di sopportare sollecitazioni elevate e prolungate senza subire deformazioni apprezzabili. Le stesse considerazioni valgono per la resistenza a fatica, eccezionalmente alta.

Per quanto riguarda le proprietà termiche [16-18], essendo il PEEK un polimero semicristallino mantiene un elevato livello di proprietà meccaniche anche a temperature prossime al punto di fusione. Infatti, la temperatura di deflessione sotto carico (HDT) è notevolmente più alta rispetto a quella di altri tecnopolimeri. Inoltre, il PEEK è dotato di una straordinaria resistenza chimica ed è quindi adatto per la realizzazione di componenti che devono operare in ambienti particolarmente aggressivi come quello aeronautico.

Numerose sono anche le applicazioni nel campo elettronico per la produzione di connettori coassiali e connettori per ambienti sottomarini. Sottoforma di *compound* (caricato con fibre di vetro o di carbonio) il PEEK è utilizzato per applicazioni tribologiche nel campo aerospaziale (componenti per airbus, guaine, ecc) e nel settore automobilistico (organi di trasmissione del cambio, impianto frenante, filtri dell'olio ecc).

Recentemente, il PEEK, per la facilità con cui può essere funzionalizzato con gruppi solfonici (S-PEEK), è utilizzato nella realizzazione di membrane ionomeriche come elettrolita solido per celle a combustibile.

Il PEEK può essere lavorato mediante le convenzionali tecnologie per polimeri termoplastici. Lo stampaggio a iniezione è, infatti, la metodologia di trasformazione maggiormente utilizzata.

E' commercializzato sotto forma di granuli (per stampaggio a iniezione, estrusione e rivestimento di monofilamenti), polveri (per il *compounding*) o polveri fini (per i processi di rivestimento o stampaggio a compressione).

Comunque, anche se per la trasformazione del PEEK si utilizzano macchinari convenzionali le temperature di processo particolarmente elevate, impediscono l'utilizzazione per gli stampi di elementi riscaldanti in alluminio, richiedendo quelli più costosi in lega ad alta resistenza termica o materiale ceramico.

Nel presente lavoro di tesi sono stati impiegati campioni di PEEK sottoforma di film di spessore 12 μm e con un grado di cristallinità di circa il 6%, forniti dalla *GoodFellow Co.*, PA, USA, *code EK301012*. Le principali proprietà fisico-meccaniche sono riassunte in Appendice A (Tabella 1).

4.1.2 Polietereimmide (PEI)

Le polietereimmidi costituiscono una classe di polimeri termoplastici amorfi ad elevata T_g (circa 220°C) e con un'eccellente combinazione di proprietà [19-21].

Le PEI sono prodotte principalmente attraverso un processo di condensazione di diammine e di anidridi, dando luogo a una catena poliimmidica contenente legami eterici aromatici (Figura 4.3):

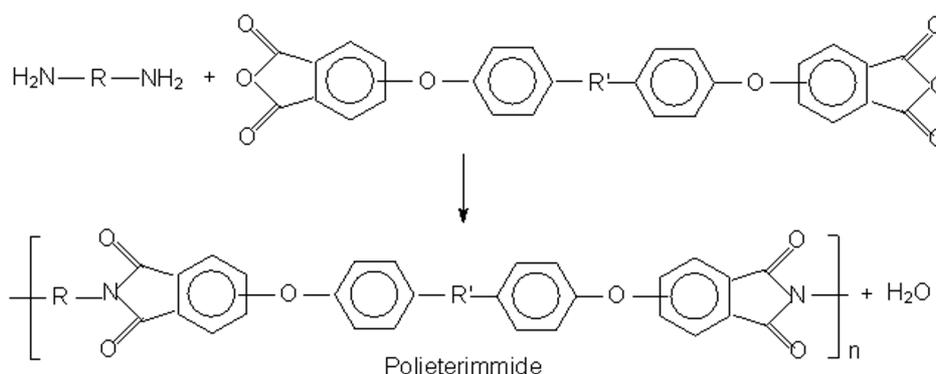


Figura 4.3. Schema del processo di sintesi delle polietereimmide.

Diverse formulazioni di resine polietereimmidi possono essere ottenute variando opportunamente R e R'. Un esempio è rappresentato dalle resine *Ultem* (Figura 4.4) che sono quelle che hanno avuto un maggior successo applicativo.

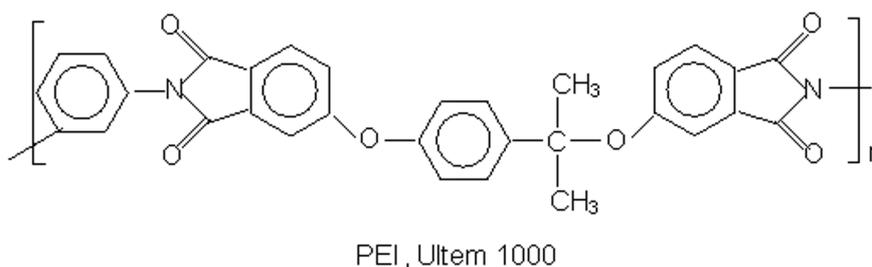


Figura 4.4. Struttura chimica della resina PEI, Ultem 1000.

Le PEI sono caratterizzate da elevate proprietà meccaniche, termiche ed elettriche oltre ad un basso livello d'infiammabilità che determina una scarsa emissione di fumi durante la combustione [22, 23]. Queste caratteristiche le rendono particolarmente adatte per utilizzi in apparecchiature elettrico/elettroniche, oltre che per componenti strutturali che richiedono alta resistenza e rigidità in presenza di temperature elevate.

Inoltre, le PEI possono essere solubilizzate in solventi per formare pre-impregnati in modo simile ai termoindurenti. Il solvente viene eliminato prima del processo di laminazione e consolidamento per evitare effetti di plasticizzazione, con conseguente riduzione della T_g e decadimento delle prestazioni del composito. I principali competitori delle polieterimmidi sono le poliammidi-immidi e i polietersolfoni.

In questo lavoro sono stati utilizzati film di spessore 50 μm di una polieterimmide del tipo *Ultem*, prodotta dalla *GoodFellow Co.*, PA, USA, code *E131050*. Le sue principali caratteristiche fisico-meccaniche sono riassunte in Appendice A (Tabella 2).

4.1.3 Miscele PEEK/PEI

La formazione di leghe polimeriche rappresenta un metodo ampiamente utilizzato per modificare le proprietà fisico-meccaniche dei materiali polimeri [24,25]. In molti casi, infatti, variando la composizione della lega si possono ottenere materiali con proprietà modulabili tra quelle dei componenti puri. Ad esempio, mediante la formulazione di leghe si può aumentare la duttilità di polimeri fragili così come la rigidità delle gomme.

Un parametro importante che determina le proprietà di una lega è la situazione di fase, cioè il numero e la distribuzione delle fasi presenti nella miscela, che può essere valutata con diverse tecniche sperimentali.

Dal punto di vista termodinamico si può affermare, comunque, che due polimeri sono compatibili tra loro se l'energia di mescolamento, ΔG_m , è negativa:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4.1)$$

dove ΔH_m e ΔS_m rappresentano, rispettivamente, l'entalpia e l'entropia di mescolamento [26].

In generale, la compatibilità in sistemi polimerici è di solito un'eccezione poiché l'entropia di mescolamento è praticamente nulla. Tuttavia, nel caso di due polimeri amorfi

si ha miscibilità se per ogni composizione si verificano contemporaneamente le seguenti due condizioni: 1) l'energia libera di mescolamento è negativa e 2) la curva di ΔG_m in funzione della composizione non presenta punti di inflessione ossia la concavità è rivolta verso l'alto ed è valida la seguente relazione:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (4.2)$$

Il fatto che ΔG_m sia negativa rappresenta quindi una condizione necessaria affinché il mescolamento avvenga spontaneamente, ma non costituisce una condizione sufficiente a garantire la stabilità del sistema. Se si verifica solo la prima condizione il sistema viene definito semicompatibile [27]. Nel caso di leghe binarie in cui uno dei due componenti è cristallizzabile la situazione diventa più complessa, poiché si possono verificare diverse situazioni. In particolare, i componenti possono essere miscibili, immiscibili o parzialmente miscibili nello stato liquido, cioè oltre la temperatura di fusione del componente cristallizzabile, ma a temperature inferiori a quella di fusione si può avere cristallizzazione che aumenta il numero delle possibili fasi nella miscela.

Comunque, qualunque sia la composizione della miscela, le fasi cristalline formatesi sono costituite da un unico componente, pertanto nella morfologia allo stato solido si osserva una fase cristallina immersa in una fase amorfa in cui i due tipi di macromolecole possono essere miscelati o non a livello segmentale.

La presenza di più fasi amorse è correlata alla termodinamica di mescolamento ed alla forma del diagramma di fase temperatura/composizione. Pertanto, la struttura delle fasi e la morfologia di una miscela polimerica in cui un componente è cristallizzabile, dipendono strettamente dalla composizione, dalla natura dei componenti e dalle interazioni tra i componenti stessi.

Le leghe PEEK/PEI rappresentano uno di quei pochi casi in cui i due componenti sono completamente miscibili allo stato amorfo. Ciò consente di migliorare alcune loro importanti proprietà che le rendono particolarmente idonee per applicazioni in ambito aeronautico e aerospaziale.

In questo lavoro le miscele PEEK/PEI investigate sono state fornite da Alenia Aermacchi S.p.A di Pomigliano d'Arco (NA) nell'ambito del progetto TECOP

(Tecnologie di produzione per COMposti a matrice Polimerica). Nella tabella 4.1 sono riassunte le composizioni delle miscele esaminate.

Tabella 4.1 Composizione delle miscele PEEK/PEI

PEEK/PEI	PEEK (wt %)	PEI (wt %)
10/90	10	90
20/80	20	80
30/70	30	70
50/50	50	50
70/50	70	300
80/20	80	20
90/10	90	10

4.2 Metodi sperimentali di analisi

4.2.1 Misure di assorbimento di acqua

Le misure di assorbimento di acqua sono state condotte per via gravimetrica con l'ausilio di una microbilancia automatica *TA Instruments mod. Q5000 SA* (Figura 4.5).

La microbilancia ha una risoluzione di 10^{-8} g e una sensibilità superiore a 10^{-7} g e può operare in un intervallo di temperatura tra 5 e 85°C sotto flusso di azoto a pressione atmosferica, e con un'umidità relativa compresa tra 0 e 98%.

Nella camera di umidità (Figura 4.6), che rappresenta la componente principale della strumentazione, sono collocati le celle del campione e del riferimento, il sistema di diffusione del gas, la linea di mescolamento per il vapor d'acqua, e due sensori per la misura dell'umidità relativa del campione e del riferimento.

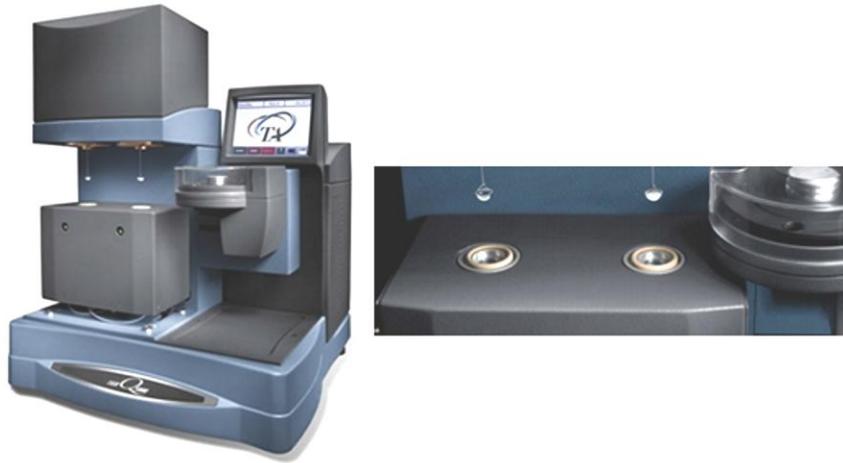


Figura 4.5. Microbilancia TA Instruments mod. Q5000 SA

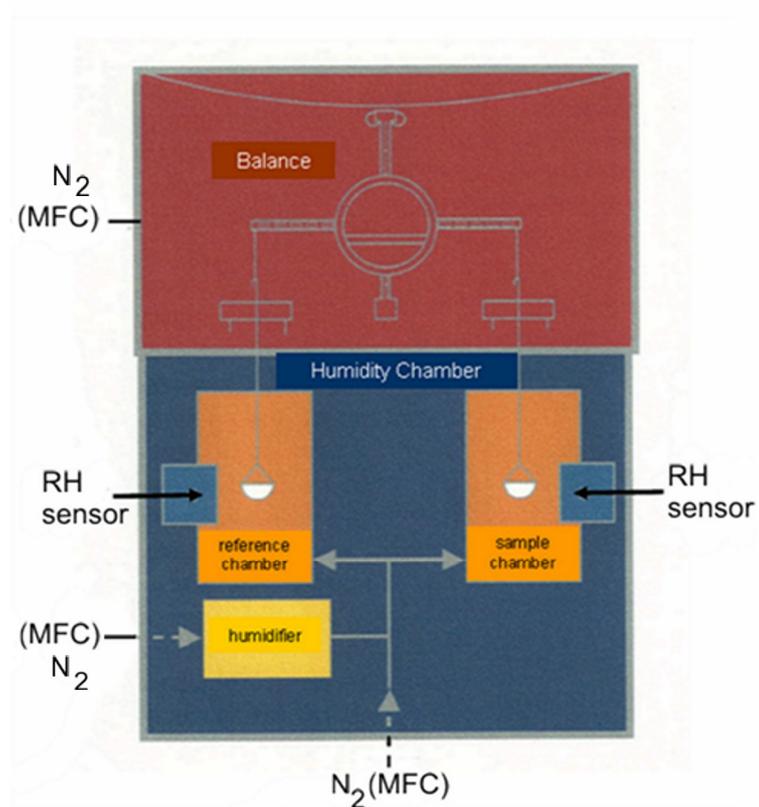


Figura 4.6. Schema della camera d'umidità della microbilancia TA Instruments mod. Q5000 SA.

Il trasporto del vapor d'acqua all'interno della camera avviene mediante un flusso di azoto che, prima di entrare a contatto con il campione e il riferimento, è miscelato

all'interno di un umidificatore fino al raggiungimento del valore di umidità stabilito, monitorato attraverso dei controllori di flusso di massa (MFC). Una volta calibrata la bilancia per il peso del campione e per il valore di umidità si può procedere alla misura.

Prima del processo di assorbimento di acqua i campioni di PEEK, PEI, e miscele PEEK/PEI 10/90, 20/80, 30/70 e 50/50 sono stati essiccati fino a ottenere un peso costante. Le misure di assorbimento sono state condotte in condizioni isoterme alle temperature di 30°C, 45°C, 60°C e 70°C in un intervallo di umidità relativa 10-85% con un passo del 10%.

Per ogni tipologia di prova (temperatura e umidità) la quantità di acqua assorbita dal campione veniva monitorata fino al conseguimento di un valore costante, assunto come valore di equilibrio.

4.2.2 Cinetiche di assorbimento di Skydrol, Jet-fuel e Metiletilchetone

Cinetiche di assorbimento di Skydrol, Jet-fuel e Metiletilchetone (MEK) in miscele PEEK/PEI 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70 e 20/80 sono state condotte a 60°C, registrando la variazione di peso dei campioni in funzione del tempo.

I solventi impiegati sono stati scelti per rappresentare una serie di ambienti chimicamente aggressivi che polimeri ad elevate prestazioni normalmente incontrano in applicazioni aeronautiche. Infatti, lo Skydrol e lo Jet-fuel sono entrambi utilizzati in aeronautica, il primo come fluido idraulico e il secondo come carburante. In particolare, lo Skydrol è costituito da una serie di additivi chimici miscelati in una base di estere fosfato, mentre lo Jet-fuel, derivato dal kerosene, è una miscela complessa di idrocarburi, comprendenti alcani, ciclo alcani e composti aromatici.

4.2.3 Misure PVT

La dilatometria ad alta pressione o dilatometria PVT consente di misurare gli effetti combinati di temperatura, pressione e tempo sul comportamento volumetrico dei materiali polimerici [28,29]. Allo scopo due diverse tecniche possono essere impiegate: la tecnica a pistone e quella a fluido confinante (Figura 4.7). Nella prima (Figura 4.7 A) il campione viene liquefatto all'interno di una camera cilindrica, in modo che la misura del volume del materiale coincide con quella del volume occupato all'interno della camera. Questo può

essere determinato misurando il livello del campione nella camera di cui è nota l'area della sezione trasversale. La camera può essere riscaldata e raffreddata in maniera controllata e mediante un pistone è possibile applicare una pressione al campione. Al variare di temperatura e pressione la misura della posizione del pistone e quindi del livello del liquido nella cella fornisce direttamente la misura del volume del campione. La principale limitazione di questa tecnica è legata alla necessità di liquefare il campione all'inizio della misura il che esclude la possibilità di eseguire prove su materiali non liquefacibili, come ad esempio polimeri reticolati, o su campioni preparati mediante procedure particolari, che una volta fusi perderebbero la loro storia di preparazione [30-32]

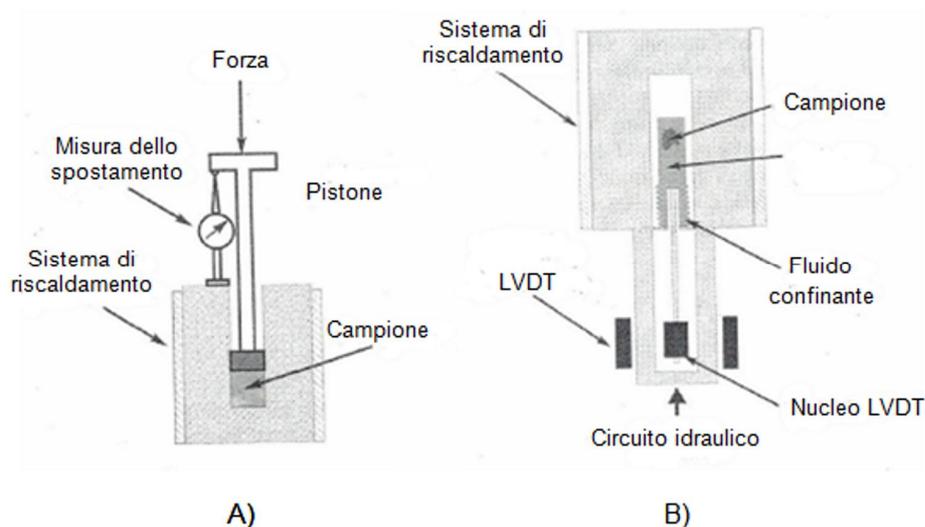


Figura 4.7. A) schema di un dilatometro a pistone: B) schema di un dilatometro a fluido confinante [29].

In un dilatometro a fluido confinante (Figura 4.7 B) il campione viene immerso in un fluido di servizio all'interno di una cella chiusa a un'estremità da una parete rigida e dall'altra da un soffiello metallico di sezione nota collegato a un circuito idraulico. La cella e il circuito idraulico si trovano all'interno di un cilindro di contenimento riscaldato. Al variare della pressione nel circuito, questa si trasmette attraverso il fluido di servizio al campione in esame. Pertanto, il sistema cella-fluido-campione si dilata o si contrae al variare delle condizioni termobariche: la variazione di volume causa una deflessione del soffiello metallico, di sezione nota, cosicché dal suo spostamento è possibile determinare la variazione volumetrica dell'intero sistema di misura. La variazione di volume del solo

campione si ottiene per differenza tra quella misurata (cella-fluido-campione) e quella del sistema cella-fluido confinante, determinata attraverso prove di calibrazione appositamente condotte. L'utilizzo di un fluido che circonda il campione garantisce la presenza di uno sforzo idrostatico sul campione sia nello stato liquido sia in quello solido, il che amplifica le possibilità di utilizzo del dilatometro stesso. A fronte di questa flessibilità, la preparazione della prova risulta più complessa rispetto alla tecnica a pistone, soprattutto per l'esigenza di selezionare un fluido di confinamento che non interagisca con il campione e si mantenga allo stato liquido in tutto il campo di misure utili (solitamente da temperatura ambiente a 400-500°C e da pressione atmosferica fino ad alcune migliaia di *bar*), e di cui sia noto il comportamento dilatometrico. Per quanto riguarda l'accuratezza delle due tecniche, questa dipende dalla precisione nella misura dello spostamento del pistone o del soffiutto, dall'area della sezione trasversale della cella e dal volume di materiale caricato nella cella di misura. In generale si utilizzano volumi di materiale di 1-2 cm³, sufficienti a garantire una risoluzione dell'ordine di 10⁻⁴ cm³/g e comunque abbastanza ridotti da assicurare una buona omogeneità termica all'interno del provino durante i riscaldamenti e i raffreddamenti, limitati alle velocità di pochi gradi al minuto. In Figura 4.8 è riportata a titolo di esempio la superficie PVT per un polimero amorfo costruita da una serie di raffreddamenti eseguiti a pressione costante.

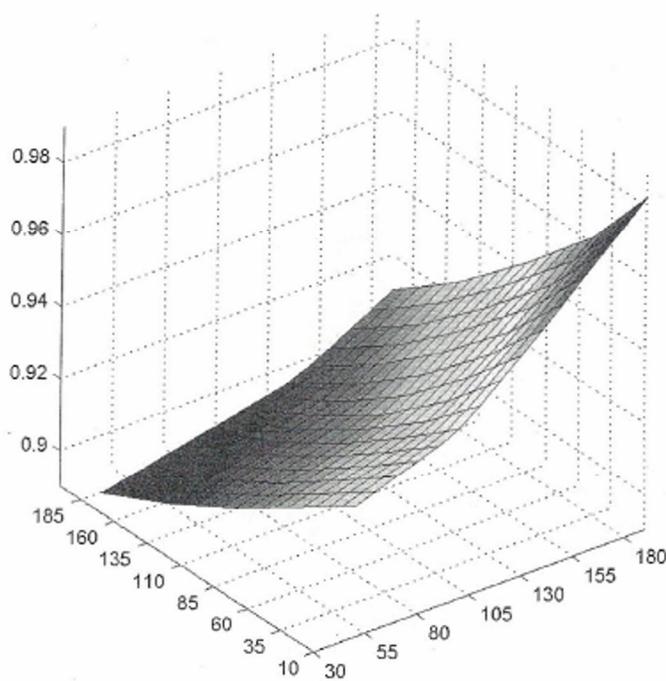


Figura 4.8. Superficie PVT per un polimero amorfo costruita mediante raffreddamenti isobari [29].

In generale, l'analisi dei dati su una superficie risulta alquanto complessa e ad essa si preferisce una rappresentazione bidimensionale su diagrammi V-T (Figura 4.9).

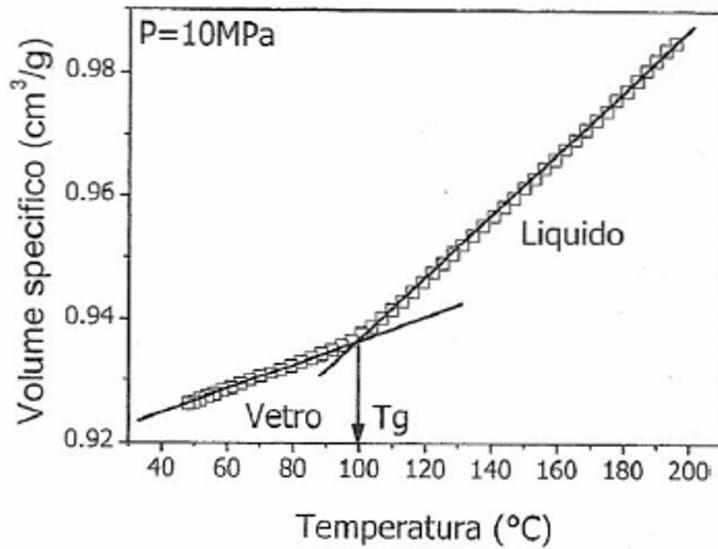


Figura 4.9. Diagramma V-T per un polimero amorfo [29].

Per polimeri semicristallini, un tipico diagramma V-T è illustrato in Figura 4.10, in cui si osserva sia il fenomeno di transizione liquido-cristallo sia quello di transizione vetrosa.

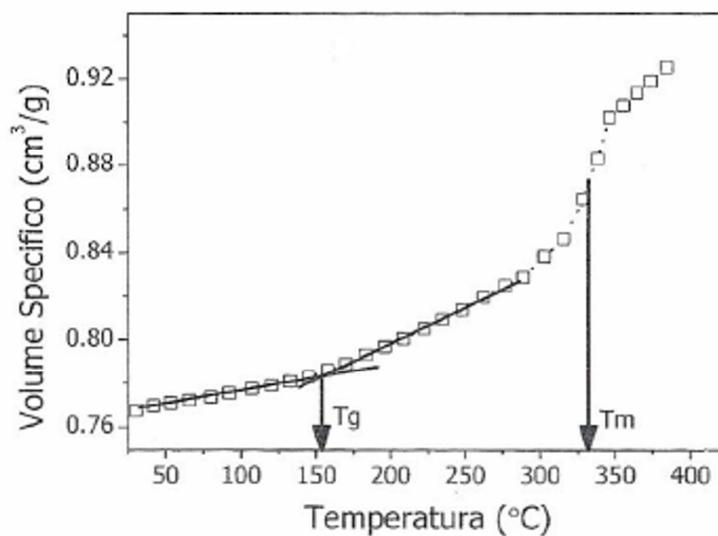


Figura 4.10. Diagramma VT per un polimero semicristallino [29].

Quanto riportato finora riguarda l'analisi di dati PVT ottenuti mediante storie isobare. In realtà, il metodo più rapido per eseguire misure dilatometriche ad alta pressione è l'applicazione di compressioni isoterme. Queste vengono eseguite mediante un protocollo sequenziale [30] che prevede l'esecuzione di più compressioni isoterme in serie, intervallate da una fase di raffreddamento a bassa pressione per passare da una isoterma alla successiva. Comunque, anche in questo caso i dati ottenuti vengono riportati in digrammi V-T e analizzati con i metodi applicati per raffreddamenti isobari.

In Figura 4.11 è riportato il confronto tra i dati ottenuti da compressioni isoterme e quelli da raffreddamenti isobari per un polimero amorfo. I risultati evidenziano che fin quando il polimero è in uno stato liquido il suo comportamento volumetrico è indipendente dalla storia di sollecitazione imposta, e quindi, lo stato liquido è uno stato di equilibrio, descrivibile mediante equazioni di stato.

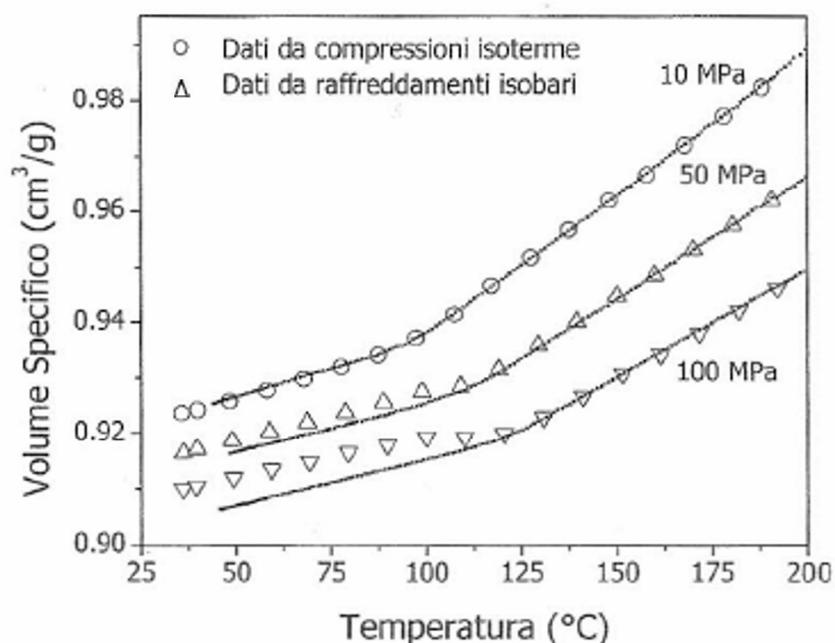


Figura 4.11. Confronto tra dati ottenuti da raffreddamenti isobari e compressioni isoterme [29].

