

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
XXVII CICLO

Trasporto di vapori in sistemi polimerici. Aspetti interazionali ed
evoluzione strutturale analizzati mediante spettroscopia vibrazionale in
risoluzione temporale

di Pietro La Manna

COORDINATORE

CH. MO PROF. GIUSEPPE MENSITIERI

RELATORI

CH. MO PROF. GIUSEPPE MENSITIERI

CH. MO DOTT. PELLEGRINO MUSTO

TRIENNIO 2012-2015

Indice

Introduzione al lavoro di tesi	1
Bibliografia	8
<u>Capitolo 1.</u> <i>Trasporto di massa in polimeri</i>	10
1.1 Assorbimento in polimeri	11
1.2 Modello Solution-Diffusion	13
1.3 Diffusione Fickiana e calcolo del coefficiente di diffusione	15
1.4 Modelli di adsorbimento in presenza di interazioni specifiche	21
1.5 Modello di Langmuir	22
1.6 Modello di Bet	24

1.7 Assorbimento in polimeri vetrosi: Dual Sorption Model	26
Bibliografia	30

Capitolo 2. *La spettroscopia Infrarossa nell'analisi dei Polimeri*

2.1 Introduzione alla Spettroscopia IR	33
2.2 Assorbimento IR	38
2.3 Evoluzione degli spettrometri	43
2.3.1 Spettrofotometro a dispersione	44
2.3.2 Spettrofotometro IR a trasformata di Fourier	46
2.4 Analisi quantitativa	50
2.5 Studio delle interazioni molecolari	52
2.6 Spettroscopia bidimensionale di correlazione (2D-COS)	55
Bibliografia	60

Capitolo 3. *Materiali e Metodi*

3.1 Materiali	63
3.2 Procedura di preparazione dei campioni	66
3.2.1 Poliimmidi	66
3.2.2 Poliesteri e PPO	67
3.3 Metodi: Spettroscopia FTIR nell'analisi dei dati cinetici e di equilibrio	68

3.3.1	Descrizione dell'apparato IR per le misure di assorbimento	68
3.3.2	Protocollo sperimentale di una misura di assorbimento IR	70
3.3.3	Analisi dei dati spettroscopici	72
3.4	Prove di assorbimento gravimetrico	76
	Bibliografia	80

Capitolo 4. *Risultati e discussione: Poliesteri/Acqua* 82

4.1	Sistema PCL/H ₂ O	83
4.1.1	Analisi gravimetrica	83
4.1.2	Cinetiche di assorbimento	84
4.1.3	Analisi spettroscopica	87
4.1.4	Analisi 2D-COS	89
4.1.5	Identificazione dei siti di interazione	94
4.1.6	Determinazione quantitativa delle diverse specie di acqua	101
4.2	Sistema PPSeb/H ₂ O	110
4.2.1	Analisi gravimetrica	110
4.2.2	Analisi spettroscopica	113
	Bibliografia	122

Capitolo 5. *Risultati e discussione: Poliimmidi/Metanolo* 124

5.1	Analisi gravimetrica	125
-----	----------------------	-----

5.2 Analisi spettroscopica	126
5.3 Cinetiche di assorbimento	131
5.4 Identificazione dei siti di interazione	134
5.5 Determinazione quantitativa delle diverse specie di metanolo	141
Bibliografia	152

Capitolo 6. *Risultati e discussione: PPO/Benzene* 154

6.1 Analisi spettroscopica	155
6.2 Determinazione del grado di cristallinità mediante sottrazione spettrale	158
6.3 Cinetica di diffusione	166
Bibliografia	171

Capitolo 7. *Conclusioni* 173

Introduzione al lavoro di tesi

La presente tesi di dottorato riguarda lo studio dei fenomeni diffusivi di gas e vapori in diverse matrici polimeriche utilizzando tecniche spettroscopiche (*time-resolved* FTIR) e gravimetriche.

Il problema del trasporto di sostanze a basso peso molecolare nei polimeri ha una grande rilevanza scientifica e tecnologica e negli ultimi 40 anni l'attività di ricerca in questo settore è stata vasta e approfondita. Le tecniche tradizionali per monitorare la diffusione di gas o vapori in film polimerici sono di tipo gravimetrico (cfr. 3.4). Nel presente lavoro queste tecniche sono state accoppiate con misure spettroscopiche, in particolare di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) in risoluzione temporale. I vantaggi di impiegare quest'approccio sperimentale per monitorare i processi diffusivi sono molteplici:

1. produce determinazioni accurate della concentrazione di penetrante con una velocità di campionamento compatibile con i processi studiati (fino a venti spettri al secondo in configurazione tradizionale, fino a mille in campionamento *step-scan*);

2. lo spettro infrarosso possiede una grande quantità di informazione a livello molecolare (interazioni polimero-penetrante, in

particolare hydrogen-bonding (HB); auto-associazione del penetrante (*clustering*); equilibri conformazionali);

3. è possibile studiare le eventuali modificazioni strutturali (per le quali lo spettro IR è particolarmente sensibile) indotte dalla diffusione del penetrante);

4. si presta in modo eccellente allo studio della diffusione di miscele, anche a più di due componenti, e di sistemi reattivi.

In particolare, nel presente lavoro di tesi, è stata utilizzata la sensibilità della tecnica per le interazioni legame-idrogeno (sistemi poliestere/H₂O e poliimmidi/metanolo), e la sua capacità di monitorare la cristallizzazione del substrato polimerico contemporaneamente alla diffusione del penetrante (sistema Polifenileneossido/benzene).

I dati spettroscopici sono stati analizzati con tecniche diverse ma complementari tra di loro: sottrazione spettrale (DS), metodi di regressione ai minimi quadrati (dall'inglese LSCF), spettroscopia bidimensionale di correlazione (2D-COS). Questi approcci hanno permesso di isolare lo spettro del penetrante, di migliorare la risoluzione spettrale, di interpretare le interazioni molecolari e di individuare il sito di interazione nei sistemi studiati.

Le proprietà di trasporto di massa hanno un ruolo importante nei criteri di scelta di un materiale, soprattutto in applicazioni tecnologiche quali il packaging alimentare (proprietà barriera), nel settore farmacologico per il

rilascio controllato dei farmaci (*drug-delivery*) e per la produzione di membrane di separazione per gas e liquidi. Un altro campo di applicazione molto interessante che richiede una scelta accorta del materiale in base alle sue proprietà di trasporto è l'ingegneria biomedica. In applicazioni come impianti artificiali biodegradabili è necessario approfondire i fenomeni diffusivi e le interazioni con l'acqua che in questo caso giocano un ruolo fondamentale.

In ambito biomedico, i materiali polimerici di sintesi attualmente rappresentano la categoria più ampia e rivestono un forte interesse applicativo. Le loro applicazioni sono molto diversificate, basti considerare il loro impiego come materiali strutturali per la costruzione di protesi e di organi artificiali e per la formulazione di sistemi a rilascio controllato. Sotto l'impulso derivato dallo sviluppo delle conoscenze nel settore medico e dal miglioramento delle tecniche chirurgiche e di ingegneria biomedica, la scienza e la tecnologia dei polimeri ha reso disponibili materiali con un ampio spettro di caratteristiche chimiche, fisico-meccaniche e morfologiche, oggi comunemente utilizzati in applicazioni intracorporee ed extracorporee sia a breve che a lunga permanenza.

Un biopolimero deve essere biodegradabile e biocompatibile cioè inerte nei confronti dell'ambiente fisiologico circostante. Di conseguenza, la conoscenza dei meccanismi e della cinetica dei processi di degradazione dei materiali polimerici [1, 2] in ambito biomedico è di estrema importanza. Nel

corpo umano uno dei principali agenti degradativi è l'acqua. Il meccanismo più importante di degradazione nel corpo umano è la reazione di idrolisi, la cui velocità dipende sia dalla natura del polimero (quindi dal tipo di legami e dall'eventuale presenza di eteroatomi nella catena polimerica) sia dalla concentrazione di acqua disponibile. Assumono quindi una rilevante importanza il coefficiente di diffusione e la solubilità dell'acqua in tali polimeri.

I poliesteri, rappresentano una delle più importanti classi di polimeri sintetici biodegradabili. Tra questi, il poli(ϵ -caprolattone), PCL, è stato tra i primi ad essere proposti e adottati ed è tra i più studiati. Il PCL è un polimero semicristallino con bassa temperatura di transizione vetrosa, $T_g = -60^\circ\text{C}$; la componente amorfa a temperatura ambiente si trova sempre nello stato gommoso. Questa proprietà è insolita fra i più comuni poliesteri alifatici e contribuisce alla notevole permeabilità del PCL a molte sostanze. Per queste sue caratteristiche il PCL è molto usato nella progettazione di dispositivi per il rilascio controllato di farmaci, per impianti artificiali biodegradabili oppure come materiale funzionalizzato per l'ingegneria tissutale [3, 4]. Una completa caratterizzazione del sistema PCL/H₂O richiede, oltre alla determinazione dei parametri diffusivi e di solubilità, l'identificazione delle specie molecolari presenti in termini di numero, struttura, stechiometria e, ove possibile, popolazione. Si può affermare che queste informazioni non sono ancora disponibili o unanimemente accettate; infatti, in letteratura sono presenti

numerosi contributi in cui si riportano conclusioni parziali e/o in conflitto tra loro. La presente tesi si inserisce in questo scenario con l'intento di contribuire al chiarimento dei problemi legati alle interazioni molecolari. Oltre al PCL, viene preso in considerazione anche un altro poliestere di sintesi, il poli(propilene sebacato) che presenta struttura molecolare analoga e interessanti proprietà meccaniche, diffusive e di biocompatibilità.

Nella seconda parte del lavoro di tesi sono stati considerati alcuni tecnopolimeri largamente impiegati come membrane nei processi industriali di separazione di gas e liquidi. Tali materiali appartengono alla classe delle poliimmidi, che trovano ampio utilizzo grazie alla loro stabilità termo-ossidativa, alle buone proprietà meccaniche e di trasporto e alla buona resistenza ai solventi. Le separazioni a membrana rappresentano un modo pulito ed economico per sostituire i processi industriali di separazione e purificazione tradizionali, basati su elevati gradienti di pressione o temperatura, o su processi chimici. I sistemi poliimmide/metanolo rivestono un particolare interesse per il fatto che questi materiali sono stati impiegati con successo come membrane con alti fattori di separazione nelle miscele acqua/alcool; le loro notevoli caratteristiche vengono sfruttate in processi di pervaporazione e di permeazione di vapore, i quali offrono alternative percorribili ed economiche ai processi convenzionali di distillazione. Lo studio del trasporto di metanolo nelle poliimmidi è importante anche in altri processi come la rimozione del metanolo da miscele azeotropiche e in tutti

quei casi dove il metanolo viene utilizzato come reagente o prodotto di reazione (ad esempio esterificazione, transesterificazione).

Anche per questo sistema la comprensione delle interazioni molecolari polimero/penetrante riveste un ruolo non secondario nel selezionare le matrici più opportune e nella progettazione intelligente dei sistemi membrana. È stato dimostrato che l'alcool, come l'acqua, è in grado di formare legami idrogeno con gruppi *proton-acceptor* presenti in catena e queste interazioni hanno un effetto primario sulle proprietà di trasporto e di separazione. La presenza di aggregati molecolari di dimensioni superiori a due monomeri (*clusters*) è stata documentata per i sistemi poliimmide/acqua ma è ancora materia di dibattito nel caso del metanolo. La maggioranza dei lavori in letteratura si concentra sugli aspetti applicativi del sistema in esame, tralasciando o trattando qualitativamente i problemi legati alle interazioni molecolari [5, 6]. Il presente lavoro di tesi intende approfondire questo particolare aspetto.

Un altro materiale considerato come un buon candidato per la realizzazione di membrane di separazione per gas e liquidi è il poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene) ossido (PPO), grazie alle sue caratteristiche di assorbimento, diffusività e permeabilità ai gas e ai vapori [7]. È stato dimostrato che il PPO semicristallino (scPPO) presenta un maggiore assorbimento e una più elevata diffusività per i gas rispetto al PPO amorfo (aPPO). Questo comportamento è stato associato alla natura nanoporosa della

fase cristallina, per cui le molecole diffondenti vengono assorbite non solo nella fase amorfa, come solitamente avviene, ma anche nelle nanocavità dei domini cristallini [8]. E' stata studiata la diffusione di benzene in PPO amorfo a diverse pressioni relative per confermare e quantificare osservazioni preliminari secondo cui la diffusione di benzene induceva la cristallizzazione del polimero. Queste osservazioni sono state confermate ed è stato possibile correlare quantitativamente la cinetica di diffusione del penetrante con la cinetica di cristallizzazione del substrato. Lo studio evidenzia le potenzialità della tecnica FTIR in risoluzione temporale nell'analisi delle modificazioni strutturali che il polimero può subire in conseguenza del processo diffusivo.

Bibliografia

- [1] Barton B., Graham P. *Dynamics of Spinodal Decomposition in Polymer Solutions near a Glass Transition*. *Macromolecules*, **1998**, 31: 1672-1679.
- [2] Beaucage G., Stein R., Koningsveld R. *Tacticity effects on polymer blend miscibility. 1. Flory-Huggins-Staverman analysis*. *Macromolecules*, 1993, 26: 1603-1608.
- [3] Vert M., Feijen J., Albertsson A.C., Scott G., Chiellini E. *Biodegradable Polymers and Plastics*. Royal Society of Chemistry, London, **1992**.
- [4] Kweon H.Y., Yoo M.K., Park I.K., Kim T.H., Lee H.C., Lee H.S., Oh J.S., Akaike T., Cho C.S. *A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering*. *Biomaterials*, **2003**, 24: 801–808.
- [5] Robeson L.M. *Polymer membranes for gas separation*. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, **1999**, 4: 549-52
- [6] Jelinski L.W., Dumais J.J., Chiolli A.L., Ellis T.S., Karasz F.E. *Nature of the water-epoxy interaction*. *Macromolecules*, **1985**, 18: 1091-1095.
- [7] Galizia M., Daniel C., Guerra G., Mensitieri G.. *Solubility and diffusivity of low molecular weight compounds in semi-crystalline poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)oxide: The role of the crystalline phase*. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 443: 100-106.

- [8] Galizia M., Daniel C., Fasano G., Guerra G., Mensitieri G. *Gas sorption and diffusion in amorphous and semicrystalline nanoporous poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)oxide*. *Macromolecules*, **2012**, 45: 3604-3615.

Capitolo 1

Trasporto di massa in polimeri

1.1 Assorbimento in polimeri

Negli ultimi decenni lo studio del trasporto di massa in polimeri ha riscosso un notevole interesse in ambito scientifico e tecnologico. I processi di separazione di gas, del packaging alimentare, del drug delivery sono applicazioni di questi studi. Comprendere i concetti del fenomeno di trasporto di massa in polimeri sta alla base di questo lavoro di tesi. Il trasporto in un polimero può essere suddiviso in due fasi: l'assorbimento del penetrante attraverso l'interfaccia e la diffusione di questo nella matrice polimerica.

L'assorbimento di un penetrante attraverso l'interfaccia polimero/gas è un fenomeno che procede fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico dettato dall'uguaglianza del potenziale chimico all'esterno ed all'interno del mezzo:

$$\mu^e = \mu^i \quad \text{eq. 1.1}$$

tale uguaglianza può essere trasformata in un'altra più pratica ricordando la definizione di attività:

$$d\mu = RT \cdot d \ln a \quad \text{eq. 1.2}$$

se si sceglie lo stesso potenziale standard per la fase esterna e quella interna, all'equilibrio si ha l'uguaglianza delle attività del penetrante:

$$a^e = a^i \quad \text{eq. 1.3}$$

Se si indica con c la concentrazione di gas all'interno del polimero, all'equilibrio, è possibile definire il coefficiente di solubilità S :

$$S = \frac{c}{a^e} = \frac{c}{a^i} = \frac{c}{a} \quad \text{eq. 1.4}$$

All'attività può essere preferita la pressione di equilibrio nella definizione del coefficiente di solubilità. L'interpretazione del fenomeno di solubilizzazione avviene mediante l'analisi dell'isoterma di assorbimento, ovvero, dell'andamento della concentrazione interna al variare, a temperatura costante, della concentrazione esterna o nel caso di diffondenti gassosi, della pressione esterna.

Gli andamenti possibili dipendono dalla natura del polimero (gommoso o vetroso), dalla temperatura e dall'entità delle interazioni molecolari che si instaurano tra polimero.

Le isoterme possono essere di tre tipi fondamentali:

- *Isoterma lineare (Henry)*: il diffondente si distribuisce nel polimero senza alterare la struttura ed interagisce debolmente con esso.

- *Isoterma inizialmente concava verso l'alto*: le molecole di penetrante interagiscono fortemente con il polimero rigonfiandolo e facilitando l'ingresso di altre molecole.
- *Isoterma inizialmente convessa verso l'alto*: nel polimero esistono un limitato numero di siti di interazione specifica con le molecole di penetrante.

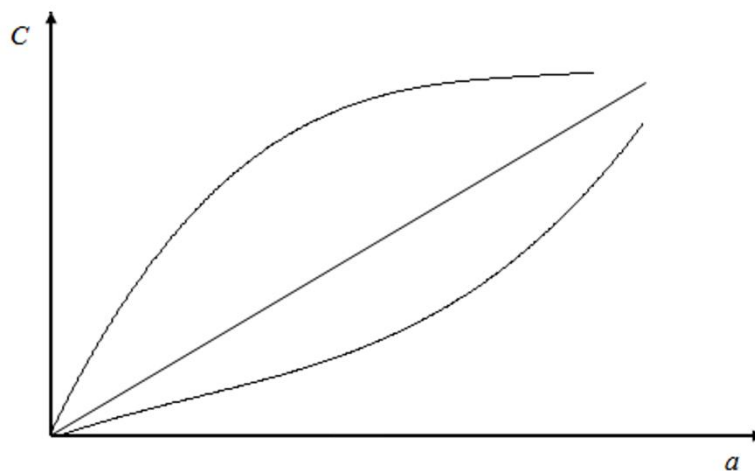


Figura 1. Possibili andamenti dell'isoterma di assorbimento.

1.2 Modello Solution-Diffusion

Il modello *Solution-Diffusion* è il principale modello utilizzato per descrivere la diffusione di gas nei polimeri. Il meccanismo di trasporto si esplica tramite un primo stadio di adsorbimento del gas di alimentazione su una faccia della membrana (lato ad elevata pressione), seguito da uno stadio di diffusione, fino al desorbimento in corrispondenza della faccia opposta (lato a bassa pressione): quindi, quando un film polimerico viene posto a

contatto con una specie gassosa a basso peso, questa tende a sciogliersi nel polimero determinando, sulla superficie del film, un valore di concentrazione corrispondente all'equilibrio di fase o allo pseudo-equilibrio di fase, a seconda che la miscela polimerica si trovi rispettivamente in uno stato termodinamico di equilibrio o di pseudo-equilibrio. Tale valore di concentrazione, essendo superiore a quello pertinente al seno della miscela solida, genera un flusso di solvente entrante nella matrice polimerica: una volta dissolto sulla superficie del polimero, il penetrante diffonde al suo interno con una cinetica che risente delle condizioni operative, nonché della natura gommosa o vetrosa della matrice.

I due processi in serie possono essere descritti tramite la legge di Fick e quella di Henry. Infatti la diffusione attraverso una membrana può essere descritta dalla prima legge di Fick:

$$J = -D(C) \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{eq. 1.5}$$

dove J è il flusso ($\text{cm}^3 \text{ @ STP} / \text{cm}^2 \text{ s}$), D è il coefficiente di diffusione (cm^2 / s), C è la concentrazione di gas nel polimero ($\text{cm}^3 \text{ @ STP} / \text{cm}^3$) e x è lo spessore della membrana (cm). L'equazione 1.5, sotto le ipotesi di regime stazionario, di trasporto unidirezionale con coefficiente di diffusione costante e che il gradiente di concentrazione obbedisca alla legge di Henry, può essere scritta:

$$J = -DS \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad \text{eq. 1.6}$$

dove S è il coefficiente di solubilità. Allo steady state l'equazione si scrive:

$$J_S = P \left(\frac{p_f - p_p}{l} \right) \quad \text{eq. 1.7}$$

dove J_S è il flusso allo steady state, p_f è la pressione di alimentazione, p_p è la pressione a valle e P è il coefficiente di permeabilità definito come il prodotto di D e S .

1.3 Diffusione Fickiana e calcolo del coefficiente di diffusione

L'assorbimento di un vapore altamente condensabile ad elevata attività in un polimero vetroso consta tipicamente di due fasi: dapprima 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 ed alla redistribuzione degli elementi di volume libero.

Quando si parla di flusso diffusivo è necessario specificare un riferimento rispetto al quale osservare il processo di diffusione stesso. L'approccio generale parte dalla scelta di una velocità di riferimento (velocità di bulk media molare, massica o volumetrica) in modo da definire la diffusività del componente di interesse come la velocità relativa tra il componente di interesse e quello di riferimento. Per semplificare la trattazione viene scelto anche un riferimento fisso, rispetto al quale il flusso totale viene diviso in due parti, il flusso di bulk e la diffusività molecolare del componente sotto analisi.

Un ulteriore approccio al fenomeno della diffusione fu proposto da **Fick** (1855) e si basa su un'analogia con il trasporto di calore entrambi i fenomeni sono connessi al moto casuale delle molecole. *Fick* propose per il trasporto di materia un'equazione simile a quella ricavata da Fourier, alcuni decenni prima, per la conduzione di calore. Infatti, nel caso monodimensionale e relativamente ad un componente abbiamo:

$$J = -cD_F \frac{\partial y}{\partial x} \quad \text{eq. 1.8}$$

dove c è la concentrazione della fase gassosa e y è la frazione molare di penetrante; in questo modo risulta definito il coefficiente di diffusione di *Fick*, D_F . La legge di *Fick* esprime il comportamento delle molecole che

tendono a muoversi verso zone a concentrazione minore; nel caso in cui avessimo una concentrazione costante avremmo:

$$J = -D_F \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{eq. 1.9}$$

Supponiamo di considerare un sistema binario di componenti A e B, che la miscela sia ideale e nel caso di un processo diffusivo monodimensionale, come riferimento, la velocità di bulk volumetrica. Assumendo tali ipotesi l'equazione differenziale che descrive la diffusione del componente A è data dalla nota equazione di *Fick*, che espressa in termini ponderali ha la seguente espressione:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad \text{eq. 1.10}$$

Questa equazione, risolta con le opportune condizioni al contorno, fornisce il rapporto tra la massa assorbita di gas al tempo t ed il valore finale di tale massa (ovvero per $t \rightarrow \infty$), tale rapporto viene indicato con $m_{(t)}/m_{\infty}$; di questo problema vi sono due soluzioni analitiche:

$$\frac{m(t)}{m_{\infty}} = 4 \left[\frac{D_F t}{l^2} \right] \left\{ \frac{1}{\pi^{0.5}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left[\frac{nl}{2(D_F t)^{0.5}} \right] \right\} \quad \text{eq. 1.11}$$

$$\frac{m(t)}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_F t}{l^2} \right] \quad \text{eq. 1.12}$$

La stessa equivale in termini di assorbanza.

$$\frac{A(t)}{A_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_F t}{l^2} \right] \quad \text{eq.1.13}$$

Solitamente la prima soluzione si utilizza per tempi brevi in quanto dà risultati accurati per $m_{(t)}/m_\infty < 0.5$; noto infatti lo spessore l si diagrammano i dati sperimentali $m_{(t)}/m_\infty$ contro la radice quadrata del tempo, e per tempi brevi la curva è ben approssimata ad una retta, dalla cui pendenza si ricava il coefficiente di diffusione:

$$D_F = \pi \left(\frac{kl}{4} \right)^2 \quad \text{eq. 1.14}$$

dove k rappresenta la pendenza della retta che approssima la curva di assorbimento sperimentale a tempi brevi. La seconda invece permette una buona accuratezza per tempi lunghi $m_{(t)}/m_\infty > 0.5$ pur considerando solo il primo termine della sommatoria:

$$\ln\left(1 - \frac{m(t)}{m_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{D_F \pi^2 t}{l^2} \quad \text{eq. 1.15}$$

Diagrammando il primo membro contro t per tempi lunghi la curva verrà bene approssimata ad una retta dalla cui pendenza si può risalire al coefficiente di diffusione.

In alcuni polimeri (specialmente allo stato vetroso) sono spesso osservate deviazioni dal modello descritto dalle leggi di *Fick*. Le molecole penetranti possono diffondere, ad esempio, linearmente con il tempo, inoltre sono state osservate oscillazioni nel flusso del gas penetrante. I processi molecolari legati a tale comportamento vengono comunemente attribuiti al fatto che l'invasione delle molecole causa deformazioni e rilassamento delle catene polimeriche.

Un importante ed unificante criterio per capire quale meccanismo influenza la cinetica di assorbimento, è fornito dal *numero di Deborah*, (D_e), definito dal rapporto [1]:

$$D_e = \frac{\dagger}{\nu} \quad \text{eq. 1.16}$$

dove \dagger è il tempo di rilassamento del sistema polimero-molecola penetrante, mentre $\nu = l^2/D$ rappresenta il tempo caratteristico per il processo di diffusione.

1. Caso I o Fickiano ($De \gg 1$)

La velocità di diffusione del gas penetrante è molto minore della velocità di rilassamento del polimero. Sia le molecole che diffondono sia il polimero si comportano come liquidi viscosi (si parla di diffusione viscosa). accade che il rilassamento è un processo molto lento rispetto alla diffusione, quindi il trasporto di materia avviene inizialmente per pura diffusione, senza che la matrice subisca apprezzabili variazioni dimensionali, mentre successivamente si osserva una fase di trasporto per solo rilassamento.

2. Caso II ($De \ll 1$)

La velocità di diffusione delle molecole è molto maggiore rispetto alla velocità di rilassamento del polimero, che si comporta come un mezzo elastico (diffusione elastica). i fenomeni di rilassamento sono molto rapidi e tutti gli effetti legati alle variazioni dimensionali della matrice si concentrano negli istanti iniziali: in sostanza, il polimero si comporta come un fluido viscoso per il quale può eventualmente restare valida la legge di Fick.

3. Diffusione anomala ($D \approx 1$)

Diffusione e rilassamento presentano scale temporali paragonabili: il trasporto di materia avviene in una matrice che, contemporaneamente, sta subendo un riarrangiamento strutturale delle catene necessario

all'accoglimento delle molecole del penetrante. In genere, in questi casi, si osservano cinetiche anomale non riconducibili alla legge di *Fick*.

In ogni caso, volendo classificare le varie cinetiche possibili, si può fare riferimento allo schema seguente:

$$\frac{m(t)}{m_{\infty}} \propto kt^n \quad \text{eq. 1.17}$$

In sostanza, la massa assorbita al tempo t , normalizzata al valore di equilibrio, varia nel tempo secondo una legge di potenza di esponente n : nel caso in cui $n=0.5$, si ha una cinetica Fickiana (Caso I), mentre quando $n=1$, si osserva una cinetica non Fickiana di tipo Caso II. Più frequentemente il valore di n è compreso tra 0.5 ad 1 e si parla di *diffusione anomala*, mentre raramente si può avere $n>1$, definendo una cinetica di tipo *Super Caso II* [2].

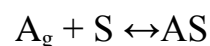
1.4 Modelli di adsorbimento in presenza di interazioni specifiche

L'adsorbimento di sostanze a basso peso molecolare in polimeri vetrosi può essere descritto mediante modelli di adsorbimento fisico del tipo di Langmuir o BET. Tali modelli sono stati inizialmente proposti per studiare il meccanismo di adsorbimento fisico di gas e vapori su superfici solide. Il modello proposto da Langmuir prevede un assorbimento della sostanza

diffondente fino alla completa saturazione dei siti specifici; in realtà nei polimeri, diversamente da quanto avviene per le superfici solide, si ha un assorbimento additivo nella matrice. In tal senso sono stati proposti modelli di Dual Sorption che coniugano un assorbimento del tipo Henry che descrive ciò che accade all'interno della matrice ed uno tipo Langmuir valido per gas e vapori a basse attività in polimeri gommosi e vetrosi. Il modello di Langmuir prevede un adsorbimento "monolayer", quello di BET, invece, considera il contributo derivante dagli strati successivi non direttamente interagenti con i siti specifici del polimero. Sostanzialmente i modelli tipo BET, prevedono un primo strato interamente interagente con il polimero, tipo adsorbita alla matrice ed un numero successivo di strati di sostanza sovrapposti al primo.

1.5 Modello di Langmuir

L'adsorbimento secondo il modello di Langmuir [3] è descritto come un equilibrio chimico tra le molecole libere di un composto A ed dei centri attivi sulla superficie, e i siti di adsorbimento S che vengono occupati dalle molecole adsorbite per dare un complesso AS:



Il modello è basato sulle seguenti assunzioni:

- i siti di adsorbimento sono tutti uguali;

- non ci sono interazioni “laterali”, ovvero l’energia di adsorbimento è indipendente dalla concentrazione di molecole adsorbite.

La velocità di adsorbimento è proporzionale al numero di siti liberi ed alla pressione parziale dell’adsorbato; quella di desorbimento al numero di siti occupati:

$$v_{ads} = k_{ads}p_a\eta_S, v_{des} = k_{des}\eta_{AS} \quad \text{eq. 1.18}$$

All’equilibrio le due velocità sono uguali, ovvero:

$$k_{ads}p_a\eta_S = k_{des}\eta_{AS} \quad \text{eq. 1.19}$$

Poiché il numero di siti totali su una data superficie è una costante $\eta_{TOT} = \eta_S + \eta_{AS}$ è conveniente riscrivere le precedenti equazioni in funzione della frazione occupata $\theta = \frac{\eta_{AS}}{\eta_{TOT}}$:

$$k_{ads}p_a(1 - \theta) = k_{des}\theta \quad \text{eq. 1.20}$$

da cui si ha:

$$\theta = \frac{p_A b_A}{1 + p_A b_A} \quad \text{eq. 1.21}$$

con $b = k_{ads}/k_{des}$.

Il processo di desorbimento al contrario di quello di adsorbimento è attivato; infatti l'adsorbito deve acquisire l'energia di desorbimento perché il processo si realizzi. Come si vede b rappresenta una misura del rapporto tra le velocità di adsorbimento e di desorbimento. k_{des} deve avere una forma del tipo:

$$k_{des} = k_{des}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad \text{eq. 1.22}$$

dove ΔH_s è l'energia di formazione dell'interazione adsorbente adsorbito con l'adsorbito proveniente dalla fase gassosa.

1.6 Modello di BET

Il modello di Brunauer, Emmett e Teller (BET) prevede la possibilità di avere più strati di adsorbimento, il primo dei quali si comporta come il monolayer di Langmuir, in cui l'entalpia di adsorbimento è quella dell'interazione adsorbente/adsorbito [4, 5]. Per gli strati successivi l'entalpia di adsorbimento è data dal calore di condensazione del liquido, in quanto gli strati successivi sono caratterizzati da interazioni tra le sole molecole di adsorbito. L'assunzione fondamentale è che l'evaporazione e la

condensazione può avvenire con differenti costanti di velocità, a seconda che i siti siano o meno già occupati. Il volume occupato risulta proporzionale al numero di particelle adsorbite, come somma degli strati di molecole depositati. Il volume di sostanza adsorbita (V_{ads}) dipende dalla pressione relativa $p_r = p/p_s$ (dove p è la pressione sperimentale del gas o del vapore nel sistema e p_s è la tensione di vapore saturo), da V_m (volume di gas adsorbito da uno strato monomolecolare), da un parametro c relativo al calore di adsorbimento e liquefazione (tanto più grande è c tanto più forti sono le interazioni adsorbente-adsorbato), da un parametro n che indica il numero di strati che si formano sulla superficie del solido. L'equazione dell'isoterma BET è la seguente:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp_r}{1-p_r} \cdot \frac{1-(n+1)p_r^n + np_r^{n+1}}{1+(c-1)p_r - cp_r^{n+1}} \quad \text{eq. 1.23}$$

Se $n \rightarrow \infty$ l'equazione diviene:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp_r}{(1-p_r)(1+(c-1)p_r)} \quad \text{eq. 1.24}$$

1.7 Assorbimento in polimeri vetrosi: Dual

Sorption Model

I polimeri vetrosi sono caratterizzati dall'esistenza di eccesso di volume libero, come chiaramente si evince dal diagramma del volume specifico del polimero in funzione della temperatura. Come si nota da tale grafico in figura 2, il volume specifico del polimero al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa è maggiore di quello che ci si aspetterebbe estrapolando il comportamento rettilineo che la curva volume specifico-temperatura presenta nel campo gommoso. La differenza tra i due andamenti rettilinei della curva volume-temperatura, quello nel campo vetroso e quello che si ottiene estrapolando l'andamento nel campo gommoso, fornisce la misura diretta dell'eccesso di volume libero presente all'interno del polimero vetroso. Il primo a modellare l'assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in polimeri vetrosi fu Barrer [6].

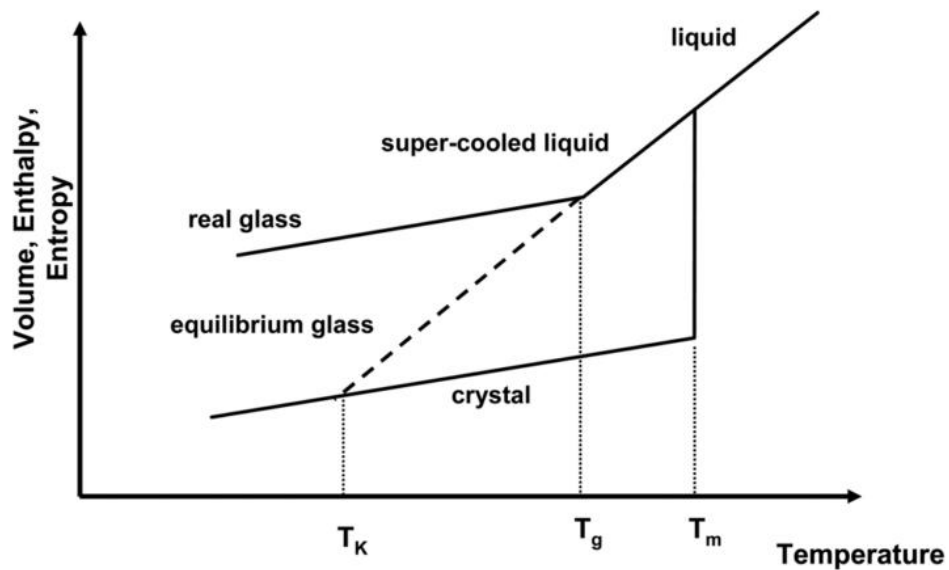


Figura 2. Curva volume specifico-temperatura.

Egli ipotizzò che il polimero nel suo stato vetroso fosse costituito da una matrice polimerica in equilibrio termodinamico e da micro cavità congelate uniformemente distribuite all'interno della matrice e responsabili dell'eccesso di volume libero. Tale visione fisica dello stato di aggregazione di un polimero vetroso gli permise di ipotizzare due distinte modalità di assorbimento del diffondente all'interno del film polimerico:

- assorbimento all'interno della matrice polimerica in equilibrio termodinamico: tale processo è ritenuto simile alla miscelazione ideale di due sostanze a basso peso molecolare, pertanto per descriverlo si utilizza la legge di Henry;
- adsorbimento all'interno delle micro cavità congelate la cui presenza implica l'esistenza di superfici libere e quindi di zone a maggiore energia capaci di interagire in maniera più efficace con il diffondente di

quanto non faccia la matrice polimerica; in tal senso le micro cavità fungono da siti interattivi sui quali le molecole di diffondente vengono adsorbite. A causa della debole interazione tra superficie e diffondente è lecito ipotizzare la creazione di un unico strato di molecole adsorbite ed applicare, quindi, il modello di Langmuir.

In accordo con quanto detto la quantità di gas assorbita all'equilibrio da un polimero nello stato vetroso può scriversi come somma di una concentrazione di diffondente disciolta all'interno della matrice in equilibrio termodinamico C_D e di una concentrazione di diffondente adsorbita all'interno dell'eccesso di volume libero C_H :

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad \text{eq. 1.25}$$

dove C' è la concentrazione di gas assorbito nel polimero all'equilibrio, k_D è la costante della Legge di Henry caratteristica del processo di miscelazione tra diffondente e matrice in equilibrio termodinamico, p è la pressione parziale del penetrante nella fase gassosa, C'_H è la concentrazione delle micro cavità congelate presenti all'interno del polimero ed è quindi funzione del tipo di polimero, della differenza tra la temperatura della transizione vetrosa del polimero e la temperatura a cui esso si trova e delle modalità con cui lo stesso è stato raffreddato, b è una costante il cui valore è

un indice dell'affinità tra le superfici delle micro cavità ed il diffondente. È possibile ottenere graficamente una prima stima dei parametri del modello. Infatti, per basse pressioni del diffondente l'equazione può scriversi:

$$C = (k_D + C_H b)p = (\tan \delta)p \quad \text{eq. 1.26}$$

Mentre ad alte pressioni essa diventa:

$$C = k_D p + C_H = (\tan \gamma)p + A \quad \text{eq. 1.27}$$

Dalla conoscenza di $\tan \delta$, di $\tan \gamma$ e dell'intercetta A è possibile ottenere i parametri caratteristici del modello "Dual Sorption", cioè C_H , b e k_D .

Il modello del "Dual Sorption" è stato usato estensivamente per descrivere l'assorbimento di gas in polimeri vetrosi [7, 8, 9, 10]. Sebbene l'esistenza delle micro cavità congelate non è mai stata dimostrata sperimentalmente, il modello riesce a correlare con sufficiente approssimazione i dati sperimentali.

Bibliografia

- [1] Vrentas J.S., Jarzebski C.M., Duda J.L. *A Deborah number for diffusion in polymer-solvent systems*. A.I.Ch.E. J., **1975**, 21: 894-901.
- [2] Hopfemberg H.B. *The effect of film thickness and sample history on the parameters describing transport in glassy polymers*. J. Polym. Sci., **1978**, 3: 215-230.
- [3] Adamso A.W. *Physical chemistry of surface*. Wiley-Interscience, New York. **1976**, 5: 192-197.
- [4] Dollimore D., Heal G.R. *An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data*. Appl. Chem., **1964**, 14: 109-114.
- [5] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc., **1938**, 60: 309–319.
- [6] Stampacchia P., Nicolais L. *La gestione dell'innovazione di prodotto*. Ed. scient. Ita., **2001**, 281-307.
- [7] Denny Kamaruddin H., Koros W.J. *Sorption of Methanol/MTBE and diffusion of Methanol in 6FDA-ODA Polyimide*. J. Polym. Sci, Part B: Polymer Physics., **2000**, 38: 2254-2267,
- [8] Musto P., Mascia L., Ragosta G., Scarinzi G., Villano P. *The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy*. Polymer, **1999**, 41: 565-574.

- [9] Mensitieri G., Lovorgna M., Musto P., Ragosta G. *Water transport in densely crosslinked networks: A comparison between epoxy systems having different interactive characters*. *Polymer*, **2006**, 47: 8326-8336.
- [10] Cotugno S., Mensitieri G., Musto P., Sanguigno L. *Molecular interactions in and transport properties of densely crosslinked networks: A time resolved FTIR Spectroscopy investigation of the epoxy/H₂O Systems*. *Macromolecules*, **2004**, 38: 801-808.

Capitolo 2

La spettroscopia infrarossa nell'analisi dei polimeri

2.1 Introduzione alla spettroscopia infrarossa

L'energia interna di una molecola consta di un contributo di energia vibrazionale, uno rotazionale ed uno elettronico [1, 2]. In prima approssimazione questi tre contributi energetici possono essere considerati separatamente. Le transizioni energetiche elettroniche danno luogo ad emissioni o assorbimenti nelle regioni del visibile e dell'ultravioletto dello spettro elettromagnetico (tabella 2.1); le rotazioni danno luogo ad assorbimenti nelle regioni delle microonde e del lontano infrarosso; le vibrazioni molecolari danno vita a bande di assorbimento nell'intera regione dell'infrarosso dello spettro elettromagnetico.

La radiazione elettromagnetica è caratterizzata dalla sua lunghezza d'onda λ , dalla sua frequenza ν e dal suo numero d'onda $\bar{\nu}$ (il numero di onde nell'unità di lunghezza) legato agli altri parametri da:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c/n} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{eq. 2.1}$$

dove c è la velocità della luce nel vuoto e c/n è la velocità della luce in un mezzo il cui indice di rifrazione è n .

Tabella 2.1. Regioni dello spettro elettromagnetico.

<i>Regione</i>	λ [cm]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	ν [Hz]
<u>Ultravioletto</u>			
lontano	[1·10 ⁻⁶ - 2·10 ⁻⁵]	[1·10 ⁶ - 50.000]	[3·10 ¹⁶ - 1,5·10 ¹⁵]
vicino	[2·10 ⁻⁵ - 3,8·10 ⁻⁵]	[50.000 - 26.300]	[1,5·10 ¹⁵ - 7,9·10 ¹⁴]
<u>Visibile</u>			
	[3,8·10 ⁻⁵ - 7,8·10 ⁻⁵]	[26.300 - 12.800]	[7,9·10 ¹⁴ - 3,8·10 ¹⁴]
<u>Infrarosso</u>			
vicino	[7,8·10 ⁻⁵ - 2,5·10 ⁻⁴]	[12.800 - 4.000]	[3,8·10 ¹⁴ - 1,2·10 ¹⁴]
medio	[2,5·10 ⁻⁴ - 5·10 ⁻³]	[4.000 - 200]	[1,2·10 ¹⁴ - 6·10 ¹²]
lontano	[5·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹]	[200 - 10]	[6·10 ¹² - 3·10 ¹¹]
<u>Microonde</u>			
	[1·10 ⁻¹ - 1·10 ²]	[10 - 0.01]	[1·10 ¹² - 3·10 ⁸]

Secondo la meccanica quantistica l'energia di un fotone E_p è data da:

$$E_p = h\nu \quad \text{eq. 2.2}$$

dove h è la costante di Planck. Tale energia fotonica può essere assorbita o emessa dalla molecola causando una variazione di energia ΔE_k (energia elettronica, rotazionale o vibrazionale).

In accordo con il principio di conservazione dell'energia si ha:

$$\Delta E_k = E_p = h\nu = hc\bar{\nu} \quad \text{eq. 2.3}$$

Se la molecola assorbe energia, ΔE_k è positivo ed un fotone viene assorbito, mentre se la molecola perde energia, ΔE_k è negativo ed un fotone viene emesso; in altri termini: il numero d'onda del fotone assorbito o emesso è pari alla variazione dell'energia molecolare espressa in cm^{-1} .

Lo studio dettagliato dell'interazione di una radiazione elettromagnetica con la materia permette di ricavare una grande quantità di informazioni sulle caratteristiche della materia stessa; su tale principio si basa la spettroscopia IR, che rappresenta una tecnica di analisi sia di tipo qualitativo che quantitativo utilizzata per lo studio della composizione e della struttura molecolare. Gli atomi costituenti una molecola vibrano intorno alla loro posizione di equilibrio secondo determinate frequenze caratteristiche; per il principio della quantizzazione dell'energia, quando una radiazione urta una molecola verranno assorbite solo le frequenze corrispondenti ai modi di vibrare caratteristici. L'analisi delle frequenze assorbite e la misura dell'energia corrispondente permette di identificare rispettivamente la molecola e la sua forma (simmetria).

Nello studio delle vibrazioni molecolari si può partire dal modello classico di rappresentazione di una molecola nel quale i nuclei sono

rappresentati da punti matematici aventi una massa; le forze internucleari che tengono unita la molecola sono assimilate alle forze esercitate da molle prive di massa che tendono a ristabilire determinati lunghezze ed angoli di legami di equilibrio. Una molecola costituita da N atomi possiede $3N$ gradi di libertà di movimento, di cui 3 rotazionali, 3 traslazionali e $3N-6$ vibrazionali ($3N-5$ se la molecola è lineare). Tra i $3N-6$ modi vibrazionali possiamo distinguere i più importanti:

-*stretching* ossia lo “stiramento” dei legami chimici;

-*bending* cioè la variazione dell’angolo dei legami con un atomo in comune, oppure un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che all’interno del gruppo gli atomi si muovano l’uno rispetto all’altro. Possono distinguersi vibrazioni sul piano (scissoring e rocking) e vibrazioni fuori dal piano (wagging e twisting);

torsion relativo alla variazione degli angoli torsionali.

A titolo di esempio si riportano in figura 2.1 i modi vibrazionali della molecola H_2O .

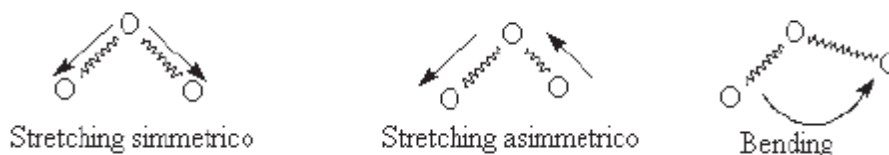


Figura 2.1. Modi di vibrazione della molecola H_2O .

In ognuno dei $3N-6$ modi normali di vibrazione tutti gli atomi della molecola vibrano con la medesima frequenza e passano per la loro posizione di equilibrio simultaneamente. Per la descrizione dei moti vibrazionali è necessario risolvere il su citato problema di dinamica classica che assimila la molecola composta da N atomi al sistema costituito da N masse unite da molle di peso trascurabile; nell'ipotesi di piccole oscillazioni intorno alla posizione di equilibrio, ogni coppia di atomi può essere considerata come un oscillatore armonico. Fissate tali ipotesi, dalle leggi della dinamica classica è possibile ricavare le frequenze di vibrazione degli atomi per ogni modo vibrazionale, utilizzando parametri come la rigidità di legame, la massa atomica, la geometria, e l'interazione con gli atomi vicini. Note le frequenze vibrazionali, dalla meccanica quantistica è possibile ottenere l'energia associata ad ogni modo, mediante una tecnica detta analisi in coordinate normali. Considerando ogni coppia di atomi di un oscillatore armonico, i modi vibrazionali in esame espressi in termini di stiramento, di deformazione dell'angolo di legame nel piano e fuori piano e di torsione vengono legati ai livelli quantizzati di energia attraverso la seguente relazione:

$$E_{\nu k} = \left(n_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad \text{eq. 2.4}$$

dove h rappresenta la costante di Planck, ν_k la frequenza vibrazionale del k -esimo modo normale e n_k il numero quantico (o livello vibrazionale) i cui valori sono solo numeri interi.

Lo spettro IR si estende approssimativamente da 8000 cm^{-1} a 10 cm^{-1} , ma la regione di interesse per lo studio dei materiali polimerici è quella che va da 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , definita medio infrarosso (MIR).

2.2 Assorbimento IR

In uno spettrometro la molecola è irradiata nell'intero intervallo di frequenze dell'infrarosso ma è capace di assorbire solamente l'energia delle radiazioni che corrispondono alle frequenze naturali di vibrazione della molecola stessa. L'accoppiamento della frequenza della sorgente e della molecola in virtù dell'equazione 2.3 è una condizione necessaria ma non sufficiente per l'assorbimento della radiazione IR: oltre alla uguaglianza della frequenza della radiazione e di quella di vibrazione della molecola devono essere rispettate le cosiddette regole di selezione [2]. Mentre la frequenza di assorbimento dipende dalla frequenza di vibrazione molecolare, l'intensità dell'assorbimento dipende dall'efficienza con la quale il fotone infrarosso viene trasferito alla molecola: questo dipende dal cambiamento nel momento di dipolo. Il momento di dipolo è definito, nel caso di un dipolo semplice, come ciascuna carica del dipolo moltiplicata per la distanza tra le due cariche. In una molecola complessa questa semplice definizione resta valida se si

introducono due cariche “fittizie”: una carica positiva che rappresenta la carica positiva totale di tutti i protoni concentrata al centro di gravità dei protoni stessi ed una carica negativa che rappresenta la carica negativa totale concentrata al centro di gravità degli elettroni. Poiché la lunghezza d’onda nella regione dell’infrarosso è maggiore delle dimensioni della maggior parte delle molecole, il campo elettrico del fotone nelle vicinanze di una molecola può essere considerato uniforme. Il campo elettrico esercita delle forze sulle cariche della molecola e, per definizione, le forze su cariche opposte saranno esercitate in direzioni opposte. Inoltre il campo elettrico oscillante eserciterà delle forze che tenderanno a variare lo spazio tra il centro dei protoni ed il centro degli elettroni, inducendo, in questo modo, il momento di dipolo della molecola ad oscillare alla medesima frequenza del campo fotonico. Più il momento di dipolo cambia durante una vibrazione, più facilmente il campo elettrico fotonico può attivare quella vibrazione. Se una vibrazione molecolare non causa alcun cambiamento nel momento di dipolo della molecola stessa allora un’oscillazione forzata del momento di dipolo non può attivare quella vibrazione. Questo concetto è sintetizzato nella regola di selezione secondo cui per assorbire una radiazione infrarossa, una vibrazione molecolare deve causare un cambiamento del momento di dipolo della molecola. Si può dimostrare che l’intensità di una banda di assorbimento dell’infrarosso è proporzionale al quadrato della variazione del momento di dipolo rispetto alla variazione della vibrazione molecolare in coordinate normali:

$$I_k = C \frac{(\partial^2 \mu)}{(\partial Q^2)} \quad \text{eq. 2.5}$$

dove I_k è il k -esimo modo di vibrazione della molecola, C è una costante di proporzionalità, μ è il momento di dipolo e Q la direzione nella quale avviene il moto (coordinata normale). Se il dipolo costituito dalla due cariche “fittizie” è composto da un gruppo di atomi altamente polari con differente elettronegatività, allora il momento di dipolo sarà grande, così come l’assorbimento IR. Si deduce quindi che se non c’è un momento dipolare non può esservi assorbimento IR: può avvenire che la frequenza della radiazione sia tale da essere assorbita dalla molecola ma quest’ultima, non essendo dotata di momento dipolare, risulta completamente invisibile all’IR. Una semplice regola è che legami polari producono un forte assorbimento IR, al contrario di quelli non polari.

Fino ad ora si è discusso solamente delle vibrazioni armoniche. L’anarmonicità meccanica risulta se la forza di richiamo non è linearmente proporzionale alla coordinata che esprime lo spostamento relativo dei nuclei; analogamente l’anarmonicità elettrica è presente se la variazione del momento di dipolo non è linearmente proporzionale alla coordinata normale di vibrazione. Se la vibrazione è armonica nel senso meccanico, il grafico dello spostamento relativo dei nuclei contro il tempo è un’onda sinusoidale; se è

presente un'anarmonicità meccanica tale onda sarà periodica ma non più semplicemente un seno o un coseno. Una conseguenza dell'anarmonicità meccanica è che la frequenza di vibrazione non sarà più completamente indipendente dall'ampiezza come nel caso armonico. Analogamente, in presenza di un'anarmonicità meccanica o elettrica, riportando in grafico il momento di dipolo contro il tempo si avrà un'onda periodica ma non sinusoidale. Tuttavia ogni funzione periodica può essere risolta in componenti sinusoidali le cui frequenze sono multipli interi delle frequenze di vibrazione fondamentali (analisi di Fourier). Ciò significa che se la vibrazione molecolare non è armonica, il momento di dipolo oscillerà alla frequenza fondamentale e a frequenze multipli interi della stessa. Queste vibrazioni vengono indicate come *overtone*; l'intensità di assorbimento di un *overtone* è dipendente dalla “quantità di anarmonicità” presente nella vibrazione. Le bande *overtone* si trovano approssimativamente intorno a frequenze pari a $2\nu_i$ dove i è uno dei modi fondamentali vibrazionali della molecola. A frequenze pari a $\nu_i + \nu_j$ dove i e j sono due modi fondamentali di vibrazione, si ritrovano spesso le cosiddette *combination band*, un'altra conseguenza dell'anarmonicità. Le *overtone band* e le *combination band* sono sempre meno intense delle corrispondenti bande fondamentali.

I parametri che caratterizzano una banda di assorbimento IR sono:

posizione: la posizione di una banda viene indicata con la sua lunghezza d'onda massima (λ_{\max}) o più spesso con il corrispondente numero

d'onda (ν_{\max}); la (λ_{\max}) dipende dalla costante di forza del legame interessato: più rigido è il legame, tanto maggiore è l'energia necessaria per amplificare le vibrazioni;

intensità: l'intensità di una banda (cioè l'altezza del picco) esprime la probabilità che avvenga la transizione energetica dallo stato fondamentale a quello eccitato (da parte del gruppo funzionale) che provoca l'assorbimento. Si ricordi che l'intensità dell'assorbimento dipende strettamente dalla variazione del momento dipolare: così il carbonile, che possiede un forte momento dipolare in grado di variare in modo sensibile, fornisce di solito bande molto intense. È dunque consuetudine classificare le bande in forti (*strong*), medie (*medium*) e deboli (*weak*);

forma: la forma delle bande IR può essere di due tipi: stretta (*sharp*) o larga (*broad*).

2.3 Evoluzione degli spettrometri

Prima dell'avvento della spettroscopia a trasformata di Fourier, le analisi venivano effettuate utilizzando un prisma o un sistema di reticoli e si ottenevano delle radiazioni infrarosse geometricamente disperse che passando attraverso una fenditura si isolava un piccolo intervallo che arrivava al rivelatore. Era evidente che la maggior parte della radiazione non veniva convogliata al rivelatore dissipando la maggior parte dell'energia e delle informazioni (figura 2.2).

Invece, i moderni spettrometri, sono in grado di analizzare l'intero spettro di frequenze desiderate con una singola scansione.

Gli spettrometri IR utilizzati per ottenere spettri nella regione infrarossa dello spettro elettromagnetico sono sostanzialmente di due tipi:

- spettrofotometri a dispersione;
- spettrofotometri a interferenza.

I primi sono maggiormente diffusi soprattutto per motivazioni economiche; i secondi offrono prestazioni senz'altro superiori ma i costi sono decisamente più elevati [3].

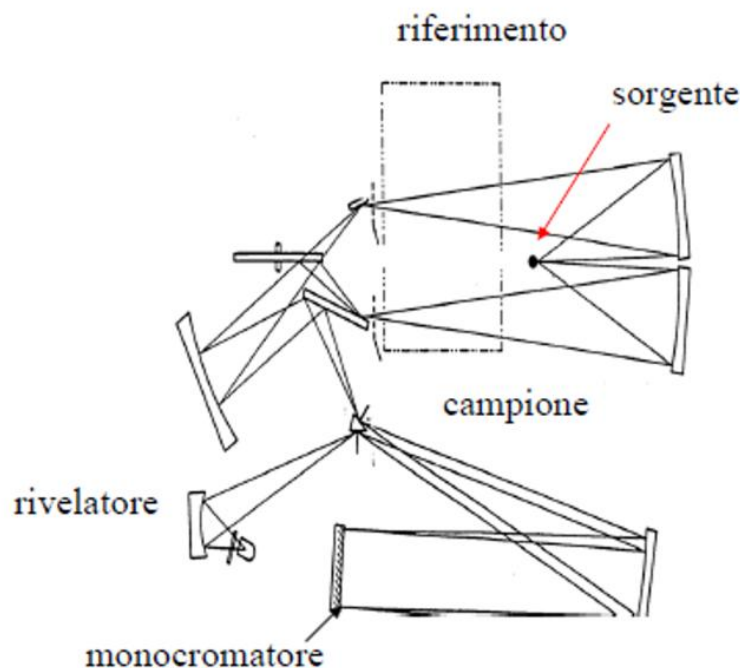


Figura 2.2. Funzionamento di uno spettrometro IR a dispersione.

2.3.1 Spettrofotometro a dispersione

Questi strumenti lavorano per lo più nella configurazione a doppio raggio: un dispositivo (chopper) ripartisce la radiazione continua emessa dalla sorgente in due fasci di uguale intensità. Uno dei fasci viene fatto passare attraverso il campione, l'altro serve come riferimento ed attraversa di solito l'aria e, nel caso di soluzioni, una cella contenente il solvente puro. Dopo l'azzeramento ottico, i due fasci sono nuovamente riuniti. Il monocromatore (un prisma o un reticolo di diffrazione) scompone la radiazione risultante nelle sue componenti spettrali. Queste possono quindi essere analizzate, secondo le varie lunghezze d'onda, dal rivelatore $\bar{\nu}$ e, nel quale è registrata

istante per istante la radiazione monocromatica (scansione). In seguito ad opportune amplificazioni i segnali sono espressi, mediante un registratore, sotto forma di spettro. In questo tipo di interferometro possono essere utilizzati diversi dispositivi come sorgente della radiazioni, tra cui un filamento di carburo di silicio (detto Globar) che però richiede un'eccessiva potenza di alimentazione, una miscela di ossidi fusi (filamento di Nernst) che spesso risulta troppo fragile ed un filamento di nichel-cromo, il più usato perché poco costoso, resistente e che necessita di una potenza di alimentazione relativamente bassa. Il sistema fotometrico è composto da un insieme di specchi e dal chopper che servono a condurre nello stesso cammino i due raggi (riferimento e campione) separatamente, e da un cuneo ottico (o pettine) che, collocato sul raggio di riferimento, assorbe la stessa quantità di energia che il campione assorbe dal raggio che lo attraversa. Il monocromatore è formato essenzialmente da una fenditura d'ingresso per la radiazione policromatica, un dispositivo di dispersione (reticolo di riflessione) che separa le componenti della radiazione policromatica, un dispositivo di focalizzazione (filtro) che preleva dall'insieme delle radiazioni disperse un sottile intervallo di lunghezze d'onda (banda), una fenditura d'uscita. I movimenti del reticolo e del filtro consentono di far passare dalla fenditura di uscita, in successione, la sequenza ordinata di tutte le bande che nel loro insieme compongono la radiazione policromatica.

Tale movimento realizza la cosiddetta scansione delle lunghezze d'onda. Infine vi è il rivelatore, il dispositivo in grado di convertire la radiazione termica (IR) in un segnale elettrico che viene poi inviato al sistema di elaborazione e di registrazione. Il chopper indirizza sul rivelatore il raggio campione ed il raggio di riferimento in maniera alternata (ciò permette di effettuare un confronto continuo fra l'intensità dei due raggi). Fintantoché tali intensità si mantengono uguali (cioè il campione non assorbe) il rivelatore e il registratore rimangono in equilibrio; quando l'intensità del raggio campione diminuisce (a seguito del fenomeno di assorbimento) il segnale elettrico generato dal rivelatore, e opportunamente elaborato, muove un motore che insinua un cuneo ottico sul cammino del raggio di riferimento. L'ampiezza dell'attenuazione operata dal cuneo per equalizzare le intensità dei due raggi è direttamente proporzionale alla variazione di intensità del raggio campione. L'intensità residua del raggio dopo la variazione viene espressa come percentuale dell'intensità iniziale, e rappresenta la trasmittanza percentuale %T del campione. L'intera operazione viene effettuata in continuo per tutto l'intervallo spettrale.

2.3.2 Spettrometro IR a trasformata di Fourier

Questa tecnica strumentale è basata sulla spettroscopia infrarossa classica. Il suo principio di base è rappresentato dalla possibilità di cogliere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR nel rivelatore, il che

rende superflua la scansione della lunghezza d'onda. Questo è possibile trasformando, per mezzo di un interferometro, la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente (istante per istante con la medesima intensità) in un interferogramma, dove l'assorbimento non è più funzione della frequenza, ma del tempo (cioè si passa dal dominio delle frequenze al dominio dei tempi). Contrariamente agli spettrofotometri tradizionali, quindi, in questa apparecchiatura non si ha un monocromatore a dispersione, ma viene utilizzato l'interferometro di *Michelson*, il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame (figura 2.3). Dopo il passaggio della radiazione così "trattata" attraverso il campione, l'interferogramma viene trasformato dal calcolatore collegato allo strumento in un tradizionale spettro infrarosso mediante l'operazione matematica di trasformata di Fourier. In questa maniera si passa perciò dall'interferogramma, un grafico dello spazio o del tempo, a uno spettro comune, che rappresenta però la variazione dell'intensità del segnale in funzione del numero d'onda (o della lunghezza d'onda) della radiazione. Una sorgente luminosa ad incandescenza emette un raggio luminoso nel campo dell'IR; tale raggio giunge ad uno specchio semiriflettente (beamsplitter, un cristallo di KBr rivestito di Germanio) che lo divide in 50% ad uno specchio fisso ed un 50% allo specchio mobile. I raggi riflessi da questi specchi sono inviati un'altra volta allo specchio semiriflettente il quale ricongiunge i due raggi e li invia al rivelatore. Anche se i due raggi hanno raggiunto il rivelatore

congiunti essi hanno compiuto un diverso cammino ottico: a seconda della differenza del cammino ottico dei due raggi si creano delle interferenze costruttive o distruttive che creano un segnale al rilevatore proporzionale alla differenza di cammino ottico dei due raggi e quindi dalla posizione dello specchio mobile in quell'istante. In base al movimento del suddetto specchio tutte le radiazioni monocromatiche contenute nella luce emessa dalla lampada danno luogo ad un segnale complessivo di interferenza (interferogramma) che contiene in sé le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa. La trasformata di Fourier, effettuata dal calcolatore dello strumento una volta che il raggio è arrivato al detector, mostra sullo schermo un tradizionale spettro infrarosso, trasformando il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda. Un requisito fondamentale del FT-IR è quello di ottenere un buon interferogramma, dal quale dipende la precisione dello spettro ottenuto: in altre parole lo specchio mobile deve avere una velocità costante e la sua posizione deve essere nota in maniera esatta in ogni istante. Lo specchio deve inoltre mantenere una planarità costante durante tutto il suo spostamento. Rispetto alla tecnica convenzionale la spettroscopia FTIR offre principalmente i seguenti vantaggi:

- un notevole risparmio di tempo: siccome la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rilevatore, il

tempo di misura si riduce a pochi secondi rispetto ai 10 minuti circa degli strumenti tradizionali;

- un miglior rapporto segnale-rumore: rispetto alla tecnica a scansione, dove è registrata sempre una sola lunghezza d'onda (mentre tutto il resto va perso in intensità), la potenza complessiva della sorgente di radiazione rimane costantemente disponibile; al rivelatore arriva, dunque, una maggiore potenza rispetto agli strumenti a dispersione;

- elevata precisione dei numeri d'onda: è possibile sovrapporre al segnale come standard interno la radiazione monocromatica di una sorgente laser, in cui la frequenza è nota con estrema precisione.

La tecnica FT rende inutile anche la suddivisione delle radiazioni in un raggio di misura ed in uno di riferimento, operazione che è soggetta a disturbi; gli spettrometri FT-IR sono, come già sottolineato, mono-raggio. Campione e riferimento sono supportati su una slitta, che li porta entrambi nel cammino ottico uno dopo l'altro (se si fa riferimento all'aria, si lascia semplicemente vuoto il relativo contenitore). Gli spettri sono raccolti e memorizzati separatamente ed infine lo spettro di riferimento (background) viene sottratto numericamente dallo spettro del composto (si veda a questo riguardo il capitolo 3).

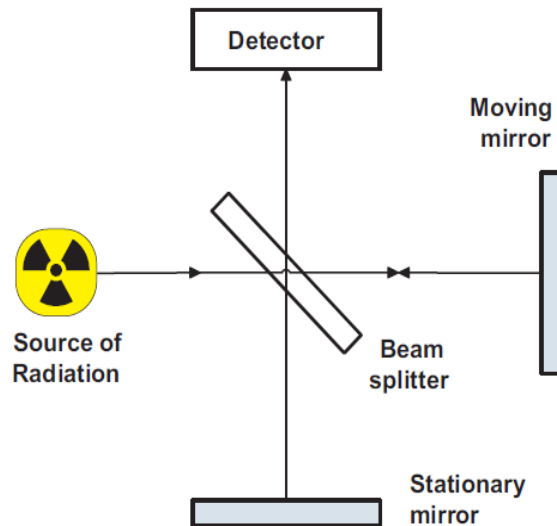


Figura 2.3. Funzionamento di uno spettrometro IR a trasformata.

2.4 Analisi quantitativa

La spettroscopia vibrazionale può essere utilizzata nello studio dei processi di assorbimento di molecole in polimeri sulla base di una semplice teoria formulata da Lambert e Beer [4]. Una radiazione monocromatica di intensità I_0 che attraversi un mezzo omogeneo è in parte assorbito dal mezzo e in parte trasmessa da esso; il rapporto tra l'intensità I emessa e quella I_0 inviata al campione definisce la trasmittanza:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kl} \quad \text{eq. 2.6}$$

dove l è il percorso della radiazione attraverso il campione e k rappresenta il coefficiente di assorbimento. Beer individua una relazione tra k e la concentrazione C del mezzo assorbente:

$$k = \varepsilon c \quad \text{eq. 2.7}$$

con ε coefficiente detto *assorbività molare*.

Quindi, possiamo definire l'assorbanza come segue:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl \quad \text{eq. 2.8}$$

L'effettiva applicabilità di questa relazione è limitata da numerosi fattori, quali la presenza di additivi nel campione sotto esame che possono creare sovrapposizioni spettrali indesiderate, la presenza di luce parassita o perdita di radiazione nello spettrometro che ne diminuiscono la stabilità. Per ottenere valori più accurati si può integrare su un range di frequenze intorno a quella fondamentale, in modo da limitare gli errori dovuti alle variazioni di forma dello spettro causate da forze intermolecolari, interazioni deboli o anche reazioni chimiche, secondo l'equazione:

$$A_{int} = \frac{1}{cl} \int \log \left(\frac{I_0}{I} \right) dv \quad \text{eq. 2.9}$$

La legge di Beer è additiva: in una miscela l'assorbanza ad una data lunghezza d'onda è data dalla somma delle assorbanze di ogni componente:

$$A = \sum_i \varepsilon_i l c_i \quad \text{eq. 2.10}$$

L'applicazione della legge di Lambert-Beer permette di utilizzare la spettrofotometria per misure anche di tipo quantitativo. Nel caso dei materiali polimerici questo tipo di analisi risulta di fondamentale importanza per la determinazione di piccole quantità di additivi e/o riempitivi, della regolarità configurazionale e conformazionale, della distribuzione e dell'orientazione delle catene.

2.5 Studio delle interazioni molecolari

Uno dei fattori che controllano il comportamento diffusivo di polimeri e, più specificatamente, dei network cross-linked, è l'esistenza di interazioni molecolari tra il penetrante ed il substrato polimerico.

A tal proposito, numerose tecniche, ad esempio NMR ed spettroscopia ATR, sono state utilizzate per lo studio di fenomeni di trasporto di gas, vapori e liquidi in matrici polimeriche [5].

Fra tutte, la spettroscopia FTIR in trasmissione, è risultata la più vantaggiosa in quanto offre numerosi vantaggi: alta velocità di campionamento; sensibilità e accuratezza dell'analisi quantitativa e la

completezza di informazioni molecolari che sono contenute in uno spettro vibrazionale.

Se in un campione si stabiliscono delle interazioni molecolari, lo spettro del campione stesso, mostrerà alcune differenze rispetto ad uno imperturbato. In particolare risultano evidenti dei spostamenti (*shift*) nelle frequenze di assorbimento e/o variazioni nel valore di assorbività molare di alcune specie.

Queste differenze vengono rese evidenti utilizzando la **differenza spettrale** [6]. La differenza spettrale rappresenta una procedura molto fine per effettuare una separazione spettrale in modo tale da rendere evidenti, nel caso in cui ci siano state, le interazioni molecolari. Nel caso in cui si verificano variazioni del valore di assorbività molare, la differenza spettrale evidenzierà un'assorbanza residua in corrispondenza delle frequenze interessate, negativa o positiva a seconda che l'assorbività molare stessa risulti maggiore o minore. Lo shift della frequenza dovuto ad interazioni fisiche rende impossibile una corretta differenza spettrale, invece le frequenze dove non sono avvenuti dei spostamenti si annulleranno perfettamente. La forma di una banda di assorbimento, soggetta ad uno shift, si presenterà molto simile all'andamento della derivata prima di una normale banda di assorbimento con la presenza di un massimo e di un minimo. Questo tipo di andamento era prevedibile in funzione delle assunzioni fatte in questo capitolo, in cui abbiamo considerato l'intera struttura molecolare come un complesso sistema di molle in moto

armonico fra di loro. In tale ottica risulta ovvio che l'instaurarsi di nuove interazioni molecolari, di natura fisica, porterà ad una variazione delle forze di legame fra le molecole portando ad una variazione delle forze di legame fra le molecole variando così la costante di forza del legame stesso.

La spettroscopia infrarossa è una delle tecniche di elezione per evidenziare la formazione di legami ad idrogeno (HB) [1, 5]. Il legame ad idrogeno è un'interazione tra un gruppo X-H di una molecola ed un atomo Y di un'altra molecola, in modo tale che l'atomo di idrogeno sia legato a due atomi (X – H ...Y). Gli atomi coinvolti nella formazione di legami HB sono quelli dotati di un alto valore di elettronegatività come F, O, N Cl.

La banda di assorbimento relativa allo stretching di un legame X – H è di solito molto stretta quando il composto in esame si trova in piccole concentrazioni; mentre in soluzioni più concentrate, lo stretching subisce uno shift verso frequenze minori e diventa più slargata ed intensa (vedere capitolo 5).

2.6 Spettroscopia bidimensionale di correlazione

(2D-COS)

Negli ultimi anni, la spettroscopia bidimensionale di correlazione (2D-COS) sta ricevendo una notevole attenzione in diversi campi di ricerca. La 2D-COS consiste in un'analisi di tipo perturbativa che è in grado di migliorare la risoluzione spettrale espandendo lo spettro su una seconda dimensione di frequenza. Inoltre, è possibile ricavare informazioni sulla dinamica evolutiva del sistema. analizzando le variazioni dinamiche, che avvengono in seguito alla perturbazione, in termini di cambiamenti dei segnali spettroscopici [7, 8].

L'analisi produce due spettri distinti che vengono denominati mappa sincrona e mappa asincrona che danno informazioni diverse e complementari: hanno carattere tridimensionale (due assi di frequenza e uno di intensità) ma vengono generalmente rappresentati come mappe di livello, in analogia a quanto avviene con l'NMR, il che giustifica l'uso del termine 2D.

L'analisi di correlazione è effettuata misurando la covarianza delle intensità di due picchi, in funzione della variabile perturbativa (il tempo, nel nostro caso).

Lo spettro dinamico $\tilde{y}(\nu, t)$ riferito all'intensità del picco dipendente dal tempo $y(\nu, t)$ osservato per un intervallo di tempo $T = T_{max} - T_{min}$ è definito come segue [7]:

$$\tilde{y}(v, t) = \begin{cases} y(v, t) - \tilde{y}(v) & \text{for } T_{min} \leq t \leq T_{max} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad \text{eq. 2.11}$$

dove $\tilde{y}(v)$ si riferisce allo spettro di riferimento, il cui scopo è quello di eliminare il contributo statico dal segnale.

La formula base dell'analisi 2D-COS è data dall'equazione 2.12 che correla l'intensità spettrale fra due picchi a diversa frequenza, ν_1 e ν_2 , [7, 8, 9]:

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{\pi T} \int_0^\infty \tilde{Y}^*(\nu_1, \omega) \cdot \tilde{Y}(\nu_2, \omega) d\omega \quad \text{eq. 2.12}$$

dove $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ si riferisce allo spettro sincrono, $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ si riferisce allo spettro asincrono; $\tilde{Y}(\nu_1, \omega)$ rappresenta la trasformata di Fourier (FT) dello spettro $\tilde{y}(\nu_1, t)$, e $\tilde{Y}^*(\nu_2, \omega)$ è la combinazione della FT di $\tilde{y}(\nu_2, t)$, come riportato nell'equazione 2.13 e 2.14, rispettivamente:

$$\tilde{Y}(\nu_1, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\nu_1, t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{eq. 2.13}$$

$$\tilde{Y}^*(\nu_2, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\nu_2, t) e^{i\omega t} dt \quad \text{eq. 2.14}$$

Da sottolineare che nelle equazioni 2.12-2.14, ω rappresenta la frequenza di Fourier, la quale non deve essere confusa con la frequenza spettrale ν .

Questo vale per sistemi in evoluzione, e può essere espressa come segue:

$$\tilde{y}(\nu, t) = \begin{cases} \tilde{y}(\nu, t) = A(\nu)e^{-k(\nu)t} & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad 2.15$$

dove $A(\nu)$ è il valore di assorbanza iniziale e k è la costante di decadimento.