Viceversa, nello stato vetroso la storia influenza fortemente la risposta volumetrica del polimero. Per interpretare tale fenomeno è necessario ricorrere a teorie cinetiche che tengano conto della mobilità molecolare delle catene polimeriche in maniera più o meno complessa [33,34].

In questo lavoro di tesi per le misure PVT è stato impiegato un dilatometro a fluido confinante prodotto dalla *Gnomix Inc.*, Boulder, CO, USA (Figura 4.12).

Il campione (circa 1-2 g) e il fluido confinante (mercurio) sono posti in una cella chiusa a un'estremità da una parete rigida e dall'altra da un soffietto metallico di sezione nota collegato a un circuito idraulico [35].

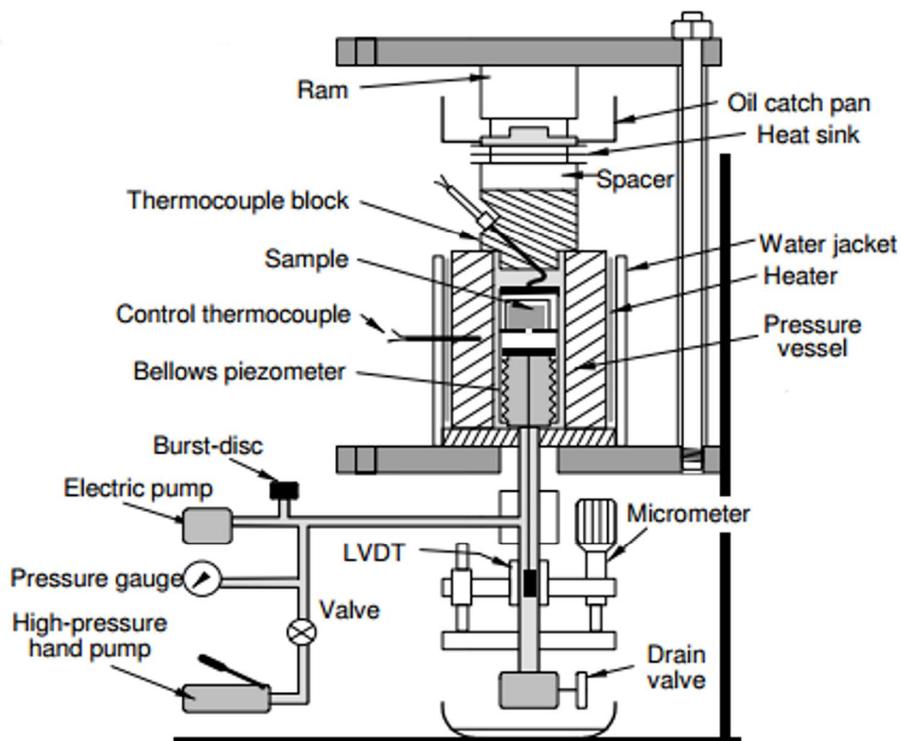


Figura 4.12. Schema del dilatometro PVT prodotto dalla *Gnomix Inc.* [35].

La cella e il circuito idraulico sono posti all'interno di un cilindro a pressione, riscaldato elettricamente. Ogni volta che la temperatura e la pressione vengono fatte variare, la deflessione del soffietto viene misurata attraverso un trasduttore differenziale.

La variazione di volume del campione è stimata per differenza tra quella dell'intero sistema cella-fluido-campione e quella del sistema senza campione (celle-fluido), ottenuta attraverso prove di calibrazione.

Il funzionamento dello strumento e l'acquisizione dei dati avviene tramite computer e uno specifico *software*. L'apparecchiatura può operare in modo isotermico, isobarico e a

volume costante o registrando volume, temperatura, e pressione in funzione del tempo a intervalli prefissati. Il campo di pressione utilizzabile è fino a 200 MPa, mentre quello termico si estende da temperatura ambiente fino a 400°C. Quando si fa uso di mercurio come fluido confinante la sensibilità dello strumento è di 0.0002 cm³g⁻¹.

Il comportamento PVT dei materiali investigati è stato determinato attraverso misure di compressione isoterme condotte a pressioni fino a 200 MPa con un passo di 10 MPa, e in un intervallo di temperatura 200-400°C.

4.2.4 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

Questa tecnica misura la temperatura e il flusso di calore associato alle transizioni che possono avvenire in un materiale al variare della temperatura. Pertanto essa fornisce informazioni sia qualitative che quantitative riguardo cambiamenti fisici o chimici che avvengono nel materiale e che coinvolgono processi endotermici ed esotermici o cambiamenti di capacità termica [36-39].

Nel corso degli anni diverse tecnologie sono state sviluppate per sfruttare al meglio le potenzialità della tecnica DSC. Esse sono raggruppate sotto le denominazioni: a *flusso di calore* e a *compensazione di potenza* [40].

Il principio della tecnica DSC a flusso di calore (Figura 4.13) si basa sul fatto che quando avviene una trasformazione al materiale in esame a questo processo è associato un assorbimento o una cessione di calore che si manifesta come una variazione di temperatura. Essendo il campione e il riferimento all'interno della stessa fornace e nelle stesse condizioni, questa variazione di temperatura si traduce in una differenza di temperatura tra campione e riferimento (ΔT). Assumendo che la temperatura all'interno della fornace vicino al campione (T_s) e vicino al riferimento (T_r) siano uguali, e ipotizzando che la resistenza termica della zona della cella dove è il campione (R_s) e dove è il riferimento sia la stessa, si può assumere che il flusso di calore è proporzionale alla differenza di temperatura tra il campione e riferimento secondo l'equazione:

$$\Delta Q = \frac{T_s - T_r}{R} = \frac{\Delta T}{R} \quad (4.3)$$

dove $R=R_s=R_r$.

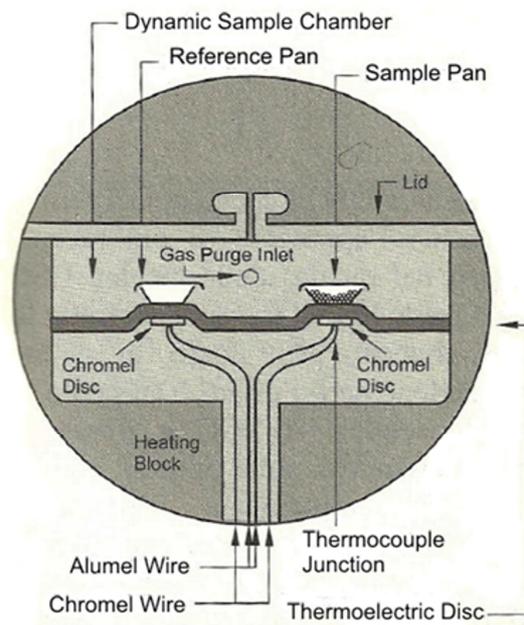


Figura 4.13. Schema di una cella DSC a flusso di calore [40].

Nel DSC a compensazione di potenza (Figura 4.14) il campione e il riferimento sono posti all'interno del calorimetro in due zone separate ognuna provvista di un proprio elemento riscaldante.

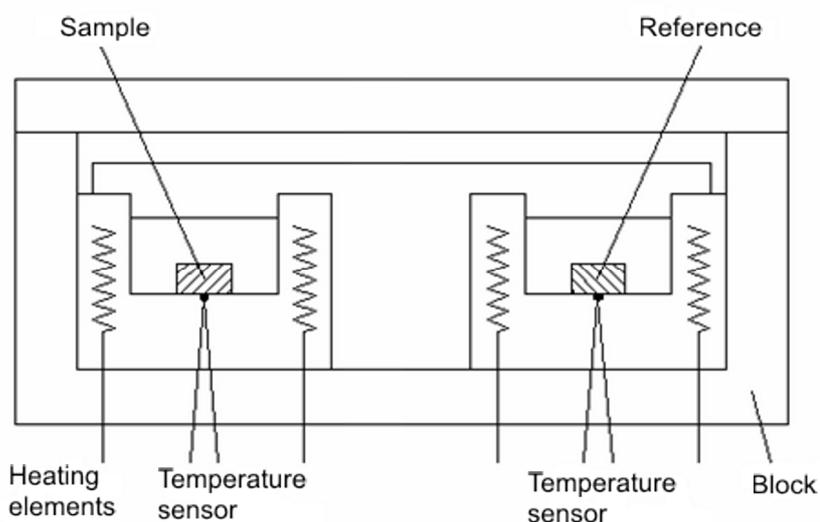


Figura 4.14. Schema di una cella DSC a compensazione di potenza [40].

Quando si manifesta un fenomeno esotermico (calore rilasciato dal campione) o endotermico (calore assorbito dal campione) una certa quantità di potenza termica di riscaldamento è applicata alla zona del campione o a quella del riferimento per compensare il cambiamento di temperatura avvenuto per effetto del fenomeno:

$$\Delta P = \frac{\Delta T}{R} \quad (4.4)$$

La quantità di energia richiesta per mantenere il sistema compensato è direttamente proporzionale al cambiamento di energia che avviene nel campione. Essa costituisce l'ordinata della curva calorimetria registrata in funzione della temperatura o del tempo.

I processi endotermici corrispondono alla direzione positiva della scala delle ordinate, mentre quelli esotermici alla direzione opposta (Figura 4.15), in accordo con il loro significato termodinamico.

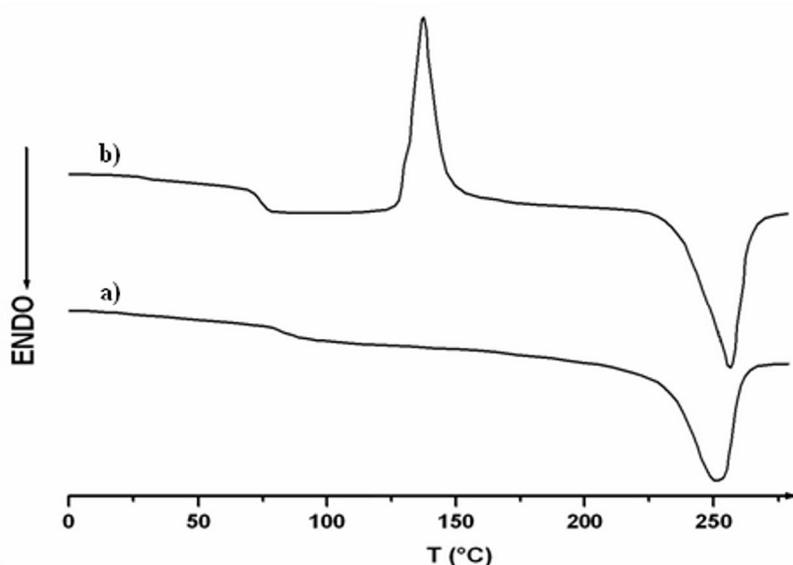


Figura 4.15. Curve DSC di un polimero semicristallino : a) dopo raffreddamento lento dallo stato fuso; b) dopo raffreddamento veloce dallo stato fuso.

L'esame calorimetrico è generalmente condotto in presenza di un flusso di gas inerte (azoto) per favorire la rimozione delle sostanze volatili e per impedire la condensazione di umidità quando l'intervallo di temperatura esaminato comprende valori inferiori a 20°C.

Nel caso di transizioni di fase, i parametri caratteristici sono la temperatura del processo esaminato (normalmente ricavata dal valore corrispondente al picco eso o endotermico) e la variazione di entalpia ΔH associata alla transizione.

Facendo riferimento al fenomeno della fusione di un polimero semicristallino, i risultati DSC sono normalmente utilizzati per ottenere una stima del grado di cristallinità (X_c), confrontando il valore di ΔH_m , misurato sperimentalmente, con quello di un campione dello stesso polimero a cristallinità nota (determinata per altra via) o con quello del polimero totalmente cristallino, ΔH_m° .

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \quad (4.5)$$

Una valutazione più accurata si può ottenere conoscendo la dipendenza dell'entalpia di fusione dalla temperatura per il campione totalmente cristallino. A questo proposito, esistono anche dati che riportano i valori dell'entalpia di molti polimeri nello stato totalmente amorfo e totalmente cristallino a varie temperature, dai quali si può ricavare con sufficiente accuratezza la dipendenza di ΔH_m° dalla temperatura.

In questo lavoro la tecnica DSC è stata impiegata per determinare le principali proprietà termiche dei materiali investigati. Le misure sono state condotte utilizzando una strumentazione prodotta dalla *TA Instruments* modello *DSC Q100*. Le prove sono state eseguite sotto flusso di azoto ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min e in un intervallo di temperatura dipendente dalla tipologia del campione in modo da registrare i processi connessi alla fusione e alla cristallizzazione del materiale. Dai termogrammi ottenuti sono stati determinati la temperatura di transizione vetrosa (T_g), la temperatura di fusione (T_m) e di cristallizzazione (T_c), l'entalpia di fusione (ΔH_m) e di cristallizzazione (ΔH_c) e il grado di cristallinità (X_c) del materiale.

4.2.5 Misure di densità

Le densità del PEEK e della PEI, sono state determinate con l'ausilio di un picnometro ad elio (*Micromeritics, Accupyc 1330*). a 1 atm e alle temperature di 27.2 e 25°C, rispettivamente.

La densità della fase amorfa del PEEK (ρ_{2am}^0) a 27.2°C è stata stimata uguale a 1.2695 g/cm³, sulla base dell'equazione 4.6 che si fonda sull'assunzione che il volume del PEEK semicristallino è dato dalla somma di quello della fase amorfa e di quello della fase cristallina:

$$\frac{1}{\rho_{2am}^0} = \frac{1}{(1-X_c)} \left(\frac{1}{\rho_2^0} - X_c \frac{1}{\rho_{2cr}^0} \right) \quad (4.6)$$

dove ρ_{2cr}^0 è la densità della fase cristallina, posta uguale a 1.400 g/cm³ da dati di letteratura [41], mentre ρ_2^0 è la densità del campione semicristallino che ha un valore di 1.2763 g/cm³ a 27.2°C, misurato sperimentalmente.

I valori di ρ_{2m}^0 alle temperature cui sono state condotte le misure di assorbimento di acqua (30, 45, 60 e 70°C) sono stati determinati, partendo da quello a 27.2°C, sulla base del coefficiente di espansione termica volumetrico del PEEK amorfo, preso dalla letteratura [41]. I valori ottenuti sono riassunti nella Tabella 4.2

La stessa procedura è stata impiegata per la determinazione della densità della PEI alle temperature di 30, 45, 60 e 70 °C. I valori calcolati sono riportati nella Tabella 4.3 insieme al coefficiente di espansione termica utilizzato [42].

Tabella 4.2. Valori della densità (g/cm³) della componente amorfa del PEEK alle quattro temperature investigate e coefficiente di espansione termico del PEEK amorfo.

Polimero	ρ_{2m}^0 30 °C	ρ_{2m}^0 45 °C	ρ_{2m}^0 60 °C	ρ_{2m}^0 70 °C	^a Coefficienti di espansione termica (1/°C)
PEEK	1.2688 ± 0.001	1.2652 ± 0.001	1.2617 ± 0.001	1.2593 ± 0.001	1.89 x 10 ⁻⁴

^aLu S.X, Cehe P., Capel M., Polymer 1996, 37, 2999 [41] .

Tabella 4.3. Valori della densità (g/cm^3) alle temperature di 30, 45, 60, e 70°C e coefficiente di espansione termico della PEI.

Polimero	ρ_{2m}^0 30 °C	ρ_{2m}^0 45 °C	ρ_{2m}^0 60 °C	ρ_{2m}^0 70 °C	^a Coefficienti di espansione termica (1/°C)
PEI	1.2673 ± 0.001	1.2641 ± 0.001	1.2609 ± 0.001	1.2588 ± 0.001	1.68×10^{-4}

^aMark I.E., Polymer Data Handbook, New York, Oxford University Press 1999 [42] .

Bibliografia

- [1] Kroschwitz J.I., *High Performance Polymers and Composites*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
- [2] Fink J.K., *High Performance Polymers*, William Andrew Inc.; New York, 2008.
- [3] King F.A., King J.J., *Engineering Thermoplastics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
- [4] Cassidy P.E., *Thermally Stable Polymers*, Marcel Dekker Inc.; New York, 1980.
- [5] Hudson S.D., Danis D.D., Lovinger A.J., *Macromolecules* (1992) 25, 1759.
- [6] Crevecoeur G., Groeninckx G., *Macromolecules* (1991) 24, 1190.
- [7] Harris J.E., Robeson L.M., *ACS Polym. Prep.* (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) (1987) 28, 56.
- [8] Velisaris C.N., Seferis J.C., *Polym. Eng. Sci.*, (1986) 26, 1574.
- [9] Lee H.S., Kim W.N., *Polymer* (1997) 38, 2657.
- [10] Cheng S.Z.D., Lim S, Judovits L.H., Wunderlich B, *Polymers* (1987) 28, 22.
- [11] Cheng S.Z.D., Cao M.Y., Wunderlich B, *Macromolecules* (1986) 19, 1868.
- [12] Bicakci S., Cakmak M., *Polymer* (1998) 39, 5405.
- [13] Stuart B.H., Williams D.R., *Polymer* (1995) 36, 4209.
- [14] Jones D.P., Leach D.C., Moore D.R., *Polymer* (1985) 26, 1385.
- [15] Cebe P, Hong S.D, *Polymer* (1986) 27, 1183.
- [16] Lee Y, Porter R.S, Lin J.S., *Macromolecules* (1989) 22, 1756.
- [17] Marand H, Alizadeh A, Farmer R, Desai R, Velikov V, *Macromolecules* (2000) 33, 3392.
- [18] De Bartolo L, Morelli S, Rende M, Gordano A, Drioli E, *Biomaterials* (2004) 25, 3621.
- [19] Yudin a V.E, Otaigbe b J.U., Gladchenko S., Olson B.G., Nazarenko S., Korytkova E.N., Gusarov V.V, *Polymer* (2007) 48, 1306.
- [20] Punsalan D., William J., Koros J., *Polymer* (2005) 46, 10214.
- [21] Harris J.E., Robeson L.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1988) 35, 1877.
- [22] Ricciardi C.C., Borrajo J., Williams R.J.J., et al, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* (1996) 34, 349.
- [23] Bonnet A., Pascault J.P., Sautereau H., et al., *Macromolecules* (1999) 32, 8517.

- [24] Paul D.R., Newman S., *Polymer Blends*, Vols 1 e 2, Academic Press, New York, 1978.
- [25] Folks M.J., Hope P.S., *Polymer Blends and Alloys*, Blackie Academic & Professional, London, 1993.
- [26] Utracki L.A., in *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers 1990.
- [27] Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T., in *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
- [28] Zoller P., *Dilatometry in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., Wiley, New York, 1996.
- [29] Briatico-Vangosa F., Atti del XXVI Convegno-Scuola AIM su: “*Tecniche Avanzate e Nuovi Sviluppi nella Caratterizzazione dei Materiali Polimerici*”, Settore Editoriale AIM, 2004.
- [30] Zoller P., Walsh D., *Standard pressure-volume-temperature data for Polymers*, Technomic, Lancaster, 1995.
- [31] Lei M., Reid C G., Zoller P., *Polymer* (1988) 29, 1985.
- [32] Zoller P., *Thermochimica Acta*, (1994) 238, 397.
- [33] Kovacs A.J., Aklonis J.J., Hutchinson J.M., Ramos A.R., *J Polym. Sci, Polym Phys. Ed.*, (1979) 17, 1097.
- [34] Ngai K.I., *Comments on Solid State Physics*, (1979) 9, 127.
- [35] Gnomix, Inc. 3809 Birchwood Drive, Boulder, CO 80304, USA.
- [36] Danley R., *Thermochimica Acta* (2003) 201, 393.
- [37] Paulik F., Paulik J, *Anal. Chim. Acta* (1971) 56, 328.
- [38] Sorenson S., *J. Therm. Anal.* (1978) 13, 429.
- [39] Mathot V.B.F, “*Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*”, Hanser Pub., Monaco, 1994.
- [40] Baiardo M., “*DSC: tecnologia e applicazione nel settore dei materiali polimerici*”. Atti delle giornate didattiche AIM su: Caratterizzazione Termica dei Materiali Polimerici, . Settore Editoriale AIM, 2004.
- [41] Lu S.X, Cebe P., Calpel M., *Polymer* (1996) 37 , 2999.
- [42] Mark I.E., *Polymer Data Handbook*, New York, Oxford University Press 1999.

Capitolo 5

Termodinamica di assorbimento di acqua in matrici di PEEK e PEI

Risultati e discussione

In questo capitolo sono presentati e discussi i risultati sulla termodinamica di assorbimento di acqua in polimeri vetrosi ad elevate prestazioni di PEEK e PEI.

L'analisi delle isoterme di assorbimento è stata condotta con i modelli NETGP-NRHB e NETGP-SLHB in grado di fornire una valutazione delle molecole di acqua interagenti con legame a idrogeno con i gruppi funzionali presenti nel PEEK e nella PEI, e della formazione di *clusters* di molecole d'acqua auto-associate.

Per scopi comparativi la modellazione delle isoterme sperimentali di assorbimento è stata anche condotta con il solo modello NELF che non considera alcuna interazione tra i componenti.

Prima del processo di assorbimento i materiali sono stati caratterizzati rispetto alle loro proprietà termiche e PVT.

5.1 Polietereeterchetone (PEEK)

5.1.1 Analisi termica

Le proprietà termiche del PEEK sono state determinate mediante misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC), eseguite sotto flusso di azoto a una velocità di riscaldamento di 10°C/min e in un intervallo di temperatura 20-400°C.

In Figura 5.1 è riportato il termogramma DSC di un campione di PEEK in cui si osserva, all'aumentare della temperatura, una prima inflessione corrispondente alla temperatura di transizione vetrosa (T_g), seguita da un picco molto netto esotermico, dovuto al processo di cristallizzazione a freddo del PEEK (T_c), e da un picco più slargato endotermico, corrispondente al processo di fusione (T_m). I valori di T_g e di T_m misurati risultano, rispettivamente, di 145°C e 345°C. Inoltre, dai valori dell'entalpie di cristallizzazione a freddo (ΔH_c) e di fusione (ΔH_m) è stata determinata una cristallinità (X_c) del 5.7%, sulla base della seguente equazione:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m} \times 100 \quad (5.1)$$

dove ΔH_m° rappresenta l'entalpia di fusione di un campione di PEEK totalmente cristallino [1].

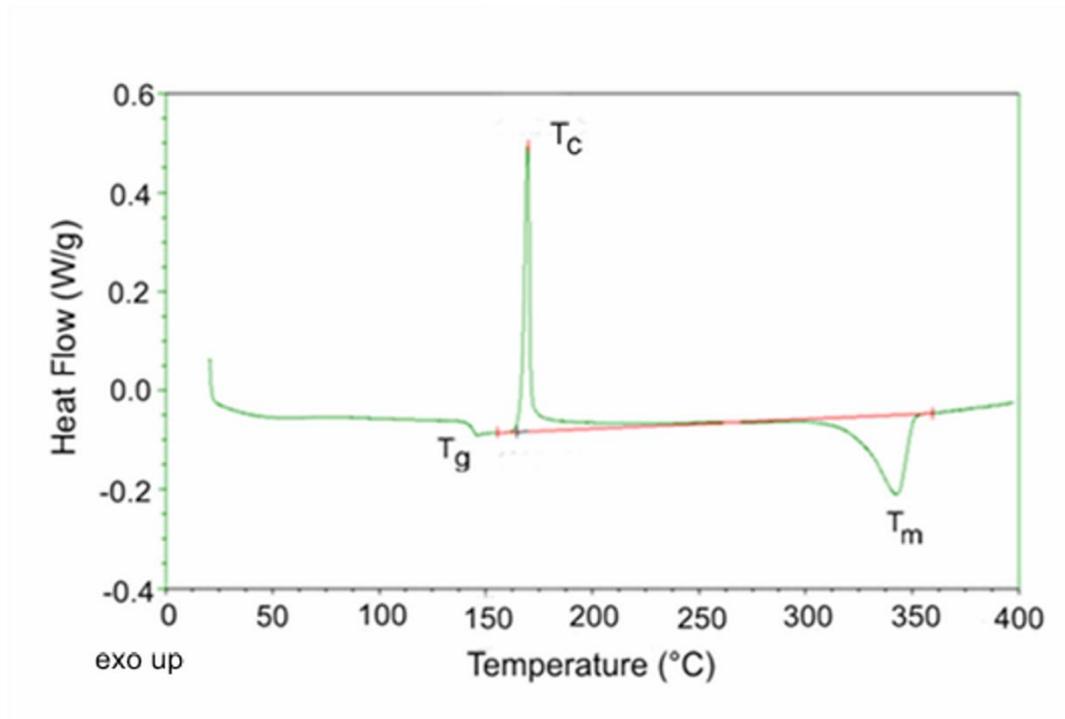


Figura 5.1. Termogramma DSC del PEEK.

I dati calorimetrici confermano le ottime proprietà termiche del PEEK, dovute alla sua struttura molecolare costituita da sequenze di anelli benzenici, interconnessi attraverso gruppi funzionali quali eteri e chetoni.

5.1.2 Isotherme di assorbimento di acqua

Misure di assorbimento di acqua in campioni di PEEK sono state condotte alle temperature di 30°C, 45°C, 60°C e 70°C e ad un'umidità relativa compresa tra 10 e 80%. Per ogni singola prova la quantità di acqua assorbita è stata monitorata fino a ottenere un valore costante, assunto come valore di equilibrio. Inoltre, essendo il PEEK leggermente semicristallino i dati di assorbimento sono stati corretti rispetto alla sola componente

amorfa e espressi come frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio nella regione amorfa, w_1^{am} , data da:

$$w_1^{am} = \left(1 + \frac{w^{am}}{w_1^{tot} - 1} \right)^{-1} \quad (5.2)$$

dove w^{am} è la frazione di massa della componente amorfa nel PEEK puro e w_1^{tot} è la frazione di massa di acqua assorbita dal PEEK semicristallino, determinata sperimentalmente.

In Figura 5.2 sono riportate le isoterme di assorbimento di acqua alle temperature di 30, 45, 60 e 70 °C in funzione dell'attività.

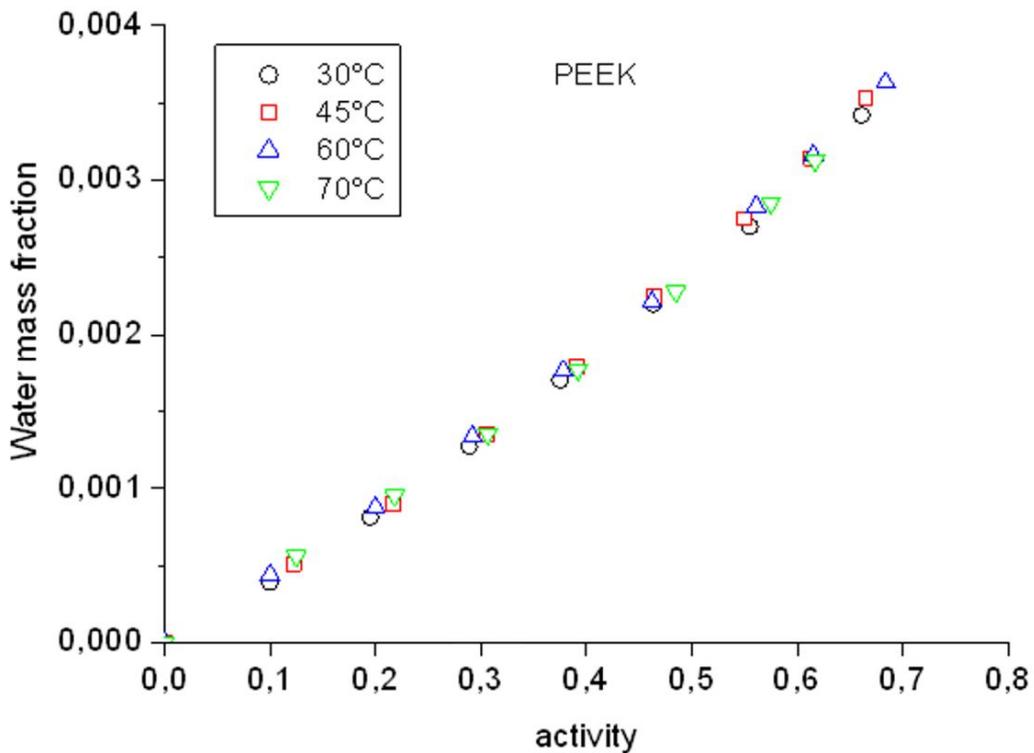


Figura 5.2. Isotherme di assorbimento di acqua a 30, 45, 60 e 70°C per il PEEK, riportate come frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio nella fase amorfa in funzione dell'attività.

Come si può osservare i risultati evidenziano una ridotta propensione del PEEK ad assorbire acqua a tutte le temperature investigate, che conferma la sua buona resistenza all'umidità atmosferica e alla temperatura (*hygrothermal aging*) [2-4]. Inoltre, le isoterme non mostrano alcuna concavità verso il basso a bassi valori di attività, indicativa di un assorbimento di tipo *Dual Sorption*. Viceversa, si nota una concavità verso l'alto, a valori di attività superiori a 0.4, attribuibile a un processo di *clustering* delle molecole d'acqua assorbite e non ha fenomeni di plasticizzazione del matrice.

5.1.3 Interpretazione delle isoterme di assorbimento di acqua in PEEK mediante modelli a *Lattice Fluid*.

In virtù della ridotta quantità di acqua assorbita all'equilibrio e dell'elevata T_g del PEEK (145°C) i fenomeni di plasticizzazione della matrice sono da considerarsi trascurabili, per cui il sistema PEEK/acqua alle temperature investigate si trova in uno stato vetroso di non equilibrio.

Pertanto, come descritto nel Capitolo 1, la modellazione delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua è stata condotta utilizzando approcci fondati su modelli a *lattice fluid* e tenendo conto dello stato di non-equilibrio attraverso l'impiego di parametri d'ordine che quantificano lo scostamento dalle condizioni di equilibrio.

Di seguito è riportata l'analisi delle isoterme sperimentali di assorbimento conseguita con il modello NELF, che utilizza come parametro d'ordine la densità del polimero puro allo stato secco.

5.1.3.1 Modello NELF

Il modello NELF, sebbene sviluppato per polimeri vetrosi completamente amorfi, può essere applicato al caso di polimeri semicristallini, assumendo che i domini cristallini siano inaccessibili all'acqua e non alterano la struttura della fase amorfa, riducendone la mobilità molecolare [5].

Su questa base i dati di assorbimento sperimentali, come già riferito in precedenza, sono stati rielaborati rispetto alla sola componente amorfa del PEEK,

Il modello NELF richiede per la sua applicazione la conoscenza dei tre parametri LF, caratteristici dei componenti puri (P^* , T^* , e ρ^*). La densità del PEEK è riferita alla sua

componente amorfa ($\rho_{2,am}^0$) i cui valori alle quattro temperature investigate sono stati riportati nel Capitolo 4.

Per il polimero puro i tre parametri LF sono stati desunti dal *fitting* dei dati PVT nella regione gommosa, disponibili in letteratura [6,7], con l'equazione di stato di *Sanchez-Lacombe* (Figura 5.3). Per l'acqua i tre parametri sono stati ricavati direttamente dalla letteratura, facendo riferimento alla teoria di *Sanchez-Lacombe* per fluidi puri [8]. I dati acquisiti per entrambi i componenti sono riassunti nella Tabella 5.1.

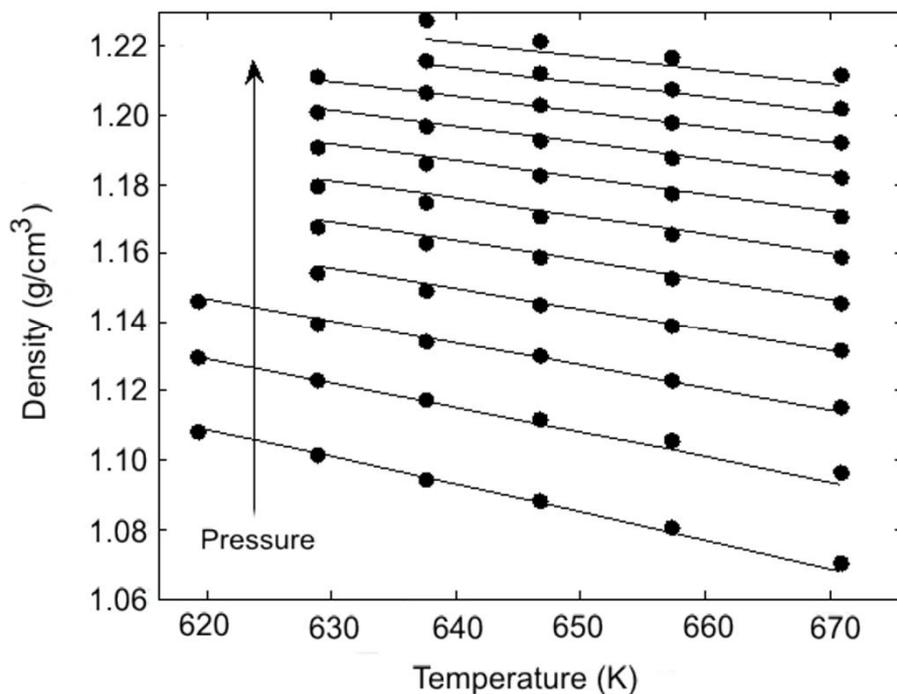


Figura 5.3. Dati PVT a varie temperature e pressioni per il PEEK (simboli) da Zoller et al. [7]. Le linee continue rappresentano il fitting dei dati, con il modello di Sanchez-Lacombe.

Nel modello NELF, in condizioni di *non-swelling* del penetrante, si può assumere che il valore della densità in uno stato di *pseudo-equilibrio* ($\rho_{2,\infty}$) sia uguale a quella del polimero puro allo stato secco (ρ_2^0). Viceversa, quando il penetrante induce un effetto non trascurabile di *swelling* si ha:

$$\rho_{2,\infty}(p) = \rho_2^0(1 - k_{sw} p) \quad (5.3)$$

dove k_{SW} è un coefficiente di *swelling* che può essere usato come parametro di *fitting* per l'analisi dei dati sperimentali di assorbimento.

Tabella 5.1. Parametri LF per PEEK e acqua.

Componente	T_i^* (K)	P_i^* (MPa)	ρ_i^* (g/cm ³)
PEEK ^a	846	617	1,337
Acqua ^b	623	2687	1,105

^aZoller P., Walsh D.J., *Standard Pressure Volume Temperature Data for Polymers*. Basel: Technomic Publishing AG, 1995 [7].

^bSanchez I.C, Lacombe R.H., *J. Phys. Chem.* 1976, 80 2352 [8].

Considerando i bassi valori di acqua assorbita all'equilibrio, il coefficiente di *swelling* è stato posto uguale a zero, ed è stata supposta che la densità del PEEK nella miscela sia uguale a quella della sua componente amorfa allo stato secco ($\rho_{2,am}^0$). Pertanto, come parametro di *fitting* per l'applicazione del modello NELF è stato impiegato il solo parametro d'interazione binario ψ_{12} .

La Figura 5.4 riporta l'analisi delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua alle temperature di 30, 45, 60, e 70 °C, ottenuta con il modello NELF. I valori dei parametri ricavati dal *fitting* dei dati sperimentali sono riportati in Tabella 5.2.

Come si può notare il modello fornisce un'insoddisfacente interpretazione dei dati sperimentali in virtù della sua incapacità di riprodurre la concavità verso l'alto esibita dalle isoterme sperimentali ad alti valori di attività, data dal *clustering* delle molecole d'acqua assorbite.

Considerando che il modello NELF non tiene conto della possibilità di specifiche interazioni tra i componenti, è da aspettarsi che l'impiego di approcci che includono la formazione di legami a idrogeno (HB), dovrebbe apportare sostanziali miglioramenti nell'interpretazione dei dati sperimentali

Di seguito è riportata l'analisi dell'isoterme di assorbimento di acqua in PEEK con i modelli sviluppati NETGP-NRHB e NETGP-SLHB.

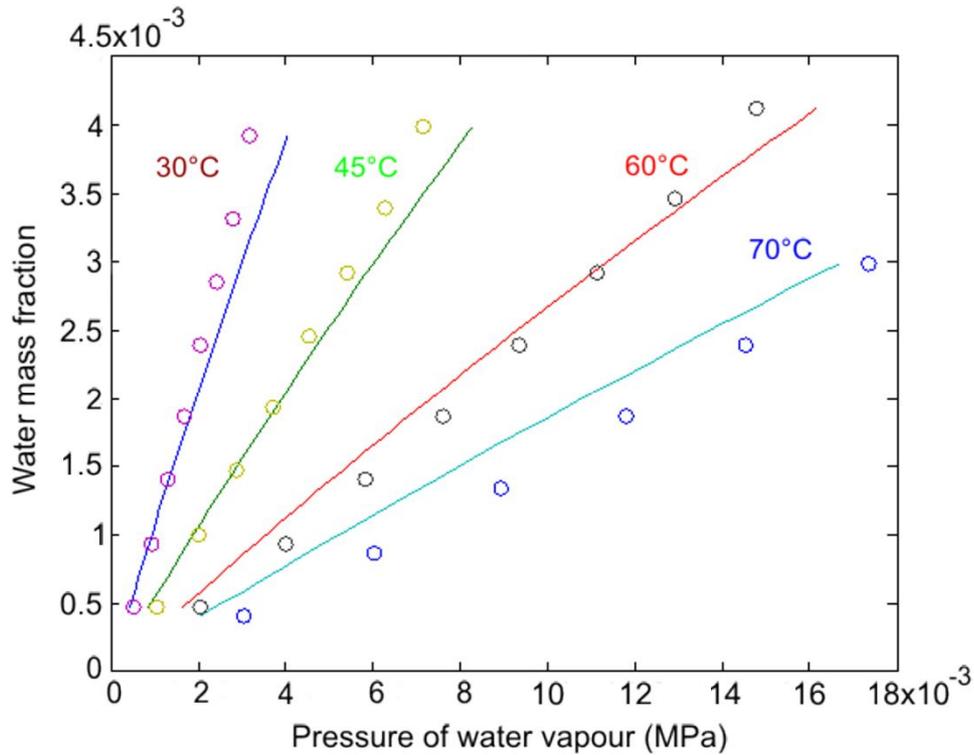


Figura 5.4. Fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua per il PEEK (simboli), riportate come frazione di massa di acqua assorbita nella fase amorfa in funzione della pressione di vapore di acqua. Le linee continue rappresentano le curve di fitting fornite dal modello NELF.

Tabella 5.2. Parametri del modello NELF per il sistema PEEK/acqua ottenuti dal fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento. Il valore di k_{SW} è stato assunto uguale a zero e non calcolato mediante fitting.

Sistema	ψ_{12}	k_{SW}
PEEK/ acqua	0.976	0

5.1.3.2 Modello NETGP-NRHB

Per il modello NETGP-NRHB, come riportato nel Capitolo 3, tre tipi di parametri d'ordine ρ_2 , \underline{N}_{ij}^{HB} , e \underline{N}_{rs}^{NR} sono stati impiegati per estendere la teoria di equilibrio NRHB al caso di sistemi vetrosi. In particolare, i due set \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} , sono stati inseriti per tener conto degli effetti delle interazioni HB e di quelle *non-random* nella miscela polimero-penetrante. Inoltre, per semplificare le espressioni cinetiche dei due set \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} è stata ipotizzata un'evoluzione "istantanea" di \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} , e cioè che il numero di contatti HB e il numero di contatti *non random* sono quelli che il sistema avrebbe in condizioni di equilibrio. In questo modo è stata supposta la formazione di uno stato di equilibrio istantaneo, che ha permesso di ottenere equazioni più facilmente utilizzabili per interpretare le isoterme sperimentali di assorbimento d'acqua in PEEK.

Il modello NETGP-NRHB richiede per la sua applicazione la conoscenza dei tre parametri LF caratteristici dei componenti puri: ε_h^* , ε_s^* , e $v_{sp,0}^*$. I primi due rappresentano, rispettivamente, il contributo entalpico ed entropico all'energia d'interazione per mole di segmento del componente puro nel *lattice fluid*, mentre il terzo esprime il contributo al volume specifico nello stato di *close-packed* dei componenti puri.

Per il PEEK i tre parametri LF sono stati determinati dal *fitting* dei dati PVT nella regione gommosa, utilizzando l'equazione di stato del modello NRHB (Figura 5.5).

L'analisi è stata condotta ponendo $v_H = 0$ e cioè assumendo che le interazioni del tipo *self-HB* nel polimero non hanno luogo. Per l'acqua, i tre parametri LF e i due parametri HB, connessi alla formazione di legami *self-HB* tra molecole d'acqua E_{11}^{0w} (energia molare) e S_{11}^{0w} (entropia molare), sono stati presi dalla letteratura [9]. Il parametro V_{11}^{0w} (volume molare associato alla formazione di legami *self-HB* tra molecole di acqua) è stato posto uguale a zero.

I valori conseguiti per entrambi i componenti sono riassunti nella Tabella 5.3. Nella stessa Tabella sono anche riportati i valori del parametro s , che definisce il numero di contatti per segmento di molecola nel *lattice*, presi dalla letteratura e calcolati secondo il metodo dei contributi di gruppo UNIFAC [10].

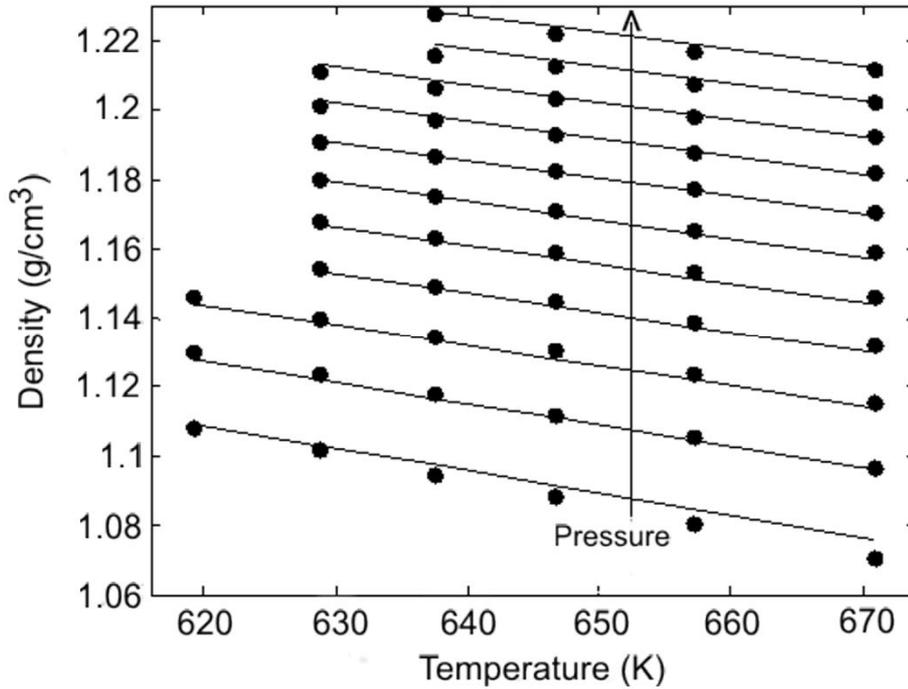


Figura 5.5. Dati PVT a varie temperature e pressioni per il PEEK (simboli) da Zoller et al. [7]. Le linee continue rappresentano il fitting dei dati con il modello NRHB.

Tabella 5.3. Parametri del modello NRHB per il PEEK e l'acqua. Il valore di V_{11}^{0w} è stato imposto e non calcolato mediante fitting.

Componente	ε_s^* (J/mol)	ε_h^* (J/mol K)	$v_{sp,0}^*$ (cm ³ /g)	E_{11}^{0w} (J/mol)	S_{11}^{0w} (J/mol K)	s^a	V_{11}^{0w} (cm ³ /mol)
PEEK	6400.7	4.003	0.7351	-	-	0.7150	-
Acqua ^b	5336.5	-6.506	0.9703	-16100	-14.7	0.8610	0

^aFredenslund A., Sorensen M.J, in Sandler S.I. (Ed.), *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, New York, 1994, pp. 287–361 [10].

^bTsivintzelis I., Kontogeorgis G.M, *Fluid Phase Equilib.*, 2009 280, 100 [9].

Come per il modello NELF, anche per il modello NETGP-NRHB il coefficiente di *swelling*, k_{sw} , è stato posto uguale a zero.

Per i contributi HB, in accordo con le ipotesi di *Tsvintzelis* e *Kontogeorgis* [9], nell'applicazione del modello NRHB, i parametri V_{11}^{0wp} e V_{12}^{0wp} sono stati assunti uguale a zero. Tali parametri esprimono, rispettivamente, i volumi molari associati alla formazione di legami a idrogeno tra molecole di acqua (*self-HB*) e tra molecole di acqua e i gruppi accettori di protoni (*cross-HB*), presenti nella catena polimerica (gruppi carbonilici). Inoltre, per l'acqua allo stato puro la variazione di volume legata alla formazione d'interazioni *cross-HB* (V_{12}^{0wp}) è stata assunta uguale a zero. Gli apici "w" e "wp" si riferiscono, rispettivamente, alle fasi acqua vapore e acqua/polimero.

In definitiva, per descrivere le isoterme di assorbimento di acqua in PEEK con il modello NETGP-NRHB sono stati impiegati tre parametri di *fitting*: il parametro d'interazione ψ_{12} , l'energia molare E_{12}^{0wp} e l'entropia molare S_{12}^{0wp} associate alla formazione di legami a idrogeno polimero-penetrante.

L'analisi è stata condotta assumendo che solo le molecole d'acqua possono formare interazioni del tipo *self-HB*, e che per ogni molecola di acqua sono presenti due gruppi accettori e due gruppi donatori di protoni. Mentre, per le interazioni *cross-HB* è stato supposto che i due gruppi donatori presenti su ciascuna molecola d'acqua interagiscano con i gruppi accettori di protoni presenti nel PEEK. Sulla base di studi di spettroscopia FTIR [11], un solo tipo di accettori di protoni (carbonile) è stato considerato, nella misura di un gruppo per unità ripetitiva, anche se interazioni tra molecole d'acqua e altri gruppi accettori di protoni (gruppi eteri) presenti nel polimero, non sono da escludere.

In Figura 5.6 è riportata l'analisi delle isoterme di assorbimento sperimentali conseguita con il modello NETGP-NRHB. Come si può osservare il modello fornisce un'eccellente *fitting* dei dati sperimentali in tutto l'intervallo di attività esaminato e a tutte le temperature investigate.

Questo miglioramento rispetto al modello NELF è per il contributo all'energia libera di *Gibbs* dovuto alla formazione di legami a idrogeno. In particolare, quello derivante dalle interazioni *self-HB* consente di descrivere in maniera accurata la concavità verso l'alto ad alti valori di attività, dove il *clustering* delle molecole d'acqua assorbite diventa particolarmente rilevante.

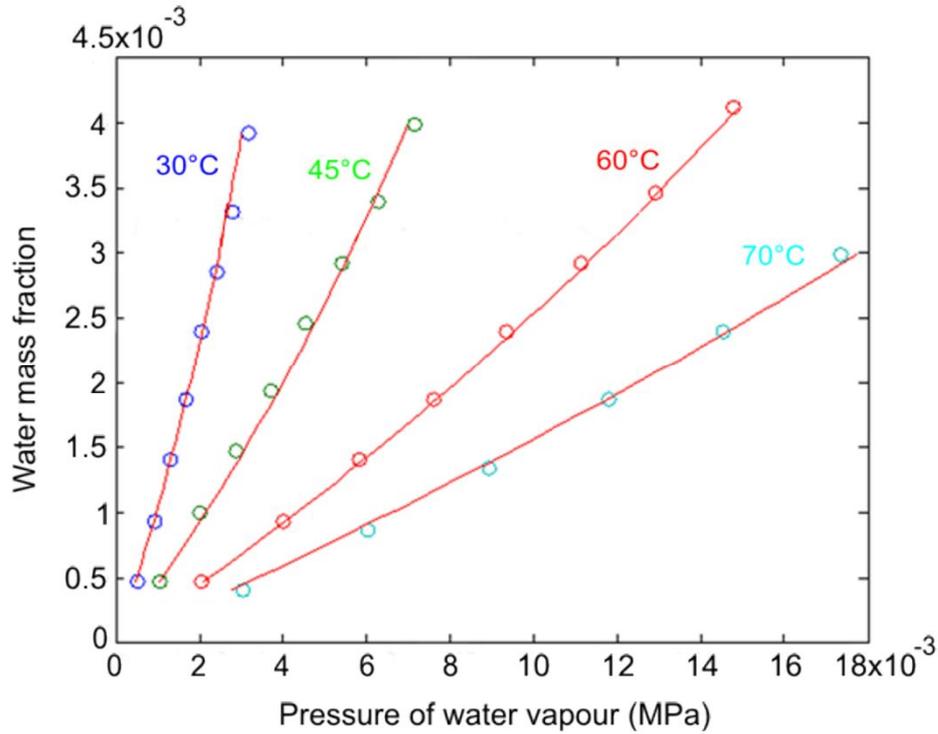


Figura 5.6. Fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua per il PEEK (simboli), riportate come frazione di massa di acqua assorbita nella fase amorfa in funzione della pressione di vapore di acqua. Le linee continue rappresentano le curve di fitting fornite dal modello NETGP-NRHB.

I parametri di *fitting* determinati dalle isoterme di assorbimento sono riassunti nella Tabella 5.4. I valori conseguiti per E_{12}^{0wp} e S_{12}^{0wp} , rientrano in quelli generalmente previsti per interazioni del tipo legame a idrogeno [9].

Tabella 5.4. Parametri NETGP-NRHB per il sistema PEEK/acqua ottenuti dal fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento. Il valore di V_{12}^{0wp} è stato assunto uguale a zero e non calcolato mediante fitting.

Sistema	ψ_{12}	E_{12}^{0wp} (J/mol)	S_{12}^{0wp} (J/mol K)	V_{12}^{0wp} (cm ³ /mol)
PEEK/acqua	1.023	-14375	-13.14	0

Una volta determinati i parametri di *fitting*, il modello NETGP-NRHB è stato impiegato per predire l'ammontare delle interazioni *self-HB* e *cross-HB* che ha luogo all'equilibrio nella miscela PEEK/acqua, alle quattro temperature investigate. I risultati, espressi come moli di legami a idrogeno per unità di massa amorfa di polimero in funzione della frazione di massa assorbita all'equilibrio sono riassunti nelle Figure 5.7, 5.8 e 5.9.

Per le interazioni *self-HB*, (n_{11}^{wp} / m_2) si osserva (Figura 5.7) una concavità verso l'alto, che riflette la tendenza delle molecole d'acqua a formare *clusters* all'aumentare della concentrazione di acqua. Viceversa, le interazioni *cross-HB* (n_{12}^{wp} / m_2) presentano (Figura 5.8) una lieve concavità verso il basso che denota il raggiungimento di una condizione di saturazione dei siti accettori di protoni presenti nel PEEK.

Inoltre, il rapporto tra le due tipologie d'interazioni, ($n_{12}^{wp} / n_{11}^{wp}$) diminuisce con la concentrazione di acqua (Figura 5.9), indicando che a basse concentrazioni le interazioni *cross-HB* prevalgono, mentre quelle *self-HB* aumentano la loro importanza all'aumentare della concentrazione di acqua.

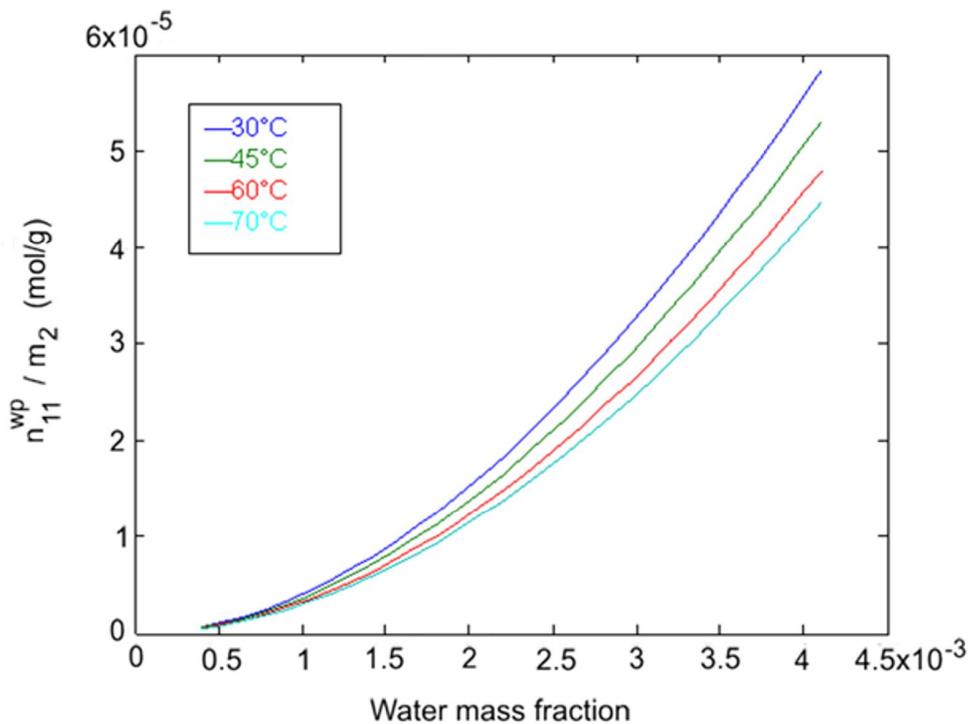


Figura 5.7. Variazione di n_{11}^{wp} / m_2 in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle varie temperature (30, 45, 60 e 70°C) per il modello NETGP-NRHB.

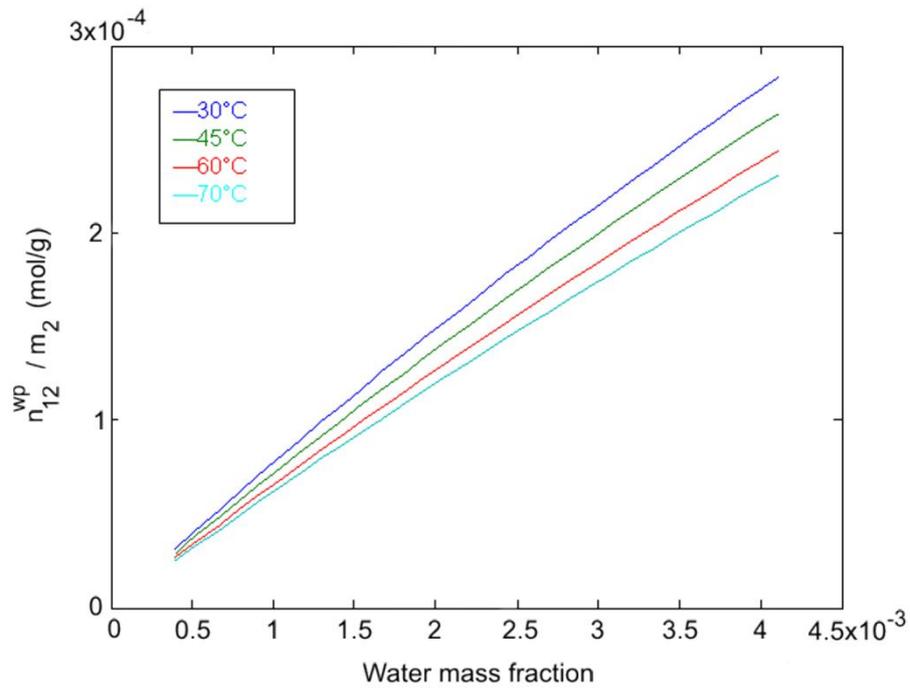


Figura 5.8. Variazione di n_{12}^{wp} / m_2 in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle varie temperature (30, 45, 60 e 70°C) per il modello NETGP-NRHB.