Considerando le intensità di due picchi centrati a ν_1 e ν_2 che hanno differenti valori di A e di k l'equazione 2.12 diventa:

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{A(\nu_1)A(\nu_2)}{\pi T} \int_0^\infty \frac{k(\nu_1)k(\nu_2) + i[k(\nu_1) - k(\nu_2)]\omega + \omega^2}{[k^2(\nu_1) + \omega^2][k^2(\nu_2) + \omega^2]} d\omega$$

eq. 2.16

Risolvendo l'integrale dell'equazione 2.16, le intensità di correlazione dello spettro sincrono ed asincrono possono essere calcolate come segue:

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) = \frac{A(\nu_1)A(\nu_2)}{T} \cdot \frac{1}{k(\nu_1) + k(\nu_2)} \quad \text{eq. 2.17}$$

$$\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{A(\nu_1)A(\nu_2)}{\pi T} \cdot \frac{\ln k(\nu_2) - \ln k(\nu_1)}{k(\nu_1) + k(\nu_2)} \quad \text{eq. 2.18}$$

dove $A(\nu_1)$ and $A(\nu_2)$ rappresentano le assorbanze dei picchi centrate rispettivamente a ν_1 e ν_2 al tempo zero e T rappresenta il tempo successivo. Se le costanti di decadimento dei due segnali sono paragonabili, cioè $k(\nu_1) \approx k(\nu_2)$, l'equazione 2.18 si semplifica:

$$\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{2A(\nu_1)A(\nu_2)}{\pi T} \cdot \frac{k(\nu_1) - k(\nu_2)}{k(\nu_1) + k(\nu_2)} \quad \text{eq. 2.19}$$

L'interpretazione della mappa sincrona ed asincrona è basata sulle regole di Noda dal nome dell'autore che ha introdotto il metodo e che le ha formalizzate [7, 8, 9, 10]. Tali regole sono di seguito sintetizzate. Lungo la diagonale principale la mappa sincrona contiene informazioni sui segnali che sono più sensibili alla perturbazione applicata (il cosiddetto *power-spectrum*). In questa rappresentazione i segnali che variano maggiormente presentano maggiore intensità. Se la funzione di risposta del sistema alla perturbazione può essere espressa sotto forma di decadimento esponenziale (come nel caso presente) i picchi di correlazioni fuori-diagonale riflettono ogni coppia di segnali che variano nell'intervallo di campionamento. Il loro segno è positivo se i due segnali variano nello stesso senso (crescono o decrescono entrambi) ed è negativo in caso contrario.

Lo spettro o mappa asincrona, invece, mostra un picco in posizione $[\nu_1, \nu_2]$ se i due corrispondenti segnali IR variano con velocità diverse, mentre

se le velocità di variazione coincidono, l'intensità di correlazione è zero. Questo effetto causa un maggiore incremento di risoluzione e una maggiore specificità della mappa asincrona che spesso contiene più informazione della sincrona (ma non sempre). Molto importante è anche il segno dei picchi asincroni perché esso fornisce informazioni sulle velocità relative con cui i segnali evolvono: un picco asincrono in posizione $[v_1, v_2]$ è positivo se la variazione d'intensità a v_1 è accelerata rispetto a quella a v_2 ed è negativo in caso contrario. Questa regola è verificata quando lo spettro sincrono a $[v_1, v_2]$ è positivo; in caso contrario la relazione tra le velocità di variazione va invertita.

Bibliografia

- [1] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. *Vibrational and rotational spectra. In Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. **1990**, 1: 1-73.
- [2] Steele D. *Infrared Spectroscopy: Theory*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. J.M Chalmers, P.R. Griffiths Eds. **2002**, 1: 44-70, Wiley Ltd, New York, USA.
- [3] AA.VV. *Instrumentation for Mid- and Far-Infrared Spectroscopy*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. J.M Chalmers, P.R. Griffiths Eds. **2002**, 1: 241 – 382, Wiley Ltd, New York, USA.
- [4] AA.VV. *Quantitative Analysis*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. J.M Chalmers, P.R. Griffiths Eds. **2002**, 3: 2225-2326, Wiley Ltd, New York, USA.
- [5] Marechal Y. *Observing the water molecule in macromolecules using infrared spectrometry: structure of the hydrogen bond network and hydration mechanism*. J. Mol. Struct. **2004**, 693: 217–223
- [6] Siesler H. W., Holland-Moritz K. *Infrared and Raman spectroscopy of polymers*. Dekker: New York, **1980**, 1: 1-55.
- [7] Noda I., Ozaki Y. *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*. Wiley, Chichester, UK, **2004**.
- [8] Noda I. *Determination of Two-Dimensional Correlation Spectra Using the Hilbert Transform*. Appl. Spectrosc., **2000**, 7: 994-999.

- [9] Noda I., Dowrey A.E., Marcoli C., Story G.M., Ozaki Y. *Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*. *Appl. Spectrosc.*, **2000**, 54: 236A-248A.
- [10] Ekgasit S., Ishida H. *Quantitative Two-Dimensional Infrared (2D IR) Spectroscopy: Theoretical Development for General and Specific Cases*. *Appl. Spectrosc.*, **1995**, 49: 1243-1253.
- [11] Noda I. *Progress in two-dimensional (2D) correlation spectroscopy*. *J. Mol. Struct.*, **2006**, 799: 2-15.

Capitolo 3

Materiali e metodi

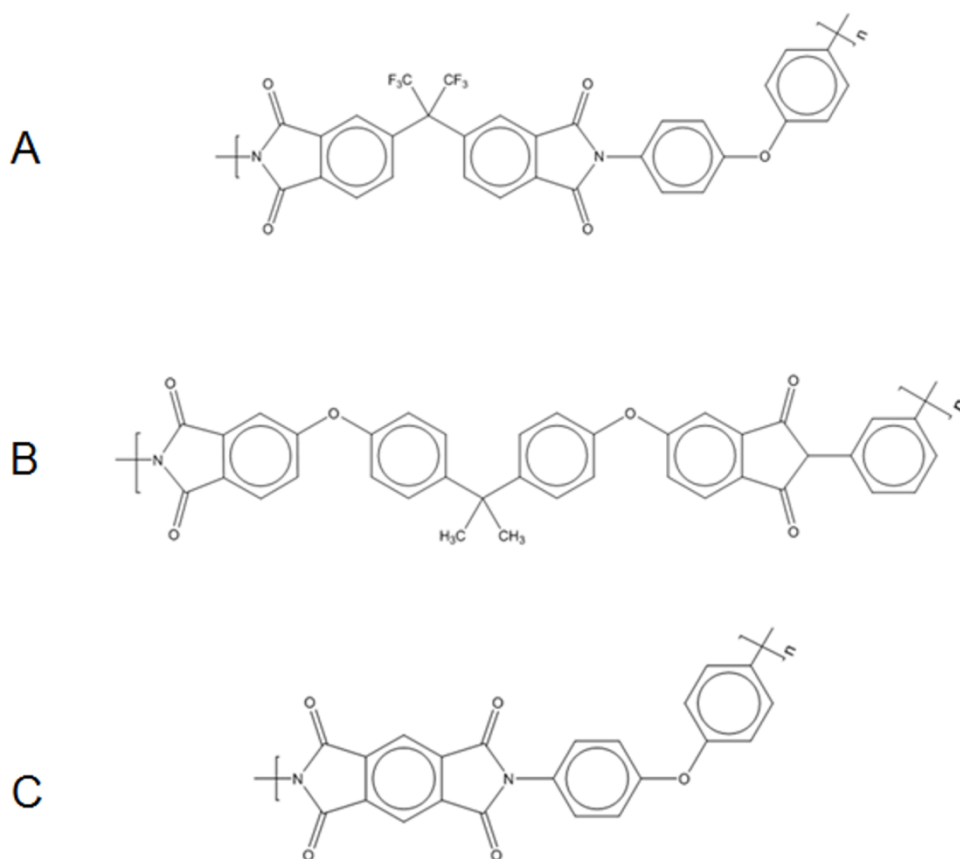
3.1 Materiali

La poli(esafluoroisopropilidene-2,2-bis-anidrideftalica-ossidianilina) (6FDA-ODA) e l'anidride piromellitica ossidianilina (PMDA-ODA) sono state sintetizzate secondo la procedura di sintesi riportata in REF [1].

I monomeri utilizzati per la sintesi della 6FDA-ODA, il 4,4'-(esaidrofluoroisopropilidene) anidride diftalica (6FDA) e il 4,4'-diaminodifenil-etero (ODA), ed i monomeri utilizzati per la sintesi della PMDA-ODA, l'anidride piromellitica (PMDA) e la ossidianilina (ODA), sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). Il precursore, l'acido poliammico (PAA) (Pyre-ML RK 692) con peso molecolare medio ponderale $\bar{M}_w = 1.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ e peso molecolare medio numerico $\bar{M}_n = 4.6 \times 10^4 \text{ g/mol}$ è stato comprato come soluzione al 12% in una miscela di N-metil-2-pirrolidone (NMP)/xilene (80/20 wt/wt) dall'IST (Indian Orchard, MA).

La poli ([2,2'-bis(3,4-dicarbossifenossi)fenilpropano]-2-fenilenbismide), disponibile commercialmente con il nome *Ultem*[®] 1000, è stata gentilmente offerta dalla *General Electric*.

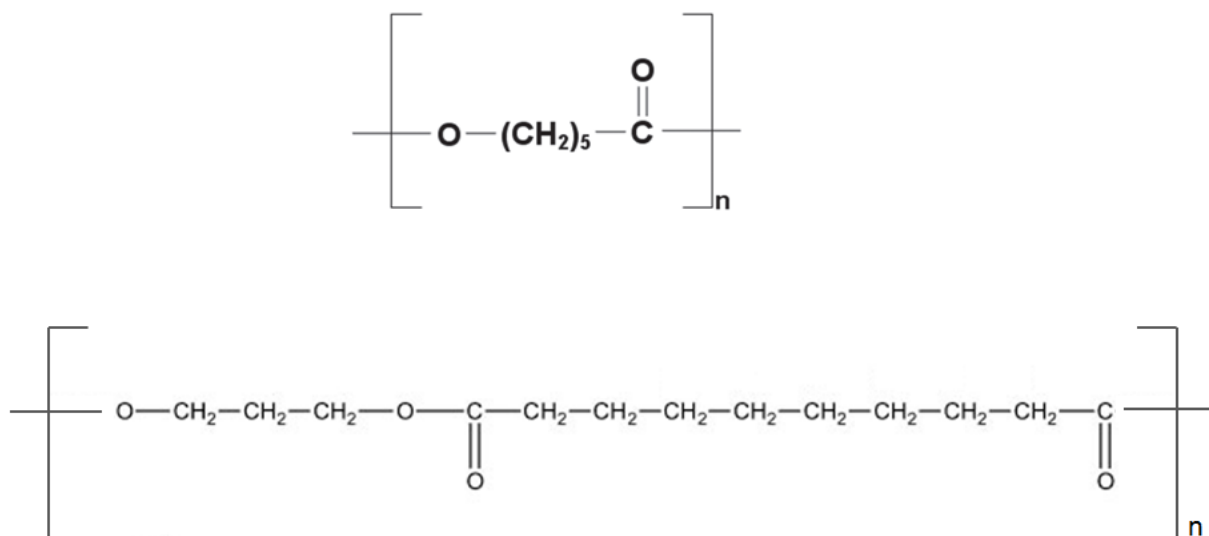
Le strutture delle tre poliimmidi sono riportate nello schema 3.1.



Schema 3.1. Formule di struttura delle tre poliimmidi utilizzate. A) 6FDA-ODA; B) Ultem[®] 1000; C) PMDA-ODA.

Il poli- ϵ -caprolattone (PCL) (CAPA FB100) è stato comprato dalla Solvay Warrington (Cheshire, WA4 6HB, U.K), in forma di pellet di circa 3 mm, con un peso molecolare medio di $\bar{M}_w = 80000$ Da. Il poli (propilene sebacato) (PPSeb) è stato gentilmente fornito dal gruppo di ricerca del Dr. Minitrios N. Bikiaris (dipartimento di Chimica, Università Aristotele di Salonicco).

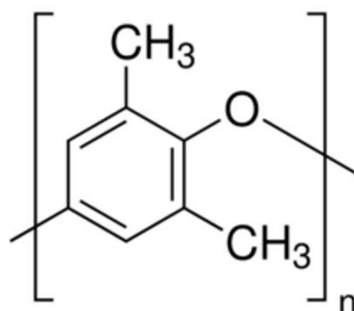
Le strutture dei due poliesteri alifatici sono riportate nello schema 3.2.



Schema 3.2. Strutture dei poliesteri. A) PCL; B) PPSeb.

Il poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene) ossido (PPO) con peso molecolare medio ponderale di $M_w = 59000$ Da, e peso molecolare medio numerico $M_n = 17000$ Da è stato gentilmente offerto dal gruppo di ricerca del Prof. Guerra Gaetano, dipartimento di Chimica e Biologia, dell'Università degli studi di Salerno.

La struttura è riportata nello schema 3.3.



Schema 3.3. Struttura del PPO.

I penetranti, utilizzati per le misure di diffusione, sono: il metanolo (CH_3OH), il benzene (99.6%) e l'acqua distillata (H_2O). Il metanolo ed il benzene sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich (Milano, I).

3.2 Procedura di preparazione dei campioni

3.2.1 Poliimmidi

Il film di 6FDA-ODA (30-32 μm di spessore) ed il film di PMDA-ODA (20-24 μm di spessore), sono stati ottenuti disperdendo la soluzione di acido poliammidico su un supporto di vetro smerigliato utilizzando il coltello di Gardner. Per permettere la completa evaporazione del solvente e la completa reazione di imidizzazione, i film sono stati lasciati per un'ora a temperatura ambiente e successivamente lasciati in stufa per un'ora a 80, 100, 150, 200, 250 e 290 $^\circ\text{C}$ per la reazione di cura. Per facilitare il distacco dei film dal supporto di vetro questo è stato immerso in acqua distillata ad 80 $^\circ\text{C}$.

Il film di Ultem 1000 con spessore di circa 43 μm , è stato preparato per film casting partendo da una soluzione al 5% della poliimmide in cloroformio. Il film ottenuto è stato lasciato a temperatura ambiente per 2 giorni e poi sottovuoto a 120 $^\circ\text{C}$ per 24 ore per permettere la completa evaporazione del solvente.

Film più sottili, 2-4 μm , sono stati preparati per tutte le poliimmidi mediante *spin coating*, utilizzando lo strumento Chemat KW-4 $^\circ$ (Northridge,

CA). La procedura di preparazione si divide in due step: il primo step è stato fatto a 12 secondi a 700rpm mentre il secondo step a 20 secondi a 1500 rpm. Anche in questi casi i film sono stati rimossi dal supporto di vetro immergendoli in acqua distillata ad 80 °C per poi subire successivamente lo stesso trattamento termico dei film più spessi.

3.2.2 Poliesteri e PPO

I film di PCL (100 µm), di PPO (120 µm) e di PPSeb (102 µm), sono stati ottenuti per compression molding a 110, 290 e 70 °C , rispettivamente, applicando una pressione di 120 bar.

Per l'identificazione dei siti interattivi mediante l'analisi spettroscopica FTIR è stato necessario preparare un film di PCL più sottile partendo da una soluzione diluita (1%) di PCL in THF. Una singola goccia è stata depositata su un substrato di KBr e lasciato a temperatura ambiente per 2 giorni per permettere la completa evaporazione del solvente.

3.3 Metodi: Spettroscopia FTIR nell'analisi dei dati cinetici e di equilibrio

3.3.1 Descrizione dell'apparato IR per le misure di assorbimento

Le misure FTIR in risoluzione temporale (*time-resolved*) sono state realizzate operando in modalità trasmissione ed utilizzando un apparato costruito appositamente per questo tipo di prova. Esso consiste in una cella di assorbimento in acciaio nella quale viene montato il film polimerico. La cella di assorbimento, dotata di una camicia di termostatazione, è collegata: ad un bagno termostato in modo tale da mantenere la temperatura costante entro i limiti ± 0.1 °C, ad un serbatoio contenente il penetrante (acqua, metanolo o benzene), ad una pompa da vuoto turbo molecolare, ad un vacuometro di Pirani e ad un trasduttore di pressione (MKS Baratron 121, Andover MA) con fondo scala di 100 Torr e sensibilità di 0.01 Torr. Un diagramma schematico dell'apparato e alcune immagini dei componenti della cella e dell'apparato in funzione sono riportate in figura 3.1 e 3.2, rispettivamente.

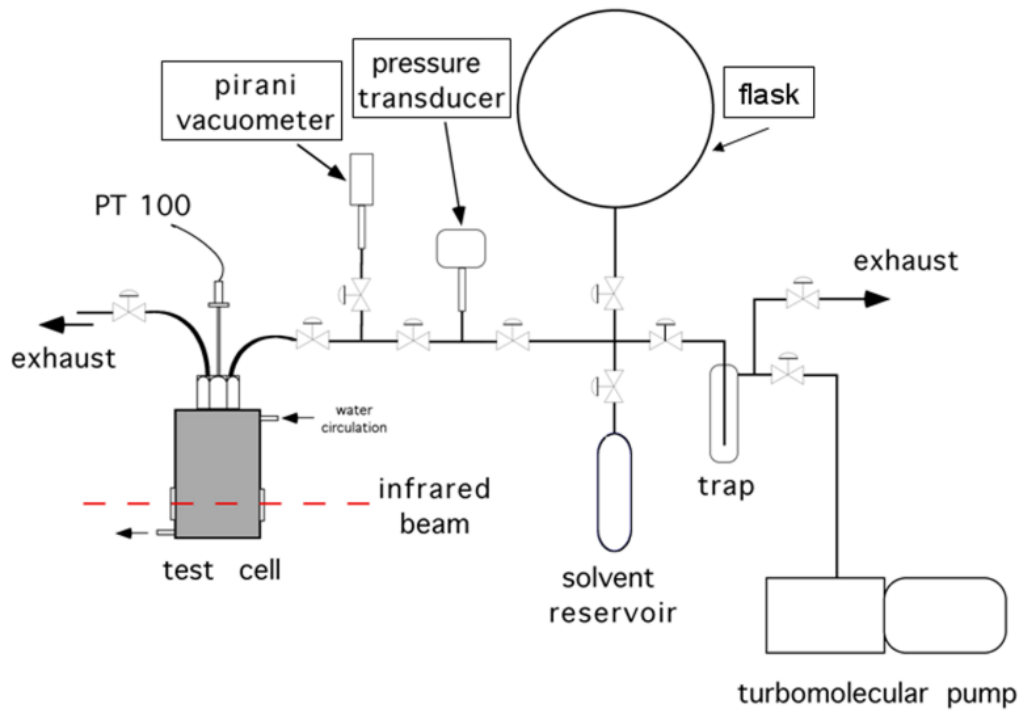


Figura 3.1. Rappresentazione schematica dell'apparato utilizzato per le prove FTIR.

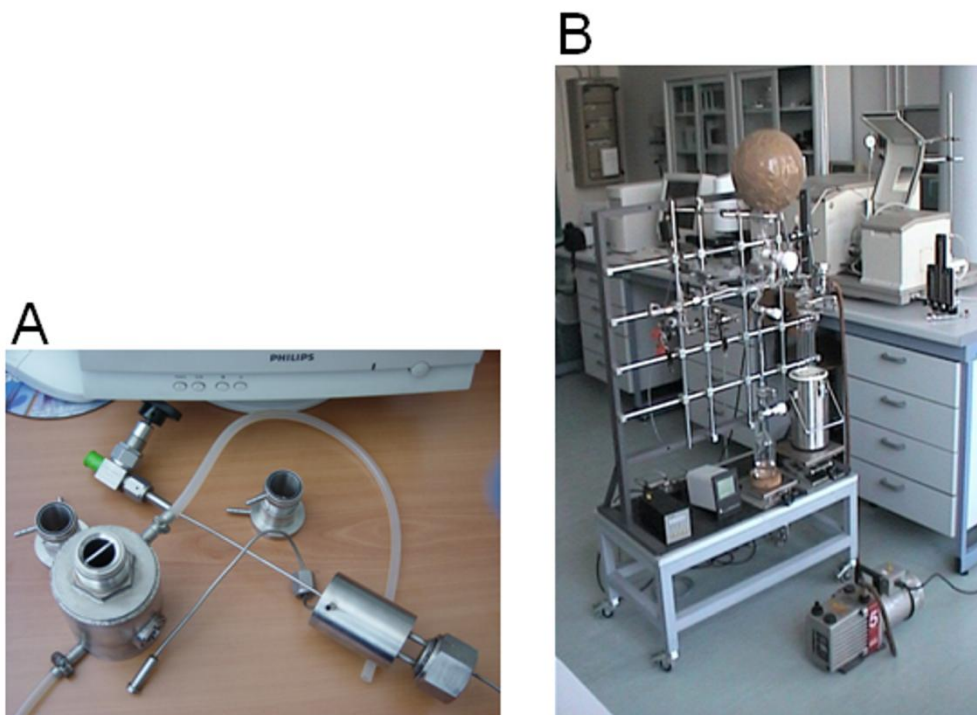


Figura 3.2. A) Immagini di componenti della cella e B) dell'apparato in funzione.

La cella di diffusione è inserita nel vano campioni di uno spettrometro FTIR opportunamente modificato (Spectrum-100; Perkin-Elmer), equipaggiato con un beam-splitter in Ge/Br ed un rivelatore DTGS.

3.3.2 Protocollo sperimentale di una misura di assorbimento IR

Le misure di assorbimento sono state condotte secondo un protocollo, suddiviso in vari passaggi [4].

Il primo passaggio consiste nel preparare il penetrante da utilizzare durante le prove di assorbimento. I penetranti, contenuti nel serbatoio collegato all'impianto, sono stati degassati, mediante due cicli di congelamento e scongelamento sotto vuoto. Questa procedura è stata utilizzata anche per le prove di assorbimento per via gravimetrica.

Il secondo passaggio consiste nell'acquisire il background della cella vuota (I_{cv}), effettuando la misura dopo aver fatto il vuoto nella cella di assorbimento. Successivamente, si apre il serbatoio contenente il penetrante fino al raggiungimento delle pressioni desiderate e si effettua un'acquisizione registrando lo spettro IR della cella alle varie pressioni di prova (I_{ceq}).

Nel terzo step si monta il campione nella cella di assorbimento lasciandolo sotto vuoto per un tempo sufficiente affinché tutta l'acqua assorbita dall'ambiente venga rimossa. Il monitoraggio dell'allontanamento dell'acqua dal film polimerico viene fatto acquisendo spettri IR e controllando la scomparsa dei picchi caratteristici dell'acqua. Solitamente si effettua un vuoto fino a valori inferiori a $2e-03$ torr. Alla fine della procedura di essiccazione si acquisisce uno spettro del campione secco (*dry*), I_{dry} .

Il quarto passo consiste nell'isolare la cella dal resto dell'impianto. A questo punto si procede con il condizionamento del sistema fino al livello di pressione prestabilito. In particolare il sistema viene precaricato ad un valore di pressione leggermente più elevato, in modo tale da tenere conto dell'eccesso di volume una volta aperta la valvola di comunicazione tra il

sistema e la cella. Stabilizzato il livello di pressione, si apre la valvola di comunicazione consentendo al penetrante, in fase vapore, di penetrare nella cella e contemporaneamente viene fatta partire l'acquisizione. Una volta raggiunto l'equilibrio, la cella viene isolata dal resto del sistema e si acquisisce uno spettro del campione in equilibrio con la fase vapore (I_{eq}).

Finite le prove di assorbimento alle varie attività di prova, il sistema viene messo sottovuoto. Raggiunta una pressione inferiore a 2×10^{-3} torr, si riapre la valvola, che mette in comunicazione la cella con il resto dell'impianto, e parte l'acquisizione di desorbimento.

3.3.3 Analisi dei dati spettroscopici

Gli spettri di assorbimento del penetrante nelle matrici polimeriche studiate sono stati raccolti secondo la procedura descritta nel paragrafo 3.3.2. Le misure di assorbimento sono state condotte a temperatura costante, (30°C) e aumentando in modo graduale la pressione relativa di penetrante ($p/p_0 = 0-0.65$), dove p_0 è la pressione di vapore saturo alla temperatura di prova e p è la pressione di prova. Mentre, per quanto riguarda il PPO, le misure sono state condotte a 40°C e a due diverse pressioni relative: $p/p_0 = 0.3$ e $p/p_0 = 0.8$.

Gli spettri in trasmissione sono stati acquisiti impostando i seguenti parametri strumentali:

- ✓ risoluzione = 4 cm^{-1} ;
- ✓ optical path difference (OPD) velocity = 0.5 cm/s ;

✓ range spettrale da 4000-600 cm^{-1} .

Gli spettri sono stati acquisiti in modalità *single-beam*, in uno specifico intervallo di tempo, utilizzando un apposito programma per la spettroscopia *time-resolved* (*Timebase*, Perkin-Elmer).

Quindi, gli spettri acquisiti in modalità *single-beam* sono stati processati, per ottenere gli spettri assorbanza.

Lo spettro assorbanza del campione secco di partenza (A_{dry}) è stato determinato come logaritmo del rapporto tra l'acquisizione fatta sul campione dry ($I_{dry}(v)$) e il background della cella vuota ($I_{cv}(v)$); invece, gli spettri dei campioni equilibrati alle varie attività di prova sono stati ottenuti come logaritmo del rapporto tra l'acquisizione fatta sul campione equilibrato ($I_{eq}(v)$) e il background della cella contenente il penetrante alle varie pressioni ($I_{ceq}(v)$).

Lo spettro del penetrante assorbito dalla matrice polimerica può essere ottenuto dalla seguente equazione [5]:

$$A_{pen}(v) = \log \frac{I_0(v)}{I_{eq}(v)} \quad \text{eq. 3.1}$$

dove $A_{pen}(v)$ è lo spettro assorbanza del penetrante, $I_0(v)$ è lo spettro a singolo raggio del campione secco, mentre $I_{eq}(v)$ è lo spettro in singolo raggio

equilibrato alle varie attività di prova. Da notare, che $A_{pen}(\nu)$, corrisponde allo spettro ottenuto mediante la sottrazione spettrale [4, 6, 7]:

$$A_d = A_{eq} - kA_0 \quad \text{eq. 3.2}$$

dove A indica l'assorbanza, mentre i pedici d , eq , e 0 indicano rispettivamente la *differenza*, il *campione equilibrato* nel vapore e il *campione di partenza secco* mentre k è un fattore di correlazione usato per compensare la differenza di spessore tra lo spettro del campione equilibrato e lo spettro del campione di riferimento. Nel nostro caso, poiché non si verificano cambiamenti di spessore, in seguito all'ingresso di penetrante nella matrice polimerica, k viene considerato pari a 1.

L'LSCF permette di ottenere una maggiore risoluzione spettrale [8] utilizzando un algoritmo basato sul metodo Levenberg-Marquardt [9]. Per ridurre il numero di parametri e garantire un risultato consistente, sono state preventivamente fissate: la linea di base, la forma della banda ed il numero di componenti.

Le funzioni utilizzate per simulare le bande delle singole componenti, a seconda del penetrante utilizzato, sono:

- una “log-normale”, una mista “Gaussiana-Lorenziana” per quanto riguarda i sistemi poliimmidi/metanolo (equazioni 3.3 e 3.4);

- una mista “Gaussiana-Lorenziana” ed una “Gaussiana”, per i sistemi poliesteri/acqua (equazioni 3.4 e 3.5).

Le formule delle funzioni utilizzate sono riportate di seguito:

$$f(x) = H \exp \left[\frac{-\ln 2}{(\ln p^2)} \ln^2 \left[\frac{(x-x_0)(p^2-1)}{w} \right] + 1 \right] \quad \text{eq. 3.3}$$

$$f(x) = (1 - l_f) H \exp \left[\left(\frac{x-x_0}{w} \right)^2 4 \ln 2 \right] + l_f \frac{H}{4 \left(\frac{x-x_0}{w} \right)^2 + 1} \quad \text{eq. 3.4}$$

$$f(x) = H \exp \left[\left(\frac{x-x_0}{w} \right)^2 4 \ln 2 \right] \quad \text{eq. 3.5}$$

dove x_0 è la posizione del picco, H l'altezza del picco, w larghezza a mezza altezza (FWHH), l_f frazione a carattere lorentziano e p indice di asimmetria.

Da tale analisi è possibile risalire alla posizione, la larghezza a mezza altezza (FWHH) e al numero delle componenti presenti nel sistema.

Per l'analisi 2D-COS sono stati impiegati 25-30 raccolti a intervalli di tempo costanti, preliminarmente corretti per evitare artefatti dovuti ad instabilità della linea di base [10]. In particolare, la regione di interesse (3900-3200 cm^{-1}) è stata troncata ed è stata eseguita una correzione lineare della linea di base, con offset dei dati sullo zero della scala di assorbanza. L'analisi

2D-COS [11] è stata condotta facendo uso di un programma scritto in linguaggio MATLAB (Mathworks, Natick, MA) che fornisce anche una rappresentazione grafica degli spettri di correlazione.

3.4 Prove di assorbimento gravimetrico

Gli esperimenti di assorbimento per via gravimetrica sono stati effettuati mediante una bilancia con molla al quarzo, presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale.

L'allungamento della molla è osservato mediante due telecamere, una fissa per il riferimento e l'altra mobile, dotata di sensore CCD da 1/3" (DVT Series 600 Smartimage sensor, DVT Corporation, Norcross, GA, USA), modificata mediante lenti addizionali da 25 o 35 mm e prolunghe ottiche a seconda delle necessità allo scopo di avere una distanza focale ottimale durante le prove. Anche in questo caso le misure di assorbimento sono state effettuate aumentando in maniera differenziale la pressione relativa di penetrante. Prima di ogni misura, il polimero è stato essiccato sotto vuoto per tutta la notte.

L'analisi sperimentale è stata effettuata utilizzando un apparato costruito specificamente per eseguire prove di assorbimento di penetrante in fase vapore. In figura 3.3 è possibile vedere un semplice schema dell'apparato sperimentale in cui sono evidenziati i diversi elementi che lo compongono.

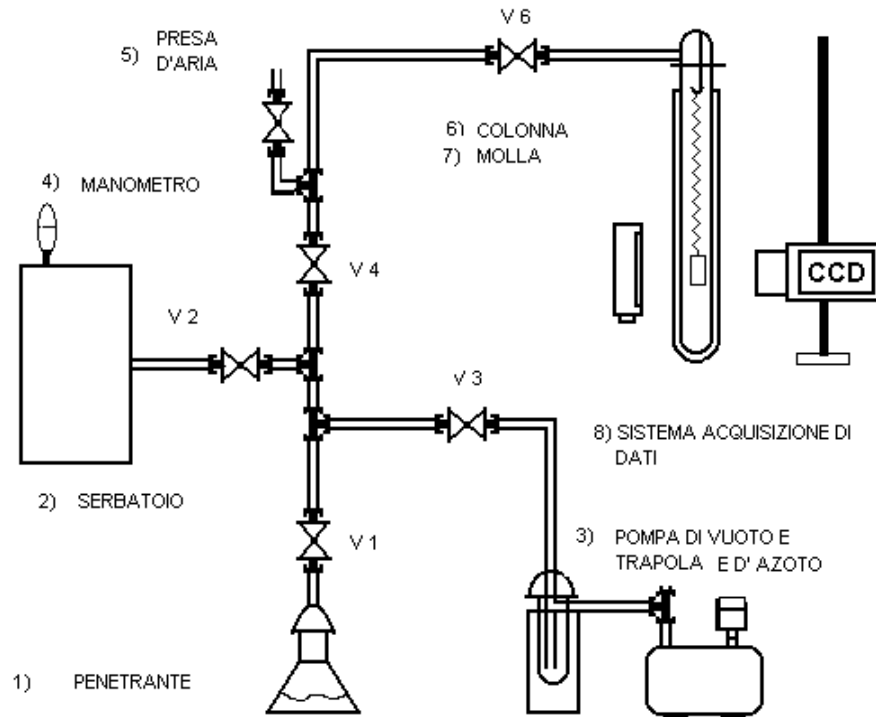


Figura 3.3. Schema dell'apparato sperimentale

Il penetrante in fase liquida è contenuto in una beuta (1) che funge da riserva di solvente per i diversi esperimenti. Ad ogni singolo step di assorbimento, una quantità di penetrante tale da raggiungere la pressione desiderata viene fatta vaporizzare in un serbatoio (2), esso permette di avere un volume di prova maggiore (4 litri), minimizzando così il decremento di pressione causato dall'assorbimento del provino durante gli esperimenti. La molla al quarzo (7) è contenuta all'interno di una colonna di vetro (6), dotata di una camicia esterna in cui scorre acqua allo scopo di assicurare il controllo di temperatura. L'escursioni termiche nel corso delle prove sperimentali sono risultate limitate a $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ e riconducibili all'attivazione del controllore PID che governa il riscaldamento del bagno stesso. Le varie parti sono tra loro

connesse da tubi in acciaio e valvole, opportunamente avvolte con una termoresistenza a filo e protette da un manicotto in poliuretano espanso onde prevenire la condensazione del penetrante. Il sistema da vuoto (3) è formato da una pompa Edwards e da una trappola ad azoto liquido e viene usato nelle fasi di polmonazione e svuotamento. La semplicità di utilizzo ed interpretazione fisica del dato sperimentale rappresenta certamente un punto di forza di questo apparato; tuttavia affinché queste caratteristiche siano sfruttate al meglio è necessario un opportuno sistema automatizzato per l'acquisizione dati. Come detto, l'allungamento della molla è osservato mediante due telecamere e per garantire la corretta illuminazione e massimizzare il contrasto, dietro al campione si è collocato un opportuno illuminatore stroboscopico, modello IDRA-6, fornito con la telecamera. Il vantaggio di questa soluzione consiste nell'utilizzo di una telecamera stand-alone, ossia dotata di un opportuno chipset per la digitalizzazione dell'immagine e la memorizzazione della stessa in una memoria interna per il successivo invio ad un elaboratore. La presenza di una memoria sulla telecamera consente, mediante un opportuno software (FrameWork, DVT Corporation) l'invio di comandi e la memorizzazione di semplici elementi di riferimento, denominati sensori virtuali sulla stessa telecamera. In questo modo è possibile confrontare ogni fotogramma acquisito con la situazione di riferimento, eliminando il problema che nasce dall'inserimento di un elemento (reference) esterno al sistema molla-provino, sempre visibile

all'interno del campo inquadrato. In caso di allungamento pronunciato sarebbe infatti richiesto un aumento del campo tale da provocare una diminuzione di sensibilità inaccettabile.

Le prove di assorbimento sono sempre precedute da una evacuazione del sistema e da una fase di polmonazione necessaria per eliminare l'aria eventualmente presente nella beuta del penetrante che potrebbe falsare i dati raccolti.

Tale fase consiste nelle seguenti operazioni: dopo aver evacuato il sistema, portandolo sotto vuoto, si isola la colonna (e quindi il provino) dal resto dell'apparato. Una volta terminata la fase di polmonazione si può iniziare la prova; si isola il sistema da vuoto e si apre V1 permettendo al penetrante di riempire il serbatoio fino alla pressione desiderata. Dopo aver fatto ciò si può aprire V6 e dare il via all'assorbimento e dunque alla prova vera e propria.

Le misure di assorbimento di vapori di acqua e metanolo sono state eseguite a 30°C. Le isoterme di assorbimento sono state ottenute aumentando in maniera differenziale la pressione relativa del penetrante p/p_0 , dove p_0 è la pressione di vapore saturo del penetrante alla temperatura di prova.

Bibliografia

- [1] Ragosta G., Musto P., Abbate M., Scarinzi G. *Compatibilizing polyimide/silica hybrids by alkoxisilane-terminated oligoimides: Morphology–Properties relationships*. J. Appl. Polym. Sci., **2011**, 121: 2168–2186.
- [2] Bikiaris D.N., Papageorgiou G.Z., Giliopoulos D.J., Stergiou C.A. *Correlation between Chemical and Solid-State Structures and Enzymatic Hydrolysis in Novel Biodegradable Polyesters. The Case of Poly(propylene alkanedicarboxylate)s*. Macromol. Biosci, **2008**, 8: 728–740.
- [3] Galizia M., Daniel C., Fasano G., Guerra G., Mensitieri G. *Gas Sorption and Diffusion in Amorphous and Semicrystalline Nanoporous Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)oxide*. Macromolecules, **2012**, 45: 3604–3615.
- [4] Cotugno S., Larobina D., Mensitieri G., Musto P., Ragosta G. *A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: The case of water-epoxy system*. Polymer, **2001**, 42: 6431–6438.
- [5] Koenig J.L. *Fourier transform infrared spectroscopy of polymers*. Adv. Polym. Sci., **1984**, 54: 87-154.
- [6] Siesler H. W., Holland-Moritz K. *Infrared and Raman spectroscopy of polymers*. Dekker: New York, **1980**, 1: 1-55.

- [7] Koenig J.L. *Spectroscopy of polymers*. ACS Professional Reference Book. Washington: American Chemical Society, **1992**, 56-61.
- [8] Meier R.J. *On art and science in curve fitting vibrational spectra*. J. Vib. Spectrosc., **2005**, 39: 266-269.
- [9] Marquardt D.W. *Finite difference algorithm for curve fitting*. J. Soc. Ind. Appl. Math., **1963**, 11: 431-441.
- [10] Czarnecki M.A. *Two-dimensional correlation spectroscopy: Effect of normalization of the dynamic spectra*. Appl. Spectrosc., **1999**, 53: 1392–1397.
- [11] Noda I., Ozaki Y. *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*. Wiley, Chichester, UK, **2004**.

Capitolo 4

Risultati e discussione: Poliesteri/Acqua

4.1 Sistema PCL/H₂O

4.1.1 Analisi Gravimetrica

In figura 4.1 è riportata l'isoterma di assorbimento di vapore d'acqua nel PCL nell'intervallo di pressione relativa 0.1-0.8.

Si osserva una pronunciata concavità verso l'alto a valori di $p/p_0 \geq 0.3$. Per il presente sistema, in considerazione della sua natura semicristallina e della bassa T_g (tra -10 e -60°C) questo andamento può essere attribuito alla formazione di aggregati molecolari di H₂O contenenti più di due molecole di acqua associate tra loro attraverso interazioni HB (*clusters*).

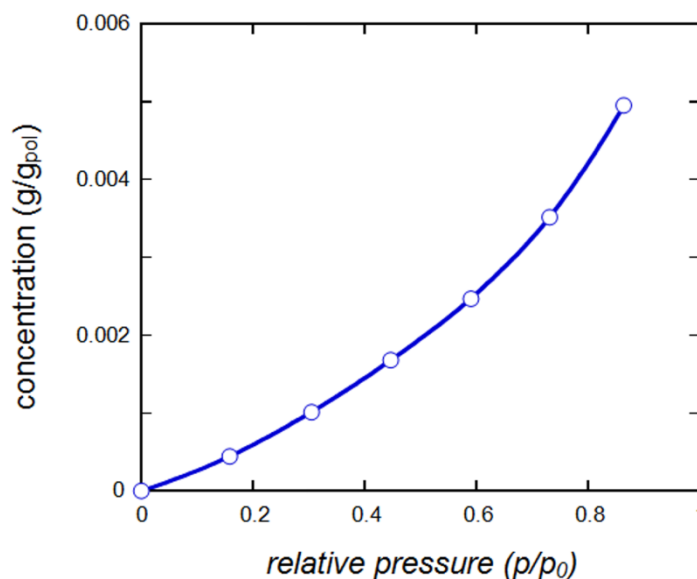


Figura 4.1. Isoterma di assorbimento di vapor d'acqua in PCL.

4.1.2 Cinetiche di assorbimento

Le misure FTIR in risoluzione temporale permettono l'analisi quantitativa delle cinetiche di assorbimento/desorbimento. La correlazione tra l'assorbanza della banda $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$ in funzione della concentrazione di acqua assorbita (misurata gravimetricamente) è riportata in figura 4.2. L'andamento lineare con intercetta a zero conferma la validità della legge di Lambert-Beer per il sistema in esame e la possibilità di convertire i dati fotometrici in valori assoluti di concentrazione. La correlazione lineare della banda $\delta(\text{HOH})$ è leggermente inferiore rispetto a quella dello $\nu(\text{O-H})$, a causa della minore intensità del segnale IR (un ordine di grandezza più basso).

Tenendo conto della linearità tra il dato spettroscopico e quello gravimetrico, l'evoluzione temporale dei segnali analitici, $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$, può essere utilizzata per monitorare la cinetica di diffusione, la quale può essere analizzata riportando nel diagramma di Fick, secondo l'equazione 1.13, l'assorbanza normalizzata $A_{(t)}/A_{inf}$ in funzione della radice quadrata del tempo, dove t rappresenta il tempo di assorbimento, L lo spessore del film, $A_{(t)}$ l'assorbanza integrata al tempo t e A_{inf} l'assorbanza integrata dopo aver raggiunto l'equilibrio.

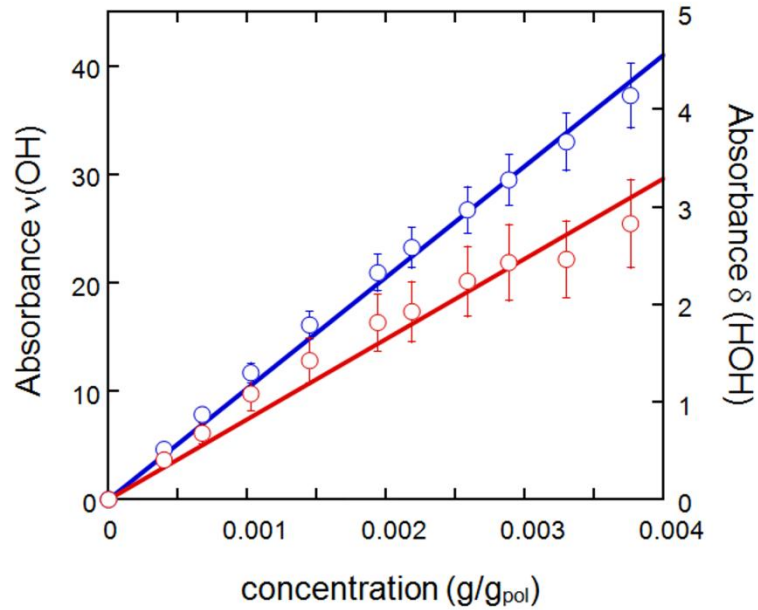


Figura 4.2. Assorbanza della banda $\nu(\text{OH})$ simboli blu, $\delta(\text{HOH})$ simboli rossi in funzione della concentrazione di acqua.

La cinetica di assorbimento ottenuta sperimentalmente è in ottimo accordo con il modello di Fick come mostrato nelle figure 4.3 A-B. In questi diagrammi le curve continue sono le regressioni ai minimi quadrati dei dati sperimentalmente con l'equazione 1.13, impiegando la diffusività, D , come unico parametro di regressione. I valori di D così ottenuti sono riportati in tabella 4.1. Vista l'eterogeneità dei campioni semicristallini, la diffusività rappresenta un valore effettivo determinato dalle proprietà intrinseche del trasporto di massa nella fase amorfa nonché dagli effetti di tortuosità connessi alla presenza di domini cristallini che aumentano il percorso diffusivo delle molecole di acqua.

Tabella 4.1. Valori di diffusività calcolati spettroscopicamente nella regione $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$.

Campioni	$D [\nu(\text{OH})](\text{cm}^2/\text{s})$	$D [\delta(\text{HOH})] (\text{cm}^2/\text{s})$
PCL	4.9×10^{-7}	5.2×10^{-7}

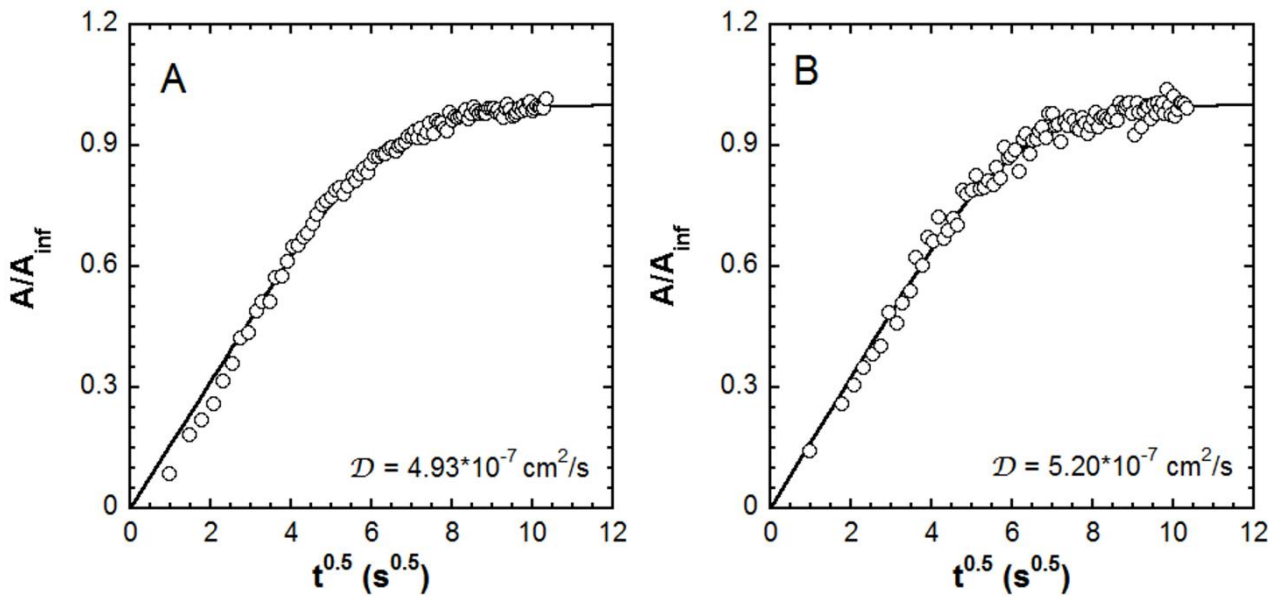


Figura 4.3. Cinetiche di assorbimento del PCL con vapori di acqua a 30 °C . A) $\nu(\text{OH})$; B) $\delta(\text{HOH})$. I simboli si riferiscono al dato sperimentale, mentre, la linea continua rappresenta il fitting con il modello di Fick.

I valori di diffusività calcolati sperimentalmente utilizzando la spettroscopia FTIR sono in buono accordo con i valori riportati da Yoon et al. sulla base di misure gravimetriche ($2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) [1].

4.1.3 Analisi Spettroscopica

In figura 4.4 sono riportati gli spettri in assorbanza del PCL dry e del PCL equilibrato alla pressione relativa di vapore d'acqua $p/p_0 = 0.6$.

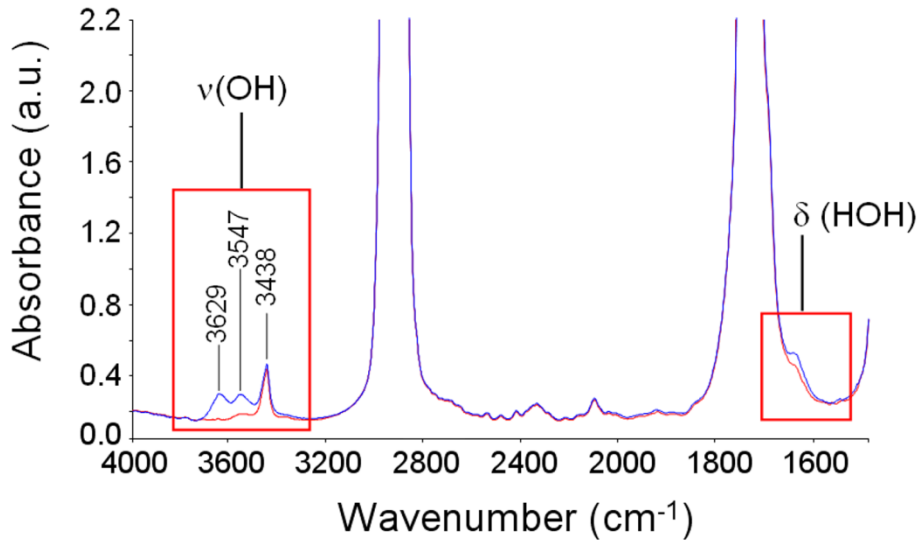


Figure 4.4. Spettri assorbanza del PCL dry (traccia rossa) e del PCL equilibrato alla massima pressione relativa di vapore d'acqua (traccia blu), $p/p_0 = 0.6$.

Le bande dell'acqua assorbita sono facilmente individuabili in due regioni dello spettro: la zona dello stiramento del legame O–H [$\nu(\text{OH})$] a $3800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ e della deformazione nel piano dell'angolo di legame H–O–H [$\delta(\text{HOH})$] a $1670\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. In particolare, la banda $\nu(\text{OH})$ è complessa e mostra molteplici componenti parzialmente risolte, indicando la copresenza di diverse specie molecolari di acqua nel sistema. Mediante la sottrazione spettrale [2, 3] è possibile eliminare l'interferenza dello spettro del

PCL ed isolare quello relativo all'acqua assorbita. In figura 4.5 sono riportati spettri differenza rappresentativi dell'acqua assorbita nel PCL equilibrato alle varie pressioni relative.

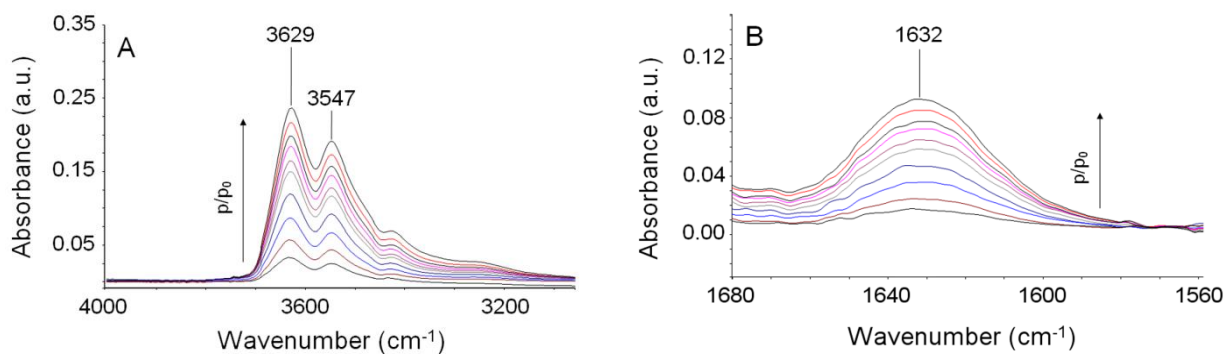


Figura 4.5. Spettri differenza acquisiti all'aumentare della pressione relativa di acqua durante le misure di assorbimento nel PCL. A-B) PCL: $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$, rispettivamente.

Risulta evidente il graduale incremento di intensità delle bande considerate con l'aumento della pressione relativa di acqua. La banda riferita al $\delta(\text{HOH})$ è più adatta a scopi analitici in quanto non evidenzia una struttura multicomponente in accordo con la bassa sensibilità che questa vibrazione mostra verso il legame ad idrogeno. Un profilo più complesso, invece, è osservato nella zona della banda $\nu(\text{OH})$, con due picchi ben risolti a 3629 cm^{-1} e 3547 cm^{-1} e una componente più slargata a frequenze inferiori.

4.1.4 Analisi 2D-COS

Per ottenere una maggiore risoluzione spettrale nella zona del $\nu(\text{OH})$ i dati sono stati elaborati utilizzando la spettroscopia bidimensionale di correlazione (2D-COS), che è risultata essere una tecnica molto efficace nello studio delle interazioni molecolari di tipo HB [4].

I risultati ottenuti, per il sistema PCL/H₂O, sono riportati in figura 4.6 e 4.7; in particolare la figura 4.6 riporta la mappa sincrona mentre in figura 4.7 A-C viene riportata la mappa asincrona, spettro monodimensionale, rappresentazione 3D della mappa asincrona. Maggiori dettagli, in termini di posizione e andamento dei picchi sono riportati in tabella 4.2.

Tabella 4.2. Posizione, segno e tipo per i picchi di correlazione presenti nello spettro sincrono ed asincrono.

Sincrono				
ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	Segno ^a	Tipo ^b	Andamento
3628	3628	+	A	↑
3549	3549	+	A	↑
3628	3549	+	C	↑↑

Asincrono				
ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	Segno ^a	Tipo ^b	Velocità di cambiamento
3595	3635	-	C	3595 < 3635
3550	3595	+	C	3550 > 3595
3465	3635	-	C	3465 < 3635
3465	3550	-	C	3465 < 3550

^a I segni si riferiscono ai picchi fuori-diagonale nella regione inferiore dello spettro, rispetto alla diagonale principale. I segni dei picchi fuori-diagonali nella metà superiore della mappa possono essere dedotti in base alle proprietà di simmetria dello spettro asincrono.

^b A = picchi sulla diagonale principale; C = picchi fuori-diagonale.

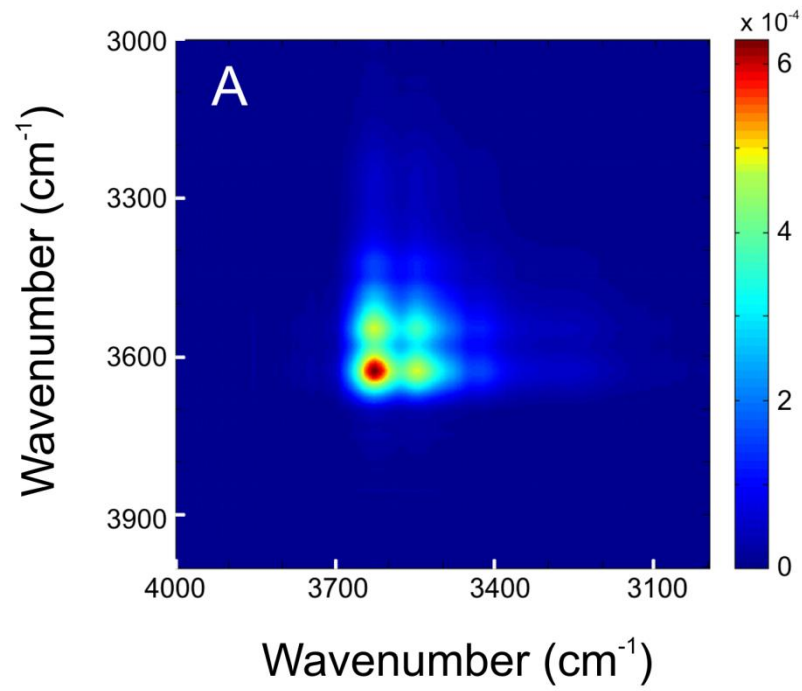


Figura 4.6. Mappa sincrona ottenuta dalla 2D-COS, utilizzando gli spettri differenza nella zona $\nu(\text{OH})$.

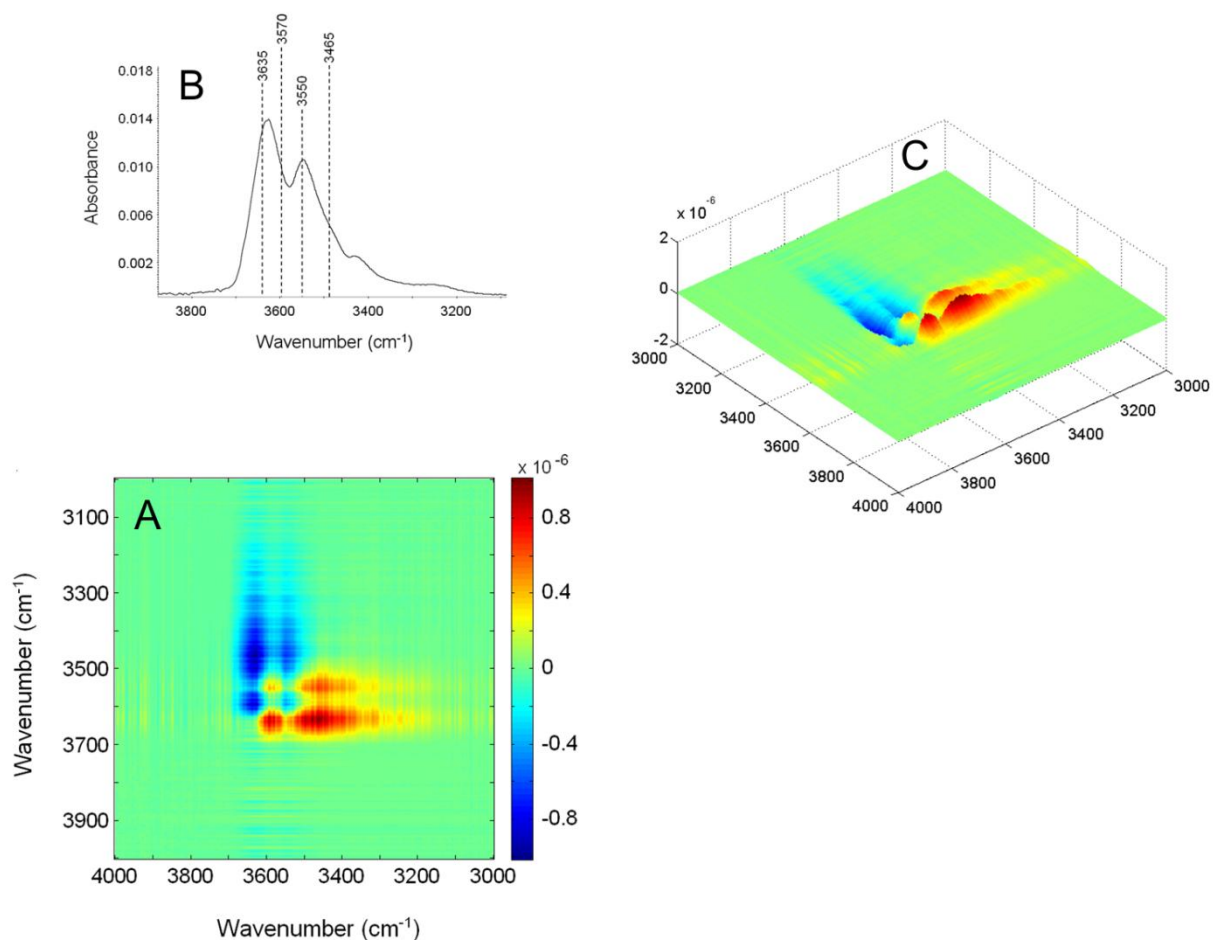


Figura 4.7. Mappa asincrona ottenuta dalla 2D-COS, utilizzando gli spettri differenza nella zona $\nu(\text{OH})$. A) mappa asincrona rappresentata nel diagramma colore-intensità e C) rappresentazione 3D; B) spettro monodimensionale.

Lo spettro sincrono, figura 4.6, non migliora la risoluzione, evidenziando solo la presenza delle due componenti a 3628 e 3549 cm^{-1} già evidenti nello spettro monodimensionale. Il segno positivo dei picchi sincroni fuori-diagonale deriva dalla crescita simultanea delle due componenti (cfr. tabella 4.2).

La maggior parte delle informazioni utili al nostro scopo sono ricavate dallo spettro asincrono. Infatti, il segno dei picchi asincroni fornisce informazioni sulle velocità relative con cui i segnali evolvono in base alle cosiddette regole di Noda [5, 6] (cfr. paragrafo 2.6). La mappa asincrona, figura 4.7 A, rivela la presenza di quattro picchi fuori-diagonale (*cross-peaks*), centrati rispettivamente a [3595-3635 cm^{-1} (-)], [3550-3595 cm^{-1} (+)], [3465-3635 cm^{-1} (-)] e [3465-3550 cm^{-1} (-)]. D'altra parte, nelle posizioni 3635-3550 cm^{-1} e 3595-3465 cm^{-1} si osserva intensità zero nello spettro asincrono, dimostrando che i rispettivi picchi evolvono con la stessa velocità.

I risultati dell'analisi bidimensionale possono essere interpretati come segue: le molecole di H_2O assorbite producono due coppie di segnali centrate, rispettivamente a 3635 – 3550 cm^{-1} e a 3595 – 3465 cm^{-1} . All'interno di ciascuna coppia le due componenti evolvono con la stessa velocità, ma la dinamica dei due doppietti è diversa. In particolare, considerando i segni dei picchi fuori-diagonale dello spettro asincrono si ricava che in assorbimento il doppietto a 3635 – 3550 cm^{-1} cresce più velocemente del doppietto a 3595 – 3465 cm^{-1} . L'esistenza di due coppie sincrone di segnali è razionalizzabile considerando che una singola molecola di acqua produce due modi di stiramento (in-fase a frequenza minore, e fuori-fase a frequenza maggiore). Pertanto i risultati suggeriscono la presenza di due specie distinte di acqua. Anche la forma dei picchi asincroni rivela informazioni utili: dei quattro segnali identificati tre sono stretti e uno è nettamente più slargato. In

particolare, il doppietto a $3635 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ è formato da due componenti strette, mentre il doppietto a $3595 - 3465 \text{ cm}^{-1}$ ha una componente stretta e ben definita a più alta frequenza ed una più slargata a bassa frequenza. Si deduce che il doppietto a $3635 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ origina da due legami OH equivalenti, cioè da una situazione in cui la molecola di acqua conserva la sua originale simmetria (C_{2v}). Invece, per la specie molecolare che dà origine al doppietto a $3595 - 3465 \text{ cm}^{-1}$, i due legami O-H non sono equivalenti, cioè uno interagisce con un gruppo accettore, l'altro è libero.

4.1.5 Identificazione dei siti di interazione

Con lo scopo di identificare il sito o i siti di interazione nel sistema PCL/ H_2O , cioè i gruppi funzionali sulla catena polimerica che fungono da accettori di protoni, le misure di assorbimento sono state effettuate su film polimerici più sottili ($3.0 \mu\text{m}$) ottenuti per solution casting (vedere 3.2.2).

I poliesteri presentano due possibili *proton-acceptors*, l'ossigeno del carbonile, C=O ibridato sp^2 e l'ossigeno del gruppo C-O-C, ibridato sp^3 . Le rispettive vibrazioni di stiramento si osservano a 1735 cm^{-1} e a 1170 cm^{-1} . Tali assorbimenti sono molto intensi nello spettro IR, e ciò impone l'utilizzo di film più sottili, in modo da ottenere uno spettro utilizzabile ai fini della nostra analisi. Nei poliesteri semicristallini come il PCL e il PPSeb, il picco del carbonile della fase cristallina assorbe a frequenze più basse rispetto al

picco del carbonile della fase amorfa, per cui la banda mostra un profilo a due componenti non risolte (vedi inserto figura 4.8 traccia blu). Questo effetto complica ulteriormente l'analisi. Per evitare il problema la misura di assorbimento è stata condotta ad una temperatura leggermente superiore alla T_m (65°C) in modo da avere una banda del carbonile simmetrica, come mostrato nell'inserto in figura 4.8 (traccia rossa).

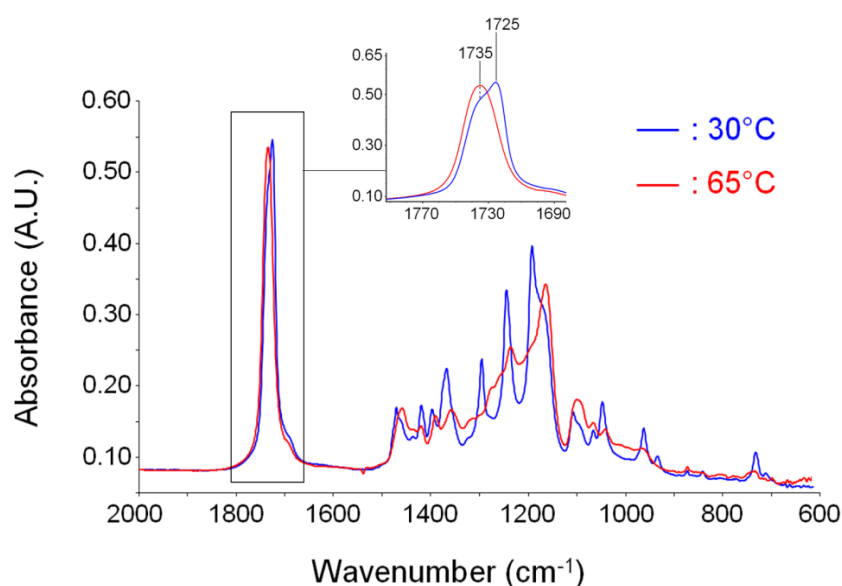


Figura 4.8. Spettro assorbanza nell'intervallo $2000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ del campione PCL secco a 30°C (traccia blu) e del campione fuso a 65°C (traccia rossa). L'inserto mostra la regione del carbonile.

In figura 4.9. è riportato il confronto tra lo spettro del PCL *dry* e lo spettro del PCL equilibrato a $p/p_0 = 0.4$, nell'intervallo $1780\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$. Entrambe le misure sono state condotte a 65°C .

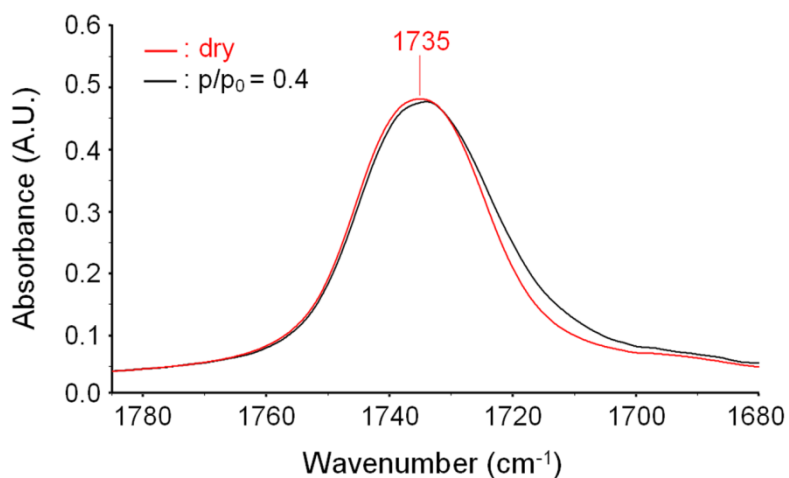


Figura 4.9. Spettri assorbanza del PCL nella regione di frequenza $\nu(C=O)$ ($1780\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$), raccolti sul film dry e sul film equilibrato a $p/p_0 = 0.4$.

Il picco carbonilico del PCL idratato mostra un *red-shift*, cioè uno spostamento a bassa frequenza di -0.80 cm^{-1} rispetto al campione *dry*. In figura 4.10 A-B, sono riportati gli spettri differenza ottenuti applicando l'equazione 3.2 (cfr. 3.3.3), e considerando il fattore k pari a 1.

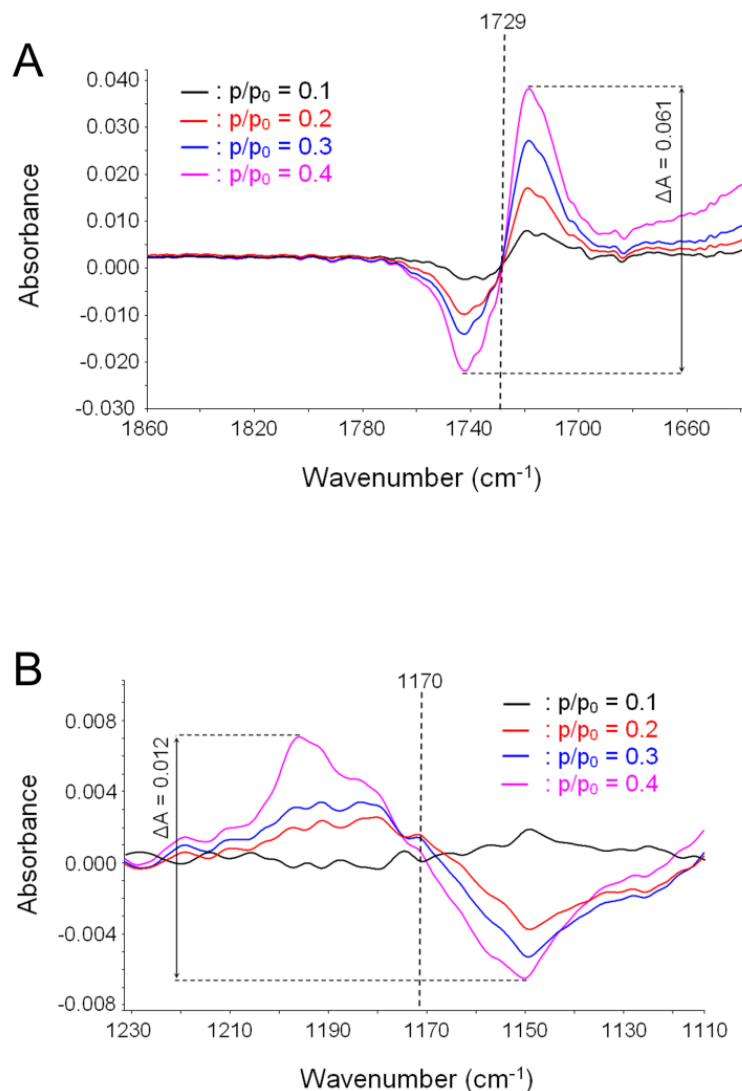


Figura 4.10. Spettri differenza del PCL nella regione A) 1860-1650 cm^{-1} ; B) 1230-1110 cm^{-1} . Gli spettri equilibrati in vapore di acqua sono stati acquisiti nelle pressioni indicate, p/p_0 .

Si osserva il tipico andamento a derivata prima non solo nell'intervallo 1820 – 1660 cm^{-1} , ma anche nella regione 1230 – 1110 cm^{-1} . In figura 4.10 A, il lobo negativo precede quello positivo indicando che il picco di riferimento (carbonili non interagenti dello spettro *dry*, a 1735 cm^{-1}) si trova a frequenze più alte rispetto a quelle dei carbonili interagenti.

Chiaramente, il gruppo carbonilico che ha interagito con le molecole di acqua mediante legame ad idrogeno tende a ridurre la costante di forza del legame C=O, producendo uno spostamento verso frequenze più basse del relativo modo di vibrazione. Per poter ottenere un valore reale della posizione, in termini di frequenze, dei carbonili interagenti così da ricavare informazioni sulla forza del legame HB, è necessario modificare opportunamente il fattore k dell'equazione 3.2 secondo il criterio riportato in ref [2]. Il risultato dell'analisi in funzione dell'attività di prova, è riportato in figura 4.11.

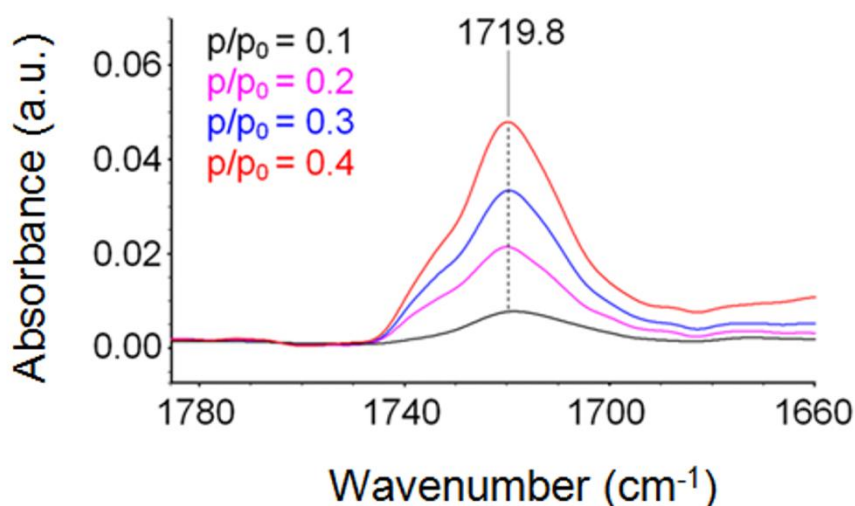


Figura 4.11. L'immagine mostra le componenti dovute ai carbonili interagenti isolati mediante sottrazione spettrale alle p/p_0 indicate.

La componente del carbonile interagente, situata a 1719.8 cm^{-1} , è riproducibile sia in termini di struttura della banda che della posizione, e come atteso, l'intensità cresce con la pressione relativa, cioè con la

concentrazione di acqua assorbita. I risultati mostrano che il *red-shift* reale è pari a -15 cm^{-1} .