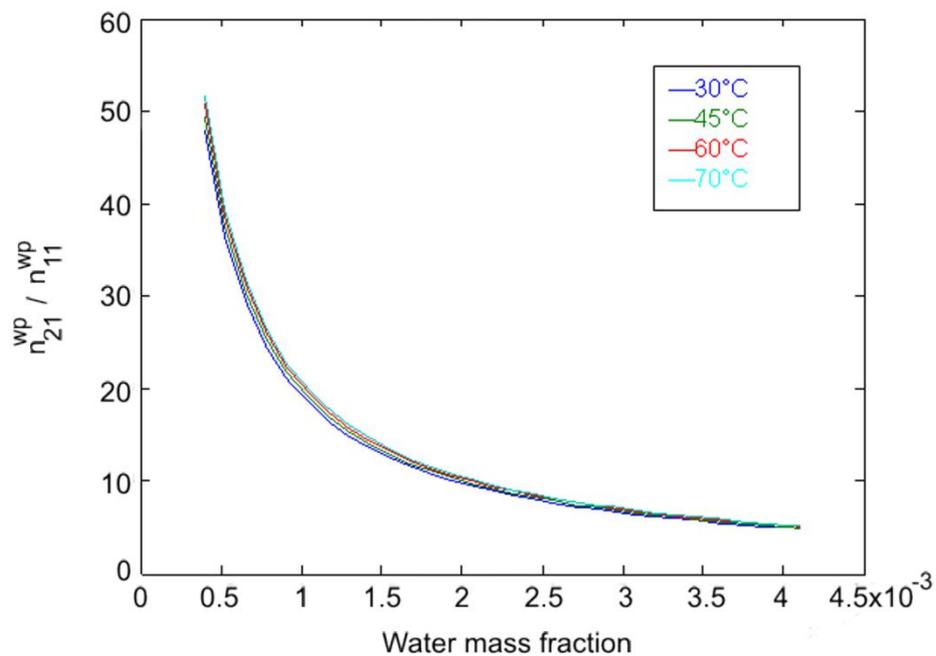


Figura 5.9. Variazione di $n_{21}^{wp} / n_{11}^{wp}$ in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle varie temperature (30, 45, 60 e 70°C) per il modello NETGP-NRHB

5.1.3.3 Modello NETGP-SLHB

Il modello NETGP-SLHB prevede per il contributo HB una procedura identica a quello del modello NETGP-NRHB. Infatti, nell'ipotesi di equilibrio istantaneo i contatti \underline{N}_{ij}^{HB} devono soddisfare le stesse condizioni di minimizzazione per l'energia libera come per il modello NETGP-NRHB

Sulla base della struttura del modello SLHB e del fatto che le interazioni del tipo *self-HB* tra catene di PEEK non hanno luogo, i parametri SLHB per l'applicazione del modello NETGP-SLHB sono gli stessi di quelli del modello NELF. Viceversa, i parametri per l'acqua pura sono diversi poiché il modello NELF non prevede la formazione di legami a idrogeno tra molecole di acqua.

In particolare, due casi sono considerati il primo, indicato come *caso A*, assume che il volume molare per la formazione di legami *self-HB* tra molecole d'acqua, V_{11}^{0w} , è zero, in accordo con quanto riportato da *Tzivintzelis e Kontogeorgis* [9], mentre il secondo, indicato come *caso B*, pone V_{11}^{0w} diverso da zero. Comunque, per scopi comparativi con il modello NETGP-NRHB, solo il primo caso è stato esaminato.

I valori dei tre parametri del modello SLHB (T_1^* , P_1^* , e ρ_1^*) e dei due parametri riguardante la formazione di legami a idrogeno tra molecole d'acqua (E_{11}^{0w} e S_{11}^{0w}) sono stati stimati dal *fitting* simultaneamente dei dati della pressione di vapore dell'acqua all'equilibrio e di quelli della densità della fase vapore in equilibrio con la fase liquida [12]. Inoltre, come suggerito da *Panayiotou et al.* [13], le interazioni tra molecole di acqua sono state modellate assumendo due gruppi accettori di protoni e due gruppi donatori di protoni per ogni molecola d'acqua. I risultati conseguiti sono riassunti in Tabella 5.5.

In analogia al modello NETGP-NRHB, anche per il modello NETGP-SLHB, il coefficiente di *swelling*, è stato posto uguale a zero. Pertanto, i parametri di *fitting* impiegati per l'analisi dei dati sperimentali di assorbimento sono stati: il parametro d'interazione ψ_{12} , l'energia molare E_{12}^{0wp} , e l'entropia molare S_{12}^{0wp} per la formazione di legami a idrogeno tra le molecole di acqua e i gruppi accettori di protoni presenti nel polimero (un gruppo carbonilico per unità ripetitiva).

Oltre a ciò e in linea con il modello SLHB, i valori dell'energia molare e dell'entropia molare associati alla formazione di legami *self-HB* tra molecole di acqua

nella miscela polimero-penetrante (E_{11}^{0wp} e S_{11}^{0wp}) sono stati supposti uguali a quelli dell'acqua pura: E_{11}^{0w} e S_{11}^{0w} .

Tabella 5.5. Parametri SLHB per PEEK e acqua. Il valore di V_{11}^{0w} è stato imposto e non calcolato mediante fitting.

Componente	T_i^* (K)	P_i^* (MPa)	ρ_i^* (g/cm ³)	E_{11}^{0w} (J/mol)	S_{11}^{0w} (J/mol K)	V_{11}^{0w} (cm ³ /mol)
PEEK	846	617	1.337	-	-	-
Acqua ^a	484.1	452,7	1.0647	-18.424	-19.83	0

^a Panayiotou C., Tsivintzelis I., Economou I.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2007) 46,2628 [13].

In Figura 5.10 è presentata l'analisi dei dati sperimentali di assorbimento con il modello NETGP-SLHB, mentre i valori dei parametri di *fitting* delle isoterme di assorbimento sono riportati in Tabella 5.6.

Il modello NETGP-SLHB mostra una capacità predittiva dei dati sperimentali comparabile a quella del modello NETGP-NRHB. Infatti, anche il modello NETGP-SLHB tiene conto delle interazioni *self-HB* tra molecole d'acqua e, quindi, è in grado di riprodurre la concavità verso l'alto esibita dalle isoterme sperimentali ad alti valori di attività. Inoltre, i dati di Tabella 5.6 mostrano per i parametri E_{12}^{0wp} e S_{12}^{0wp} valori molto vicini a quelli ottenuti con il modello NETGP-NRHB. Anche questo risultato è ragionevole in considerazione del fatto che lo stesso approccio statistico per le interazioni HB è impiegato per entrambi i modelli a *lattice fluid* NRHB e SLHB.

I parametri di *fitting* delle isoterme di assorbimento, sono stati impiegati per determinare l'ammontare delle interazioni *self-HB* e *cross-HB* presenti nel sistema all'equilibrio. Nelle Figure 5.11, 5.12 e-5.13 sono riportati, rispettivamente, gli andamenti di n_{11}^{wp} / m_2 , n_{12}^{wp} / m_2 , e $n_{12}^{wp} / n_{11}^{wp}$ in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio.

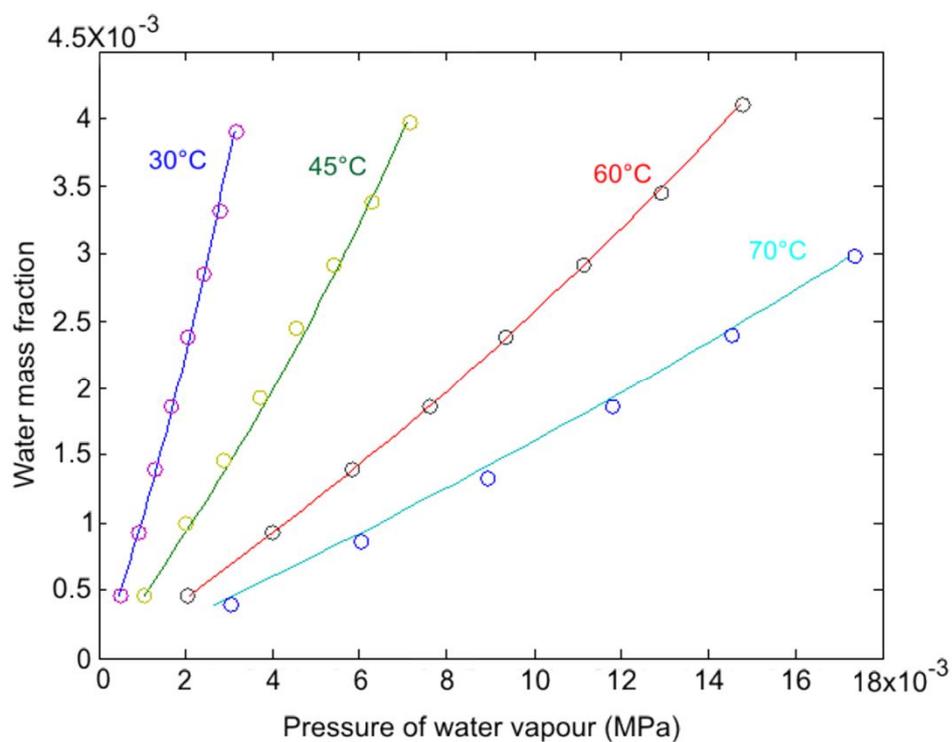


Figura 5.10. Fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua per il PEEK, riportate come frazione di massa di acqua assorbita nella fase amorfa in funzione della pressione di vapore di acqua. Le linee continue rappresentano le curve di fitting fornite dal modello NETGP-SLHB.

Tabella 5.6. Parametri NETGP-SLHB per il sistema PEEK/acqua ottenuti dal fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento. Il valore di V_{12}^{0wp} è stato assunto uguale a zero e non calcolato mediante fitting.

Sistema	ψ_{12}	E_{12}^{0wp} (J/mol)	S_{12}^{0wp} (J/mol K)	V_{12}^{0wp} (cm ³ /mol)
PEEK/acqua	0.981	-16327	-17.26	0

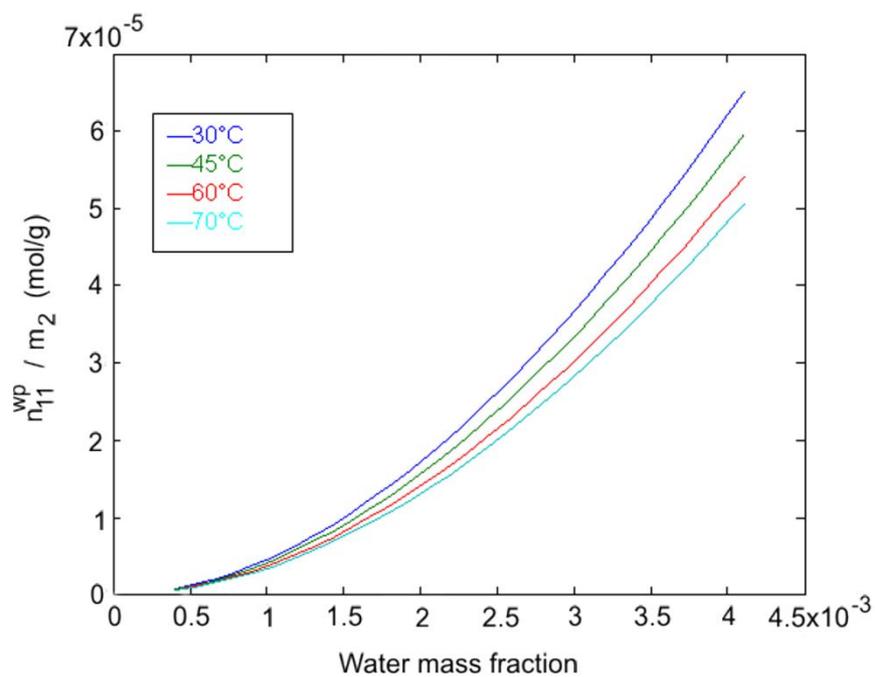


Figura 5.11. Variazione di n_{11}^{wp} / m_2 in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio a diverse temperature (30, 45, 60 e 70°C) per il modello NETGP-SLHB.

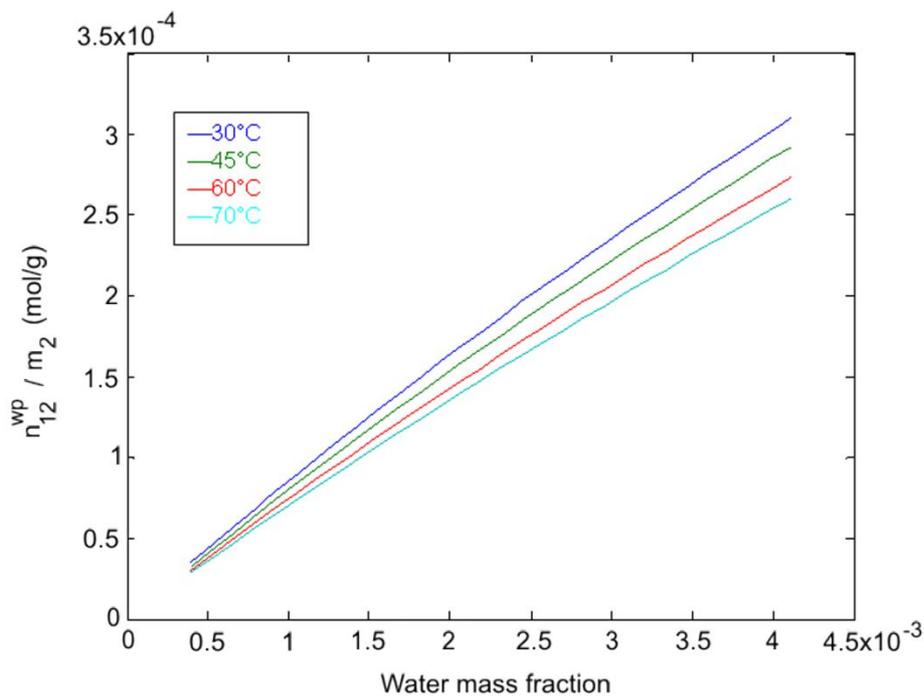


Figura 5.12. Variazione di n_{12}^{wp} / m_2 in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio a diverse temperature (30, 45, 60 e 70°C) per il modello NETGP-SLHB.

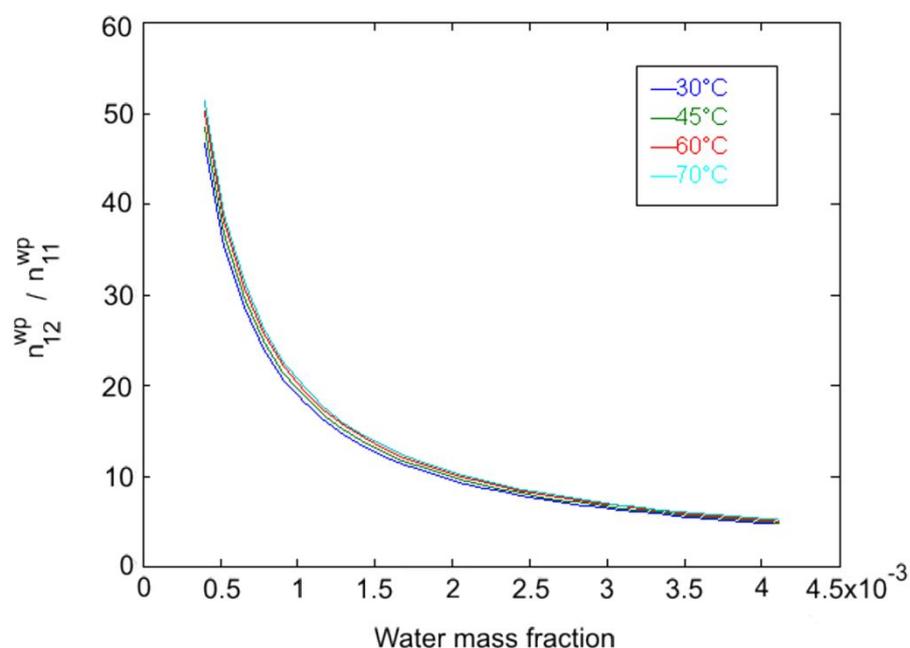


Figura 5.13. Variazione di $n_{12}^{wp} / n_{11}^{wp}$ in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio a diverse temperature (30, 45, 60 e 70°C) per il modello NETGP-SLHB.

I risultati conseguiti sono simili a quelli del modello NETGP-NRHB. Infatti, anche in questo caso si osserva che a basse concentrazioni di acqua prevalgono le interazioni *cross-HB*. Viceversa, le interazioni *self-HB* aumentano la loro importanza al crescere della concentrazione di acqua. Inoltre, ad una fissata concentrazione di acqua, l'ammontare delle interazioni *self-HB* e *cross-HB* decresce leggermente con la temperatura, in accordo alla loro esotermicità.

5.2 Polietereimmide (PEI)

5.2.1 Isotherme di assorbimento di acqua

Le polietereimmidi, nonostante il loro elevato interesse applicativo solo di recente hanno ricevuto una concreta attenzione per quanto riguarda l'assorbimento d'acqua. Questo perché i primi studi evidenziavano per le PEI una propensione ad assorbire acqua inferiore a quella di altri componenti della famiglia delle poliimmidi. In seguito però è stato dimostrato [14, 15] che la quantità di acqua assorbita, sebbene modesta, comportava significativi deterioramenti delle proprietà in termini di resistenza meccanica e chimica.

In Figura 5.14 sono riportate le isoterme di assorbimento di acqua di campioni di PEI in funzione dell'attività alle temperature di 30, 45, 60, e 70 °C, determinate utilizzando la stessa procedura impiegata per il PEEK.

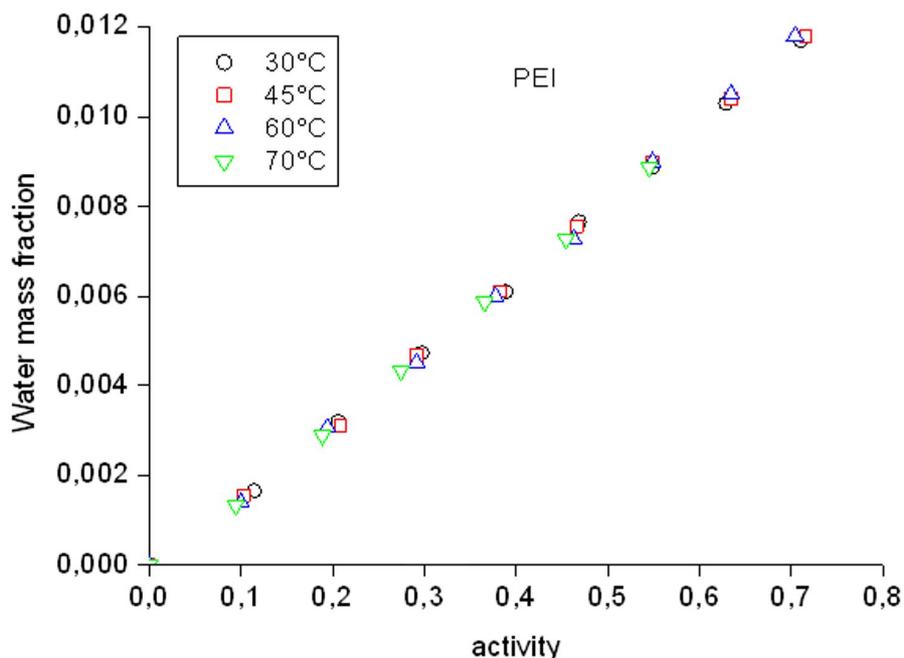


Figura 5.14. Isotherme di assorbimento di acqua a 30, 45, 60 e 70°C per la PEI, riportate come frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio in funzione dell'attività.

La PEI esibisce valori di assorbimento superiori al PEEK a tutte le temperature investigate. Ciò è da attribuirsi alla presenza in catena di quattro gruppi carbonilici, due gruppi eteri, e due gruppi immidici per unità ripetitiva, tutti idrofili. Inoltre, questi gruppi ostacolano la formazione d'interazioni intramolecolari, dando origine ad una morfologia amorfa completamente priva di strutturazione che facilita l'assorbimento di acqua [16-19].

Le isoterme di assorbimento mostrano un andamento simile a quello del PEEK, esibendo una concavità verso l'alto ad elevati valori di attività, dovuta anche in questo caso ad un processo di *clustering* delle molecole di acqua assorbite.

5.2.2 Interpretazione delle isoterme di assorbimento di acqua in PEI mediante modelli a *Lattice fluid*.

Misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC) mostravano per la PEI una T_g di 216°C, in accordo con i dati di letteratura. [7]. L'elevata T_g e la modesta quantità di

acqua assorbita all'equilibrio non in grado di indurre significativi effetti di plasticizzazione, suggeriscono che il sistema PEI/acqua alle temperature investigate (30, 45, 60 e 70 °C) è in uno stato vetroso di non equilibrio. Pertanto, per l'interpretazione delle isoterme di assorbimento sono stati impiegati gli stessi modelli a *lattice fluid* utilizzati per il sistema PEEK/acqua.

5.2.2.1 Modello NELF

Come descritto in precedenza, il modello NELF considera i sistemi vetrosi come strutture omogenee in cui la densità del polimero puro definisce in maniera univoca il loro stato di non equilibrio termodinamico.

Per la PEI i tre parametri LF (P^* , T^* , e ρ^*), richiesti per l'applicazione del modello NELF, sono stati ricavati da misure sperimentali PVT nella regione gommosa, eseguite a varie pressioni (fino a 200 MPa) e temperature (230-370°C) con un dilatometro ad alta pressione della *Gnomix Inc.* In Figura 5.15 è riportato il *fitting* dei dati sperimentali PVT con il modello a *lattice fluid* di *Sanchez-Lacombe*. I risultati conseguiti sono riferiti nella Tabella 5.7, dove sono anche riportati i valori dei parametri per l'acqua pura, acquisiti dalla letteratura [20].

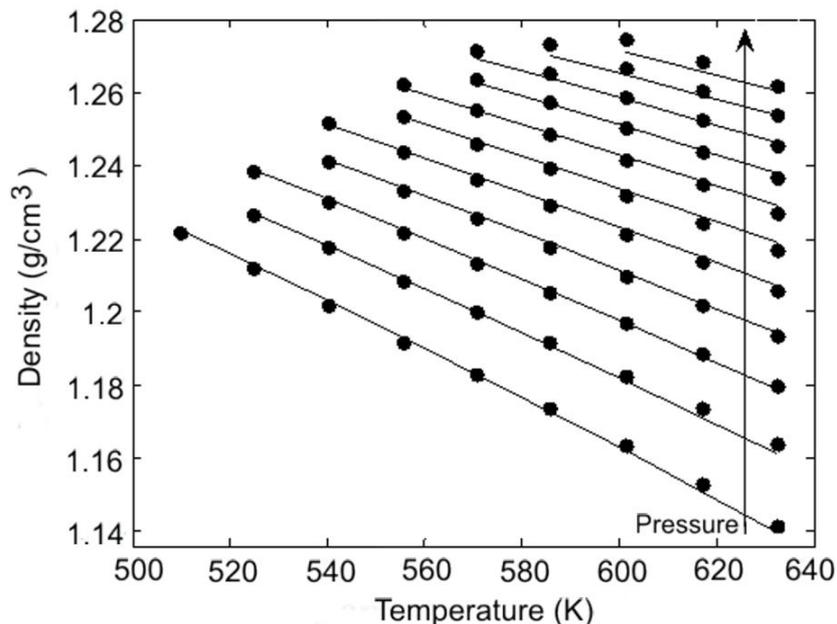


Figura 5.15. Dati PVT sperimentali della PEI (simboli). Le linee continue rappresentano i risultati di fitting utilizzando l'equazione di stato di Sanchez-Lacombe.

Tabella 5.7. Parametri SL per PEI e acqua.

Componente	T_i^* (K)	P_i^* (MPa)	ρ_i^* (g/cm ³)
PEI	894	544	1.353
Acqua ^a	623	2687	1.105

^aSanchez I.C, Lacombe R.H., J Phys. Chem. 1976, 80 2352 [20].

In analogia al PEEK, anche per la PEI è stato assunto per la densità un valore costante $\rho_{2,\infty}$, corrisponde a quello del polimero puro, ρ_0^2 . Inoltre, sulla base dei ridotti valori di acqua assorbita all'equilibrio, il coefficiente di *swelling*, k_{sw} , è stato posto uguale a zero e, quindi, per l'applicazione del modello NELF è stato impiegato il solo parametro ψ_{12} . In Figura 5.16 è riportato il *fitting* delle isoterme sperimentali di assorbimento ottenuto con il modello NELF. I valori dei parametri determinati sono riassunti in Tabella 5.8.

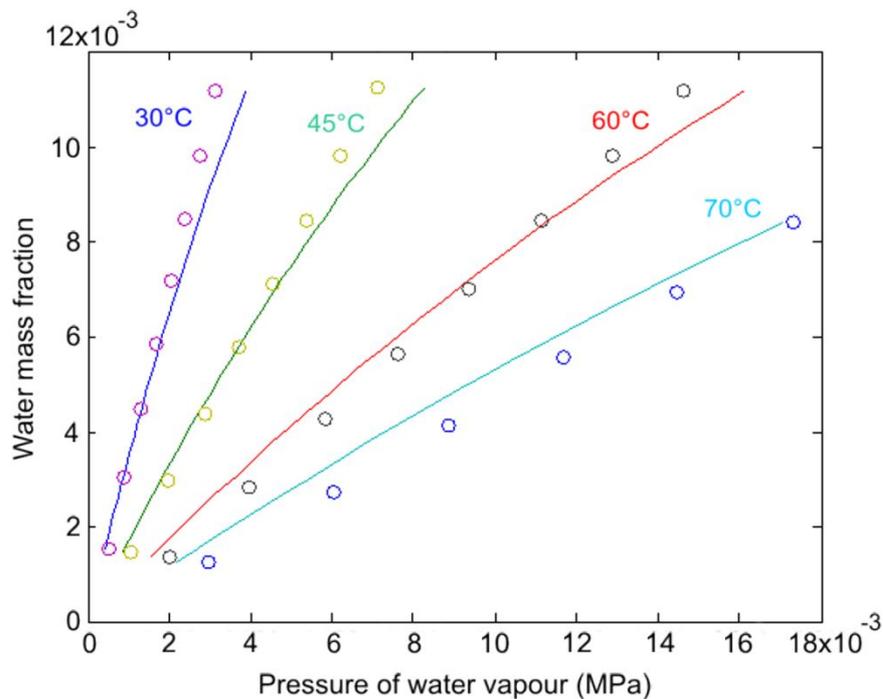


Figura 5.16. Fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua per la PEI. Le linee continue rappresentano il fitting fornito dal modello NELF.