Gli spettri differenza in figura 4.10 B mostrano che la banda a 1170 cm^{-1} , associata allo stretching del C–O–C è assai meno perturbata. In particolare, nello spettro idratato, tale banda risulta debolmente spostata verso frequenze maggiori (*blue-shifted*).

A questo punto siamo in grado di proporre l'assegnazione dello spettro dell'acqua assorbita nella regione dello stiramento dei legami O-H:

I picchi a $3635\text{-}3550 \text{ cm}^{-1}$ sono associati, rispettivamente, ai modi $\nu_s(\text{OH})$ e $\nu_{as}(\text{OH})$ delle molecole di acqua che interagiscono direttamente con i carbonili del PCL. Le osservazioni sul mantenimento della simmetria in queste specie molecolari suggeriscono una stechiometria 1:2 dell'addotto, con entrambi gli idrogeni della molecola d'acqua legati a due carbonili della catena polimerica, formando una struttura a ponte. Non ci sono evidenze spettroscopiche della presenza di un addotto 1:1, cioè di una molecola d'acqua legata singolarmente ad un carbonile, con l'altro legame O–H libero. Questa specie produrrebbe un segnale caratteristico e intenso a 3690 cm^{-1} [7, 8] dovuto alla vibrazione di stiramento OH_{free} , facilmente identificabile sia nello spettro monodimensionale che nelle mappe bidimensionali.

Il doppietto a 3595 - 3465 cm^{-1} è assegnato a molecole di acqua di tipo *self-associated*, cioè interagenti tra loro. Le due specie identificate per via spettroscopica sono rappresentate schematicamente in figura 4.12 A-B.

La banda stretta osservata dalla 2D-COS a 3595 cm^{-1} è associata principalmente allo stretching ν degli OH non interagenti (OH liberi), mentre la banda slargata a 3465 cm^{-1} è da attribuire alla ν degli OH interagenti con la struttura a ponte. Sia la posizione che la larghezza della componente a 3465 cm^{-1} sono caratteristiche di un forte legame idrogeno del tipo $\text{H-O-H}\cdots\overset{\text{H}}{\text{O}}\text{-H}$ e quindi sono indicative di una specie dimerica o multimerica.

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che nella prova di assorbimento, in accordo con il segno dei picchi dello spettro asincrono, e applicando le regole di Noda, il doppietto a 3635 - 3550 cm^{-1} evolve più rapidamente di quello a 3595 - 3465 cm^{-1} . Questo implica che le molecole di acqua in entrata interagiscono rapidamente con i carbonili disponibili, e in rapida successione, quelle che seguono si legano con le precedenti già coordinate ai carbonili, dando luogo alla formazione di dimeri o aggregati molecolari di ordine superiore [9].

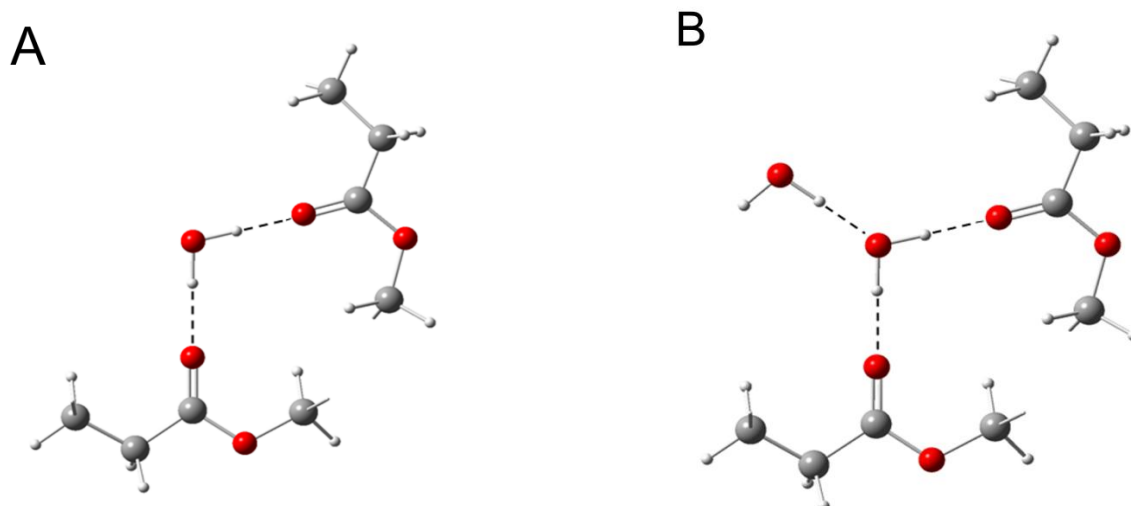


Figura 4.12. Schema rappresentativo delle due specie di acqua identificate nel sistema PCL/H₂O.

Le molecole di acqua monomeriche rappresentate in figura 4.12 A corrispondono al primo strato d'idratazione (*first-shell*) nel modello BET, mentre le molecole d'acqua auto-associate in figura 4.12 B corrispondono al secondo strato d'idratazione (*second-shell*) [10, 11].

4.1.6 Determinazione quantitativa delle diverse specie di acqua

La complessità della banda nella zona del $\nu(\text{O-H})$ riflette la presenza di differenti specie di acqua coinvolte in interazione di tipo HB con la matrice polimerica. Per una analisi quantitativa è stato necessario utilizzare l'analisi

LSCF che ci ha permesso di individuare le componenti dello spettro nella zona di interesse.

Lo spettro differenza del PCL è riportato in figura 4.13. In tabella 4.3 sono riportati i valori dell'analisi LSCF in termini di posizione, area e FWHH delle componenti spettroscopiche rilevate alle varie attività di prova.

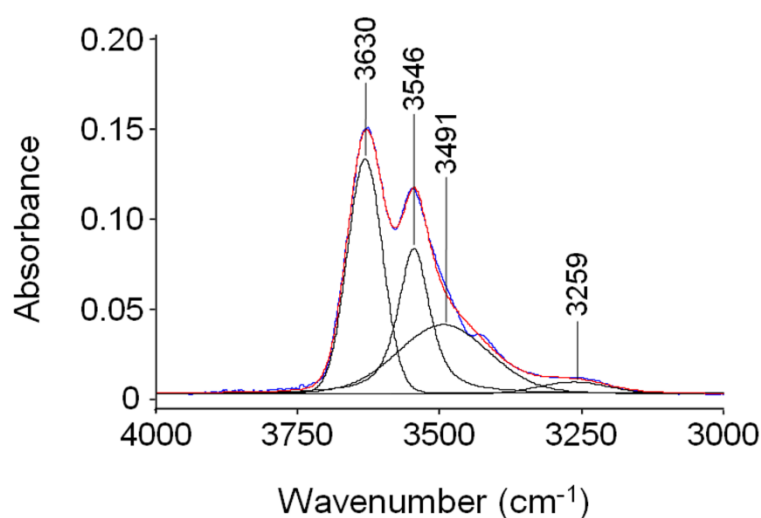


Figura 4.13. Analisi secondo il metodo della regressione ai minimi quadrati dello spettro rappresentativo dell'acqua assorbito nel PCL.

Per sviluppare un modello ideale per risolvere i profili dell'acqua assorbita nei due sistemi analizzati, un valido supporto è stato dato dalla spettroscopia 2D-COS la quale ci ha fornito indicazioni sul numero e la posizione delle componenti di partenza da utilizzare nell'analisi LSCF. Tuttavia, il numero di componenti rilevate dall'analisi bidimensionale rappresenta un valore "vero" o "limite", ma le varie componenti sono state incluse nel modello solo è possibile individuarle nello spettro di frequenza

visivamente o con il metodo della derivata seconda. Ad esempio, il picco a 3630 cm^{-1} , sebbene dall'analisi 2D-COS risulti costituito da due componenti, è stato simulato con una sola per la completa assenza di risoluzione. Invece, nella regione a più bassa frequenza, un'ulteriore banda a 3259 cm^{-1} , non identificata nell'analisi bidimensionale a causa della sua intensità molto ridotta, è stata inclusa nel modello per migliorare la qualità della simulazione.

Tabella 4.3. Risultati dell'analisi LSCF. (Errore standard in parentesi).

PCL		p/p ₀ = 0.20	p/p ₀ = 0.30	p/p ₀ = 0.50	p/p ₀ = 0.60	p/p ₀ = 0.75
Peak 1	position (cm ⁻¹)	3632 (0.1)	3632(0.1)	3632(0.2)	3631(0.1)	3631(0.1)
	FWHH (cm ⁻¹)	72.4(0.3)	72.7(0.2)	72.8(0.2)	72.6(0.1)	72.0(0.1)
	area (cm ⁻¹)	3.28(0.1)	4.94(0.1)	8.39(0.1)	10.14(0.1)	12.46(0.1)
	L ^a	0	0	0	0	0
Peak 2	position (cm ⁻¹)	3546(0.1)	3546(0.2)	3546(0.1)	3546(0.1)	3546(0.1)
	FWHH (cm ⁻¹)	58.0(0.3)	59.3(0.2)	63.2(0.2)	65.6(0.2)	69.4(0.2)
	area (cm ⁻¹)	1.96(0.1)	2.99(0.2)	5.29(0.1)	6.59(0.1)	8.50(0.1)
	L ^a	0.47(0.01)	0.47(0.01)	0.47(0.01)	0.47(0.01)	0.47(0.01)
Peak 3	position (cm ⁻¹)	3493(0.1)	3493(0.1)	3493(0.1)	3494(0.1)	3494(0.1)
	FWHH (cm ⁻¹)	148.0(0.3)	150.1(0.3)	163.8(0.2)	174.2(0.2)	193.8(0.2)
	area (cm ⁻¹)	1.77(0.2)	2.80(0.2)	5.73(0.2)	8.04(0.1)	13.30(0.1)
	L ^a	0.21(0.01)	0.21(0.01)	0.21(0.01)	0.21(0.01)	0.21(0.01)
R ²		0.997	0.998	0.998	0.999	0.999

Una componente parzialmente risolta a 3440 cm^{-1} , con andamento tipo derivata prima, compare nello spettro differenza come conseguenza dello spostamento verso frequenze più basse del picco a 3438 cm^{-1} (overtone della fondamentale C=O) dopo l'assorbimento di acqua. In accordo con questa interpretazione, la suddetta banda è stata considerata come un artefatto e quindi non considerata nel processo di curve fitting.

Per quantificare la concentrazione delle diverse specie di acqua assorbita bisogna valutare i coefficienti di assorbività molare della specie di idratazione del primo strato e quella del secondo strato.

Considerando il bilancio di materia per il metanolo assorbito nelle poliimmidi, risulta che:

$$C_{tot} = C_{fs} + C_{ss} \quad \text{eq. 4.1}$$

dove C_{tot} è la concentrazione totale valutata gravimetricamente, mentre C_{fs} e C_{ss} sono le concentrazioni, rispettivamente di primo e secondo strato.

Introducendo nell'equazione 4.1 la legge di Lambert-Beer, si ha:

$$C_{tot} = \frac{A_{fs}}{\varepsilon_{fs}L} + \frac{A_{ss}}{\varepsilon_{ss}L} \quad \text{eq. 4.2}$$

dove A_{fs} e A_{ss} sono le assorbanze integrate e ε_{fs} e ε_{ss} sono le assorbività molari, mentre L è lo spessore del campione.

Riarrangiando opportunamente l'equazione 4.2, si perviene a:

$$\frac{A_{fs}}{C_{tot}} = \varepsilon_{fs}L - \left(\frac{\varepsilon_{fs}}{\varepsilon_{ss}}\right) \frac{A_{ss}}{C_{tot}} \quad \text{eq. 4.3}$$

Quest'ultima equazione prevede dunque che il rapporto A_{fs}/C_{tot} sia funzione lineare di A_{ss}/C_{tot} , la cui pendenza fornisce direttamente il rapporto tra $\varepsilon_{fs}/\varepsilon_{ss}$, mentre l'intercetta fornisce una stima del prodotto $\varepsilon_{fs}L$.

La banda a 3546 cm^{-1} è stata utilizzata per risalire alla concentrazione dell'acqua assorbita nel primo strato, $(\text{H}_2\text{O})_{fs}$. Mentre le specie $(\text{H}_2\text{O})_{ss}$ dalla banda situata a 3491 cm^{-1} .

Nella figura 4.14 è riportata la correlazione sperimentale tra A_{fs}/C_{tot} e A_{ss}/C_{tot} per il PCL/ H_2O , che in accordo con l'equazione 4.3 mostra un andamento lineare. Le assorbività del primo e del secondo strato di idratazione del PCL sono, rispettivamente, $\varepsilon_{fs} = 72.2 \text{ km/mol}$ e $\varepsilon_{ss} = 98.2 \text{ km/mol}$. Conoscendo i valori di assorbività, siamo risaliti alla concentrazione delle due specie.

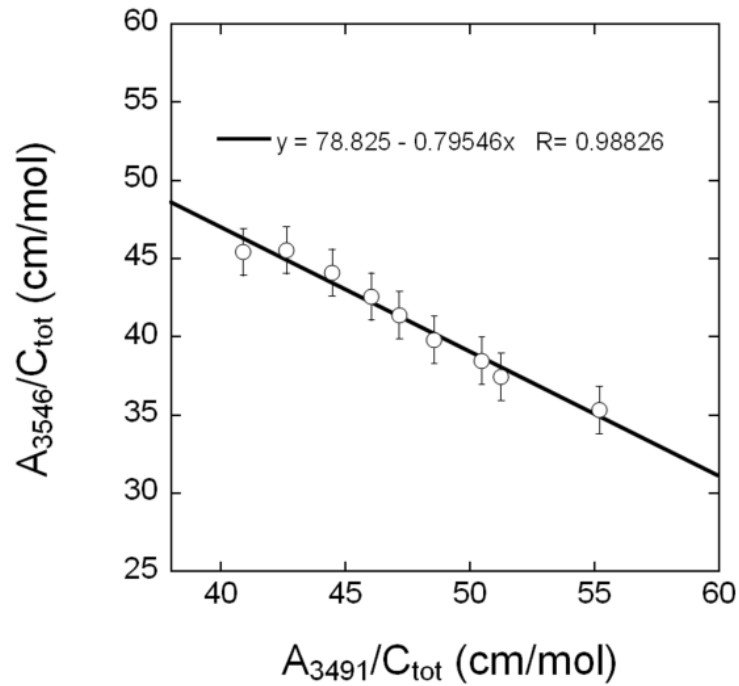


Figura 4.14. Stima delle assorbività molarì di primo strato e secondo strato per il sistema PCL/H₂O.

In figura 4.15 è riportata la concentrazione di acqua nel primo strato C_{fs} (*first shell*) e secondo strato C_{ss} (*second shell*) in funzione della pressione relativa di acqua.

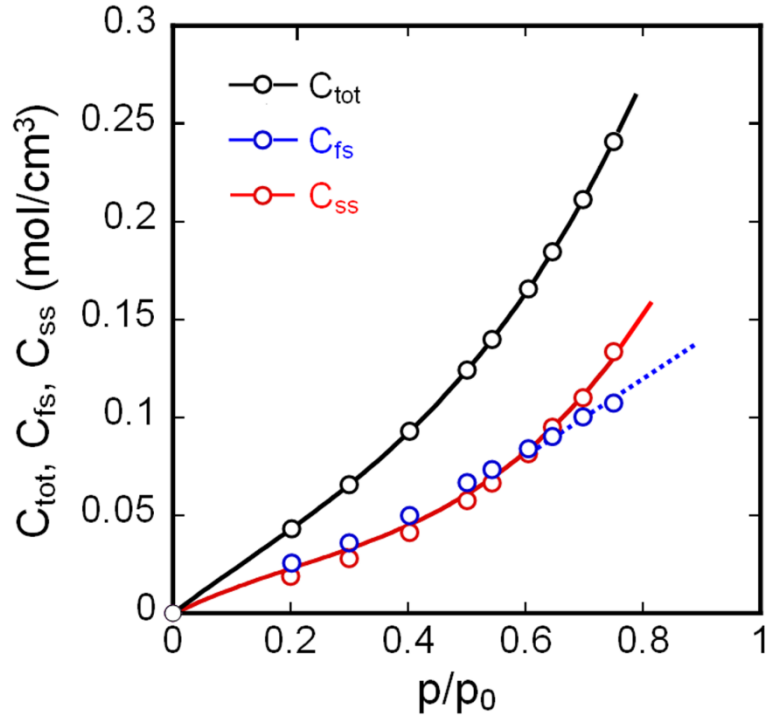


Figura 4.15. Concentrazione totale (C_{tot}), di monomero (C_{fs}) e dimero (C_{ss}) nel PCL.

Nel sistema PCL/H₂O, la coincidenza delle due specie fino ad attività di 0.65 suggerisce che tutta l'acqua assorbita è presente sotto forma di dimeri. Ad attività più elevate > 0.7 , la C_{ss} diventa predominante, indice della formazione di aggregati costituiti da più di due molecole di acqua (*clustering*).

A questo punto, conoscendo i coefficienti di assorbività molare e le concentrazioni di C_{fs} e C_{ss} , siamo in grado di monitorare l'evoluzione nel tempo delle due specie di acqua, figura 4.16 e 4.17 [9].

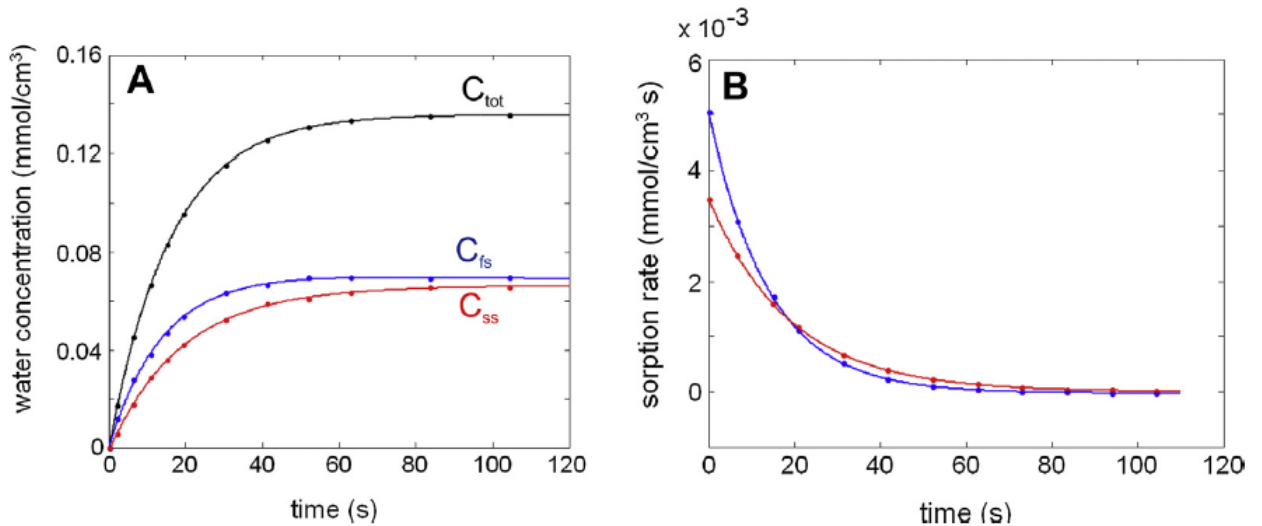


Figura 4.16. A) Concentrazione assoluta (mol/cm^3) di acqua assorbita (simboli neri), primo strato di idratazione (simboli blu) e secondo strato di idratazione (simboli rossi). B) Velocità di assorbimento del primo strato di idratazione (simboli blu) e secondo strato di idratazione (simboli rossi). La linea continua è tracciata per guidare l'occhio. I dati si riferiscono alla misura sperimentale in assorbimento.

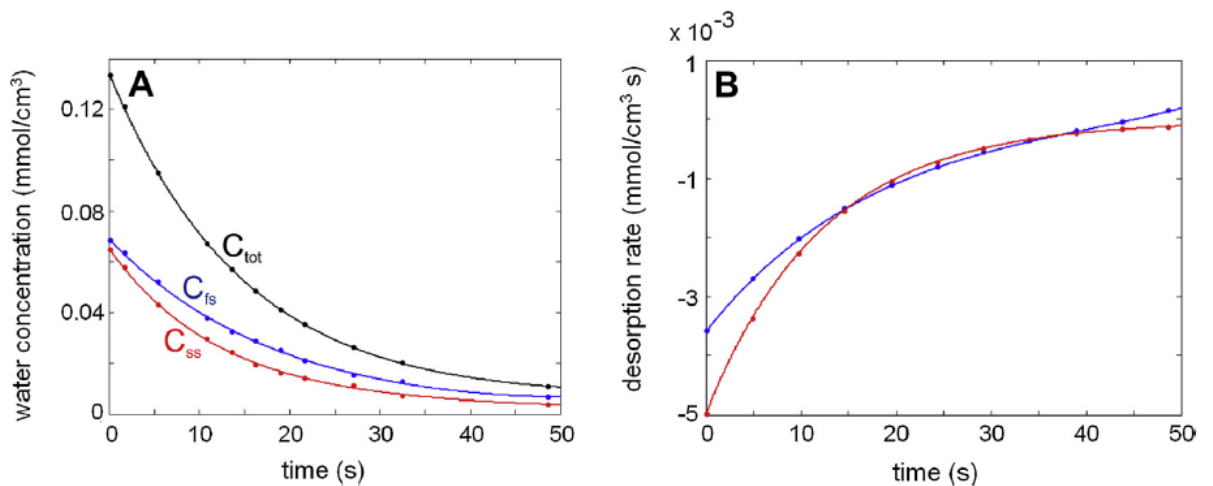


Figura 4.17. A) Concentrazione assoluta (mol/cm^3) di acqua assorbita (simboli neri), primo strato di idratazione (simboli blu) e secondo strato di idratazione (simboli rossi). B) Velocità di assorbimento del primo strato di idratazione (simboli blu) e secondo strato di idratazione (simboli rossi). La linea continua è tracciata per guidare l'occhio. I dati si riferiscono alla misura sperimentale in desorbimento.

In particolare, in figura 4.16 A, sono riportate le curve relative alla concentrazione totale di acqua assorbita (simboli neri), alla concentrazione del primo strato di idratazione (simboli blu) e alla concentrazione del secondo strato di idratazione (simboli rossi) durante la misura di assorbimento integrale a $p/p_0 = 0.6$. La figura 4.16 B, mostra la derivata prima delle concentrazioni del primo e secondo strato di idratazione, cioè la velocità di assorbimento in funzione del tempo. La figura 4.16 A mostra che la concentrazione delle due specie di penetrante (primo e secondo strato) è paragonabile, con il primo strato di idratazione leggermente superiore al secondo strato. Il rapporto di concentrazione rimane essenzialmente coincidente nell'intero intervallo di tempo investigato.

Nelle prime fasi del processo (circa 20 secondi), la velocità di assorbimento del primo strato di idratazione è maggiore rispetto a quella del secondo strato, in accordo con l'analisi 2D-COS.

In figura 4.17 A-B, sono riportati i risultati ottenuti dalla sequenza di spettri raccolti in desorbimento. Si osserva che nella prima fase del processo (fino a 15 secondi) la velocità con cui il secondo strato abbandona il sistema è superiore rispetto a quella del primo strato, con un comportamento opposto a quello osservato in di assorbimento. Ancora una volta i risultati concordano con l'analisi bidimensionale.

Lo spettro asincrono ottenuto dalla misura di desorbimento è esattamente coincidente con quello dell'assorbimento, ma con i segni

invertiti, figura 4.18 A-B. Questo significa che in accordo con quanto appena detto, in desorbimento le molecole d'acqua che costituiscono il secondo strato abbandonano il sistema prima di quelle del primo strato; tutto ciò è consistente con quanto detto e con il modello molecolare proposto [9].

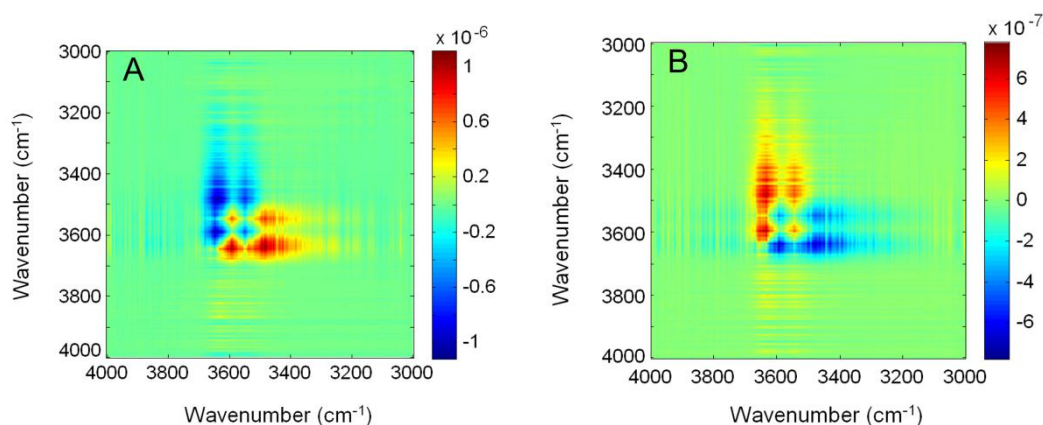


Figura 4.18 spettro asincrono ottenuta dalla misura di assorbimento e spettro asincrono ottenuto dalla misura di desorbimento.

4.2 Sistema PPSeb/H₂O

4.2.1 Analisi Gravimetrica

In figura 4.19 è riportata l'isoterma di assorbimento di vapore d'acqua nel PPSeb nell'intervallo di pressione relativa 0.1-0.8 (curva rossa) e, per confronto l'isoterma relativa al PCL (curva blu). L'andamento delle due curve è coincidente fino a $p/p_0 = 0.6$; a valori maggiori di pressione relativa l'isoterma del PPSeb supera di poco quella del PCL. Le stesse considerazioni fatte per il sistema PCL/H₂O possono essere estese al caso presente. Il leggero

incremento di solubilità può essere associato a piccole variazioni del grado di cristallinità nei due polimeri (aumento della frazione amorfa nel PPSeb).

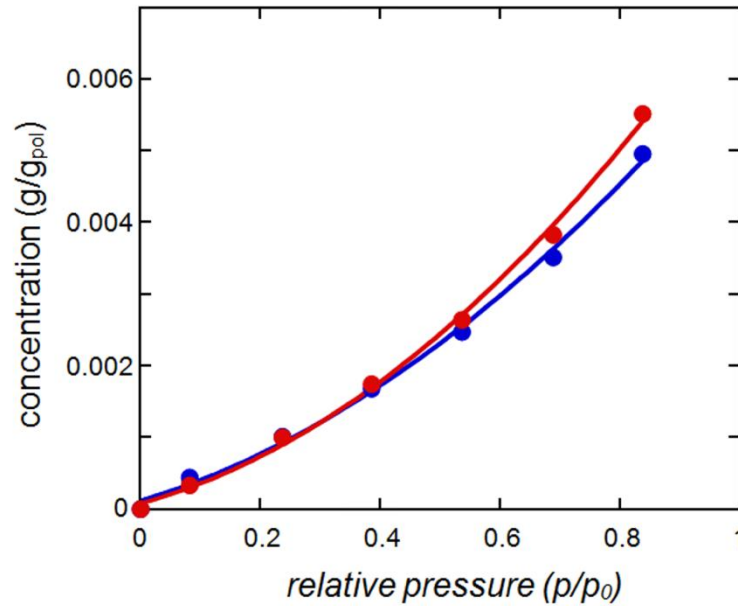


Figura 4.19. Isoterma di assorbimento di vapore d'acqua in PPSeb (traccia rossa) e in PCL (traccia blu).

La correlazione tra l'assorbanza della banda $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$ in funzione della concentrazione di acqua assorbita (misurata gravimetricamente) è riportata in figura 4.20. Anche in questo caso, l'andamento lineare con intercetta a zero conferma la validità della legge di Lambert-Beer e quindi, tenendo conto della linearità tra il dato spettroscopico e quello gravimetrico, l'evoluzione temporale dei segnali analitici, $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$, può essere utilizzata per monitorare la cinetica di diffusione, la quale può essere analizzata, anche in questo caso, riportando nel diagramma di Fick, secondo l'equazione 1.13, l'assorbanza normalizzata $A_{(t)}/A_{inf}$ in funzione della radice quadrata del tempo.

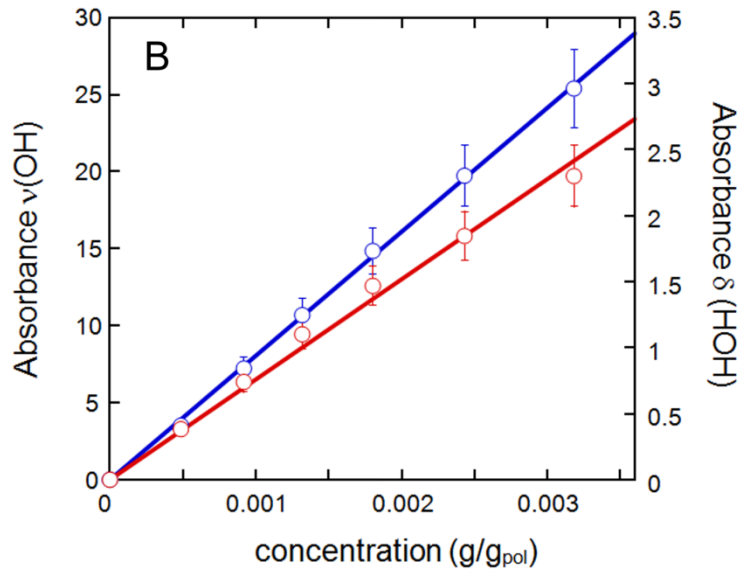


Figura 4.20. Assorbanza della banda $\nu(\text{OH})$ simboli blu, $\delta(\text{HOH})$ simboli rossi in funzione della concentrazione di acqua.

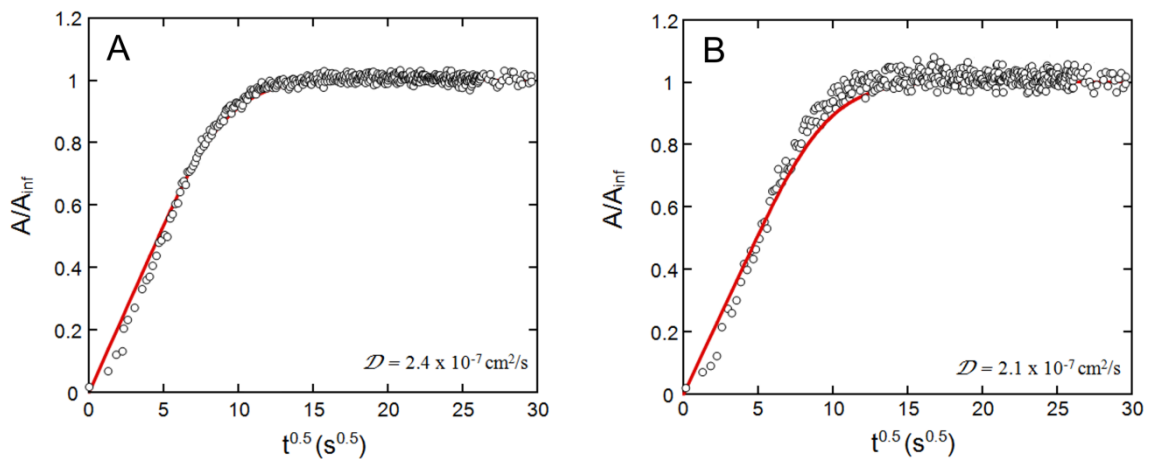


Figura 4.21. Cinetiche di assorbimento del PPSeb con vapori di acqua a 30 °C. A) $\nu(\text{OH})$; B) $\delta(\text{HOH})$. I simboli si riferiscono al dato sperimentale, mentre, la linea continua rappresenta il fitting con il modello di Fick. mentre le linee continue sono il risultato della ottimizzazione col metodo dei minimi quadrati impiegando l'equazione 1.13. e il coefficiente di diffusione (D) come unico parametro di fitting.

La cinetica di assorbimento ottenuta sperimentalmente è in ottimo accordo con il modello di Fick come mostrato nelle figure 4.21 A e B. Anche in questo caso, nei diagrammi le curve continue sono le regressioni ai minimi quadrati dei dati sperimentali con l'equazione 1.13, impiegando la diffusività, D , come unico parametro di regressione. I valori di D così ottenuti sono riportati in tabella 4.4.

Tabella 4.4. Valori di diffusività calcolati spettroscopicamente nella regione $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$.

<i>Campioni</i>	$D [\nu(\text{OH})](\text{cm}^2/\text{s})$	$D [\delta(\text{HOH})] (\text{cm}^2/\text{s})$
<i>PPSeb</i>	2.4×10^{-7}	2.1×10^{-7}

4.2.2 Analisi Spettroscopica

In figura 4.22 sono riportati gli spettri in assorbanza del PPSeb dry e del PPSeb equilibrato alla pressione relativa di vapore d'acqua $p/p_0 = 0.6$.

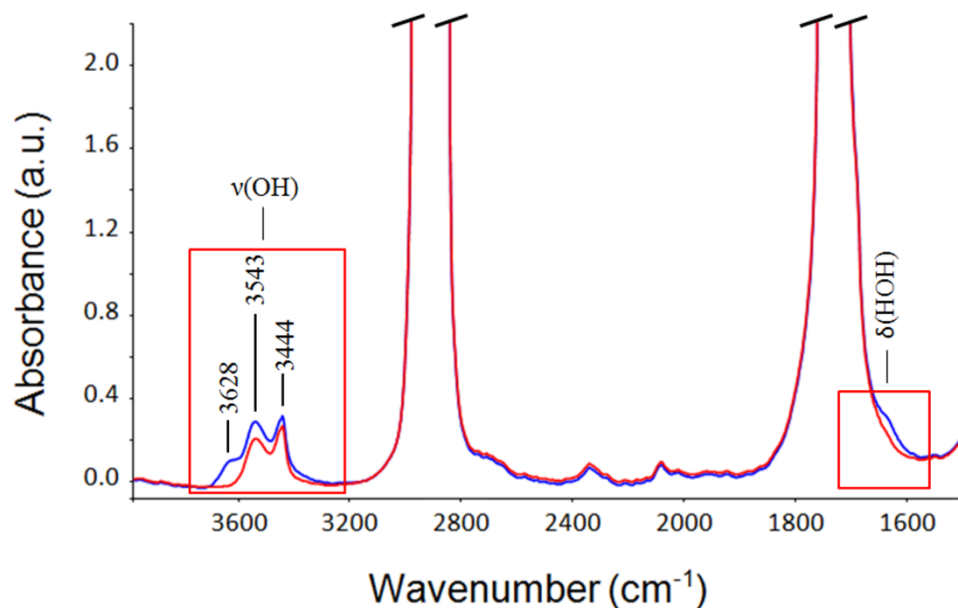


Figure 4.22. Spettri assorbanza del PPSeb dry (traccia rossa) e del PPSeb equilibrato alla massima pressione relativa di vapore d'acqua (traccia blu), $p/p_0 = 0.6$.

Le bande caratteristiche dell'acqua assorbita sono evidenti anche in questo caso nelle due regioni analitiche $\nu(\text{OH})$ ($3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$) e $\delta(\text{HOH})$ ($1670\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$). Tuttavia, il confronto tra lo spettro *dry* del PPSeb e quello del PCl (cfr. figura 4.23) mostra significative differenze. In particolare, nel PPSeb si osserva una componente a 3543 cm^{-1} , d'intensità paragonabile al picco a 3444 cm^{-1} . Nel PCL il picco a 3439 cm^{-1} corrisponde al precedente, mentre la componente a 3543 cm^{-1} , pur presente ha intensità molto minore, quasi trascurabile. L'acqua assorbita nel PPSeb, come dimostra la traccia blu, presenta segnali a frequenze più alte (3628 cm^{-1}) e nella zona intorno a 3500 cm^{-1} . I picchi polimerici a $3444\text{-}3439\text{ cm}^{-1}$ sono associati a vibrazioni non fondamentali, e, in particolare, alla prima *overtone* dello stiramento del

legame C=O. La struttura composita della banda riflette la natura semicristallina dei due poliesteri. La banda a 3543 cm^{-1} viene assegnata a vibrazioni $\nu(\text{OH})$ di gruppi ossidrilici terminali di catena. La posizione e la FWHH del segnale indicano che questi gruppi formano interazioni forti di tipo HB, tra loro o, più probabilmente, con i gruppi carbonilici in catena.