L'andamento che si osserva è analogo a quello riportato per il sistema PEEK/acqua. Infatti, anche in questo caso, si riscontra uno scostamento tra il modello e i dati sperimentali ad alti valori di attività. Questo comportamento, come già menzionato in precedenza, è dovuto al *clustering* delle molecole d'acqua assorbite. Ciò è in accordo anche con quanto riportato da *Mensitieri et al.* [21,22] nel caso di sistemi poliimmidi/acqua, per i quali misure spettroscopia FTIR evidenziavano la formazione di *clusters* di molecole di acqua ad alti valori di attività. Pertanto, come per il PEEK anche per la PEI l'analisi delle isoterme sperimentali di assorbimento è stata condotta, impiegando i modelli NETGP-NRHB e NETGP-SLHB.

Tabella 5.8. Parametri del modello NELF per il sistema PEI/acqua ottenuti dal fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento. Il valore di k_{SW} è stato assunto uguale a zero e non calcolato mediante fitting.

Sistema	ψ_{12}	k_{SW}
PEI/ acqua	1.070	0

5.2.2.2 Modello NETGP-NRHB

Come già riferito, il modello NETGP-NRHB richiede per la sua applicazione la conoscenza dei tre parametri LF caratteristici dei componenti puri: ε_h^* , ε_s^* , e $v_{sp,0}^*$. Questi per il polimero sono stati determinati dal *fitting* dei dati sperimentali PVT con il modello NRHB (Figura 5.17).

L'analisi è stata condotta, ponendo $v_H = 0$ e cioè assumendo che le interazioni del tipo *self-HB* hanno luogo solo tra molecole di acqua. I valori dei parametri stimati dal *fitting* di Figura 5.17 sono riassunti nella Tabella 5.9.

Per l'acqua i tre parametri LF e i due parametri E_{11}^{0w} e S_{11}^{0w} , associati alla formazione di legami *self-HB* tra molecole di acqua, sono stati ottenuti dalla letteratura [9] e riportati

nella Tabella 5.9, dove sono anche mostrati i valori di s_i [10]. Inoltre, il parametro V_{11}^{0w} è stato posto uguale a zero.

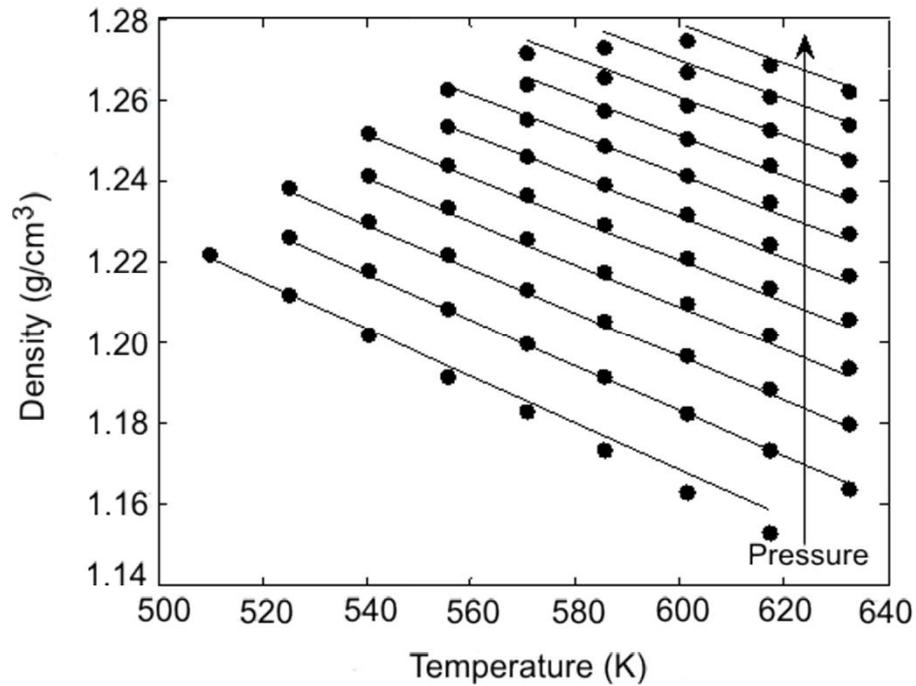


Figura 5.17. Dati PVT sperimentali della PEI (simboli). Le linee continue rappresentano il fitting dei dati sperimentali con il modello NRHB.

5.9. Parametri NRHB per PEI e acqua. Il valore di V_{11}^{0w} è stato imposto uguale a zero e non calcolato mediante fitting.

Componente	ε_s^* (J/mol)	ε_h^* (J/mol K)	$v_{sp,0}^*$ (cm ³ /g)	E_{11}^{0w} (J/mol)	S_{11}^{0w} (J/mol K)	s_i	V_{11}^{0w} (cm ³ /mol)
PEI	6775.2	5.503	0.7228	-	-	0.743	-
Acqua ^a	5336,5	-6.506	0.9703	16.100	-14.7	0.8610	0

^aTsivintzelis I., Kontogeorgis G.M, *Fluid Phase Equilib.*, 2009 280, 100 [9].

Nell'applicazione del modello NETGP-NRHB il coefficiente di *swelling*, k_{sw} , è stato assunto uguale a zero, come pure i valori di V_{11}^{0wp} e V_{12}^{0wp} . Di conseguenza i parametri impiegati per l'analisi delle isoterme di assorbimento di acqua sono stati: ψ_{12} , l'energia molare, E_{12}^{0wp} , e l'entropia molare, S_{12}^{0wp} , associate alla formazione di legami a idrogeno polimero-penetrante. Inoltre, per le interazioni *cross-HB* sulla base dei risultati di spettroscopica FTIR [11], è stato supposto che i due gruppi donatori di protoni presenti per ogni molecola d'acqua interagiscono con i quattro gruppi carbonilici (accettori di protoni) per unità ripetitiva presenti nella PEI. In Figura 5.18 è riportato il *fitting* delle isoterme sperimentali alle varie temperature conseguito con il modello NETGP-NRHB. I risultati, mostrano che il modello fornisce un'ottima interpretazione dei dati sperimentali, riproducendo correttamente la concavità verso l'alto presentata dalle isoterme sperimentali ad alti valori di pressioni di vapore d'acqua.

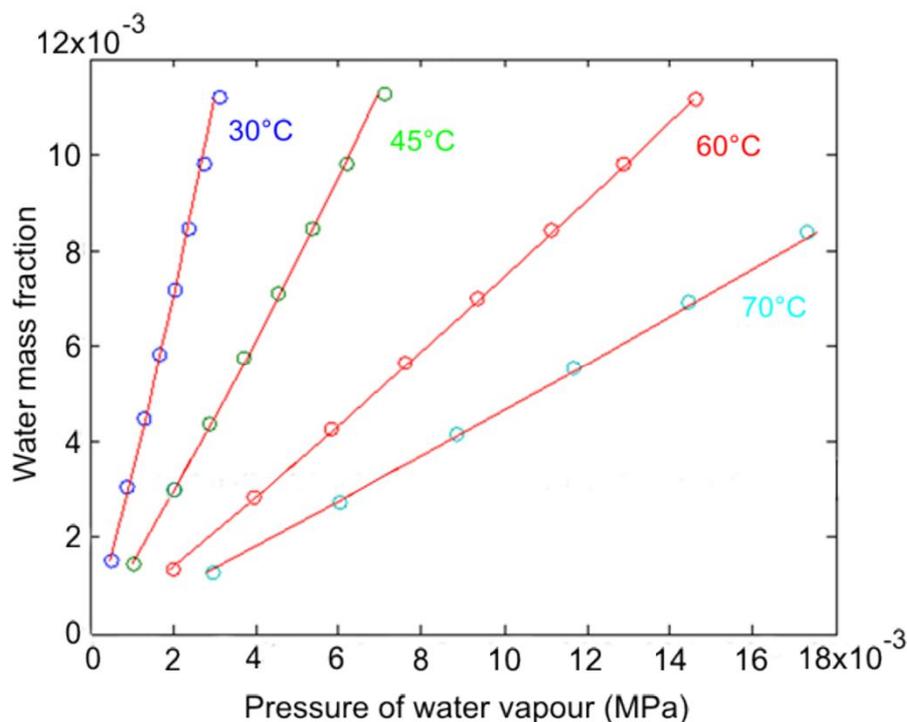


Figura 5.18. Fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua per la PEI (simboli), riportate come frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio in funzione della pressione di vapore di acqua. Le linee continue rappresentano il fitting fornito dal modello NETGP-NRHB.

I parametri di *fitting*, riportati nella Tabella 5.10, sono stati utilizzati per valutare l'interazione *self-HB* e *cross-HB* che hanno luogo all'equilibrio nella miscela PEI/acqua alle quattro temperature esaminate. I risultati sono riassunti nelle Figure 5.19, 5.20 e 5.21.

Tabella 5.10. Parametri NETGP-NRHB per il sistema PEI/acqua ottenuti dal fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento. Il valore di V_{12}^{0wp} è stato assunto uguale a zero e non calcolato mediante fitting.

Sistema	ψ_{12}	E_{12}^{0wp} (J/mol)	S_{12}^{0wp} (J/mol K)	V_{12}^{0wp} (cm ³ /mol)
PEI/acqua	0.879	-13264.7	-6.107	0

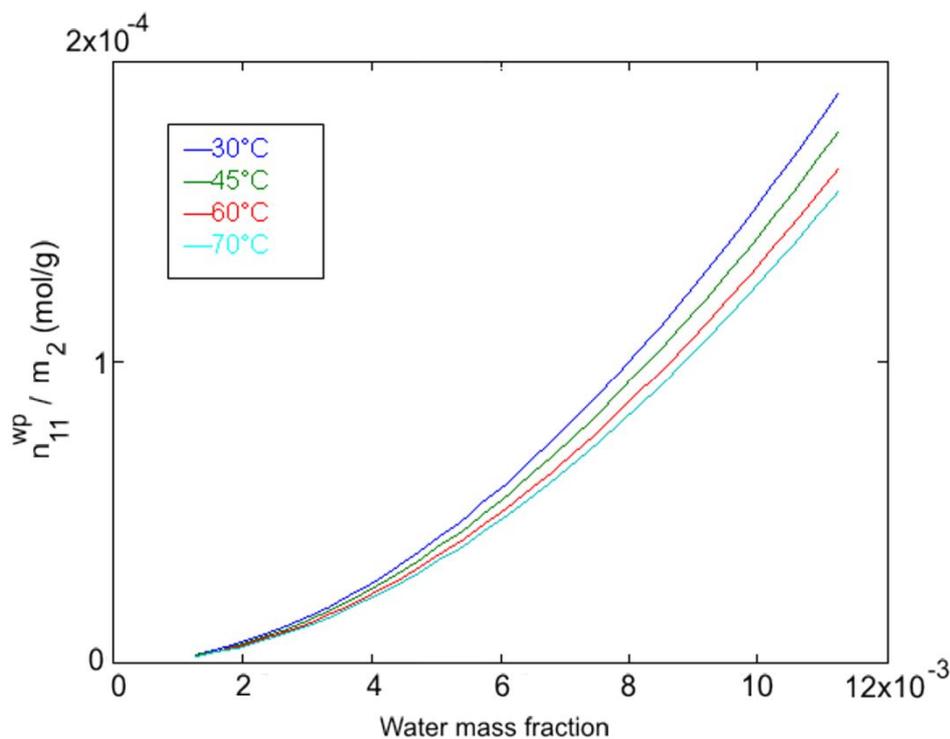


Figura 5.19. Variazione di n_{11}^{wp} / m_2 in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle temperature di 30, 45, 60 e 70°C per il modello NETGP-NRHB.

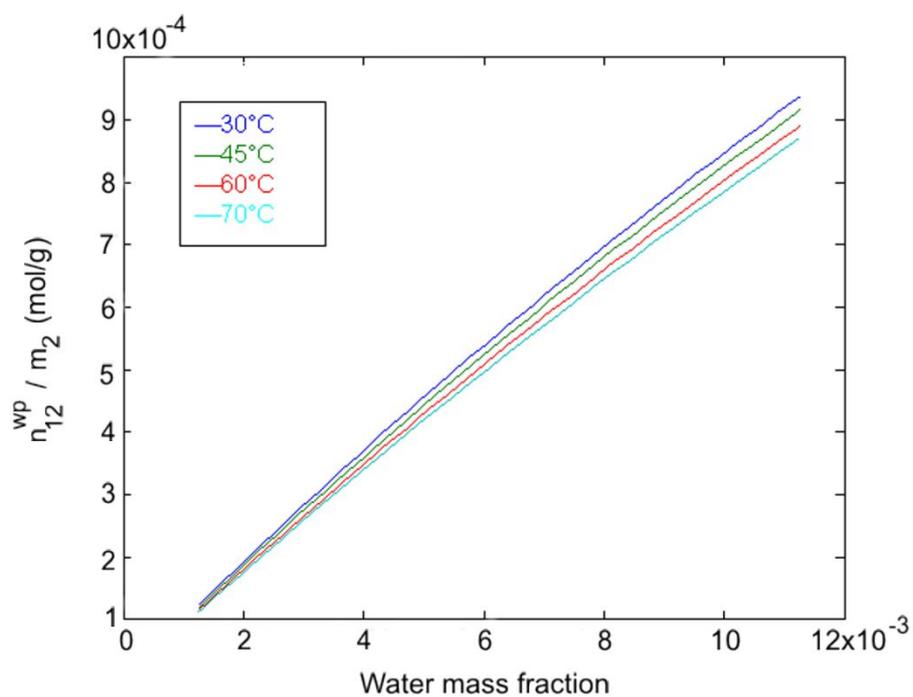


Figura 5.20. Variazione di n_{12}^{wp} / m_2 in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle temperature di 30, 45, 60 e 70°C per il modello NETGP-NRHB.

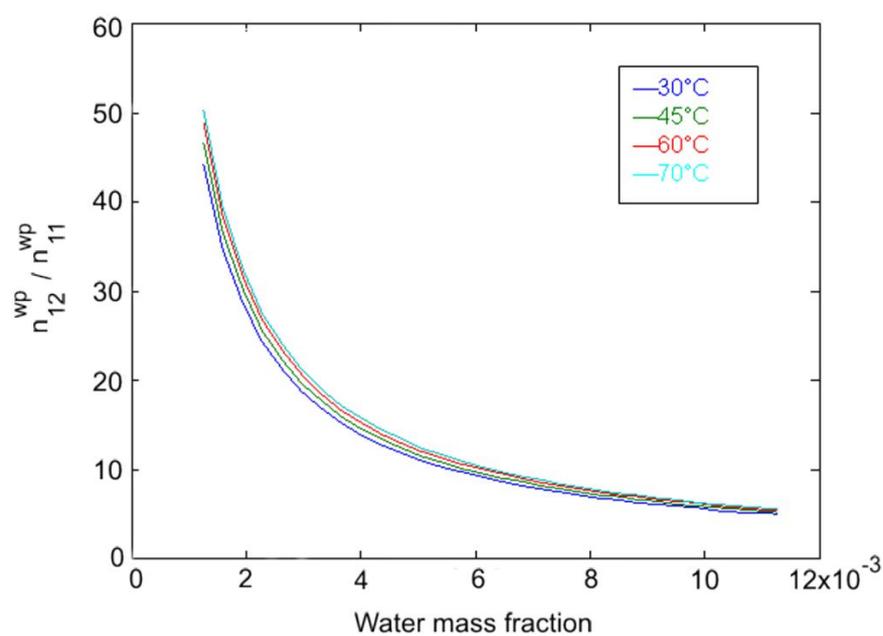


Figura 5.21. Variazione di $n_{12}^{wp} / n_{11}^{wp}$ in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle temperature di 30, 45, 60 e 70°C per il modello NETGP-NRHB.

Il trend che si osserva per i parametri n_{11}^{wp} / m_2 , n_{12}^{wp} / m_2 e, $n_{12}^{wp} / n_{11}^{wp}$ è analogo a quello riscontrato per il sistema PEEK/acqua. Infatti, l'interazione *self-HB* (Figura 5.19) aumentano più che linearmente con la concentrazione di acqua, riflettendo la tendenza delle molecole di acqua ad auto-associarsi, al crescere della frazione di massa di acqua assorbita. Mentre, le interazioni *cross-HB* (Figura 5.20) aumentano meno che linearmente con la concentrazione di acqua, mostrando una leggera concavità verso il basso, indicando una saturazione dei siti accettori di protoni presenti nel polimero. Inoltre, per entrambe le tipologie d'interazioni il modello prevede una loro diminuzione all'aumentare della temperatura.

In Figura 5.22 sono comparati le previsioni *self-HB* e *cross-HB* del modello e i dati ottenuti sperimentalmente da misure di spettroscopia FTIR a 30°C, rielaborati assumendo un rapporto stechiometrico 1:2 tra acqua e gruppi carbonilici [11].

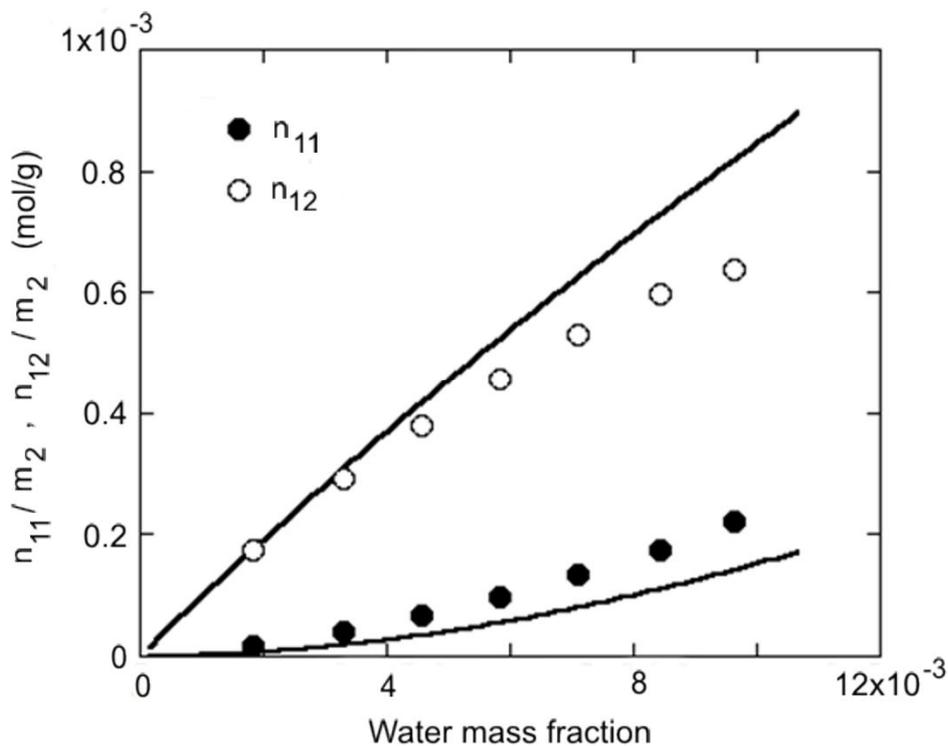


Figura 5.22. Confronto tra le previsioni del modello NETGP-NRHB (linee continue) e i risultati sperimentali (simboli) a 30°C per il sistema PEI/acqua.

Le predizioni del modello sono in buon accordo con i risultati sperimentali, anche se la modellazione sovrastima leggermente le interazioni n_{12} (*cross-HB*) e sottostima lievemente quelle n_{11} (*self-HB*). Ciò è da attribuirsi alle varie ipotesi su cui si basa il modello NETGP-NRHB, come la scelta dei parametri d'ordine e la loro evoluzione cinetica. Comunque, per le interazioni *cross-HB* studi di spettroscopia FTIR [23] evidenziavano che non tutti i gruppi carbonilici presenti nel polimero erano effettivamente disponibili per interagire con le molecole di acqua, molto probabilmente per ragioni steriche o di scarsa mobilità molecolare.

5.2.2.3 Modello NETGP-SLHB

I tre parametri LF per il polimero puro (T_i^* , P_i^* , e ρ_i^*) e i due parametri connessi alla formazione di legami a idrogeno tra molecole d'acqua (E_{11}^{0w} e S_{11}^{0w}), richiesti dal modello SLHB, sono stati stimati utilizzando la stessa procedura impiegata per il sistema PEEK/acqua. I valori ottenuti sono riportati nella Tabella 5.11.

Tabella 5.11. Parametri SLHB per PEI e acqua. Il valore di V_{11}^{0w} è stato imposto e non calcolato mediante fitting.

Componente	T_i^* (K)	P_i^* (MPa)	ρ_i^* (g/cm ³)	E_{11}^{0w} (J/mol)	S_{11}^{0w} (J/mol K)	V_{11}^{0w} (cm ³ /mol)
PEI	894,9	544,5	1,353	-	-	-
Acqua	484,1	452,7	1,0647	-18.424	-19,23	0

In analogia al modello NETGP-NRHB il coefficiente di *swelling* è stato posto uguale a zero e i valori di E_{11}^{0wp} e S_{11}^{0wp} , associati alla formazione di legami *self-HB* tra molecole di acqua nella miscela, sono stati considerati uguali a quelli dell'acqua pura E_{11}^{0w} e S_{11}^{0w} .

Pertanto, l'interpretazione delle isoterme di assorbimento di acqua con il modello NETGP-SLHB è stata condotta utilizzando come parametri di *fitting*: ψ_{12} , E_{12}^{0wp} , e S_{12}^{0wp} . Per la formazione dei legami *cross-HB* è stato assunto la partecipazione di quattro gruppi carbonilici per unità ripetitiva della PEI.

In Figura 5.23 è mostrato l'analisi delle isoterme sperimentali ottenuta con il modello NETGP-SLHB. Il modello fornisce una capacità di analisi dei dati sperimentali del tutto simile a quella del modello NETGP-NRHB. Infatti, anche i valori dei parametri ottenuti dalla procedura di *fitting* (Tabella 5.12), fatto eccezione di quello entropico, risultano comparabili a quelli del modello NETGP-NRHB.

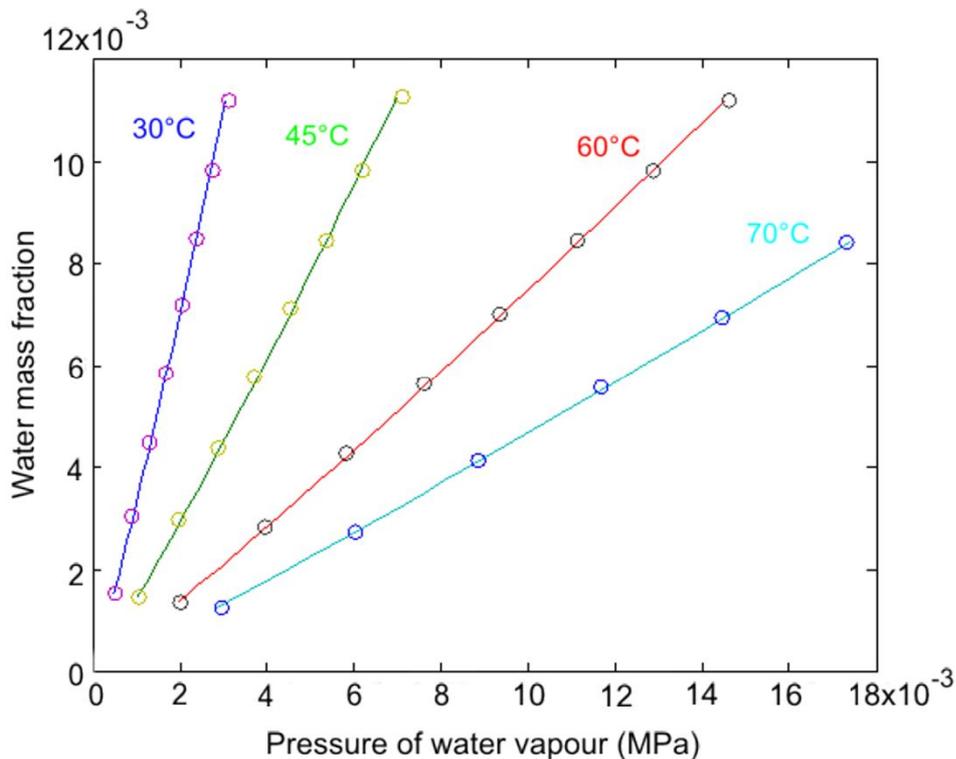


Figura 5.23. Fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua per la PEI (simboli), riportate come frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio in funzione della pressione di vapore di acqua. Le linee continue rappresentano il fitting fornito dal modello NETGP-SLHB.

Tabella 5.12. Parametri NETGP-SLHB per il sistema PEI/acqua ottenuti dal fitting delle isoterme sperimentali di assorbimento. Il valore di V_{12}^{0wp} è stato imposto e non calcolato mediante fitting.

Sistema	ψ_{12}	E_{12}^{0wp} (J/mol)	S_{12}^{0wp} (J/mol K)	V_{12}^{0wp} (cm ³ /mol)
PEI/acqua	0.8058	-16.018	-13.97	0

Infine, le Figure 5.24, 5.25 e 5.26 riportano la valutazione delle interazioni *self-HB*, *cross-HB* e del rapporto *cross-HB/self-HB*, conseguita con il modello NETGP-SLHB. I risultati sono del tutto simili a quelli del modello NETGP-NRHB, confermando, come già riscontrato per il sistema PEEK/acqua, la similarità dei due modelli nell'interpretazione delle isoterme sperimentali di assorbimento di acqua in matrici vetrose con interazioni HB tra i componenti.

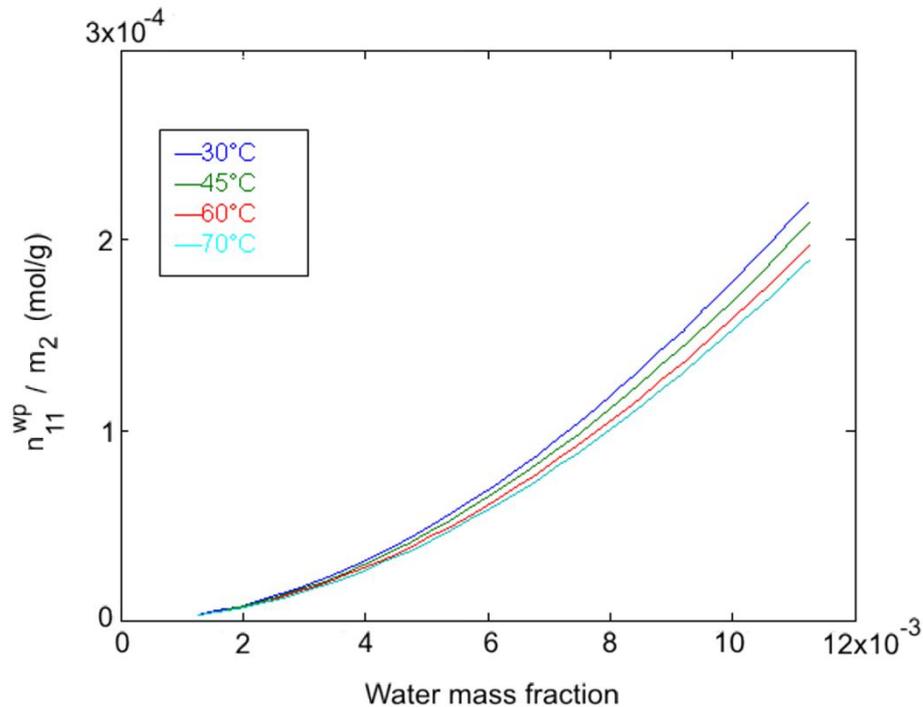


Figura 5.24. Variazione di n_{11}^{wp} / m_2 in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle temperature di 30, 45, 60 e 70°C per il modello NETGP-SLHB.

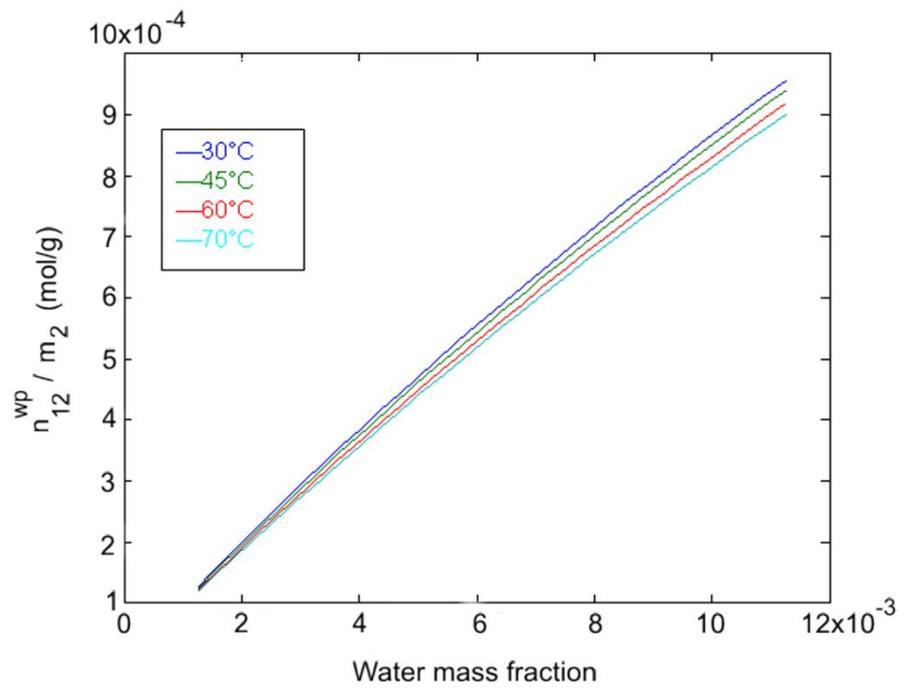


Figura 5.25. Variazione di n_{12}^{wp} / m_2 in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle temperature di 30, 45, 60 e 70°C per il modello NETGP-SLHB.

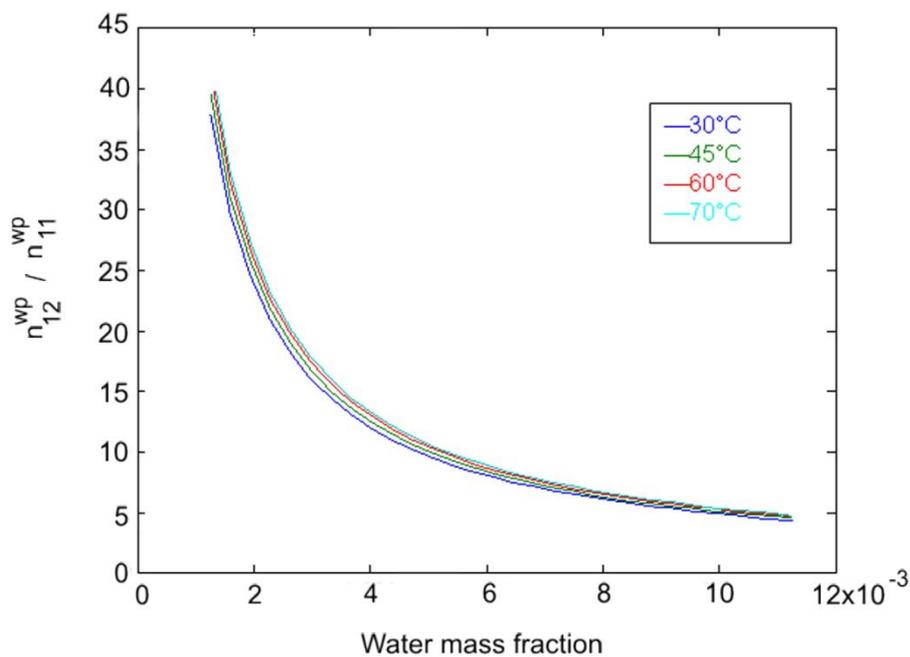


Figura 5.26. Variazione di $n_{12}^{wp} / n_{11}^{wp}$ in funzione della frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio alle temperature di 30, 45, 60 e 70°C per il modello NETGP-SLHB.

Bibliografia

- [1] Fougnyes C., Damman P., Dosiere M., Koch M.H.J., *Macromolecules* (1997) 30, 1392.
- [2] Mensitieri G., Apicella A., Kenny J.M., Nicolais L., *Journal of Applied Polymer Science* (1989) 37, 381.
- [3] Del Nobile M.A., Mensitieri G., Netti P.A., Nicolais L., *Chem. Eng. Sci.*, (1994) 49, 633.
- [4] Hopfenberg H.B., Frisch H.L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, (1969) 19, 489.
- [5] Bonavoglia B., Storti G., Morbidelli M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2006) 45, 1183.
- [6] Zoller P., Bolli P., Pahud V., *Rev. Sci., Instrum.*, (1976) 47, 948.
- [7] Zoller P., Walsh D.J., *Standard Pressure Volume Temperature Data for Polymers*. Basel: Technomic Publishing AG, 1995.
- [8] Sanchez I.C, Lacombe R.H., *J Phys. Chem.*, (1976), 80 2352.
- [9] Tsivintzelis I., Kontogeorgis G.M, *Fluid Phase Equilib.*, (2009) 280, 100.
- [10] Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.* (1975) 21, 1086.
- [11] Scherillo G., Petretta M., Galizia M., La Manna P., Musto P., Mensitieri G., *Frontiers in Chemistry*, (2014) 2, 1.
- [12] Scherillo G., Sanguigno L., Sansone L., Di Maio E., Galizia M., Mensitieri G., *Fluid Phase Equilib.* (2012) 313, 127.
- [13] Panayiotou C., Tsivintzelis I., Economou I.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2007) 46, 2628.
- [14] Merdas I., ThomINETTE F., Verdu J., *Journal of Applied Polymer Science*, (2000) 77, 1439.
- [15] Seo J., Lee C., Jang W., Sundar S., Han H., *Journal of Applied Polymer Science*, (2006)
- [16] Merdas I., ThomINETTE F., Verdu J., *Journal of Applied Polymer Science*, (2000) 77, 1451.
- [17] Sacher, E.; Susko, J.R., *Journal of Applied Polymer Science*, (1979) 23, 2355.
- [18] Deiasi, R.; Russell, J., *Journal of Applied Polymer Science*, (1971), 15, 2965.
- [19] Seo, J.; Han C.S.; Han, H., *J Polym Sci Part B: Polym Phys* (2001), 39, 669.
- [20] Sanchez I.C, Lacombe R.H., *J Phys. Chem.*, (1976), 80 2352.

- [21] Scherillo G., Sanguigno L., Galizia M, Lavorgna M., Musto P., Mensitieri G., *Fluid Phase Equilibria*, (2012), 334, 166.
- [22] Scherillo G., Galizia M., Musto P., Mensitieri G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2013) 52, 8674.
- [23] Musto P., Galizia M., Scherilli G., Mensitieri G., “*Water Sorption Thermodynamics in Polymer Matrices*”, in “*Durability of Composites in a Marine Environments*”, Solid Mechanics and Its Applications 208, Davies P., Rajapakse Eds., Springer Science, 2014.

Capitolo 6

Assorbimento di acqua e cinetiche di assorbimento di solventi in leghe

PEEK/PEI

Risultati e discussione

L'assorbimento e la diffusione di sostanze a basso peso molecolare in miscele polimeriche, dipendono dalla miscibilità dei componenti, composizione e morfologia. Per leghe omogenee sono importanti anche il tipo e l'entità dell'interazione tra i componenti, mentre per quelle eterogenee rilevanti sono l'adesione interfacciale e la natura gommosa o vetrosa delle fasi [1-9].

Per quanto riguarda l'assorbimento di acqua in leghe miscibili solo pochi casi sono riportati in letteratura [10-14]. In particolare, *Pfennig et al.* [10] investigarono la stabilità di fase e l'assorbimento di acqua all'equilibrio in leghe miscibili di polietiloxazolina e copolimeri styrene-acrilonitrile in funzione della composizione. *Paul et al.* [11], riportano l'assorbimento di acqua e le proprietà di trasporto di leghe polisulfone e polivinilpirrolidone. Mentre studi sull'assorbimento di acqua in leghe di polietersulfone e polietilenossido sono stati condotti da *Singh et al.* [13].

Di seguito sono presentati e discussi i risultati sull'assorbimento di acqua all'equilibrio e sulle cinetiche di assorbimento di solventi in una serie di leghe miscibili PEEK/PEI.

Prima delle misure di assorbimento le miscele sono state caratterizzate rispetto alle loro proprietà termiche e di miscibilità.

6.1 Analisi termica

Le proprietà termiche delle leghe sono state investigate mediante misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC), condotte a una velocità di riscaldamento di 10°C/min in un intervallo di temperatura 20-400°C.

Nelle Figura 6.1a, 6.1b, e 6.1c sono riportati i termogrammi DSC di miscele contenenti il 20, 30 e 50% in peso di PEEK. Come già riportato per il PEEK puro, all'aumentare della temperatura i termogrammi evidenziano una prima inflessione dovuta alla T_g , seguita da un picco esotermico di cristallizzazione a freddo del PEEK e da un

picco endotermico di fusione. I valori dei parametri T_g , T_m , ΔH_c e ΔH_m determinati, sono riassunti nella Tabella 6.1 in cui sono anche riportati i valori relativi alla miscela con il 10% in peso di PEEK.

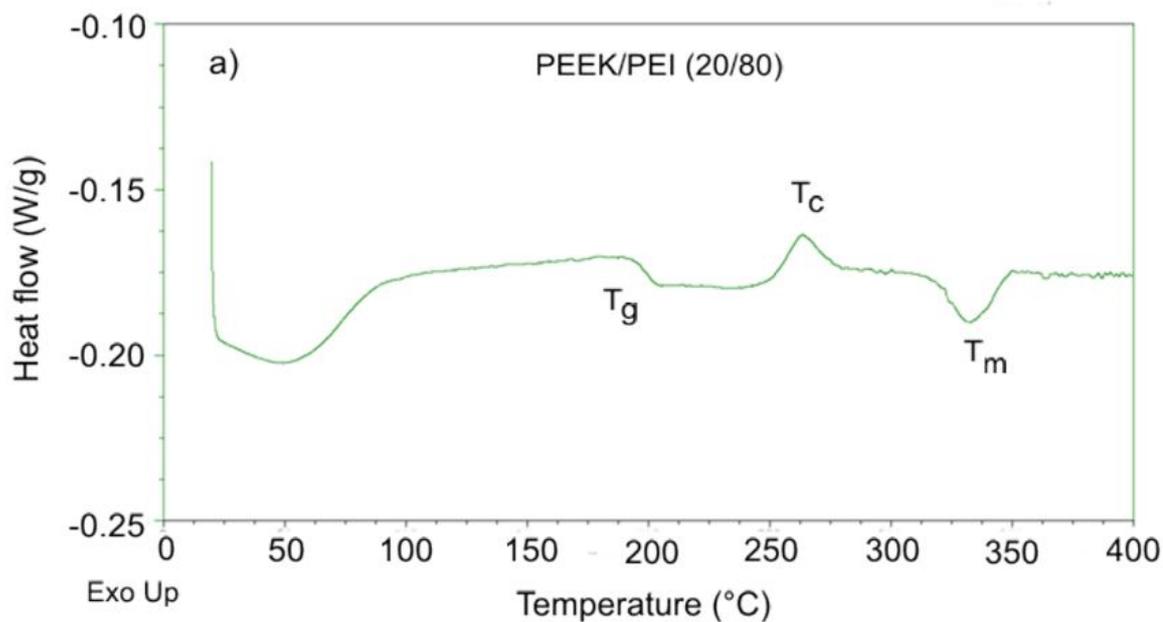


Figura 6.1a. Termogramma DSC della miscela PEEK/PEI 20/80.

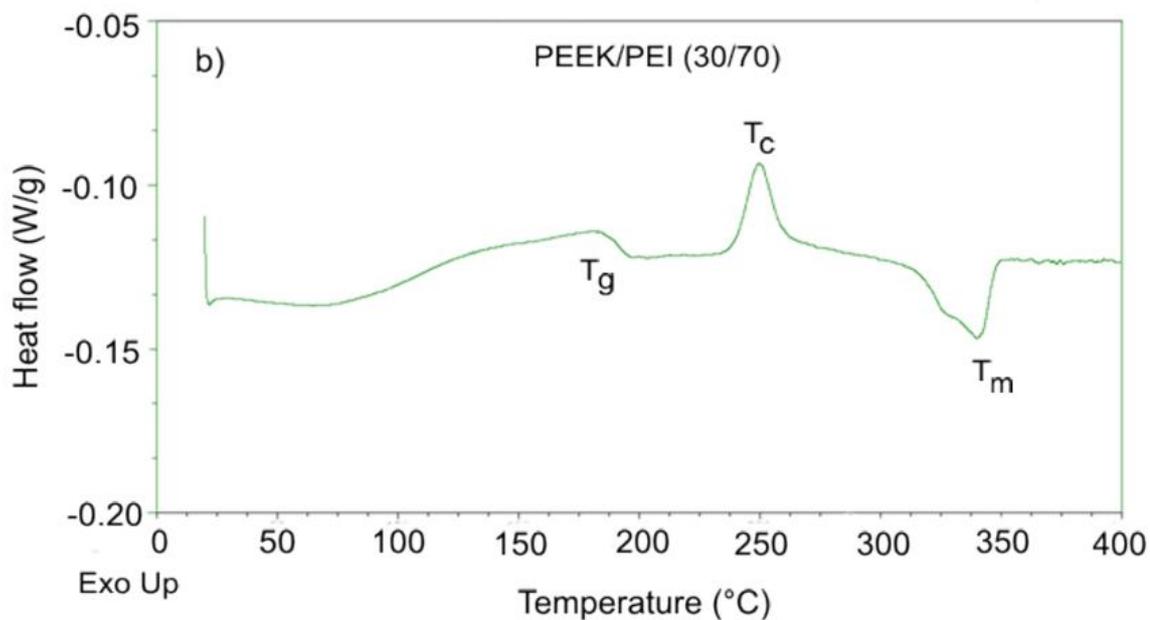


Figura 6.1b. Termogramma DSC della miscela PEEK/PEI 30/70.

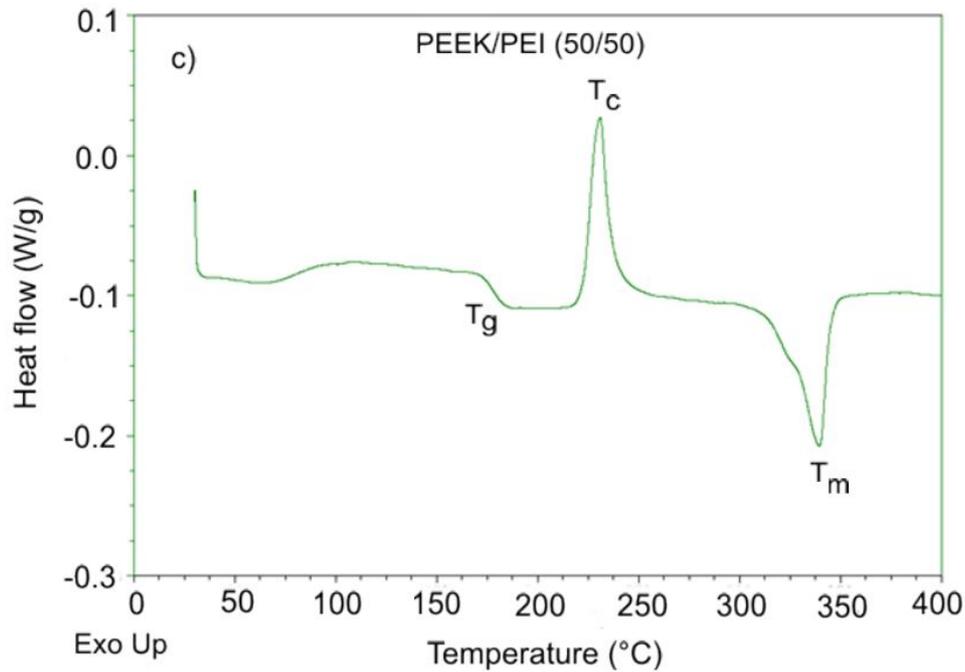


Figura 6.1c. Termogramma DSC della miscela PEEK/PEI 50/50.

Tutte le miscele mostrano una sola T_g il cui valore aumenta all'aumentare del contenuto di PEI. Tale andamento, meglio evidenziato in Figura 6.2, è ben descritto dall'equazione di Fox [15] che rappresenta una delle tante equazioni teoriche ed empiriche sviluppate per predire la variazione della T_g di leghe polimeriche con la composizione:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (6.1)$$

dove w_1 e w_2 sono le frazioni in peso dei due componenti la lega, e T_{g1} e T_{g2} le rispettive temperature di transizione vetrose.

L'ottimo accordo tra i valori sperimentali di T_g e le previsioni dell'equazione di Fox confermano la completa miscibilità allo stato amorfo del PEEK e della PEI. Risultati simili sono stati riscontrati da Hsiao *et. al.* [16,17], Hudson *et al.* [18], e Crevecoeur *et al.* [19].

In genere, per leghe miscibili costituite da un polimero semicristallino e da uno amorfo, quando il componente amorfo è aggiunto a quello cristallino e questo inizia a cristallizzare, il polimero amorfo (PEI) viene espulso e confinato nei domini cristallini del PEEK [20]. Ciò comporta un progressivo arricchimento di PEI nelle regioni amorse del PEEK. Pertanto, l'incremento di T_g osservato all'aumentare del contenuto di PEI è dovuto a una restrizione della mobilità molecolare apportata dalla PEI ai domini amorfi di PEEK.

Tabella 6.1. Dati DSC di miscele PEEK/PEI.

PEEK/PEI	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)
10/90	206.2	-	1.54	1.64
20/80	197.1	332.6	7.25	7.29
30/70	190.9	249.9	13.5	13.6
50/50	177.4	339.5	17.6	21.1

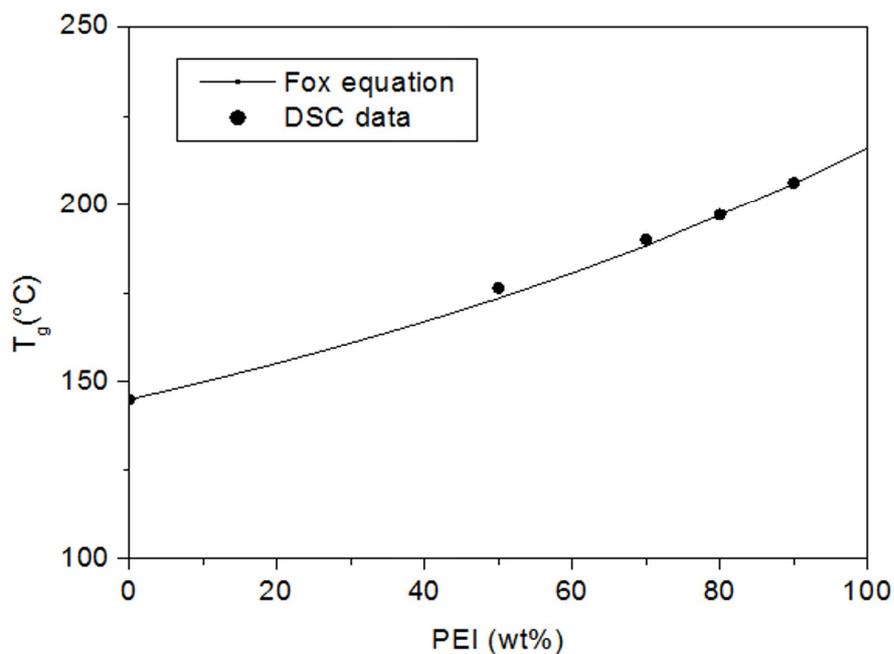


Figura 6.2. Variazione della T_g di leghe PEEK/PEI in funzione della composizione. Simboli valori sperimentali, linea continua equazione di Fox.

In leghe miscibili come PEEK/PEI, la morfologia allo stato solido dipende dal modo con cui la componente amorfa (PEI) si dispone nelle regioni cristalline del PEEK [21,22]. Di solito una velocità di cristallizzazione alta e/o una lenta diffusione del polimero amorfo da origine a una morfologia interlamellare in cui la PEI è intrappolata tra le lamelle di PEEK. Queste condizioni possono anche dar luogo a una morfologia interfibrillare con la componente amorfa incorporata tra fasci lamellari della struttura sferulitica del PEEK. In ogni caso la presenza di PEI comporta una riorganizzazione della struttura cristallina del PEEK che, a sua volta, si riflette sulla temperatura di fusione.

Viceversa, in condizioni di bassa velocità di cristallizzazione e/o di alta velocità di diffusione del polimero amorfo si può avere una morfologia intersferulitica, caratterizzata da sferuliti immersi in una matrice di polimero amorfo. Dati di letteratura riportano che la PEI tende a segregarsi preferenzialmente nelle regioni interfibrillare o intersferulitiche del PEEK [23,24].

In Figura 6.3 è riportata la variazione della temperatura di fusione del PEEK in funzione della composizione.

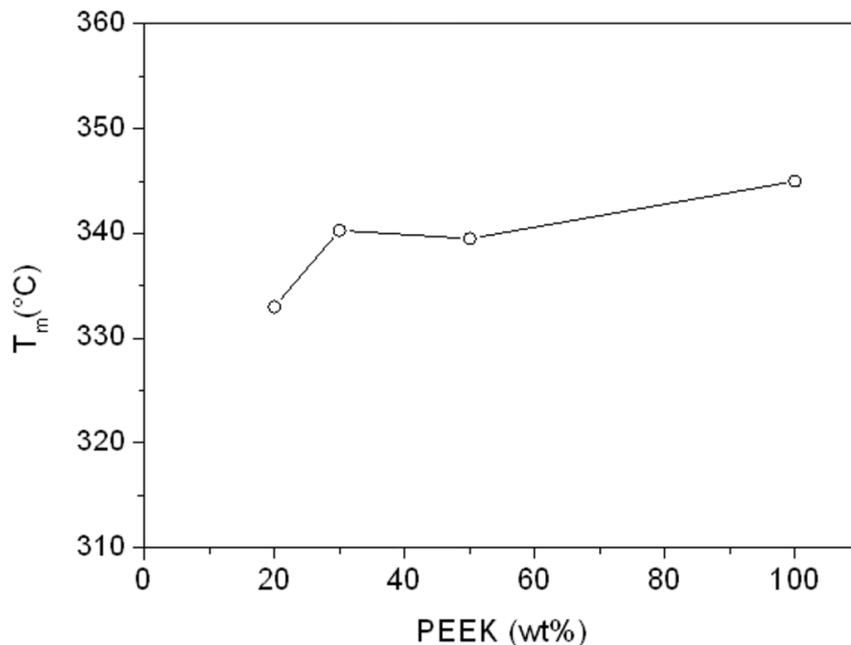


Figura 6.3. Variazione della T_m di leghe PEEK/PEI in funzione della composizione.

Si osserva che, per concentrazioni fino al 70% di PEI la T_m diminuisce solo leggermente rispetto al valore del PEEK puro, mentre per tenori superiori si riscontra una marcata riduzione della temperatura di fusione. Questa diminuzione della T_m , associata a un aumento della T_g , riduce l'intervallo di temperatura, $T_m - T_g$ in cui il PEEK cristallizza, causando una restrizione della cinetica di cristallizzazione. Ciò può comportare, che per miscele ad alta concentrazione di polimero amorfo, i domini cristallini possono non raggiungere una dimensione critica, necessaria a sviluppare una fase cristallina [25-27]. I dati di Tabella 6.1 mostrano una riduzione dei valori di ΔH_c e ΔH_m all'aumentare del contenuto di PEI. In particolare, per le leghe 10/90, 20/80 e 30/70 i valori di ΔH_c e ΔH_m risultano praticamente identici, indicando la formazione di miscele amorphe. Per la lega 50/50 si riscontra una cristallinità del 2.7% che è circa la metà di quella del PEEK puro.

Questi risultati riflettono un forte effetto perturbativo da parte della PEI alla cristallizzazione del PEEK. Pertanto si può assumere che per concentrazioni di PEI > 50% la miscelazione da luogo a materiali con una morfologia amorfa. Risultati analoghi sono stati riscontrati da *Ramani et al.* [28] che riportano un'assenza di cristallinità per leghe con tenori di PEI $\geq 70\%$ e una cristallinità molto bassa per la lega 50/50.

6.2 Isotherme di assorbimento di acqua

Misure di assorbimento di acqua in miscele PEEK/PEI 10/90, 20/80, 30/70 e 50/50 sono state condotte con tecniche gravimetriche alle temperature di 30°C, 45°C, 60°C e 70°C e a un'umidità relativa compresa tra 10 e 85%.

Dalle cinetiche di assorbimento sono state determinate le isoterme di assorbimento espresse come peso di acqua assorbita all'equilibrio (w_a) diviso il peso del campione secco (w_0) in funzione dell'attività (a_w) e riportate nelle Figure 6.4, 6.5, 6.6, e 6.7.

L'andamento che si osserva è simile a quello dei componenti puri. In particolare, per valori di attività fino a circa 0.4 per le leghe 10/90, 20/80 e 30/70 e 0.6 per la lega 50/50, le isoterme non mostrano alcuna concavità verso il basso, caratteristica di un processo di assorbimento del tipo *Dual Sorption Model*. A più alti valori di attività, le isoterme presentano una concavità verso l'alto dovuta, come per i componenti puri, alla formazione di *clusters* di molecole d'acqua, e non a fenomeni di plasticizzazione della matrice, data la

modesta quantità di acqua assorbita all'equilibrio e l'elevata T_g delle miscele. Difatti, la non dipendenza delle isoterme di assorbimento dalla temperatura indica che le miscele sono da ritenersi in uno stato vetroso anche ad alti valori di attività.

Una concavità verso l'alto è anche prevista dal *Dual Sorption Model* in una sua versione modificata, sviluppata per sistemi con specifiche interazioni tra i componenti. In questo caso, come descritto nel Capitolo 1, il modello è integrato introducendo un nuovo contributo che tiene conto della presenza di siti di assorbimento in cui le molecole di penetrante possono interagire con i gruppi funzionali presenti nel polimero. In questo modo, le isoterme di assorbimento manifestano una concavità verso il basso a bassi valori di attività, e una concavità verso l'alto a più alte attività. Quest'ultima è associata alla formazione di *clusters* di penetrante [29,30].

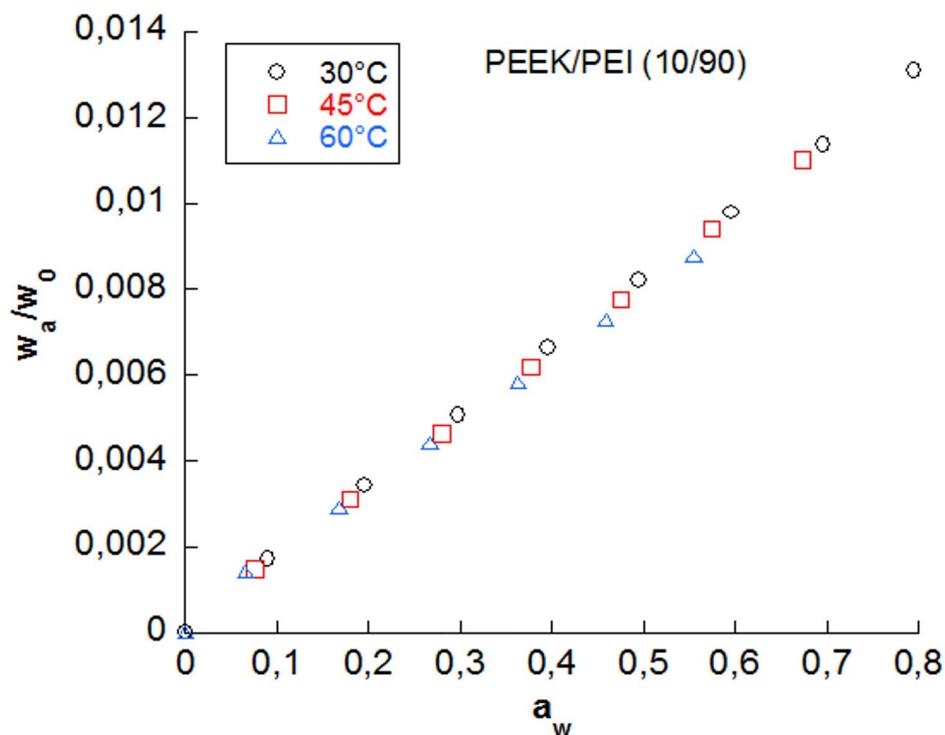


Figura 6.4. Isoterme di assorbimento di acqua all'equilibrio a 30, 45 e 60°C per la miscela PEEK/PEI (10/90) in funzione dell'attività.