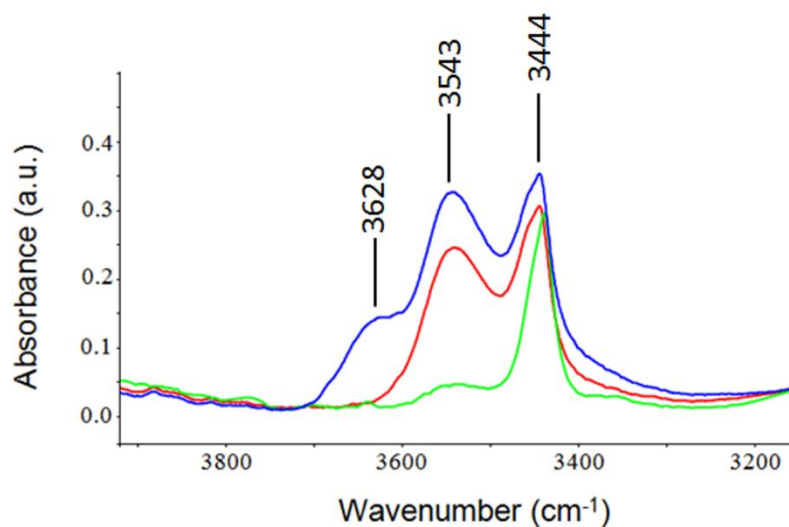


Figura 4.23. Confronto fra lo spettro del PCL dry (traccia verde), del PPSeb dry (traccia rossa) e del PPSeb equilibrato in vapori d'acqua alla massima attività di prova (traccia blu).

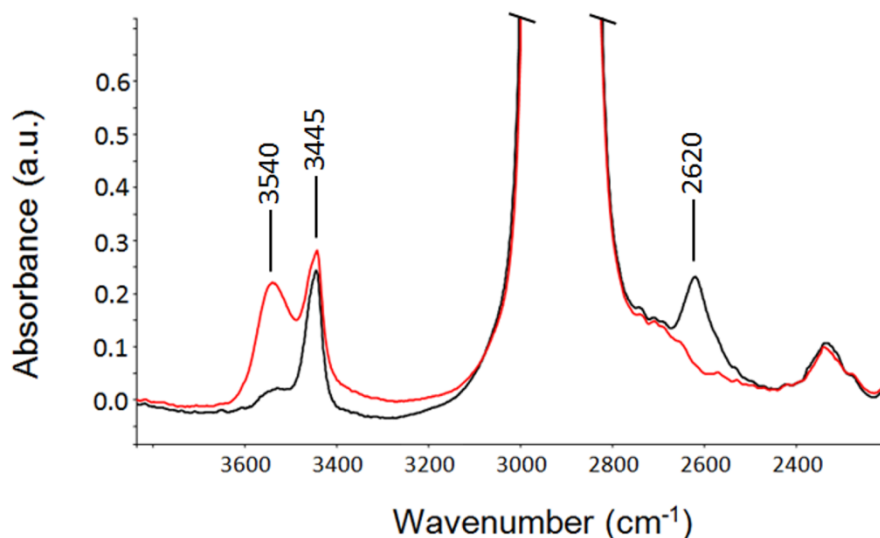


Figura 4.24. Confronto fra lo spettro del PPSeb equilibrato in vapore d'acqua deuterata a $p/p_0 = 0.6$ (traccia nera) e PPSeb dry (traccia rossa.)

L'assegnazione proposta è stata dimostrata con il metodo della deuterazione. In figura 4.24 è riportato il confronto tra lo spettro del PPSeb dry e lo spettro dello stesso campione equilibrato in vapore d'acqua deuterata a $p/p_0 = 0.6$, e successivamente essiccato sotto vuoto *in-situ*. I gruppi ossidrilici terminali scambiano con l'acqua deuterata in eccesso trasformandosi da O–H in O–D. In conseguenza della variazione di massa ridotta dell'oscillatore, la frequenza di assorbimento si sposta da 3543 cm^{-1} a 2620 cm^{-1} , in accordo con la regola della sostituzione isotopica. Se il segnale a 3543 cm^{-1} non fosse dovuto a legami O–H labili, l'effetto non si osserverebbe.

Gli spettri di figura 4.23 dimostrano che la concentrazione di gruppi terminali è molto maggiore nel PPSeb rispetto al PCL, il che indica un più

basso peso molecolare e/o una distribuzione più larga dei pesi molecolari nel sebacato.

Queste considerazioni sono state confermate da misure di cromatografia a permeazione di gelo (GPC), che hanno dato i seguenti risultati riportati in tabella 4.5:

Tabella 4.5. Distribuzione pesi molecolari mediante GPC.

	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PPSeb	5.5×10^{-4} (Da)	1.9×10^{-4} (Da)	2.9 (Da)

Gli spettri caratteristici dell'acqua assorbita nel PPSeb sono stati ottenuti a partire da quelli sperimentali con il metodo della sottrazione spettrale già discusso per il caso del PCL. I risultati sono riportati nelle figura 4.25.

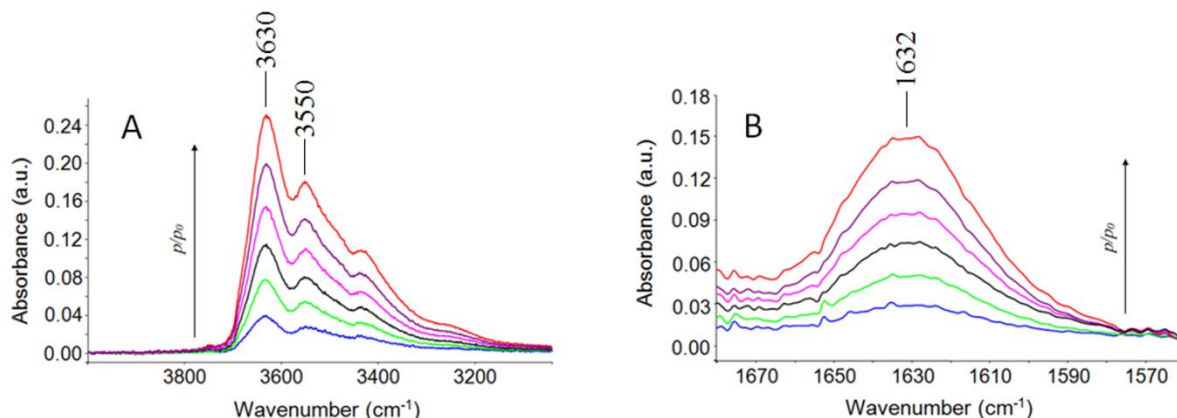


Figura 4.25. Spettri differenza acquisiti all'aumentare della pressione relativa di acqua durante le misure di assorbimento nel PPSeb. A-B) $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{HOH})$, rispettivamente.

Sia nella regione $\nu(\text{OH})$ ($3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$) che in quella $\delta(\text{HOH})$ ($1670\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$) i profili sono molto simili a quelli osservati e discussi nel caso del PCL, in accordo con la struttura molecolare simile dei due substrati polimerici. Pertanto le stesse considerazioni svolte in precedenza possono essere applicate anche in questo caso. La banda a 3543 cm^{-1} dovuta ai terminali idrossilici non comporta particolari problemi di interferenza, nel senso che si sottrae quantitativamente in tutti i campioni esaminati. Questo indica che l'acqua assorbita non ha la tendenza ad interagire con i terminali di catena ma, di preferenza, con i gruppi carbonilici del polimero, come nel caso del PCL.

L'analisi bidimensionale di correlazione ha dato risultati esattamente analoghi a quelli del PCL e non è riportata. Analogamente per quanto

riguarda le misure con i film sottili. Questi risultati confermano la stessa tipologia di interazioni HB nei due casi.

Il *curve-fitting* dei profili all'equilibrio nella regione $\nu(\text{OH})$ è stato condotto con lo stesso modello di simulazione già impiegato con successo per il PCL. I risultati relativi alla pressione relativa 0.6 sono riportati in figura 4.26, e i relativi parametri in tabella 4.6.

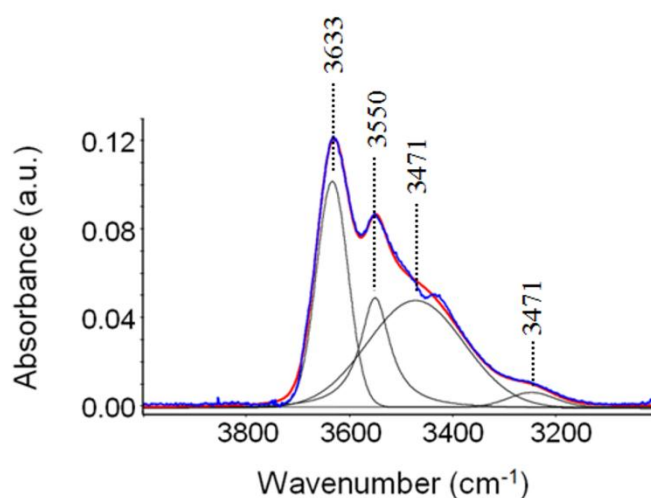


Figura 4.26 . Analisi secondo il metodo della regressione ai minimi quadrati dello spettro rappresentativo dell'acqua assorbita nel PPSeb.

Tabella 4.6. Risultati dell'analisi LSCF. (Errore standard in parentesi).

PPSeb		p/p0 = 0.10	p/p0 = 0.20	p/p0 = 0.30	p/p0 = 0.40	p/p0 = 0.50	p/p0 = 0.60
Peak 1	position (cm ⁻¹)	3636(0.1)	3635(0.1)	3634(0.1)	3634(0.1)	3633(0.1)	3633(0.1)
	FWHH (cm ⁻¹)	70(0.3)	70(0.2)	72(0.1)	73(0.1)	72(0.1)	72(0.1)
	area (cm ⁻¹)	1.21(0.2)	2.44(0.3)	3.75(0.2)	5.13(0.2)	6.81(0.3)	7.86(0.1)
	L ^a	0	0	0	0	0	0
Peak 2	position (cm ⁻¹)	3547(0.1)	3540(0.1)	3549(0.1)	3549(0.1)	3549(0.1)	3550(0.1)
	FWHH (cm ⁻¹)	70(0.1)	70(0.1)	70(0.1)	70(0.1)	70(0.1)	70(0.1)
	area (cm ⁻¹)	0.9(0.3)	1.80(0.3)	2.8(0.2)	3.73(0.2)	4.34(0.2)	5.8(0.2)
	L ^a	0	0	0	0	0	0
Peak 3	position (cm ⁻¹)	3460(0.1)	3463(0.1)	3461(0.1)	3462(0.1)	3469(0.1)	3471(0.1)
	FWHH (cm ⁻¹)	209(0.3)	209(0.2)	200(0.2)	200(0.2)	220(0.2)	220(0.2)
	area (cm ⁻¹)	1.58(0.3)	3.0(0.3)	4.26(0.2)	5.88(0.2)	8.76(0.3)	11.43(0.2)
	L ^a	0	0.	0	0	0	0
R ²		1.000	0.997	0.999	0.998	0.999	0.999

Per quantificare la concentrazione delle specie di primo e di secondo strato sono stati impiegati i valori di assorbività molare relativi al sistema PCL/H₂O, in considerazione della similarità di comportamento tra i due poliesteri considerati. In figura 4.27, è riportata la concentrazione totale (traccia nera), del primo strato (traccia blu) e del secondo strato (traccia rossa).

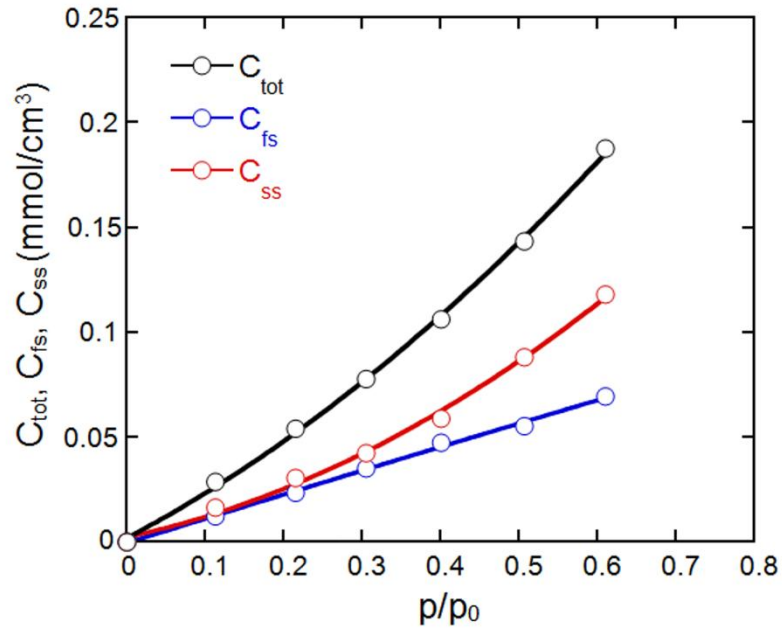


Figura 4.27. Concentrazione totale (C_{tot}), di monomero (C_{fs}) e dimero (C_{ss}) nel PPSeb.

Nel sistema PPSeb/H₂O, le curve relative al primo e al secondo strato si dipartono a valori bassi di p/p_0 , con C_{ss} che tende a prevalere sempre più man mano che la pressione aumenta. In questo caso, dunque, il fenomeno dell'autoaggregazione del penetrante (*clustering*) avviene anche a concentrazioni relativamente basse di acqua assorbita.

Bibliografia

- [1] Yoon J.S., Jung H.W., Kim M.N. Park E.S. *Diffusion coefficient and equilibrium solubility of water molecules in biodegradable polymers.* J. App. Polym. Sci., **2000**, 77: 1716-1722.
- [2] Musto P., Ragosta G., Mensitieri G., Lavorgna M. *On the Molecular Mechanism of H₂O Diffusion into Polyimides: A Vibrational Spectroscopy Investigation.* Macromolecules, **2007**, 40: 9614– 9627.
- [3] Musto P., Mensitieri G., Lavorgna M., Scarinzi G., Scherillo G. *Combining gravimetric and vibrational spectroscopy measurements to quantify first and second shell hydration layers in polyimides with different molecular architectures.* J. Phys. Chem. B, **2012**, 116: 1209-1220.
- [4] Noda I., Ozaki Y. *Two dimensional correlation spectroscopy.* Wiley: Chichester, U.K., **2004**.
- [5] Noda I. *Determination of Two-Dimensional Correlation Spectra Using the Hilbert Transform.* Appl. Spectrosc., **2000**, 7: 994-999.
- [6] Czarnecki, M.A. *Two-dimensional correlation spectroscopy: Effect of normalization of the dynamic spectra.* Appl. Spectrosc., **1999**, 53: 1392–1397.
- [7] Iwamoto R., Murase H. *Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water.* J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **2003**, 41: 1722–1729.

- [8] Iwamoto R., Matsuda T. *Interaction of water in polymers: Poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(vinyl acetate)*. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **2005**, 43: 777–785.
- [9] Galizia M., La Manna P., Mensitieri G., Pannico M., Musto P. *Diffusion in polymers as investigated by two-dimensional correlation spectroscopy: The H₂O/PCL system*. J. Mol. Struct., **2014**, 1069: 290–298.
- [10] Musto P., Galizia M., Pannico M., Scherillo G., Mensitieri G. *Time-Resolved Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Gravimetry, and Thermodynamic Modeling for a Molecular Level Description of Water Sorption in Poly(ϵ -caprolactone)*. J. Phys. Chem., **2014**, 118: 7414–7429.
- [11] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.. *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., **1938**, 60: 309–319.

Capitolo 5

Risultati e discussione: Poliimmidi/Metanolo

5.1 Analisi Gravimetrica

Le isoterme di assorbimento di metanolo nella 6FDA-ODA, Ultem[®] 1000 e PMDA-ODA, ottenute dall'analisi gravimetrica in funzione della pressione relativa di metanolo sono riportate in figura 5.1.

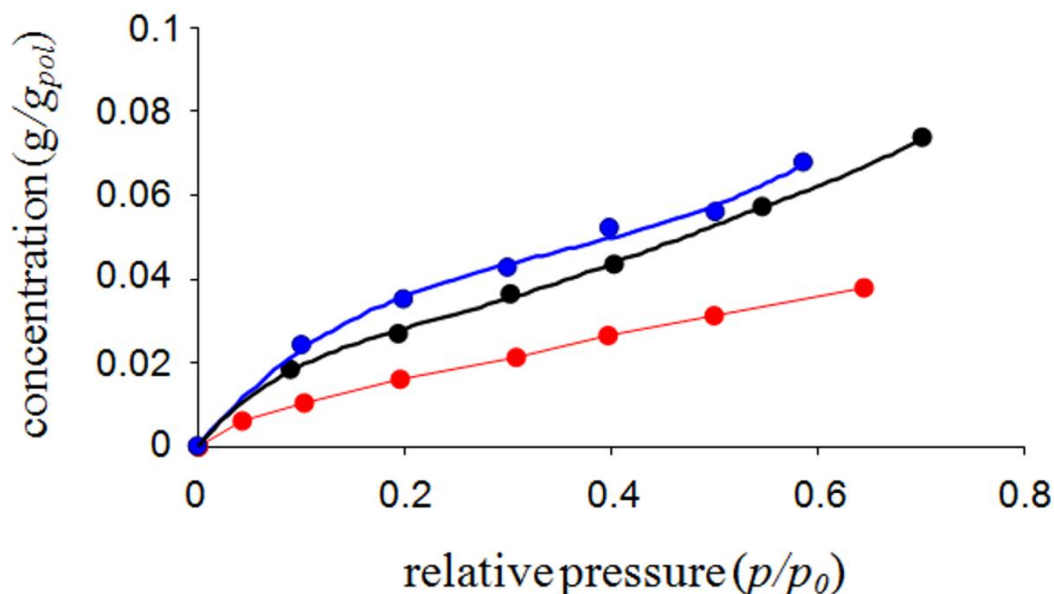


Figura 5.1. Isoterma di assorbimento di metanolo in 6FDA-ODA (simboli neri), Ultem[®] 1000 (simboli rossi) e PMDA-ODA (simboli blu). La linea continua è tracciata per guidare l'occhio.

Poiché le molecole di penetrante sono capaci di stabilire interazioni attrattive con i gruppi carbonilici presenti sulla catena polimerica nell'intero intervallo di attività analizzato, l'isoterma di assorbimento mostra, nel medio/basso range di attività ($p/p_0 = 0.1-0.3$), una concavità verso il basso che, alla luce del modello Dual Sorption [1, 2], può essere associata all'assorbimento nei micro-vuoti di volume libero nel polimero e in specifici

siti di interazione. Inoltre, si osserva nella PMDA-ODA e nella 6FDA-ODA a p/p_0 maggiore di 0.5 un lieve incremento della curva che può essere associato a due differenti fenomeni:

1. plasticizzazione della matrice vetrosa indotta dal penetrante;
2. formazione di aggregati molecolari tra le molecole di penetrante

all'aumentare della pressione relativa di metanolo.

Poiché la temperatura di transizione vetrosa delle poliimmidi è molto elevata (383°C per la PMDA-ODA, 302°C per la 6FDA-ODA e 210°C per *Ultem*[®] 1000), la formazione di *clusters* è la causa più probabile degli andamenti osservati.

5.2 Analisi Spettroscopica

Nelle figure 5.2 A-C sono riportati gli spettri assorbanza dei campioni secchi (dry) della 6FDA-ODA, *Ultem*[®] 1000 e PMDA-ODA, rispettivamente. Per confronto, sono riportati gli spettri assorbanza dei campioni che sono stati equilibrati in vapore di metanolo alla massima attività di prova: $p/p_0 = 0.6$ per la 6FDA-ODA, $p/p_0 = 0.5$ per l'*Ultem*[®]1000 e per la PMDA-ODA.

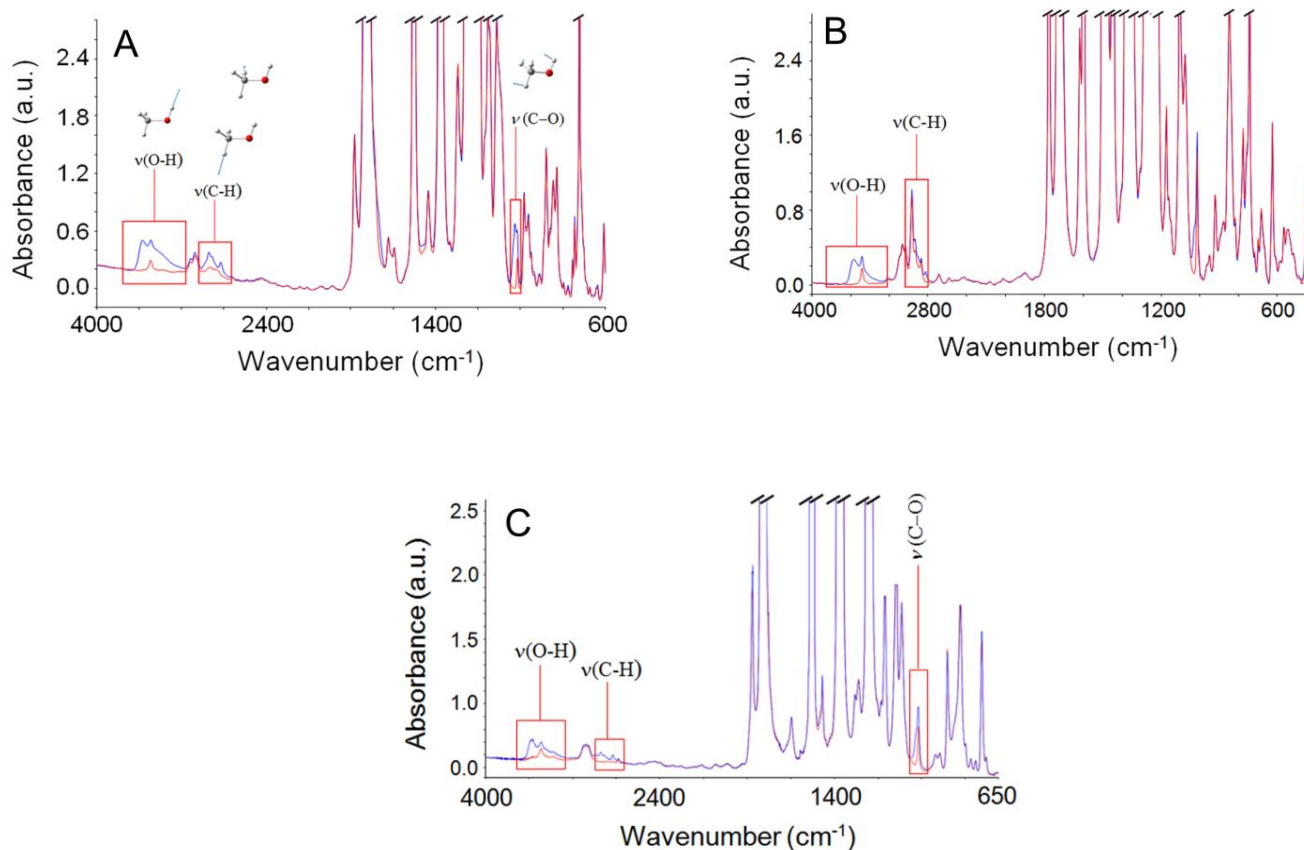


Figure 5.2. Spettri assorbimento della 6FDA-ODA (A); Ultem[®] 1000 (B); PMDA-ODA (C). Nelle tre figure, le tracce rosse rappresentano i campioni secchi, mentre le tracce blu si riferiscono ai campioni equilibrati in metanolo alla massima attività di prova.

Il metanolo è una “probe” ideale per lo studio delle interazioni molecolari nei fenomeni diffusivi, per la presenza del gruppo ossidrilico, fortemente interattivo e di altri legami meno perturbati dall’interazione H-B, schematicamente in figura 5.3:

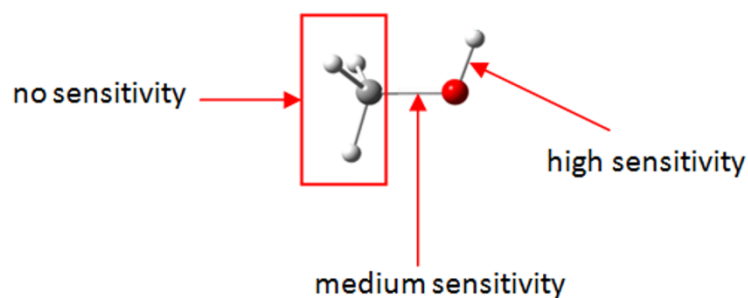


Figure 5.3. Sensibilità alla formazione delle interazioni HB dei diversi legami nella molecola di metanolo.

Lo spettro del metanolo assorbito presenta delle bande caratteristiche in tre regioni spettrali, in particolare [3, 4]:

- lo stretching del legame O-H [$\nu(\text{OH})$] osservato nella zona 3650-3050 cm^{-1} ;
- stretching dei legami C-H [$\nu(\text{CH})$] osservato nella zona 3200-2750 cm^{-1} ;
- lo stretching del legame C-O [$\nu(\text{CO})$] osservato nella zona 1050-950 cm^{-1} .

Gli spettri assorbanza dei campioni equilibrati in vapore di metanolo (figure 5.2 A-C, tracce blu) mostrano un profilo abbastanza complesso nella regione $\nu(\text{OH})$. Per tale motivo la nostra attenzione si è focalizzata nell'intervallo di frequenze 3800-2600 cm^{-1} che sembra essere la zona più sensibile all'interazione del penetrante con la matrice polimerica. Gli spettri differenza del metanolo assorbito nelle tre poliimmidi, equilibrati alle varie

attività di prova, sono riportati nelle figure 5.4 A-C. Tali spettri sono stati ottenuti a ciascuna pressione relativa di metanolo eliminando l'interferenza del polimero mediante la sottrazione spettrale (vedere paragrafo 3.3.3).

In tutti i casi, le poliimmidi, presentano un picco parzialmente risolto a 3580 cm^{-1} , il quale risulta sovrapposto ad una banda più slargata posizionata al di sotto dei 3500 cm^{-1} . Quest'ultima componente appare più pronunciata nella 6FDA-ODA che nelle altre due poliimmidi. Inoltre, il rapporto di intensità tra le due componenti cambia in funzione della quantità di metanolo assorbito, in particolare l'intensità della banda a bassa frequenze aumenta con l'aumentare della concentrazione di metanolo assorbita dalla matrice polimerica.

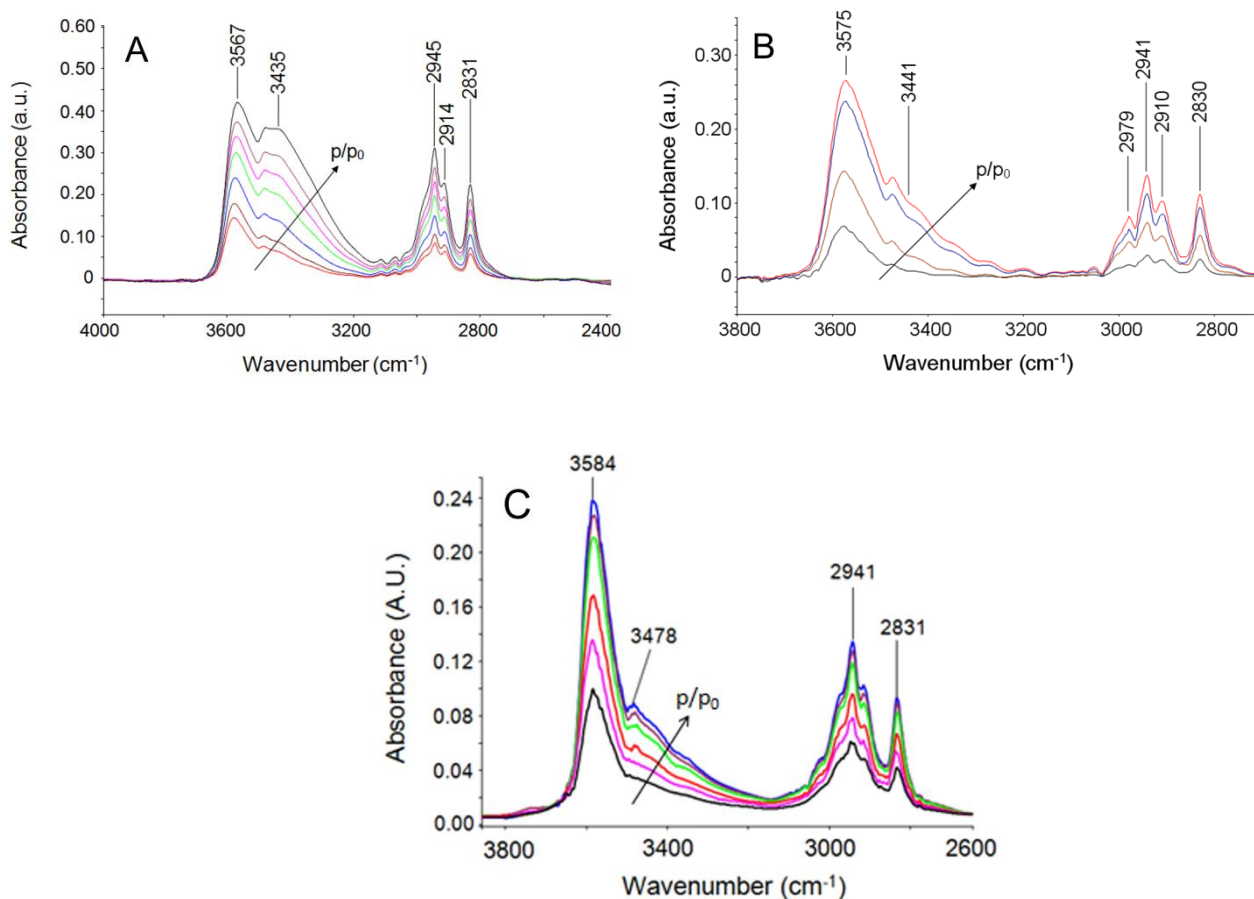


Figura 5.4. Spettri differenza acquisiti all'aumentare della pressione relativa di metanolo durante le misure di assorbimento nelle poliimmidi: A) 6FDA-ODA; B) Ultem[®] 1000; C) PMDA-ODA.

La zona del $\nu(\text{CH})$ al di sotto dei 3000 cm^{-1} , presenta tre componenti centrate intorno a 2945 cm^{-1} , ed un picco completamente risolto a 2830 cm^{-1} . Questo profilo rimane completamente imperturbato in tutt'e tre le poliimmidi, in accordo con l'insensibilità dei legami C–H rispetto all'interazione H-B che si stabilisce (cfr. figura 5.3). La banda $\nu(\text{CO})$ risulta molto più semplice essendo costituita da una sola componente che tende ad evolvere con l'aumento della pressione relativa di metanolo.

5.3 Cinetiche di assorbimento

Dall'accoppiamento delle misure gravimetriche con quelle spettroscopiche è stato possibile risalire alle cinetiche di assorbimento del metanolo nelle tre poliimmidi.

Le correlazioni tra l'assorbimento di metanolo ponderale misurato gravimetricamente e l'assorbanza delle bande $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH})$ ed $\nu(\text{CO})$ all'equilibrio alle varie attività sono riportate nelle figure 5.5 A-C. L'andamento lineare con intercetta a zero conferma la validità della legge di Lambert-Beer per i sistemi in esame e la possibilità di convertire i dati fotometrici in valori assoluti di concentrazione.

In considerazione della risposta lineare ottenuta tra il dato spettroscopico e quello gravimetrico, l'evoluzione nel tempo dell'intensità della banda $\nu(\text{CH})$ può essere utilizzata per monitorare la cinetica di diffusione. Questa può essere analizzata riportando nel diagramma di Fick (figure 5.6 A-C) l'assorbanza normalizzata $A_{(t)}/A_{inf}$ e la massa normalizzata $m_{(t)}/m_{inf}$, in funzione del rapporto $t^{0.5}/L$, dove t rappresenta il tempo di assorbimento, L lo spessore del film, $A_{(t)}$ è l'assorbanza integrata al tempo t , A_{inf} è l'assorbanza integrata dopo aver raggiunto l'equilibrio, $m_{(t)}$ è la massa integrata al tempo t e m_{inf} la massa integrata dopo aver raggiunto l'equilibrio.

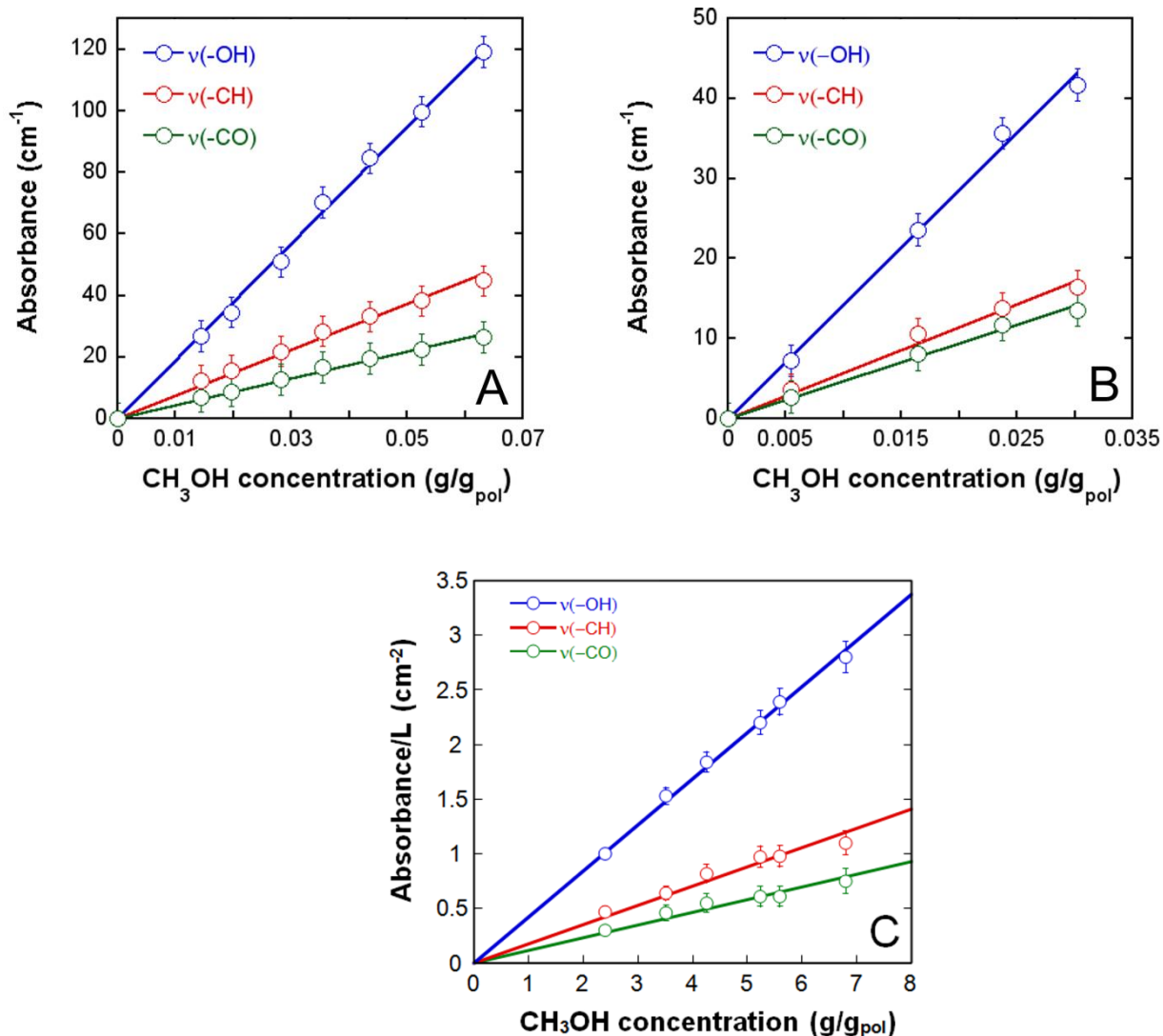


Figura 5.5. Assorbanza della banda $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH})$, e $\nu(\text{CO})$ in funzione della concentrazione di metanolo. A) 6FDA-ODA, B) Ultem[®] 1000, C) PMDA-ODA.