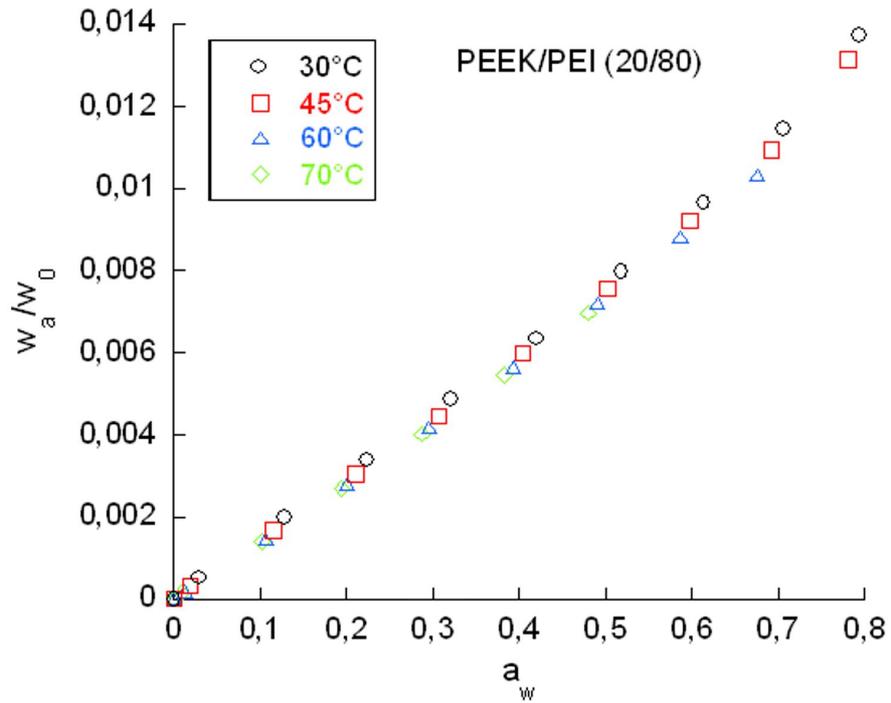


Figura 6.5. Isoterme di assorbimento di acqua all'equilibrio a 30, 45, 60 e 70°C per la miscela PEEK/PEI (20/80) in funzione dell'attività.

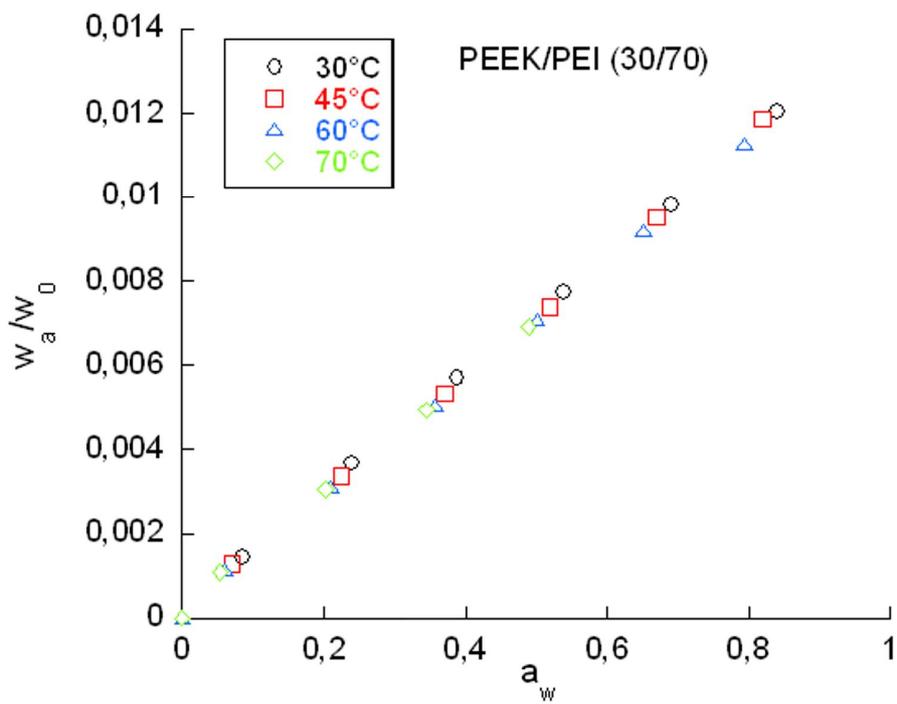


Figura 6.6. Isoterme di assorbimento di acqua all'equilibrio a 30, 45, 60 e 70°C per la miscela PEEK/PEI (30/70) in funzione dell'attività.

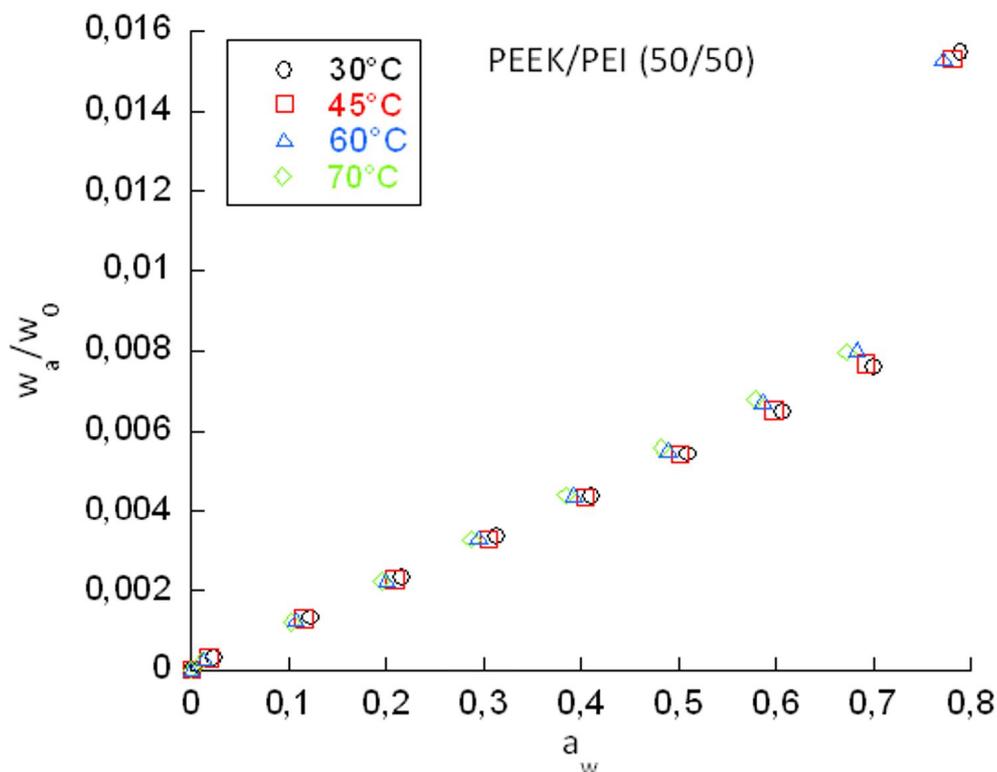


Figura 6.7. Isoterme di assorbimento di acqua all'equilibrio a 30, 45, 60 e 70°C per la miscela PEEK/PEI (50/50) in funzione dell'attività.

Nella Figura 6.8 sono comparate le isoterme di assorbimento delle miscele 20/80, 30/70 e 50/50 con quella della PEI pura alla temperatura di 45°C.

Le leghe mostrano concentrazioni di acqua all'equilibrio inferiori alla PEI in tutto l'intervallo di attività investigato. Questo effetto aumenta all'aumentare del contenuto di PEEK. Solo la lega 50/50 mostra a un'attività intorno a 0.8 un valor di assorbimento leggermente superiore alla PEI.

I risultati ottenuti riflettono quello che in linea di principio ci si aspetta da leghe compatibili e cioè materiali con proprietà modulabili tra quelle dei componenti puri, nello specifico con una T_g superiore al PEEK e con una tendenza ad assorbire acqua inferiore alla PEI. Ciò rende le leghe PEEK/PEI particolarmente interessanti per applicazioni che richiedono materiali con una buona resistenza ambientale e il mantenimento delle proprietà fisico-meccaniche ad alte temperature.

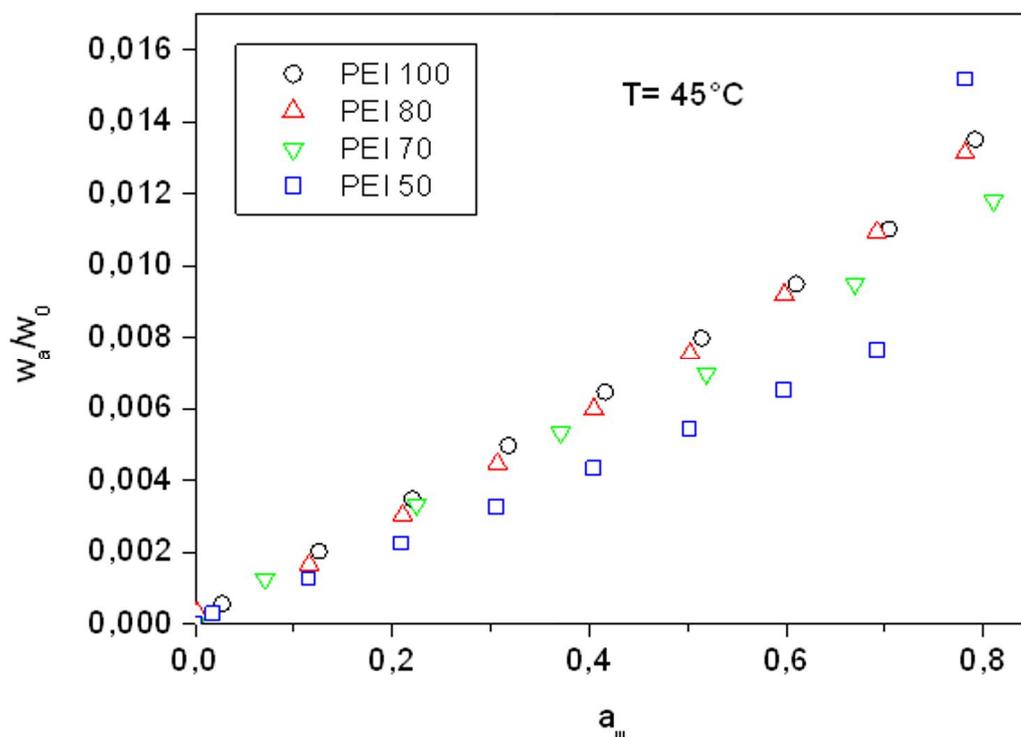


Figura 6.8. Confronto tra isoterme di assorbimento di acqua di leghe PEEK/PEI e la PEI pura alla temperatura di 45°C.

6.3 Cinetiche di assorbimento di Skydrol, Jet-fuel e Metiletilchetone

La completa miscibilità tra PEEK e PEI permette come visto in precedenza, di ottimizzare, variando la composizione, alcune rilevanti proprietà dei componenti puri. In quest'ottica, è stato condotto uno studio sulla stabilità di miscele PEEK/PEI 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70 e 20/80 in tre tipologie di solventi: Skydrol, Jet-fuel, e Metiletilchetone (MEK). Questi solventi costituiscono ambienti chimicamente aggressivi presenti in ambito aeronautico. Infatti, lo Skydrol e lo Jet-fuel sono utilizzati, rispettivamente, come fluido idraulico e come carburante.

Nelle Figure 6.9a e 6.9b sono riportate le cinetiche di assorbimento condotte a 60°C di Skydrol in PEEK e PEI e in miscele PEEK/PEI, espresse come aumento di peso percentuale in funzione del tempo. Per i componenti puri (Figura 6.9a) il PEEK è quello che presenta una cinetica di assorbimento più lenta e un valore all'equilibrio più basso. Comunque, per entrambi si registra un assorbimento iniziale che aumenta linearmente con il tempo per poi assestarsi ad un valore di plateau intorno al 3% per il PEEK e al 9% per la PEI.

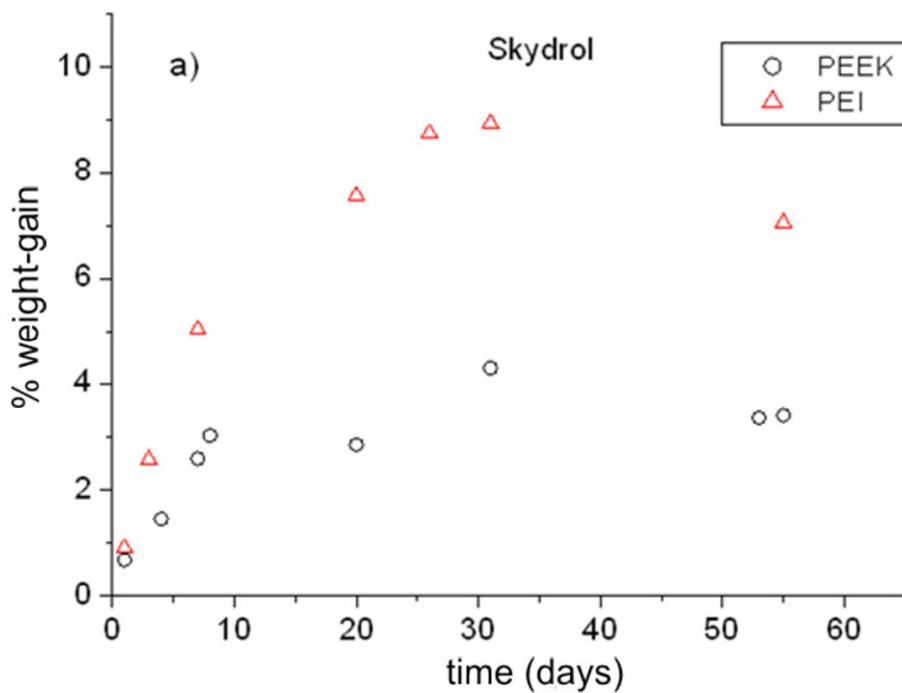


Figura 6.9a. Assorbimento di Skydrol in PEEK e PEI in funzione del tempo a 60°C.

I risultati di Figura 6.9a conferma la maggiore resistenza chimica del PEEK, dovuta alla sua struttura molecolare e al fatto di essere un polimero semicristallino. Sebbene, in questo caso il grado di cristallinità del PEEK non supera il 6%. Comunque, dati di letteratura riportano per campioni di PEEK ad alto contenuto cristallino valori di assorbimento di Skydrol intorno al 2% a 70°C [31]. La maggiore resistenza del PEEK si riflette sulle cinetiche di assorbimento delle miscele. Infatti, come mostrato in Figura 6.9b, tutte le leghe esibiscono una lieve perdita di peso che si riduce in modo significativo all'aumentare del contenuto di PEEK.

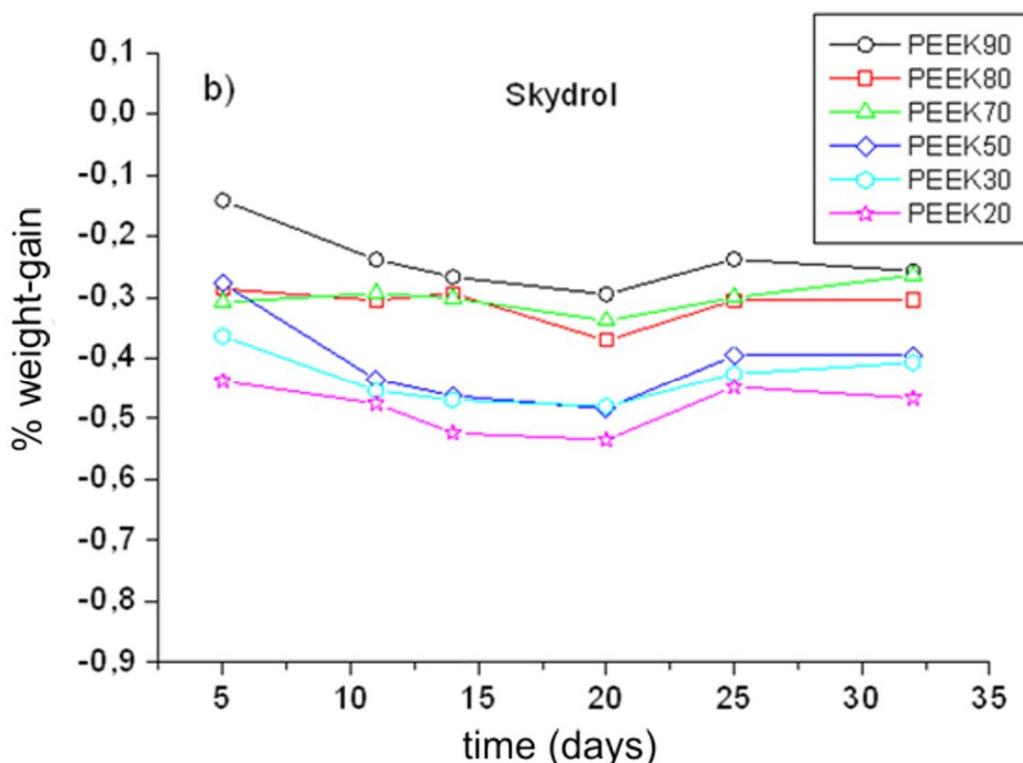


Figura 6.9b. Assorbimento di Skydrol in miscele PEEK/PEI in funzione del tempo a 60°C.

Le Figure 6.10a e 6.10b riportano le cinetiche di assorbimento con Jet-fuel. I dati mostrano per i componenti puri (Figure 6.10a) un assorbimento più basso di quello riscontrato con lo Skydrol. In questo caso il PEEK presenta una cinetica più veloce della PEI, raggiungendo un valore dello 0.6% dopo circa 7 giorni, mentre per la PEI la quantità di solvente assorbita, non supera lo 0.1%. A tempi più lunghi il PEEK mantiene questo valore, anche se i dati risultano alquanto disomogenei. Per la PEI, invece, il processo di assorbimento continua lentamente, pervenendo ad un valore intorno allo 0.2% dopo circa 50 giorni. Per le miscele (Figura 6.10b), fatta eccezione della lega 90/10, si evidenzia un lieve aumento di peso dopo i primi 5 giorni, seguito da un andamento simile a quello riscontrato per lo Skydrol. Infatti, la piccola riduzione di peso che si riscontra dopo circa 10 giorni rimane costante nel tempo e si riduce all'aumentare della concentrazione di PEEK.

Infine nelle Figure 6.11a e 6.11b sono riportati i dati cinetici ottenuti con il MEK. Sia per i componenti puri sia per le miscele si osservano valori di assorbimento più alti di quelli riscontrati con Skydrol e Jet-fuel. In particolare, la PEI (Figura 6.11a) mostra una cinetica molto veloce con un assorbimento che raggiunge un valore intorno al 20% dopo

circa cinque giorni. Per il PEEK il processo è più lento con un assorbimento che non supera il 7%. Le leghe seguono una cinetica simile a quella della PEI ma con valori di assorbimento decrescenti all'aumentare del tenore di PEEK:

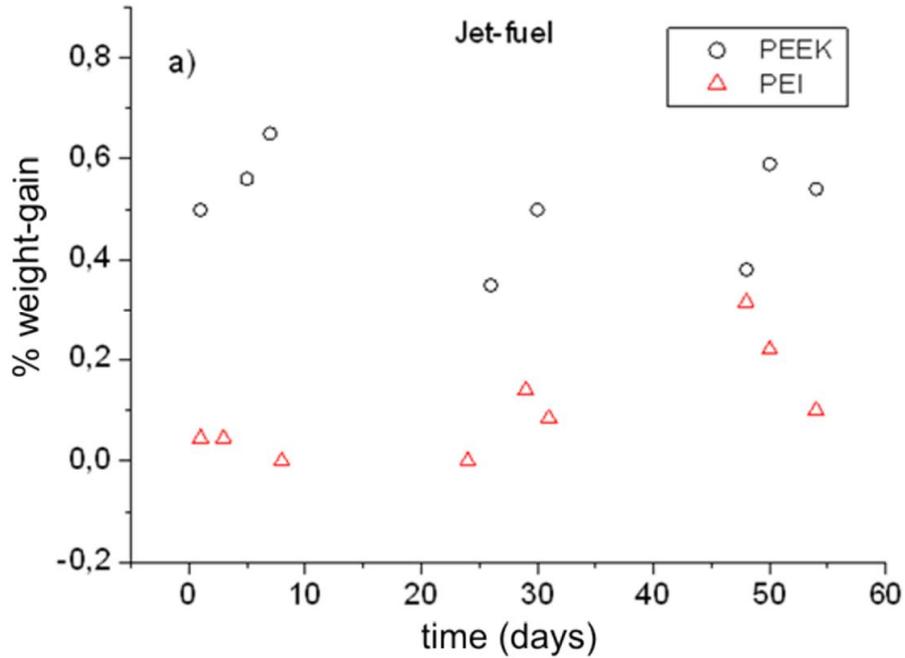


Figura 6.10a. Assorbimento di Jet-fuel in PEEK e PEI in funzione del tempo a 60°C.

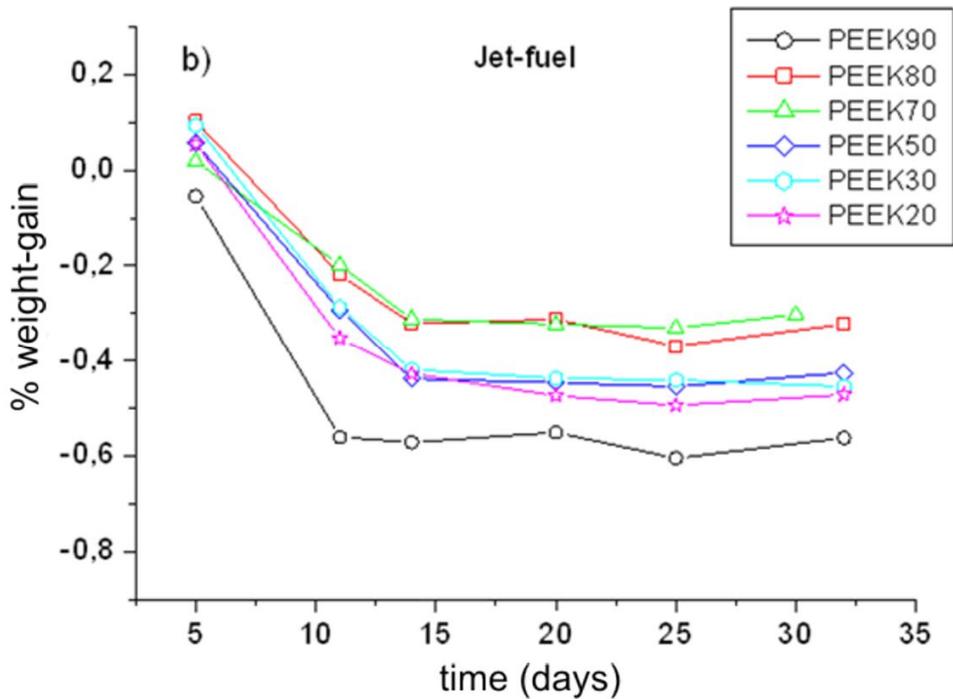


Figura 6.10b. Assorbimento di Jet-fuel in miscela PEEK/PEI in funzione del tempo a 60°C.

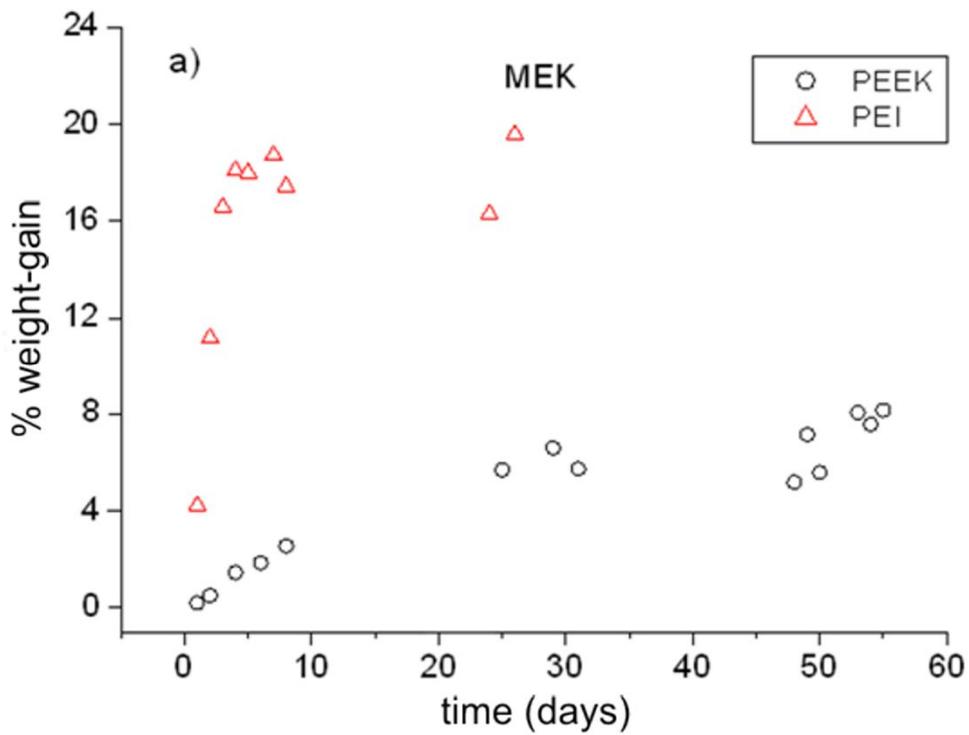


Figura 6.11a. Assorbimento di MEK in PEEK e PEI in funzione del tempo a 60°C.

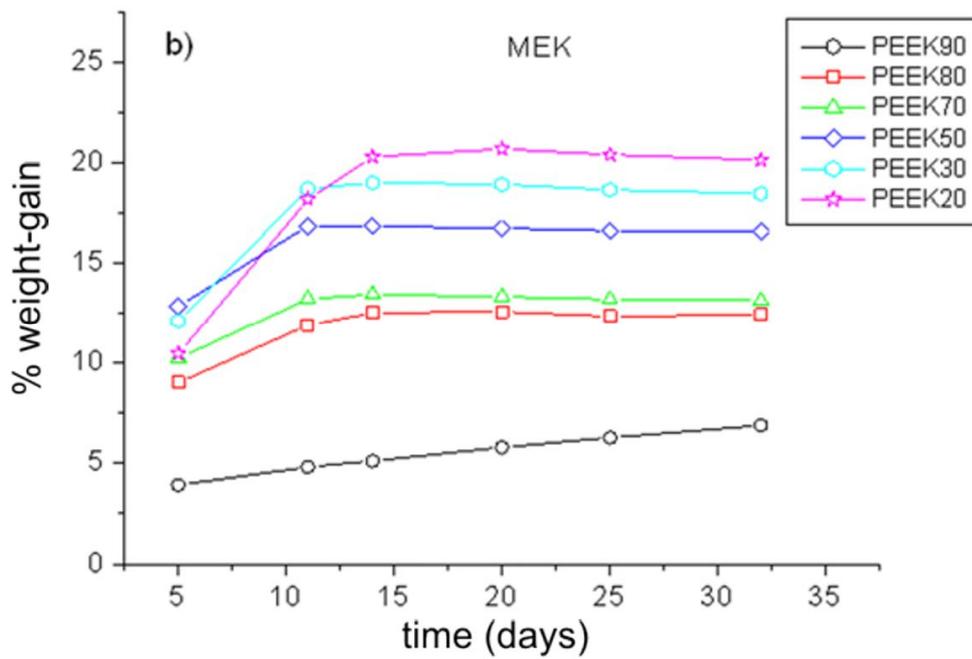


Figura 6.11b. Assorbimento di MEK in miscele PEEK/PEI in funzione del tempo a 60°C.

Bibliografia

- [1] Chiou J.S., Barlow J.W., Paul D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* (1985) 30, 1173.
- [2] Chiou J.S., Paul D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* (1986) 32, 4793.
- [3] Chiou J.S., Paul D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* (1986) 32, 2897.
- [4] Chiou J.S., Paul D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* (1987) 34, 1503.
- [5] Chiou J.S., Paul D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* (1987) 34, 1037.
- [6] Chiou J.S., Paul D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* (1987) 33, 2935.
- [7] Masi P., Paul D.R., Barlow J.W., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, (1982) 20, 15.
- [8] Morel G., Paul D. R, *J. Membr. Sci.*, (1982) 10, 273.
- [9] Maeda Y., Paul D.R., *Polymer*, (1985) 26, 2055.
- [10] Pfennig J.L.G., Keskkula H., Paul D.R, *J. Appl. Polym. Sci.*, (1986) 32, 3657.
- [11] Schult K.A., Paul D.R., *J. Polym Sci B: Polym Phys* (1997) 35, 655.
- [12] Tsang C.J., Clark J.C., Wellinghof S.T, Miller W.G., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, (1991) 29, 247.
- [13] Swinyard B.T., Sagoo P.S., Barrie J.A., Ash, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1990) 41, 2479.
- [14] Singh V.B., Barrie J.A, Walsh D.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, (1986). 31, 295.
- [15] Fox T.G., *Bull. Am.Phys. Soc.*, (1956) 1, 123.
- [16] Hsiao B.S., Sauer B.B., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, (1993) 31, 901.
- [17] Hsiao B.S., Sauer B.B., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, (1993) 31, 917.
- [18] Hudson S.D., Davis D.D., Lovinger A.J., *Macromolecules*, (1992) 25, 1759.
- [19] Crevecoeur G., Groeninckx G., *Macromolecules*, (1991) 24, 1190.
- [20] Ivanov D.A, Jonas A.M., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (1998) 36 919.
- [21] Chen H.L., Porter R.S., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (1993) 31 1845.
- [22] Hsiao B.S., Sauer, B.B., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (1993) 31 901.
- [23] Alain M.J., Ivanov D.A., Do Y.Y., *Macromolecules* (1998) 31, 5352.
- [24] Hudson S.D.,... Davis D.D., Lovinger A.J., *Macromolecules* (1992) 25, 1759.
- [25] Bassett, D.C., Olley R.H., Al Raheil I.A., *M. Polymer* (1988) 29, 1745.

- [26] Lovinger, A.J.; Davis, D.D., *J. Appl. Phys.* (1985) 58, 2843.
- [27] Lovinger, A J., Davis D.D., *Macromolecules* (1986) 19, 1861.
- [28] Ramani R., Alam S., *Thermochimica Acta* (2010) 511 179.
- [29] Koros W.J., Paul D.R., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* (1978) 16, 1947.
- [30] Scholes C.A., Kentish S.E, Stevens G.W., *Sep. Purif. Rev.* (2009) 38, 1.
- [31] Eric J., Seferis J.C., Keenan J.D., *Polymer* (1984) 25, 1845.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata investigata la modellazione della termodinamica di assorbimento di acqua in matrici vetrose ad elevate prestazioni di PEEK e PEI e l'influenza della composizione sull'assorbimento di acqua all'equilibrio in leghe miscibili di PEEK e PEI. Inoltre, è stato condotto uno studio volto a valutare la resistenza chimica delle leghe PEEK/PEI in tre tipologie di solventi (Skydrol, Jet-Fuel e Metiletilchetone) impiegati in ambito aeronautico.

Sono stati sviluppati due nuovi modelli a *lattice fluid* per sistemi vetrosi, che includono la formazione di legami a idrogeno (HB) tra i componenti. L'approccio utilizzato è stato quello di estendere le teorie di equilibrio dei polimeri gommosi al caso di non-equilibrio dei polimeri vetrosi, mediante l'introduzione di variabili di stato interne, che agendo come parametri d'ordine, quantificano lo scostamento dalle condizioni di equilibrio. Pertanto, seguendo una procedura analoga a quella di *Doghieri e Sarti* nel derivare la teoria generale NETGP (*Non Equilibrium Theory for Glassy Polymers*), sono state estese le teorie di equilibrio SLHB (*Sanchez-Lacombe Hydrogen Bonding*) e NRHB (*Non Random Hydrogen Bonding Theory*) a sistemi vetrosi con interazioni HB. I modelli prodotti sono stati riferiti con i termini NETGP-SLHB e NETGP-NRHB.

Nella teoria NETGP la densità della matrice vetrosa è il solo parametro d'ordine utilizzato per descrivere lo stato di non equilibrio del sistema. Per i modelli NETGP-SLHB e NETGP-NRHB, oltre alla densità sono stati selezionati opportuni parametri d'ordine, per tener conto degli effetti delle interazioni HB e di quelli *non-random* della miscelazione. In particolare, per il modello NETGP-SLHB è stato introdotto un set di parametri d'ordine, \underline{N}_{ij}^{HB} , come variabili di stato interne, per la formazione dei legami HB, mentre per il modello NETGP-NRHB, in aggiunta a \underline{N}_{ij}^{HB} e alla densità è stato impiegato un set di parametri d'ordine, \underline{N}_{rs}^{NR} , per tener conto dei contatti *non-random* tra i componenti nel *lattice fluid*. Per l'evoluzione cinetica dei due set di parametri d'ordine è stata ipotizzata la formazione di uno stato di equilibrio istantaneo, che ha permesso di ottenere equazioni più facilmente utilizzabili per interpretare le isoterme sperimentali di assorbimento d'acqua in PEEK e PEI alle varie temperature investigate.

Nel definire le interazioni HB nelle miscele PEEK/acqua e PEI/acqua, da impiegare nei modelli NETGP-SLHB e NETGP-NRHB, è stato supposto che solo le molecole

d'acqua possano formare interazioni del tipo *self-HB*. Mentre, per le interazioni *cross-HB* è stato assunto che i due gruppi donatori di protoni presenti su ciascuna molecola d'acqua interagiscano con i gruppi accettori di protoni presenti nel PEEK e nella PEI. Sulla base di studi di spettroscopia FTIR un solo tipo di accettori di protoni (carbonile) è stato considerato, nella misura di un gruppo per unità ripetitiva per il PEEK, e quattro gruppi per unità ripetitiva per la PEI.

L'analisi delle isoterme di assorbimento conseguita con il solo modello NELF (*Non Equilibrium Lattice Fluid Model*) che non considera alcuna interazione tra i componenti, evidenziava un'insoddisfacente interpretazione dei dati sperimentali, per la sua incapacità di riprodurre la concavità verso l'alto ad alti valori di attività, dovuta al *clustering* delle molecole d'acqua assorbite. Viceversa, entrambi i modelli NETGP-SLHB e NETGP-NRHB fornivano un ottimo *fitting* dei dati sperimentali in tutto l'intervallo di attività esaminato. Questo miglioramento rispetto al modello NELF è per il contributo all'energia libera di *Gibbs* dovuto alla formazione di legami a idrogeno e, in particolare, a quello derivante dalle interazioni *self-HB* che consente di descrivere in maniera accurata la concavità verso l'alto ad alti valori di attività

Una volta determinati i parametri di *fitting* dalle isoterme sperimentali di assorbimento, i modelli sono stati impiegati per predire l'ammontare delle interazioni *self-HB* e *cross-HB* che hanno luogo all'equilibrio, nelle miscele PEEK/acqua e PEI/acqua, alle temperature investigate. I risultati mostravano per le interazioni *self-HB* una concavità verso l'alto, che rifletteva la tendenza delle molecole d'acqua a formare *clusters* all'aumentare della concentrazione d'acqua. Invece, le interazioni *cross-HB* presentavano una lieve concavità verso il basso che denotava il raggiungimento di una condizione di saturazione dei siti accettori di protoni presenti nel PEEK e nella PEI. Per il sistema PEI/acqua i risultati conseguiti con il modello NETGP-NRHB sono stati comparati con quelli ottenuti sperimentalmente mediante misure di spettroscopia FTIR. Le predizioni del modello risultavano in buon accordo con i dati sperimentali.

Misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC) di leghe PEEK/PEI confermavano la completa miscibilità allo stato amorfo dei componenti. Infatti, le miscele mostravano una sola T_g che aumentava all'aumentare del contenuto di PEI con valori che erano in ottimo accordo con quelli previsti dall'equazione di *Fox*. Inoltre, le entalpie di cristallizzazione e di fusione, evidenziavano che per concentrazioni di PEI > 50% la miscelazione dava luogo a materiali con una morfologia amorfa.

Isoterme di assorbimento di acqua in miscele PEEK/PEI alle temperature di 30, 45, 60, e 70°C, mostravano andamenti simili a quelli dei componenti puri. In particolare, tutte le leghe esibivano una concavità verso l'alto ad alti valori di attività prodotta dal *clustering* delle molecole di acqua e non da fenomeni di plasticizzazione della matrice, data la modesta quantità di acqua assorbita all'equilibrio e l'elevata T_g delle miscele. Le leghe presentavano assorbimenti di acqua all'equilibrio inferiore alla PEI pura in tutto l'intervallo di attività investigato. Tal effetto aumentava all'aumentare del contenuto di PEEK

Infine, le cinetiche di assorbimento di Skydrol, Jet-fuel e Metiletilchetone (MEK) in miscele PEEK/PEI mostravano modesti assorbimenti di Skydrol e bassi assorbimenti di Jet-fuel per i componenti puri, mentre le miscele esibivano una lieve perdita di peso che si riduceva all'aumentare del contenuto di PEEK. Viceversa, assorbimenti maggiori si riscontravano con il MEK, principalmente per la PEI e per le leghe ad alti contenuti di PEI.

Appendice A: Principali proprietà del PEEK e della resina Ultem - PEI

Tabella 1. Vitrex PEEK: EK301012 (Good fellow Co., PA, USA)

Resistenza chimica

Acidi concentrati: buona
Acidi diluiti: buona
Alcoli : buona
Idrocarburi aromatici: buona
Idrocarburi alogenati: buona

Proprietà elettriche

Costante dielettrica a 1 kHz: 3.2-3.3
Resistività volumetrica: 10^{15} - 10^{16} Ohm cm
Fattore di dissipazione a 1 Mhz: 0.003

Proprietà meccaniche

Coefficiente di frizione: 0.18
Deformazione a rottura: 50%
Hardness-Rockwell: M99
Resistenza all'impatto (Izod): 85 J/m
Rapporto di Poisson: 0.4
Modulo a trazione: 3.7-4.0 GPa
Resistenza a trazione: 70-100 MPa

Proprietà Fisiche

Densità: 1.26-1.32 g/cm³
Infiammabilità: V-0
Resistenza alla radiazione: buona
Resistenza alla radiazione UV: buona
Assorbimento di acqua oltre 24 ore: 0.1-0.3%

Proprietà termiche

Heat-deflection temperature – 1.8 MPa: 160°C
Calore specifico: 1340 JK⁻¹kg⁻¹
Conducibilità termica a 23°C: 0.25 Wm⁻¹K⁻¹
Temperatura massima di lavoro: 250°C

Tabella 2. Ultem-PEI: E1311050 (Good fellow Co., PA, USA)

Resistenza chimica

Acidi concentrati: buona
Acidi diluiti: buona
Alcoli : buona
Idrocarburi aromatici: scarsa
Idrocarburi alogenati: buona

Proprietà elettriche

Costante dielettrica a 1kHz: 3.1
Resistenza dielettrica: 30 KVmm⁻¹
Resistività volumetrica: 7x10¹⁵ Ohm cm
Fattore di dissipazione a 1 Mhz: 0.0013
Resistività volumetrica 7x10¹⁵ Ohm cm

Proprietà meccaniche

Modulo a compressione: 2.9 GPa
Resistenza a compressione: 140 MPa
Deformazione a rottura: 60%
Hardness-Rockwell: R125
Resistenza all'impatto (Izod): 50 J/m
Rapporto di Poisson: 0.44
Modulo a trazione: 2.9 GPa
Resistenza a trazione: 85 MPa

Proprietà Fisiche

Densità: 1.27 g/cm³
Infiammabilità: V-0
Resistenza alla radiazione: buona
Resistenza alla radiazione UV: buona
Assorbimento di acqua oltre 24 ore: 0.25%

Proprietà termiche

Heat-deflection temperature – 1.8 MPa: 190°C
Calore specifico: 2000 JK⁻¹kg⁻¹
Conducibilità termica a 23°C: 0.22 Wm⁻¹K⁻¹
Temperatura massima di lavoro: 170-200°C

Appendice B: Nomenclatura

Simboli e definizione

a	attività del penetrante.
a_j^i	numero di gruppi accettori di protoni di tipo j in una molecola di tipo i .
a^{res}	energia residua di <i>Helmholtz</i> .
a^{hs}	contributo all'energia residua di <i>Helmholtz</i> dovuto alle sfere rigide che costituiscono i segmenti molecolari.
a^{chain}	contributo all'energia residua di <i>Helmholtz</i> dovuto alla formazione di segmenti di catena.
A	energia libera di <i>Helmholtz</i> .
$A_{N_{ij}}^{HB}$	affinità del set di variabili di stato interne \underline{N}_{ij}^{HB} .
$A_{N_{rs}}^{NR}$	affinità del set di variabili di stato interne \underline{N}_{ij}^{NR} .
A_{ρ_2}	affinità della variabile di stato interna ρ_2 .
$A_{\rho_2}^{IE}$	affinità di ρ_2 nell'ipotesi di equilibrio istantaneo a una data temperatura, pressione, composizione e densità del polimero.
C^0	concentrazione iniziale.
d_i^k	numero di donatori di protoni di tipo i in ciascuna molecola di tipo k .
D	coefficiente di diffusione.
D_e	numero di <i>Deborah</i> .
D^T	coefficiente termodinamico di diffusione.
E_{act}	energia di attivazione del processo diffusivo.
E_H	energia associata alla formazione di legami a idrogeno.
E_{ij}^0	energia molare associata alla formazione di legami a idrogeno tra gruppi donatori di protoni di tipo i e gruppi accettori di protoni di tipo j .
E_{11}^{0w}	energia molare associata alla formazione di legami a idrogeno tra molecole di acqua (<i>self-HB</i>) nell'acqua pura.
E_{11}^{0wp}	energia molare associata alla formazione di legami a idrogeno tra molecole di acqua (<i>self-HB</i>) nella miscela polimero-penetrante.
f_0	frazione di siti vuoti nel <i>lattice</i> .
f_i	frazione di siti occupati nel <i>lattice</i> .
g	funzione di distribuzione radiale.
G	energia libera di <i>Gibbs</i> della miscela polimero-penetrante.
G_{LF}	contributo all'energia libera di <i>Gibbs</i> dovuto al modello a <i>lattice fluid</i> .
G_H	contributo all'energia libera di <i>Gibbs</i> dovuto alla formazione di legami a idrogeno.

G_{ij}^0	energia molare di <i>Gibbs</i> associata alla formazione di legami a idrogeno tra gruppi donatori di protoni di tipo <i>i</i> e gruppi accettori di protoni di tipo <i>j</i> .
G^{IE}	energia molare di <i>Gibbs</i> della miscela polimero-penterante nell'ipotesi di uno stato di equilibrio istantaneo.
I_1, I_2	abbreviazioni definite dalle equazioni 1.154 e 1.155
\bar{J}	flusso di massa del penetrante.
K_c, K_p	coefficienti di solubilità.
\bar{K}	coefficiente di ripartizione.
k	costante di <i>Boltzmann</i> .
k_m	costante di <i>Henry</i> .
k_{ij}	parametro di interazione tra le specie <i>i</i> e <i>j</i> .
k_{sw}	coefficiente di <i>swelling</i> della miscela polimero-penetrante.
m	numero di segmenti per catena.
M_t	massa assorbita al tempo <i>t</i> .
M_∞	massa assorbita all'equilibrio.
M_{wi}	peso molecolare del componente <i>i</i> .
M_i	numero di siti di associazione presenti nella molecola <i>i</i> .
m_2	massa del polimero puro.
n	numero di tipi di accettori di protoni nel sistema.
N	numero di molecole nel <i>lattice</i> .
N_r	numero di siti nel <i>lattice</i> .
N_0	numero di siti vuoti nel <i>lattice</i> .
N_{i0}	numero di gruppi donatori di protoni di tipo <i>i</i> non legati.
N_{0j}	numero di gruppi accettori di protoni di tipo <i>j</i> non legati.
N_{ij}	numero di legami a idrogeno tra un donatore di protoni di tipo <i>i</i> e un accettore di protoni di tipo <i>j</i> .
N_d^i	numero totale di gruppi donatori di protoni di tipo <i>i</i> nel sistema.
N_d^j	numero totale di gruppi accettori di protoni di tipo <i>j</i> nel sistema.
N_{ij}^{HB}, N_{rs}^{NR}	componenti generici <i>ij</i> e <i>rs</i> dei set \underline{N}_{ij}^{HB} e \underline{N}_{rs}^{NR} .
n_1	numero di moli del componente 1.
n_2	numero di moli del componente 2.
n_1^{PE}	numero di moli di penetrante nella miscela polimero-penetrante in uno stato di pseudo-equilibrio.
N_{rr}	numero di contatti esterni tra segmenti molecolari nel <i>lattice</i> .
N_{00}	numero di contatti tra siti vuoti nel <i>lattice</i> .
N_{r0}	numero di contatti tra un segmento e un sito vuoto nel <i>lattice</i> .
$N_{\alpha\beta,H}$	numero totale di legami a idrogeno tra un donatore α e un accettore β nel sistema.

\underline{N}_{ij}^{HB}	parametro d'ordine in cui il componente generico rappresenta l'effettivo numero di legami a idrogeno tra gruppi donatori di protoni di tipo i e gruppi accettori di protoni di tipo j .
\underline{N}_{rs}^{NR}	parametro d'ordine in cui componente generico rappresenta il numero effettivo di contatti <i>non-random</i> nel lattice tra segmenti di tipo r e segmenti di tipo s .
N_{rs}^{NR}	componente generico del set \underline{N}_{rs}^{NR} .
N_{ij}^{HB}	componente generico del set \underline{N}_{ij}^{HB} .
n_{11}^{wp}	moli di legami a idrogeno <i>self-HB</i> nella miscela polimero-penetrante.
n_{12}^{wp}	moli di legami a idrogeno <i>cross-HB</i> nella miscela polimero-penetrante.
p	pressione del sistema.
p_i^*	pressione caratteristica del componente i .
p_0	tensione di vapore del penetrante.
\tilde{P}	pressione ridotta del sistema.
\tilde{P}_1	pressione ridotta del componente 1.
P^*	pressione caratteristica della miscela.
P_{ij}	probabilità di interazione per un donatore di tipo i e un accettore di tipo j .
q	numero medio dei contatti nel <i>lattice</i> per molecola nella miscela polimero-penetrante.
q_1	numero di contatti nel <i>lattice</i> per molecola per il componente 1.
Q	funzione di partizione.
Q_R	funzione di partizione associata alla distribuzione <i>random</i> dei segmenti di catena nel <i>lattice</i> .
Q_{NR}	funzione di partizione associata alla distribuzione <i>non random</i> dei segmenti di catena nel <i>lattice</i> .
Q_P	funzione di partizione associata alla formazione di interazioni fisiche nel <i>lattice</i> .
Q_H	funzione di partizione associata alla formazione di legami a idrogeno nel <i>lattice</i> .
r_i	numero di celle nel <i>lattice</i> occupati da una molecola del componente i .
r_1	numero di celle nel <i>lattice</i> occupate da una molecola del componente 1.
r_2	numero di celle nel <i>lattice</i> occupate da una molecola del componente 2.
r_1^0	numero di segmenti di penetrante nello stato puro.
R	costante universale dei gas.
s	numero di contatti nel <i>lattice</i> per segmento di molecola.
s_1	numero di contatti nel <i>lattice</i> per segmento di molecola del componente 1.
s_2	numero di contatti nel <i>lattice</i> per segmento di molecola del componente 2.
S_{ij}^0	entropia molare associata alla formazione di legami a idrogeno tra gruppi donatori di protoni di tipo i e gruppi accettori di protoni di tipo j .

S_{11}^{0w}	entropia molare di formazione di legami a idrogeno tra molecole di acqua (<i>self-HB</i>) nella fase acqua pura.
T	temperatura del sistema.
T^*	temperatura caratteristica della miscela.
\tilde{T}_1	temperatura ridotta del componente 1
\tilde{T}	temperatura ridotta del sistema.
\tilde{T}_i	temperatura caratteristica del componente i .
T_g	temperatura di transizione vetrosa.
v^*	volume nello stato di <i>close-packed</i> di una cella elementare nel <i>lattice</i> .
v	volume totale del sistema.
\tilde{v}	volume ridotto.
V_f	volume libero.
V_{LF}	volume totale del sistema derivante dal modello a <i>lattice fluid</i> .
V^*	volume del sistema nello stato di <i>close-packed</i> .
V_{ij}^0	volume molare associato alla formazione di legami a idrogeno tra gruppi donatori di protoni di tipo i e gruppi accettori di protoni di tipo j .
V_{11}^{0w}	volume molare associato alla formazione di legami a idrogeno tra molecole di acqua (<i>self-HB</i>) nella fase di acqua pura.
V_{12}^{0wp}	volume molare associato alla formazione di legami a idrogeno tra donatori di protoni presenti nell'acqua e accettori di protoni del polimero (<i>cross-HB</i>) nella miscela polimero-penetrante.
v_{sp}^*	il contributo al volume specifico di <i>close-packed</i> dei componenti puri.
v_i^*	volume <i>hard-core</i> per segmento del componente puro i .
x	distanza radiale ridotta tra due segmenti.
x_k	frazione molare del componente k nella miscela.
x_2	frazione molare del componente 2.
x_1	frazione molare del componente 1.
X^{Ai}	frazione di molecole i non legate al sito A .
X_c	cristallinità del PEEK.
Y_i	parametro d'ordine.
w^{am}	frazione di massa della fase amorfa del PEEK.
w_1^{am}	frazione di massa di acqua assorbita all'equilibrio dalla fase amorfa del PEEK amorfa.
w_1^{tot}	frazione di massa di acqua totale assorbita all'equilibrio da un campione di PEEK semicristallino.
Z	coefficiente di compressibilità,
z	numero di coordinazione del <i>lattice</i> .

Lettere greche

ΔG_{mix}	energia libera di mescolamento.
ΔH_m	entalpia di fusione del PEEK.
ΔH_m^0	entalpia di fusione di un campione di PEEK completamente cristallino.
ΔH_{mix}	entalpia di mescolamento.
ΔS_{mix}	entropia di mescolamento.
Δ^{AiBj}	forza d'interazione tra i siti A e B appartenenti a due differenti molecole i e j .
Γ_{00}	fattore <i>non-random</i> per la distribuzione di un sito vuoto intorno a un altro sito vuoto nel <i>lattice</i> .
Γ_{11}	fattore <i>non-random</i> per la distribuzione di un sito occupato dal componente 1 intorno a un altro sito occupato dal componente 1 nel <i>lattice</i> .
δ_1	numero di configurazioni disponibili a una molecola del componente 1 nello stato di "close-packed".
ε_h^*	contributo entalpico all'energia d'interazione per mole di segmento del componente puro nel <i>lattice fluid</i> .
ε_s^*	contributo entropico all'energia d'interazione per mole di segmento del componente puro nel <i>lattice fluid</i> .
ε_i^*	energia di interazione intersegmentale per mole di segmento del componente i nel <i>lattice fluid</i> .
ε_{ij}^*	energia di interazione tra le specie i e j .
ε_{kk}	energia di interazione dovuta al contatto $k-k$ nel <i>lattice</i> .
η_{red}	viscosità ridotta.
θ	tempo di diffusione.
μ_i^0	potenziale chimico del componente puro i .
μ_1	potenziale chimico del componente 1.
μ_k	potenziale chimico del componente k nella miscela.
$\mu_{1.LF}$	contributo dovuto al modello a <i>lattice fluid</i> al potenziale chimico del componente 1.
$\mu_{1,HB}$	contributo dovuto alla formazione di legami a idrogeno al potenziale chimico del componente 1
$\mu_{1,POL}^{IE}$	potenziale chimico del componente 1 nella miscela polimero-pentrante nell'ipotesi di equilibrio istantaneo.
$\mu_{1,LF,POL}^{IE}$	contributo del modello a <i>lattice fluid</i> al potenziale chimico del componente 1 nella miscela polimero-penetrante in condizioni di equilibri istantaneo.
$\mu_{1,HB,POL}^{IE}$	contributo dovuto alla formazione di legami a idrogeno al potenziale chimico del componente 1 nella miscela polimero penetrante in condizioni di equilibrio istantaneo.

$\mu_{1,POL}$	potenziale di non-equilibrio del penetrante nella miscela polimero-penetrante.
$\mu_{1,EXT}$	potenziale chimico del penetrante nella fase esterna.
$\mu_{2,LF}$	contributo al potenziale chimico del componente 2 relativo al modello a <i>lattice fluid</i> .
v_d^1	numero medio di donatori di protoni di tipo i per segmento molecolare.
v_{i0}	numero medio di donatori di protoni non legati di tipo i per segmento molecolare.
v_a^j	numero medio di accettori di protoni di tipo j per segmento molecolare.
v_{0j}	numero medio di accettori di protoni non legati di tipo j per segmento molecolare.
v_H	numero totale di legami a idrogeno per segmento molecolare.
v_{ij}	numero di legami a idrogeno tra un donatore di protoni di tipo i e un accettore di protoni di tipo j .
$\tilde{\rho}$	densità ridotta.
ρ^*	densità in condizioni di “close-packed” della miscela polimero-penetrante.
ρ_i^*	densità in condizioni di “close-packed” per il componente 1.
ρ_2	densità del polimero nella miscela polimero-penetrante.
$\rho_{2,\infty}$	densità del polimero nella miscela polimero-penetrante in condizioni di pseudo-equilibrio.
ρ_2^0	densità del polimero puro, corrispondente anche alla densità del polimero nella miscela polimero-penetrante in condizioni di pseudo-equilibrio.
ρ_2^{EQ}	densità del polimero nella miscela polimero-penetrante in condizioni di equilibrio.
ρ_{2am}^0	densità della fase amorfa del PEEK.
ρ_{2cr}^0	densità della fase cristallina del PEEK.
τ_R	tempo caratteristico di rilassamento del sistema polimero-penetrante.
τ_D	tempo caratteristico di diffusione.
ϕ_i	frazione volumetrica del componente i -esimo.
ϕ_1	frazione volumetrica nello stato di “close-packed” del componente 1.
ϕ_2	frazione volumetrica nello stato di “close-packed” del componente 2.
φ_1	frazione in volume del penetrante nella miscela
φ_2	frazione in volume del polimero nella miscela.
φ_a	frazione di volume della fase amorfa in un polimero semicristallino
ψ	funzione di partizione totale del sistema polimero-penetrante.
ψ_{12}	parametro di interazione binario.
Ω_R	termine combinatoriale della funzione di partizione di un sistema con una distribuzione <i>random</i> di siti vuoti.

Ω_{NR}	termine correttivo per siti vuoti distribuiti in maniera <i>non random</i> .
ω	numero di configurazioni accessibili per un singolo segmento nello stato di <i>close-packed</i> .
ω_2	frazione di massa del componente 2.