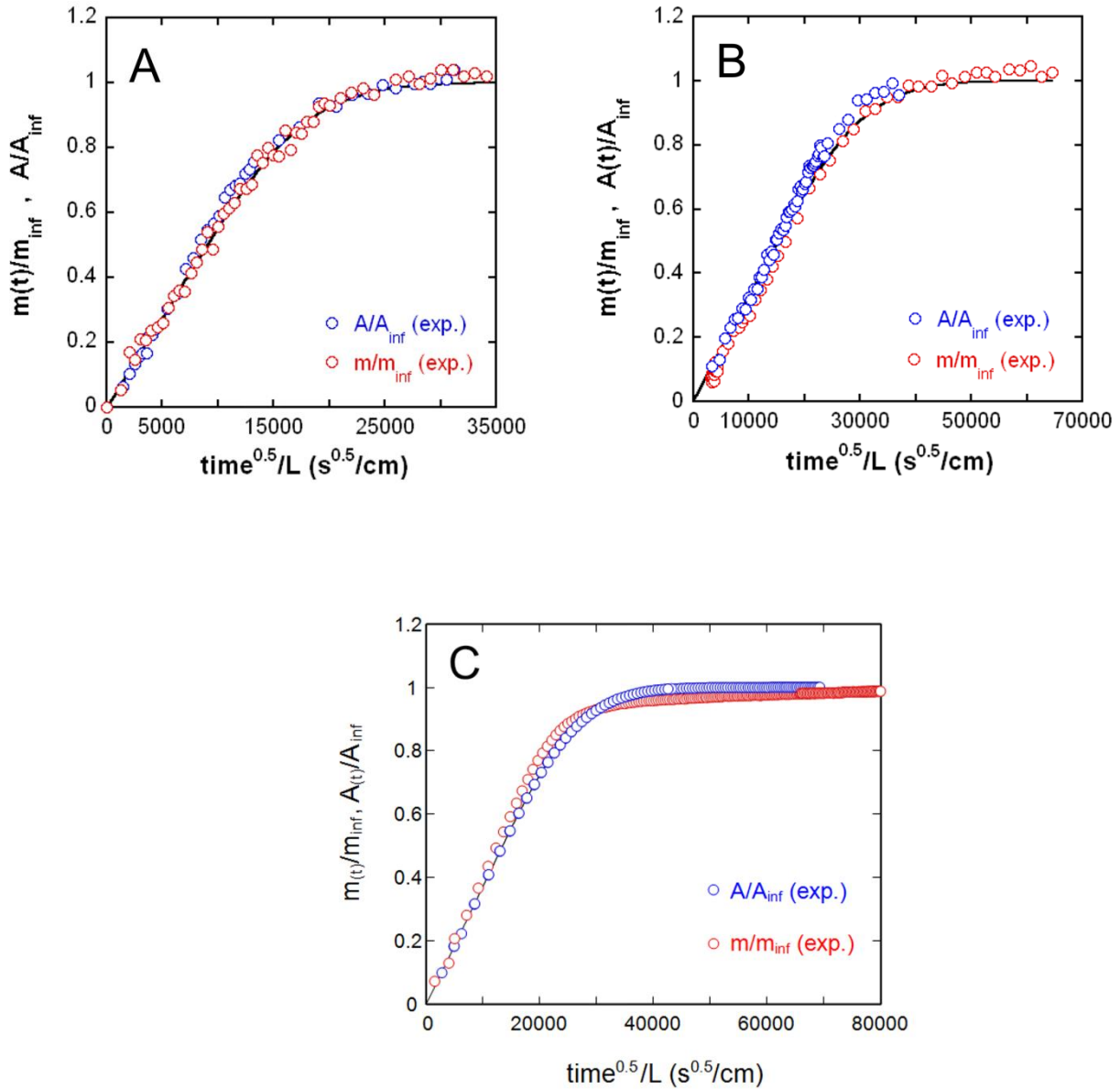


Figura 5.6. Cinetica di assorbimento di metanolo in A) 6FDA-ODA, B) Ultem[®] 1000 e C) PMDA-ODA. Simboli rossi si riferiscono ai dati gravimetrici, simboli blu si riferiscono ai dati FTIR. La linea continua rappresenta la simulazione in base alla seconda legge di Fick.

Le figure 5.6 A-C mostrano chiaramente che i dati gravimetrici e spettroscopici sono essenzialmente coincidenti e possono essere simulati dal modello di Fick in modo soddisfacente. I coefficienti di diffusione sono stati calcolati come nel caso dei poliesteri (cfr. par. 4.1.2) mediante regressione ai

minimi quadrati dei dati sperimentali con le equazioni 1.12 e 1.13, e impiegando la diffusività come unico parametro di fitting. Le curve risultanti dalla regressione sono rappresentate come linee continue nelle figure 5.6 A-C, mentre i valori dei coefficienti di diffusione sono riportati in tabella 5.1.

Tabella 5.1. Valori di diffusività calcolati spettroscopicamente e gravimetricamente nella regione $\nu(OH)$.

	D^{FTIR} (cm ² /s)	D^{grav} (cm ² /s)
6FDA-ODA ^a	7.0×10^{-10} (1×10^{-11})	6.0×10^{-10} (2×10^{-11})
Ultem® 1000 ^b	2.5×10^{-10} (1×10^{-11})	2.0×10^{-10} (2×10^{-11})
PMDA-ODA ^c	3.0×10^{-10} (1×10^{-11})	3.2×10^{-10} (1×10^{-11})

^a Misurata a $p/p_0=0.20$;

^b Misurata a $p/p_0=0.04$;

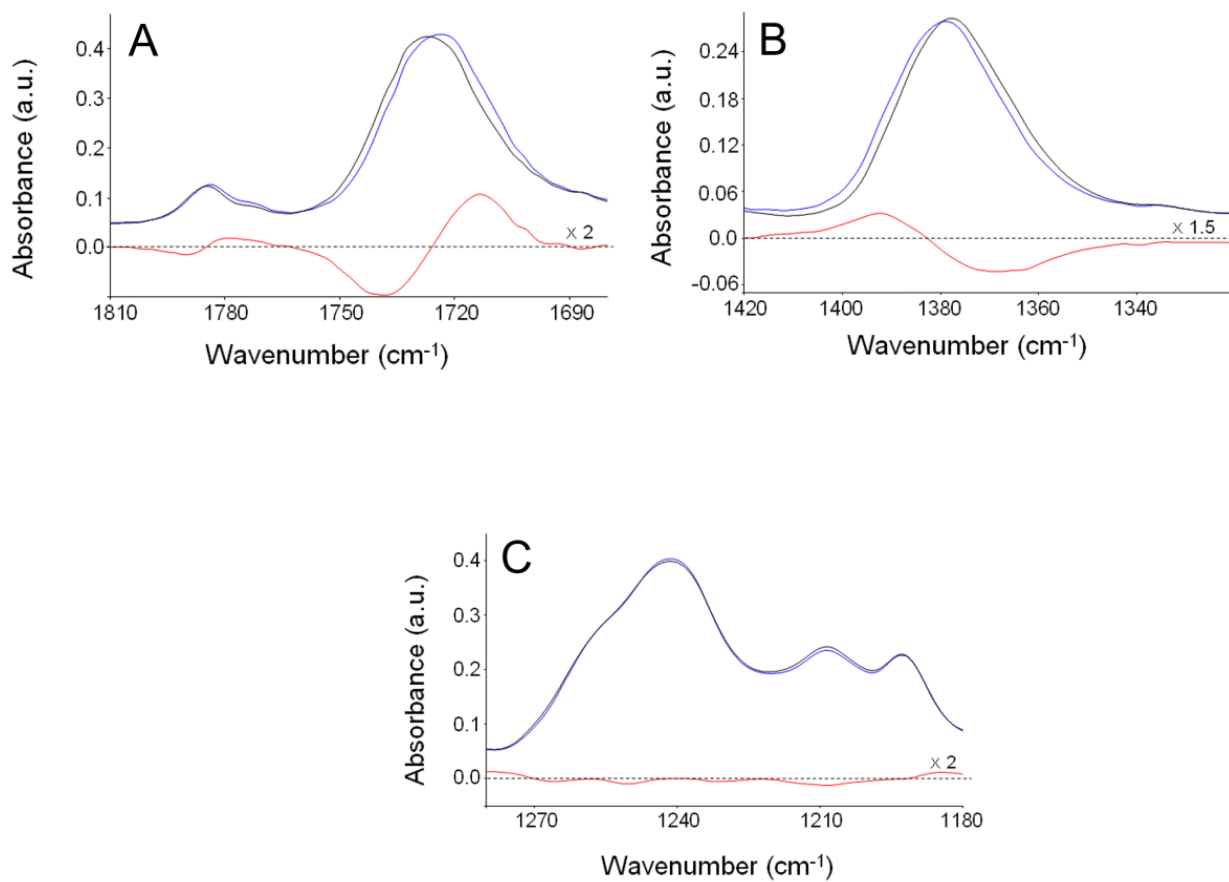
^c Misurata a $p/p_0=0.60$

I coefficienti di diffusione misurati spettroscopicamente sono in ottimo accordo con quelli ottenuti per via gravimetrica.

5.4 Identificazione dei siti di interazione

Con lo scopo di identificare il sito o i siti di interazione nei sistemi poliimmidi/CH₃OH, sono state effettuate delle misure di assorbimento su film

polimerici più sottili, prodotti appositamente per questo tipo di analisi mediante *spin-coating*. Gli spessori, determinati con un metodo spettroscopico che impiega l'intensità normalizzata del picco a 1015 cm^{-1} [5] è risultata di $4.0\text{ }\mu\text{m}$ per l'Ultem[®] 1000 e di $2.0\text{ }\mu\text{m}$ per la PMDA-ODA e la 6FDA-ODA.



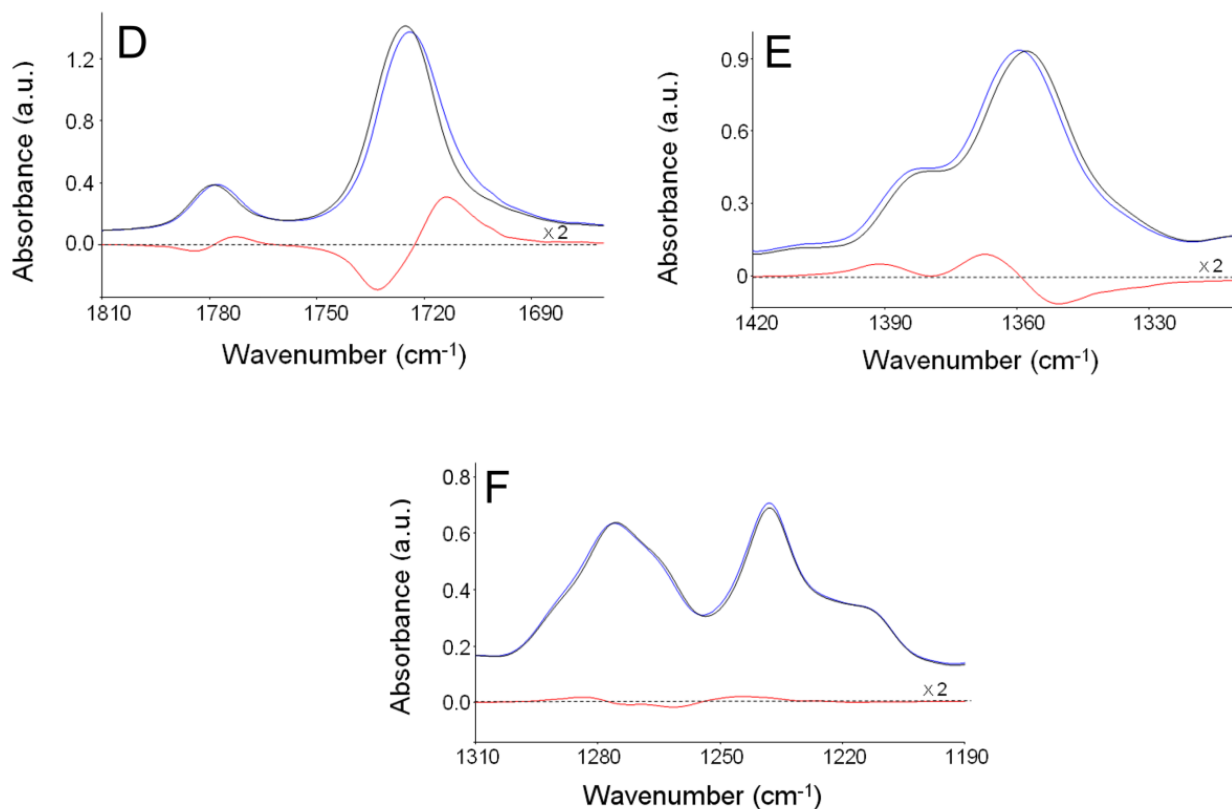


Figura 5.7. Spettro dry della poliimmide (traccia nera), della poliimmide equilibrata in vapori di metanolo alla massima attività di prova (traccia blu) e spettri differenza (spettro equilibrato – spettro dry, traccia rossa). Gli spettri sono riportati in tre differenti regioni di frequenza. A-C): 6 FDA-ODA; D-F) Ultem[®] 1000.

Nelle figure 5.7 A-C sono riportati gli spettri assorbanza della 6FDA-ODA (dry) confrontati con quelli equilibrati in vapori di metanolo $p/p_0 = 0.6$ in tre differenti regioni dello spettro. Gli spettri della PMDA-ODA non sono stati riportati poiché hanno dato lo stesso risultato. Nelle figure 5.7 D-F sono mostrati gli spettri assorbanza dell'Ultem[®] 1000 (dry) confrontati con quelli equilibrati in vapori di metanolo $p/p_0 = 0.5$. Per poter risalire al sito o siti di

interazione tra matrice polimerica e penetrante, la nostra attenzione si è focalizzata su tre regioni diverse dello spettro caratteristiche dei gruppi *proton-acceptor* presenti sulla catena polimerica. Per la 6FDA-ODA, si osserva il doppietto del carbonile ben risolto a $1785\text{-}1727\text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$ e $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$, rispettivamente] e una banda a 1378 cm^{-1} che in accordo con studi precedenti [6] e secondo un'analisi in coordinate normali [7], è stata assegnata ad una vibrazione altamente accoppiata che comprende un contributo della deformazione nel piano del legame N-C-O. Infine, la banda a 1241 cm^{-1} corrisponde alla vibrazione di stiramento, $\nu(\text{C-O-C})$, del legame etero dell'unità ODA [6].

Il picco carbonilico mostra un'evidente spostamento verso frequenze più basse (*red-shift*), chiaramente evidente negli spettri differenza sotto forma di un profilo a derivata prima con il lobo negativo che precede il lobo positivo (figura 5.7 A, traccia rossa). Inoltre, per la banda a 1378 cm^{-1} si ha lo stesso profilo a derivata prima con la differenza che il lobo positivo precede quello negativo, quindi si ha uno spostamento verso frequenze maggiori (*blue-shift*) (figura 5.7 B, traccia rossa). Queste osservazioni possono essere spiegate assumendo il coinvolgimento del gruppo carbonilico nell'interazione HB con il metanolo. Infatti, lo spostamento verso frequenze minori è una diretta conseguenza della riduzione della costante di forza del legame C=O causata dall'interazione tra il gruppo accettore della catena polimerica e il gruppo O-H del metanolo. Invece, l'interazione di tipo HB determina un irrigidimento

della costante di forza dei modi di deformazione nel piano (N-C-O), che in accordo con le precedenti assegnazioni, determina lo spostamento verso frequenze maggiori della banda situata a 1378 cm^{-1} . La banda $\nu(\text{C-O-C})$ non è perturbata significativamente dall'interazione, e ciò esclude il coinvolgimento del legame etero nella formazione di legami idrogeno con il metanolo.

In conclusione, l'analisi ha dimostrato che in tutti i sistemi analizzati, i gruppi *proton-acceptor* sono rappresentati dai carbonili immidici, mentre gli ossigeni dell'etere non risultano coinvolti nell'interazione.

Si possono ricavare le stesse conclusioni, per il sistema Ultem[®] 1000 e PMDA-ODA, considerando la stessa analisi spettrale mostrata in figura 5.7 D-F.

Il fatto che gli ossigeni di tipo sp^3 non siano coinvolti nelle interazioni HB con il metanolo non è di facile interpretazione. Una possibile causa può essere fatta risalire alla nota tendenza delle catene poliimmidiche a formare interazioni di tipo *charge-transfer* tra i sistemi aromatici condensati. Per massimizzare queste interazioni le catene possono assumere conformazioni preferenziali (mesofasi) in cui i gruppi carbonilici possono essere più accessibili rispetto ai gruppi etere. Effetti simili sono stati riportati in letteratura per i sistemi poliimmidi/acqua [8].

Le figure 5.8, 5.9 e 5.10, mostrano gli spettri assorbanza (A) e gli spettri differenza (B) nel range di frequenza del carbonile delle tre poliimmidi equilibrate a diverse pressioni di vapore di metanolo.

I diagrammi mostrano che il *red-shift* (che si riflette nell'altezza dei lobi degli spettri differenza) aumenta gradualmente con la concentrazione di metanolo assorbito. Si dimostra inoltre la completa reversibilità dell'effetto, confermando che è dovuto alle interazioni specifiche polimero/penetrante e non ad un artefatto strumentale.

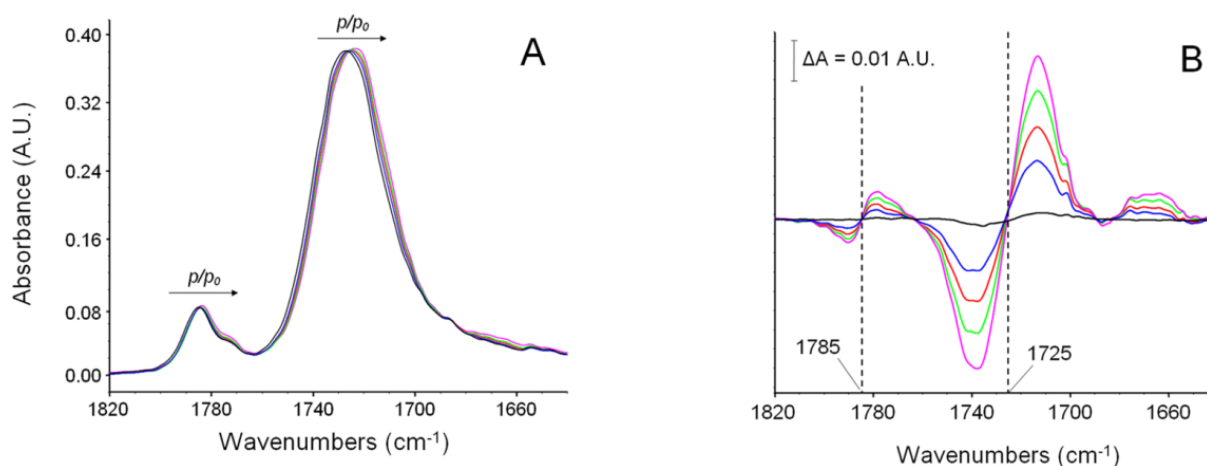


Figura 5.8. A) Spettri assorbanza della 6FDA-ODA nella regione di frequenza $\nu(C=O)$ ($1820-1640\text{ cm}^{-1}$), raccolti sul film equilibrato a diverse pressioni di metanolo. B) Spettri differenza (spettro equilibrato – spettro dry). I colori si riferiscono : traccia nera $p/p_0 = 0$ (campione dry); traccia blu $p/p_0 = 0.06$; traccia rossa $p/p_0 = 0.2$; traccia verde $p/p_0 = 0.4$; traccia ciano $p/p_0 = 0.6$.

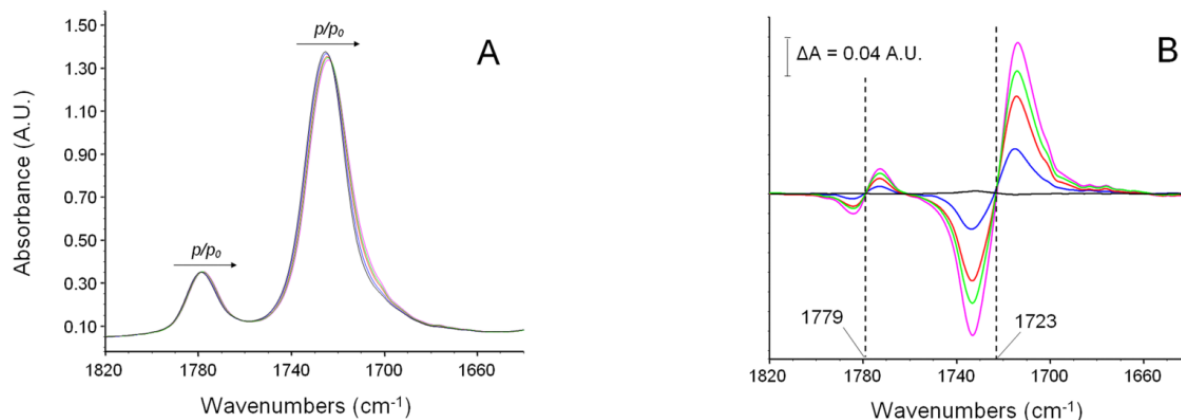


Figura 5.9. A) Spettri assorbanza dell'Ultem[®] 1000 nella regione di frequenza $\nu(\text{C} = \text{O})$ ($1820\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$), raccolti sul film equilibrato a diverse pressioni di metanolo. B) Spettri differenza (spettro equilibrato – spettro dry). I colori si riferiscono : traccia nera $p/p_0 = 0$ (campione dry); traccia blu $p/p_0 = 0.05$; traccia rossa $p/p_0 = 0.2$; traccia verde $p/p_0 = 0.3$; traccia ciano $p/p_0 = 0.5$.

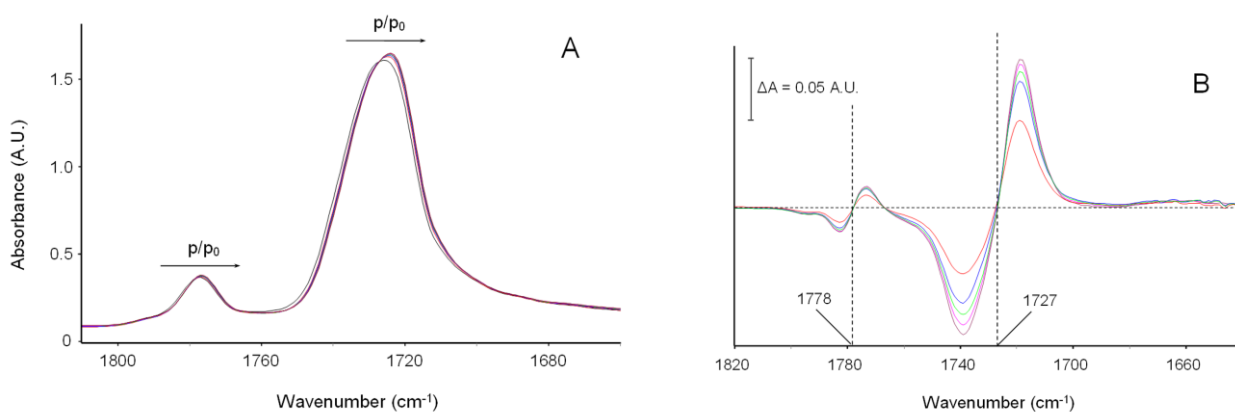


Figura 5.10. A) Spettri assorbanza della PMDA-ODA nella regione di frequenza $\nu(\text{C} = \text{O})$ ($1820\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$), raccolti sul film equilibrato a diverse pressioni di metanolo. B) Spettri differenza (spettro equilibrato – spettro dry). I colori si riferiscono : traccia nera $p/p_0 = 0$ (campione dry); traccia rossa $p/p_0 = 0.2$; traccia blu $p/p_0 = 0.3$; traccia verde $p/p_0 = 0.4$; traccia ciano $p/p_0 = 0.5$; traccia marrone $p/p_0 = 0.6$.

5.5 Determinazione quantitativa delle diverse specie di metanolo

La complessità della banda nella zona del $\nu(\text{OH})$ riflette la presenza di differenti specie di metanolo coinvolte in interazione di tipo HB con la matrice polimerica. Per una analisi quantitativa è stato necessario utilizzare l'analisi LSCF (vedi paragrafo 3.3.3) che ci ha permesso di individuare le componenti dello spettro nella zona di interesse.

Gli spettri differenza e la relativa analisi LSCF, in termini di componenti risolte (traccia blu) e best fit (traccia rossa) per la 6FDA-ODA, la PMDA-ODA e l'Ultem[®] 1000 sono riportati in figura 5.11 A-D, rispettivamente. I risultati ottenuti mediante LSCF sono riportati in tabella 5.2.

Per tutti i sistemi analizzati sono risultate sufficienti, per riprodurre il profilo sperimentale, due componenti. Solo per il sistema l'Ultem[®] 1000 metanolo, alla più bassa attività è presente un solo picco ben risolto a 3580 cm^{-1} ; la banda più slargata situata a frequenze più basse inizia a svilupparsi ad un'attività di $p/p_0=0.2$ e tende ad aumentare con il crescere della pressione.

La banda situata a 3580 cm^{-1} mostra un'asimmetria intrinseca (dovuta a meccanismi di rilassamento vibrazionale piuttosto che ad una componente non risolta) che è stata simulata in modo soddisfacente usando come funzione una log-normal (figura 5.11) adatta per i processi di rilassamento vibrazionale

affetti da meccanismi di interferenza multipli. La banda a 3440 cm^{-1} è stata invece risolta utilizzando una funzione Lorents-Gauss.

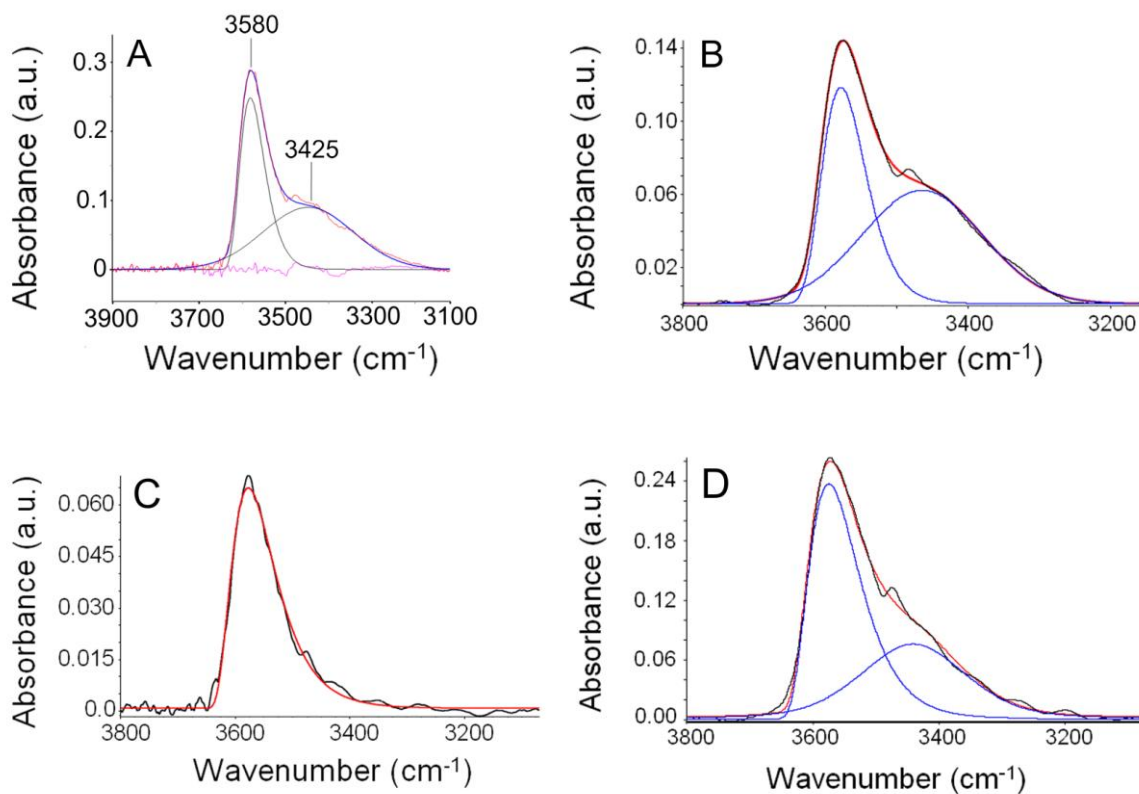


Figura 5.11. Analisi secondo il metodo della regressione ai minimi quadrati della: A) PMDA-ODA/CH₃OH; B) 6FDA-ODA/CH₃OH; C) Ultem[®] 1000/CH₃OH, $p/p_0 = 0.04$; D) Ultem[®] 1000/CH₃OH, $p/p_0 = 0.5$.

Come dimostrato in figura 5.11 e dai dati riportati in tabella 5.2, la simulazione del dato sperimentale è soddisfacente e riproducibile.

Tabella 5.2. Risultati dell'analisi LSCF. (Errore standard in parentesi).

		6FDA-ODA			
		$p/p_0 = 0.07$	$p/p_0 = 0.20$	$p/p_0 = 0.40$	$p/p_0 = 0.60$
Peak 1	position (cm^{-1})	3579 (0.1)	3577 (0.1)	3575 (0.2)	3573 (0.1)
	FWHH (cm^{-1})	73.6 (0.2)	79.8 (0.3)	86.0 (0.2)	88.1 (0.1)
	area (cm^{-1})	9.4 (0.1)	16.3 (0.1)	23.9 (0.1)	28.4 (0.1)
	ρ	0.64 (0.001)	0.66 (0.002)	0.62 (0.001)	0.60 (0.001)
	position (cm^{-1})	3465 (0.1)	3445 (0.2)	3430 (0.1)	3423 (0.1)
Peak 2	FWHH (cm^{-1})	198.8 (0.2)	231.5 (0.3)	236.7 (0.2)	249.5 (0.3)
	area (cm^{-1})	13.1 (0.1)	30.8 (0.1)	52.9 (0.1)	82.1 (0.1)
	l_f	0	0	0	0
R^2		0.993	0.996	0.982	0.990
		Ultem [®] 1000			
		$p/p_0 = 0.04$	$p/p_0 = 0.20$	$p/p_0 = 0.35$	$p/p_0 = 0.5$
Peak 1	position (cm^{-1})	3577 (0.2)	3575 (0.2)	3575 (0.1)	3575 (0.2)
	FWHH (cm^{-1})	94.7 (0.5)	95.4 (0.3)	97.0 (0.4)	97.3 (0.2)
	area (cm^{-1})	6.8 (0.1)	18.9 (0.1)	23.5 (0.2)	25.6 (0.1)
	ρ	0.60 (0.01)	0.64 (0.02)	0.64 (0.02)	0.63 (0.01)
Peak 2	position (cm^{-1})		3442 (0.5)	3441 (0.6)	3441 (0.5)
	FWHH (cm^{-1})		136.2 (0.9)	168.5 (0.8)	195.7 (1.0)
	area (cm^{-1})		4.8 (0.1)	10.4 (0.2)	17.1 (0.1)
	l_f		0.17 (0.01)	0.11 (0.01)	0.30 (0.01)
R^2		0.994	0.996	0.993	0.990
		PMDA-ODA			

		$p/p_0 = 0.20$	$p/p_0 = 0.30$	$p/p_0 = 0.40$	$p/p_0 = 0.50$	$p/p_0 = 0.60$
Peak 1	position (cm^{-1})	3582 (0.2)	3581 (0.2)	3580 (0.1)	3579 (0.2)	3579 (0.2)
	FWHH (cm^{-1})	66 (0.5)	70 (0.3)	70 (0.4)	73 (0.2)	70(0.2)
	area (cm^{-1})	14 (0.1)	19.2 (0.1)	18.5 (0.2)	20 (0.1)	23 (0.1)
	ρ	0.74 (0,01)	0.71 (0.02)	0.74 (0.02)	0.65 (0.01)	0.70 (0.01)
Peak 2	position (cm^{-1})	3446(0.2)	3448 (0.5)	3446 (0.6)	3440 (0.5)	3438 (0.5)
	FWHH (cm^{-1})	240(0.5)	240 (0.9)	240 (0.8)	252 (1.0)	257 (1.0)
	area (cm^{-1})	22.8(0.1)	25.4 (0.1)	30 (0.2)	36.4 (0.1)	57 (0.1)
	l_f	0.9(0,01)	0.44 (0.01)	0.60 (0.01)	0.60 (0.01)	0.66 (0.01)
R^2		0.997	0.994	0.999	0.985	0.997

Considerando i risultati ottenuti, possiamo assegnare la componente situata a 3580 cm^{-1} al gruppo O-H del metanolo direttamente legato al carbonile immidico, mentre la componente a 3440 cm^{-1} è rappresentativa delle molecole di metanolo di tipo *self-associated*. Queste due specie rappresentano, rispettivamente, il primo e il secondo strato (*first- and second-shell*) nel modello multilayer di BET [9]. Una rappresentazione schematica delle specie coinvolte nelle interazioni HB, con le relative frequenze di assorbimento IR, è riportata in figura 5.12.

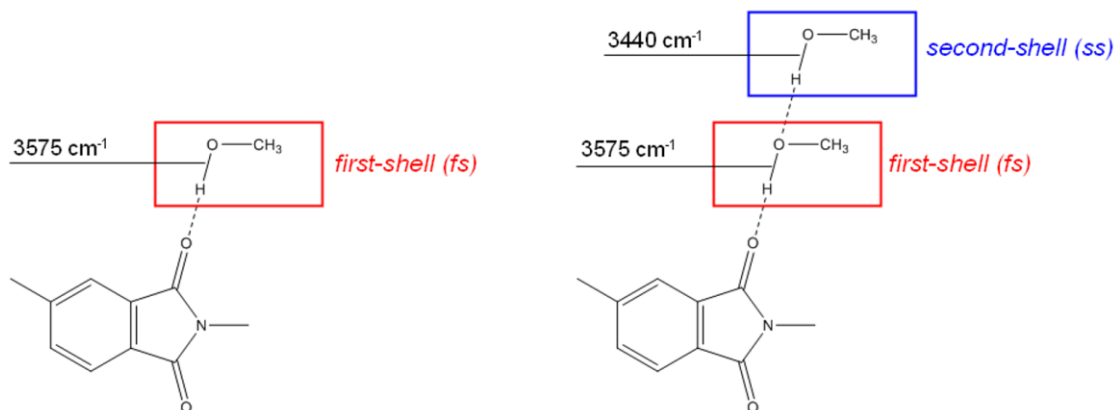


Figura 5.12. Rappresentazione schematica delle specie di metanolo identificate spettroscopicamente.

Per comprendere al meglio il fenomeno di interazione che avviene tra le molecole di metanolo è utile confrontare lo spettro del metanolo assorbito nelle poliimmidi con lo spettro del metanolo nello stato di riferimento. Tale stato è rappresentato da una soluzione diluita di metanolo in un solvente apolare e inerte (cioè senza alcuna tendenza a formare interazioni con il soluto). In queste condizioni la molecola di metanolo si trova isolata e il suo spettro corrisponde a quello del monomero imperturbato. Tuttavia, se la concentrazione della soluzione viene aumentata, si verifica il fenomeno dell'autoassociazione e cominciano a comparire le specie dimeriche, trimeriche e infine, gli aggregati di ordine superiore. In figura 5.13 sono riportati gli spettri di tre diverse soluzioni di metanolo in tetracloruro di carbonio, CCl_4 . Alla più bassa concentrazione (0.012 M) lo spettro mostra un solo picco ben risolto a 3643 cm^{-1} indice della presenza di solo monomero. Aumentando la concentrazione, iniziano a formarsi i dimeri, che producono

una banda simmetrica e ben risolta a 3525 cm^{-1} . Il considerevole aumento della FWHH quando si passa dal monomero (figura 5.13 A, traccia nera) alla formazione di aggregati (figura 5.13 A, traccia rossa) è una diretta conseguenza dell'interazione HB. Infine, alla concentrazione di 0.1 M si ha la formazione di trimeri e tetrameri [10], che producono ulteriori bande in prossimità di 3350 cm^{-1} .

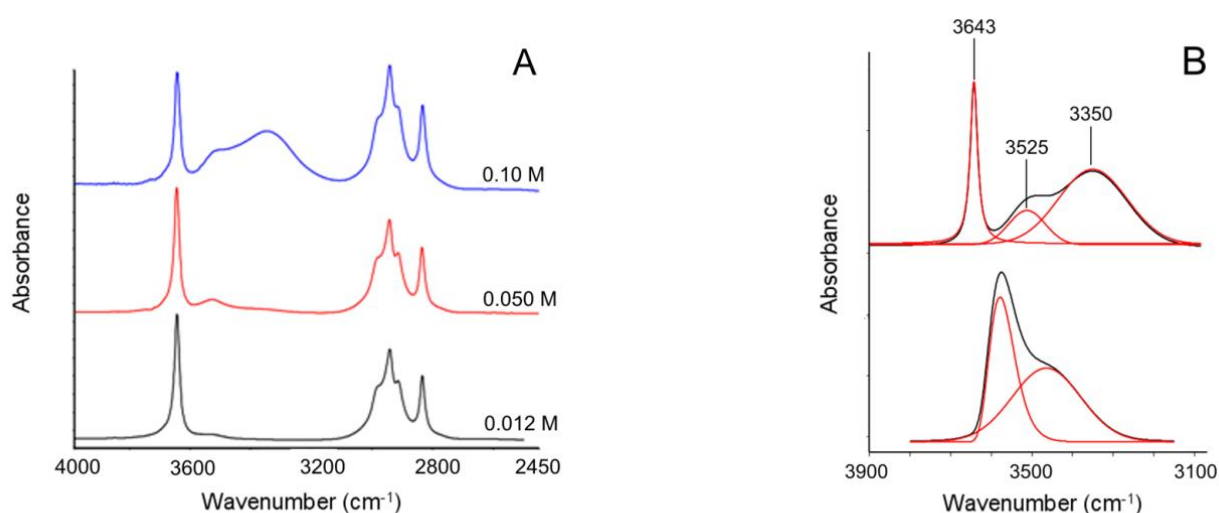


Figura 5.13. A) Spettro del metanolo in CCl_4 nel range di frequenza $4000\text{-}2450\text{ cm}^{-1}$ alle concentrazioni indicate. B) confronto tra lo spettro di metanolo 0.1 M in CCl_4 (traccia superiore) e lo spettro del metanolo assorbito nella 6FDA-ODA (traccia di inferiore, $p/p_0 = 0.07$).

Lo spettro del metanolo assorbito nella 6FDA-ODA (figura 5.13 B, traccia inferiore) mostra una componente ben risolta che, paragonata al riferimento in figura 5.13 B (traccia superiore), può essere associata con la specie monomeric. Comunque, il più alto valore della FWHH (da 22 a 90 cm^{-1}) e lo spostamento verso frequenze minori (68 cm^{-1}) dimostrano che nel

polimero, la specie monomerica non è libera come nella soluzione di CCl_4 , ma è coinvolta a sua volta in un'interazione HB di tipo non auto-associativo. La componente dovuta alla specie alla *self-associated*, centrata a 3440 cm^{-1} ha una forma piuttosto simmetrica che suggerisce la presenza di un unico (o largamente prevalente) aggregato molecolare (dimeri). I risultati spettroscopici ottenuti, ci permettono di escludere la presenza di monomeri o dimeri liberi, cioè di molecole di metanolo isolate o auto-associate non ancorate direttamente alla matrice polimerica. Infatti, il caratteristico segnale del gruppo O-H libero non compare nello spettro.

Per quantificare la concentrazione delle diverse specie di metanolo assorbito bisogna valutare i coefficienti di assorbività molare della specie monomerica e dimerica. Questi valori sono stati ricavati con lo stesso metodo discusso per il caso del PCL (cfr. 4.1.6), impiegando l'equazione 4.3.

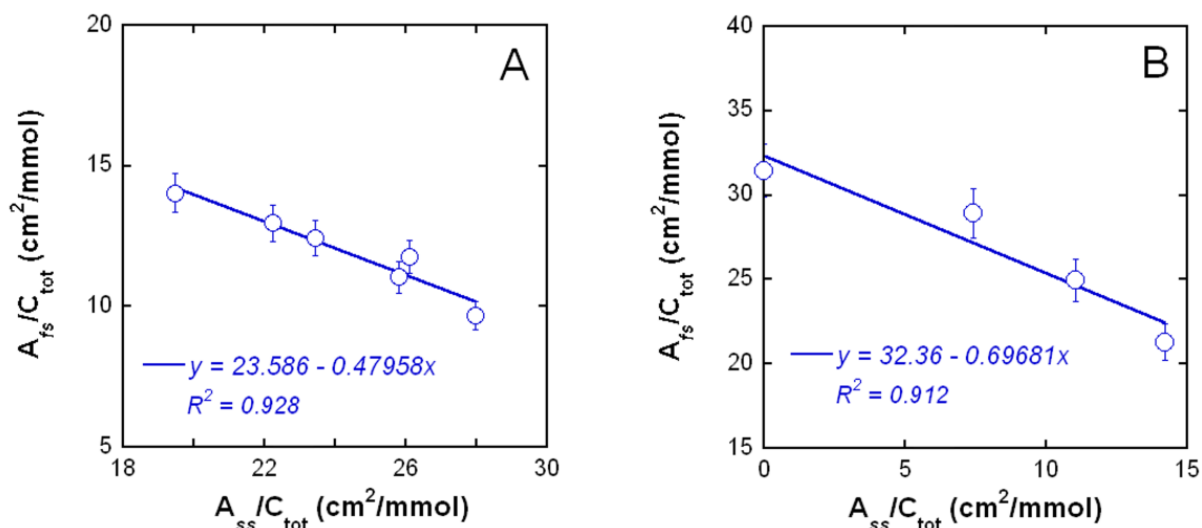


Figura 5.14. Stima delle assorbività molarì di monomero e dimero.

A) 6FDA-ODA e B) Ultem[®] 1000. La linea continua rappresenta l'interpolazione mediante l'equazione 4.3.

Nelle figure 5.14 A-B, sono riportate le correlazioni sperimentali tra A_{fs}/C_{tot} e A_{ss}/C_{tot} per i sistemi analizzati: 6FDA-ODA/CH₃OH, Ultem[®] 1000/CH₃OH che in accordo con l'equazione 4.3 mostrano un andamento lineare con pendenza negativa. ($R^2=0.928$ per la 6FDA-ODA e $R^2=0.912$ per l'Ultem[®] 1000). Per la 6FDA-ODA l'assorbività calcolata è $\epsilon_{fs} = 88$ km/mol e $\epsilon_{ss} = 183.3$ km/mol; per il sistema Ultem[®] 1000, $\epsilon_{fs} = 75.3$ km/mol e $\epsilon_{ss} = 108$ km/mol [5]. Per il sistema PMDA-ODA, viste le analogie osservate con il sistema 6FDA-ODA/CH₃OH, sono stati considerati gli stessi coefficienti di assorbività molare utilizzati per quest'ultimo [11].

Come già osservato, lo spettro del metanolo assorbito in Ultem[®] 1000 al più basso valore di p/p_0 mostra una sola componente a 3575 cm^{-1} (cfr. figura 5.11 C) indicando come in queste condizioni sperimentali si sia

formato solo il monomero. Il valore di assorbività calcolato direttamente applicando la relazione $\varepsilon_{fs} = A_{fs}/LC_{tot}$ è risultato 77.0 km/mol, in ottimo accordo con il dato che si ottiene applicando il metodo generale (eq. 4.3), conferma ulteriormente l'affidabilità dell'analisi quantitativa generale.

I valori di ε_{fs} calcolati (77 e 88 km/mol) sono circa quattro volte maggiori del valore di ε_{fs} relativo al metanolo “libero” in CCl_4 (21 km/mol) [10]. Questo incremento è consistente anche come ordine di grandezza con l'effetto generale che si osserva sui valori di assorbività in conseguenza della formazione di legami idrogeno. In letteratura sono riportati incrementi da 2 a 10 volte, a seconda dell'intensità dell'interazione [12].

Noti i valori di assorbività, per poter risalire alla concentrazione delle due specie, sono state utilizzate le seguenti relazioni concentrazione-assorbanza: $C_{fs} = A_{3575}/\varepsilon_{fs}L$ e $C_{ss} = A_{3440}/\varepsilon_{ss}L$, dove C_{fs} è la concentrazione di metanolo del primo strato ed C_{ss} è la concentrazione di metanolo nel secondo strato. Nelle figure 5.15 A-C sono riportate le concentrazioni di metanolo nel primo strato (*first shell*) e nel secondo strato (*second shell*) per la 6FDA-ODA, Ultem[®] 1000 e la PMDA-ODA, rispettivamente, in funzione della pressione relativa di metanolo.

I risultati ottenuti mostrano che nel caso della 6FDA-ODA, figura 5.15 A, le concentrazioni delle due specie possono essere considerate coincidenti fino a valori di $p/p_0 = 0.45$, ciò significa che in questo range di pressione il metanolo assorbito è presente sotto forma di dimeri. A più alte

pressioni (> 0.5), C_{ss} devia significativamente da C_{fs} , fenomeno che si verifica quando si formano aggregati che comprendono più di due molecole di metanolo. Per l'Ultem[®] 1000, figura 5.15 B, la concentrazione del primo strato è predominante rispetto a quella del secondo strato nell'intero range di pressione analizzato, indicando una predominante presenza della specie monomerica rispetto a quella dimerica.

Infine, per il sistema PMDA-ODA/CH₃OH, figura 5.15 C, la concentrazione del primo strato è maggiore fino alla $p/p_0=0.4$. Al di sopra di questo valore di attività, il secondo strato supera il primo indicando la formazione di aggregati con più di due molecole di metanolo.

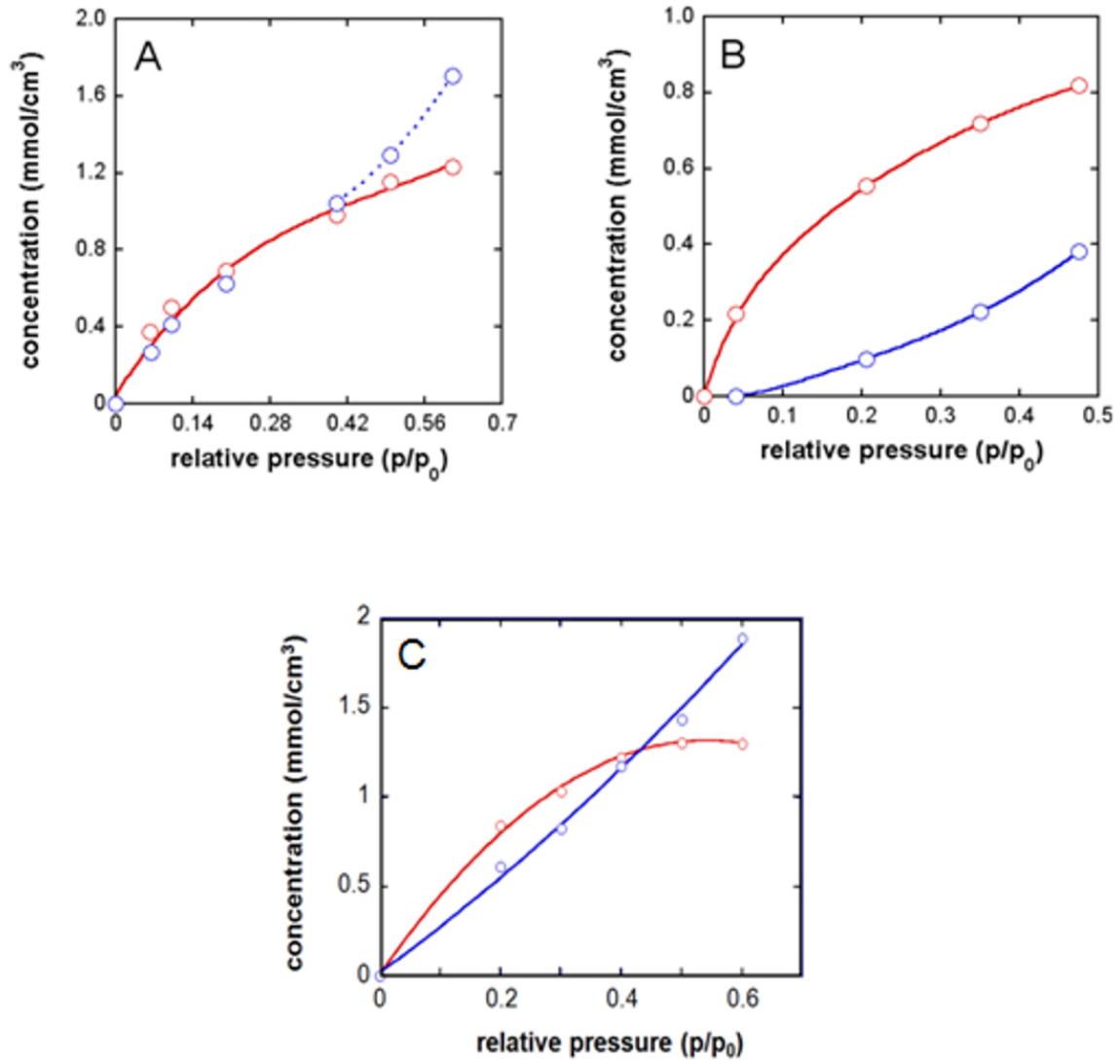


Figura 5.15. Concentrazione di primo strato (sfere rosse) e secondo strato (sfere blu) di metanolo in: A) 6FDA-ODA; B) Ultem[®] 1000 e C) PMDA-ODA.

Bibliografia

- [1] Mensitieri G., Del Nobile M.A., Apicella A., Nicolais L. *Moisture-matrix interactions in polymer based composite materials*. Rev l'Institut Francais Pet, **1995**, 50: 551-71.
- [2] Mensitieri G., Del Nobile M.A., Monetta T., Nicodemo L., Bellucci F. *The effect of film thickness on oxygen sorption and transport in dry and water-saturated Kapton® polyimide*. J. Membr. Sci., **1994**, 89: 131-141.
- [3] Shurvell H.F. ed. *Spectra-structure Correlations in the Mid-and Far-infrared*. Handbook of Vibrational Spectroscopy, ed. J.M.C.a.P.R. Griffiths. **2002**, Wiley: Chichester. 3: 1783–1816.
- [4] Meier R.J. *On art and science in curve-fitting vibrational spectra*. Vibrational Spectroscopy, **2005**, 39: 266-269.
- [5] Galizia M., La Manna P., Pannico M., Mensitieri G., Musto P., *Methanol diffusion in polyimides: A molecular description*. Polymer, **2014**, 55: 1028-1039.
- [6] Ishida H., Wellinghoff T.S., Baer E., Koenig J. *Spectroscopic studies of poly-[N, N0-bis(phenoxyphenyl)pyromellitimide]. 1. Structures of the polyimide and three model compounds*. Macromolecules, **1980**, 13: 826-834.

- [7] Musto P., Ragosta G., Mensitieri G., Lavorgna M. *On the molecular mechanism of H₂O diffusion into polyimides: a vibrational spectroscopy investigation*. *Macromolecules*, **2007**, 40: 9614-9627.
- [8] Musto P., Mensitieri G., Lavorgna M., Scarinzi G., Scherillo G. *Combining gravimetric and vibrational spectroscopy measurements to quantify first and second shell hydration layers in polyimides with different molecular architectures*. *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116: 1209-1220.
- [9] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60: 309-319.
- [10] Dixon J.R., George W.O., Hossain Md Fokhray, Lewis R., Price J.M. *Hydrogen bonded forms of methanol IR spectra and ab-initio calculations*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1997**, 93: 3611-3618.
- [11] Musto P., Galizia M., La Manna P., Pannico M., Mensitieri G. *Diffusion and molecular interactions in a methanol/polyimide system probed by coupling time resolved FTIR spectroscopy with gravimetric measurements*. *Frontiers in Polymer Chemistry*, **2014**, doi:10.3389/fchem.2014.00002
- [12] Pimentel G.C., McClellan L. *The hydrogen bond*. San Francisco, CA: Freeman and Co., **1960**.

Capitolo 6

Risultati e discussione: PPO/Benzene

6.1 Analisi spettroscopica

In figura 6.1 è riportato lo spettro in assorbanza del PPO amorfo (aPPO) (traccia nera) confrontato con lo spettro del PPO equilibrato a 40 °C ad una pressione relativa di benzene $p/p_0 = 0.3$ (traccia rossa).

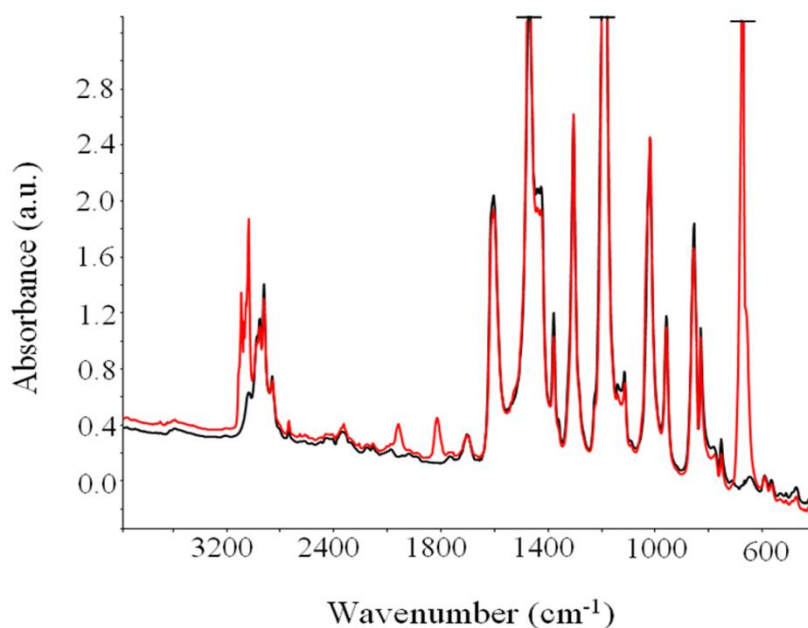


Figura 6.1. Traccia nera: spettro del PPO amorfo (aPPO); traccia rossa: spettro del PPO equilibrato in vapore di benzene a $p/p_0 = 0.3$.

Le bande del benzene assorbito sono evidenti a 3090, 3071 e 3036 cm^{-1} [$\nu(\text{CH})$], a 1958, 1815 cm^{-1} (*overtone*) e a 675 cm^{-1} (def. fuori piano dei legami C–H). In particolare, le fondamentali sono molto intense, indicando un notevole assorbimento di benzene nel polimero nelle condizioni di prova. Le due bande di *overtone* hanno intensità minore, come prevedibile, e sono situate in una regione priva di interferenza da parte del substrato polimerico. Sono perciò segnali ottimali per l'analisi

quantitativa. Si osserva che lo spettro del PPO rimane del tutto inalterato: non ci sono variazioni strutturali del polimero in seguito all'assorbimento di benzene a questa attività.

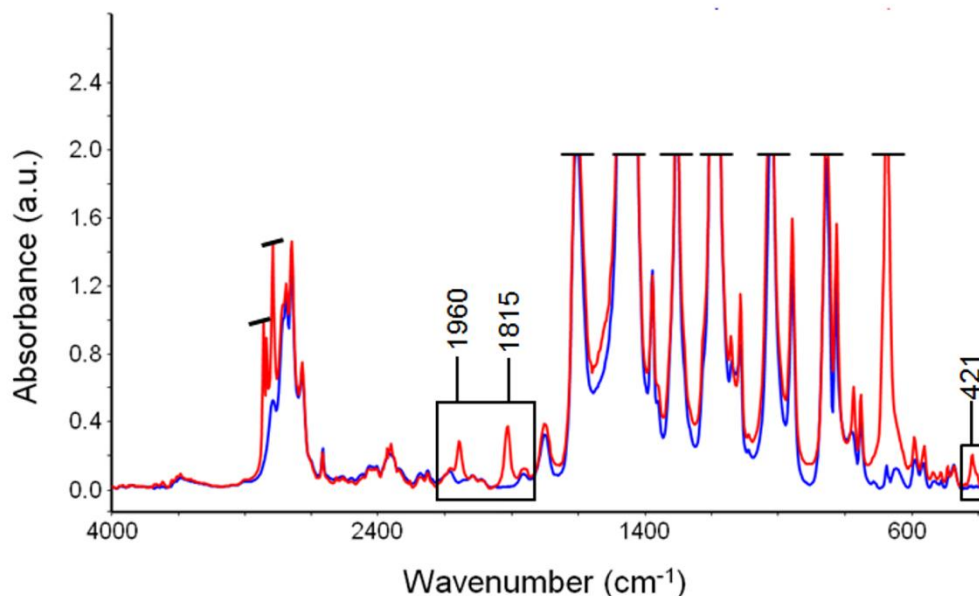


Figura 6.2. Traccia blu: spettro del PPO amorfo (aPPO); traccia rossa: spettro del PPO equilibrato in vapore di benzene a $p/p_0 = 0.8$.

Quando l'esperimento è condotto alla pressione relativa di $p/p_0 = 0.8$, oltre alla comparsa graduale dei picchi del benzene, si osserva una significativa modificazione dello spettro del substrato polimerico. Questo effetto è riportato in figura. 6.2, ed evidenziato in figura 6.3, dove viene rappresentato in dettaglio l'intervallo di frequenza $900 - 400 \text{ cm}^{-1}$. In questa regione compaiono i modi vibrazionali del PPO più sensibili agli effetti conformazionali, ed in particolare, alla strutturazione delle catene polimeriche in fasi cristalline ordinate. Gli effetti osservati indicano quindi che, nelle condizioni sperimentali adottate ($p/p_0 = 0.8$, $T = 40^\circ\text{C}$) il PPO

tende a cristallizzare, mentre a valori inferiori di p/p_0 rimane amorfo. Specificamente, nel PPO cristallizzato si identificano picchi “sharp” caratteristici dell’ordine strutturale a 781, 594, 563, 494 e 420 cm^{-1} [1]. Come vedremo nel seguito, questi segnali consentono di quantificare il grado di cristallinità nel campione e di monitorare la cinetica di cristallizzazione.

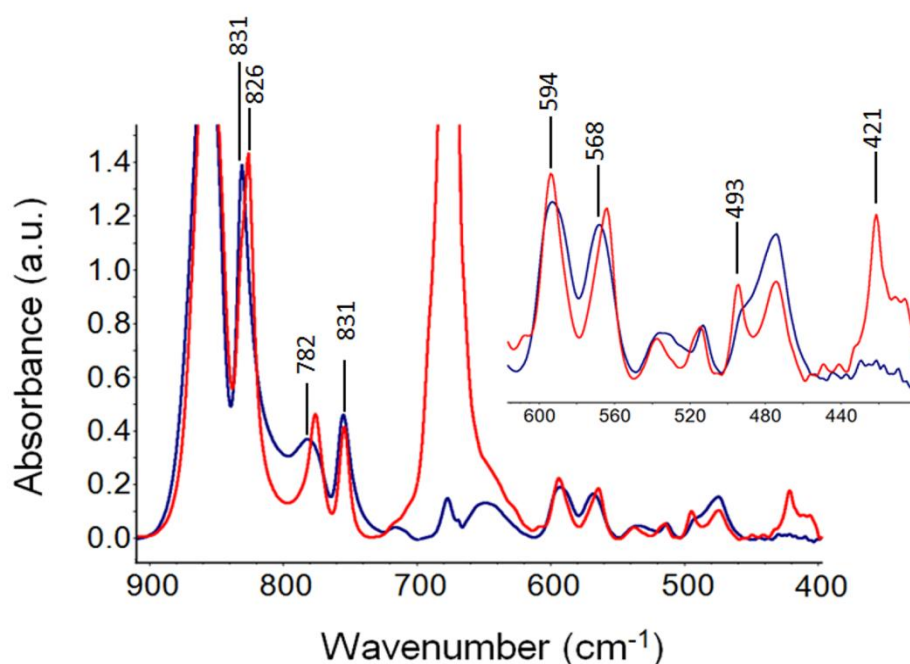


Figura 6.3. Traccia blu: spettro del PPO amorfo (aPPO); traccia rossa: spettro del PPO equilibrato in vapore di benzene a $p/p_0 = 0.8$. Gli spettri sono riportati nell’intervallo $900 - 400 \text{ cm}^{-1}$, il più sensibile agli effetti conformazionali.

6.2 Determinazione del grado di cristallinità mediante sottrazione spettrale

In letteratura sono stati riportati diversi studi sulla determinazione quantitativa del grado di cristallinità mediante la spettroscopia FTIR [2, 3, 4]. Sebbene le tecniche di diffrazione siano le uniche a fornire informazioni dettagliate sull'organizzazione strutturale, anche la spettroscopia vibrazionale è sensibile alla conformazione delle catene e, in alcuni casi, all'impacchettamento delle catene stesse.

Gli spettri infrarossi dei polimeri semicristallini sono costituiti dalla somma di due o più componenti: lo spettro dell'amorfo e quello della modificazione o delle modificazioni cristalline presenti nel campione. In genere gli spettri di queste fasi hanno caratteristiche diverse e in molti casi possono essere separati spettroscopicamente [5]. Per un sistema a due componenti, in assenza di interazioni a livello vibrazionale, possiamo scrivere:

$$A_{tot}(\nu) = A_1(\nu) + A_2(\nu) \quad \text{eq. 6.1}$$

dove A_{tot} , A_1 e A_2 sono i valori di assorbanza alla frequenza ν rispettivamente nel sistema composito e dei componenti 1 e 2. Se la misura

viene eseguita in un intervallo di assorbanza dove la legge di Lambert-Beer è verificata, allora

$$A_{tot}(\nu) = \varepsilon_1(\nu) l c_1 + \varepsilon_2(\nu) l c_2 \quad \text{eq. 6.2}$$

Nel caso in cui siano disponibili gli spettri dei due componenti puri $A_{1,p}$ e $A_{2,p}$, allora lo spettro sperimentale può essere simulato da un'analisi di curve fitting:

$$A_{tot}(\nu) = K_1 A_{1,p}(\nu) + K_2 A_{2,p}(\nu) \quad \text{eq. 6.3}$$

dove i parametri K_1 e K_2 sono valutati mediante l'algoritmo dei minimi quadrati in modo da minimizzare la funzione:

$$F(K_1, K_2) = \sum_{i=1}^n [A_t(\nu) - K_1 A_{1,p}(\nu) - K_2 A_{2,p}(\nu)]^2 \quad \text{eq. 6.4}$$

dove n rappresenta il numero di punti sperimentali disponibili.

Confrontando le equazioni 6.1, 6.2 e 6.3 si ricava il significato fisico dei parametri K_1 e K_2

$$K_1 = \frac{l}{l_{1,p}} C_1; \quad K_2 = \frac{l}{l_{2,p}} C_2; \quad \text{eq. 6.5}$$

dove $l_{1,p}$ ed $l_{2,p}$ sono gli spessori dei campioni usati per ottenere gli spettri dei componenti puri 1 e 2 rispettivamente ed l è lo spessore del campione che si sta analizzando. Così la conoscenza dei rapporti $l/l_{1,p}$ e $l/l_{2,p}$ permette di determinare la quantità di ogni componente nel sistema.

Ci sono casi, come quello presente, in cui è sperimentalmente disponibile lo spettro di uno solo dei due componenti, precisamente quello della fase amorfa che può essere facilmente separata. In casi del genere si procede in modo diverso [2, 3]: lo spettro del campione semicristallino, secondo l'equazione 6.1, può essere espressa nel seguente modo:

$$A_{tot}(\nu) = A_c(\nu) + A_a(\nu) \quad \text{eq. 6.6}$$

dove $A_c(\nu)$ e $A_a(\nu)$ sono i contributi all'assorbanza totale a frequenza ν dovuti rispettivamente ai componenti cristallino ed amorfo. Se è possibile identificare una regione spettrale dove non è presente alcun contributo dovuto alla fase cristallina del campione, allora si ha:

$$A_{tot}(\nu) = A_a(\nu) \quad \text{eq. 6.7}$$

per ν compreso in questo intervallo di frequenza.

Quindi possiamo applicare la sottrazione spettrale e selezionare il parametro K come quello che riduce a zero l'assorbanza nell'intervallo spettrale identificato:

$$A_s(\nu) = A_{tot}(\nu) - KA_{a,p}(\nu) = A_a(\nu) - KA_{a,p}(\nu) = 0 \quad \text{eq. 6.8}$$

in cui $A_s(\nu)$ si riferisce allo spettro sottrazione e $A_{a,p}(\nu)$ allo spettro del campione amorfo puro usato come riferimento. In questo modo il contributo della fase amorfa viene eliminato nell'intero intervallo di frequenza investigato e quindi $A_s(\nu)$ costituisce lo spettro, "purificato spettroscopicamente", della fase cristallina. Il parametro K è quantitativamente collegato al grado di cristallinità.

Infatti, in termine di concentrazione, l'equazione 6.6 può essere scritta come:

$$A_{tot}(\nu) = \varepsilon_c(\nu)lc_c + \varepsilon_a(\nu)lc_a \quad \text{eq.6.9}$$

e, esprimendo la concentrazione delle due fasi in termini di frazione ponderale, X ,

$$A_{tot}(\nu) = \varepsilon_c lX + \varepsilon_a l(1 - X) \quad \text{eq. 6.10}$$

Se come riferimento si usa un campione amorfo di spessore l' , si ottiene dall'equazione 6.8:

$$KA_{a,p} = A_a; \text{ cioè } K\varepsilon_a(\nu)l' = \varepsilon_a(\nu)l(1 - X) \quad \text{eq.6.11}$$

da cui

$$K = \frac{l}{l'}(1 - X) \quad \text{eq.6.12}$$

La precedente trattazione si basa sull'assunzione che la densità della fase amorfa sia prossima a quella della fase cristallina (quando si introduce la concentrazione in termini di frazione ponderale). Comunque le leggere variazioni di densità delle due fasi non introducono errori significativi nella misura di cristallinità.

La relazione fornisce il grado di cristallinità X , noto il fattore di sottrazione K e il rapporto degli spessori l/l' . Nel caso specifico questo rapporto è pari a 1 perché il processo di cristallizzazione avviene a partire dal campione amorfo senza apprezzabile variazione di spessore.

Dalle considerazioni fin qui svolte risulta chiaro che, per applicare la tecnica della sottrazione spettrale al problema in esame, occorre identificare un picco che sia presente nello spettro dell'amorfo e del tutto assente nello spettro della fase cristallina [6]. Idealmente questo picco

dovrebbe essere isolato e avere un'intensità sufficiente per l'impiego a scopi analitici. La scelta del picco di riferimento si effettua esaminando accuratamente spettri di campioni aventi diversi gradi di cristallinità, nel nostro caso spettri raccolti a vari tempi durante la prova di assorbimento a $p/p_0 = 0.8$. In generale, mentre la fase cristallina determina lo sviluppo di nuovi picchi, ciò non si verifica con la fase amorfa. Infatti, durante la cristallizzazione i picchi amorfi sensibili diventano più stretti e si spostano a frequenza leggermente diverse ma nessuno di essi scompare del tutto. Occorre, quindi, identificare un picco che si sposta in misura tale da permettere la separazione tra le due componenti dello spettro.

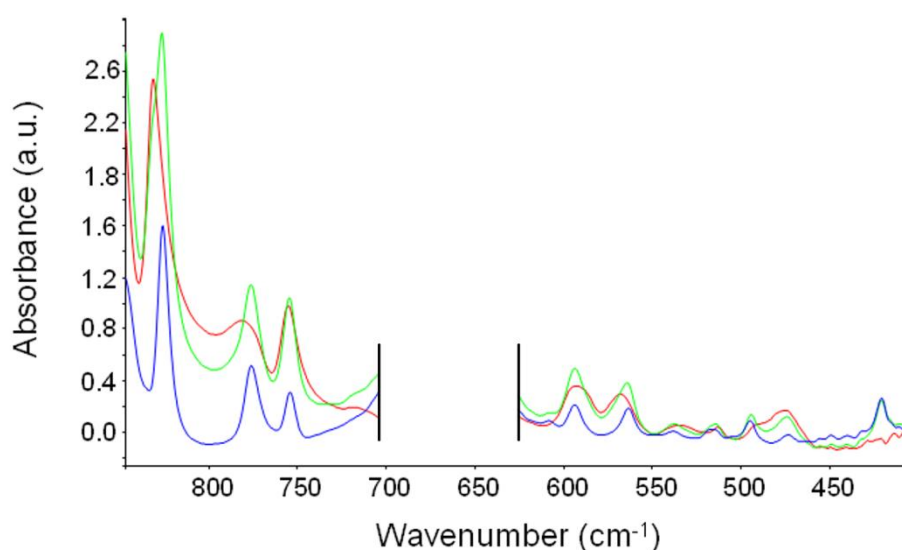


Figura 6.4. Spettro del PPO amorfo (traccia rossa), del PPO cristallizzato (traccia verde) e spettro sottrazione (traccia blu).

In figura 6.4, è riportato lo spettro sottrazione (traccia blu) caratteristico della fase cristallina e, gli spettri da cui esso è stato ricavato.

La banda amorfa di riferimento è localizzata a 495 cm^{-1} . Lo spettro sottrazione mostra una linea di base parallela all'asse delle frequenze e la completa assenza di profili spuri tipo derivata prima che segnalerebbero *shift* di picchi o variazioni di forma tra il campione semicristallino e il riferimento amorfo. I picchi sono più stretti e eliminando il contributo dell'amorfo alcuni di essi si presentano completamente risolti. Non è del tutto accurato considerare lo spettro differenza così ottenuto come quello della fase cristallina. Più precisamente esso è caratteristico di lunghe sequenze di catena nella conformazione preferenziale (ad elica) energeticamente favorita. La quasi totalità di queste sequenze è localizzata nella fase cristallina.

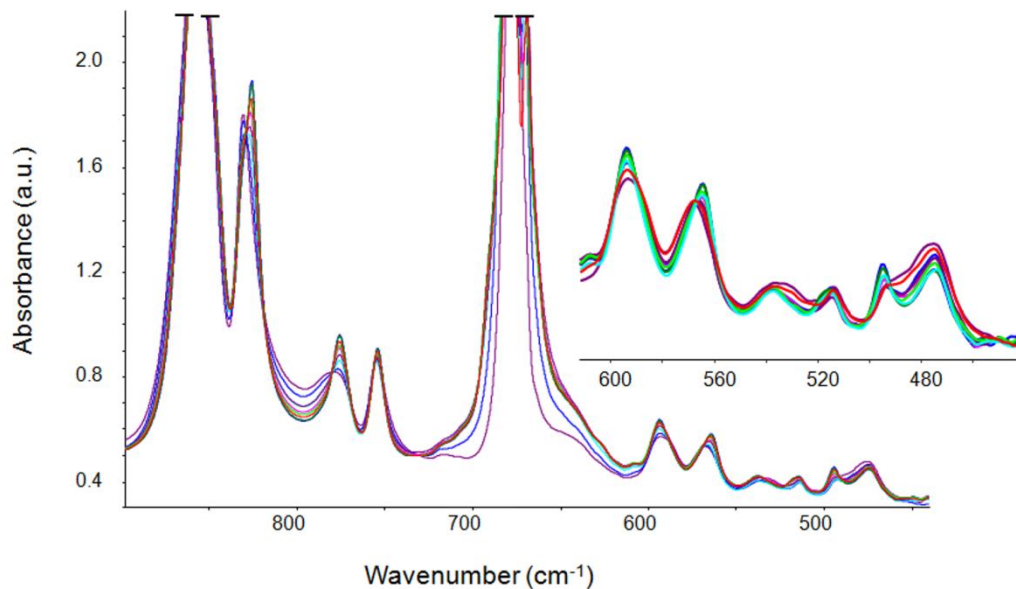


Figura 6.5. Evoluzione temporale dello spettro del PPO. Prova di assorbimento a $p/p_0 = 0.8$.

In figura 6.5 è riportata l'evoluzione dello spettro durante la misura di assorbimento di vapori di benzene a $p/p_0 = 0.8$.

Con il metodo descritto in precedenza è possibile seguire la cinetica di cristallizzazione durante il processo di assorbimento di benzene. I risultati sono riportati nella figura 6.6.

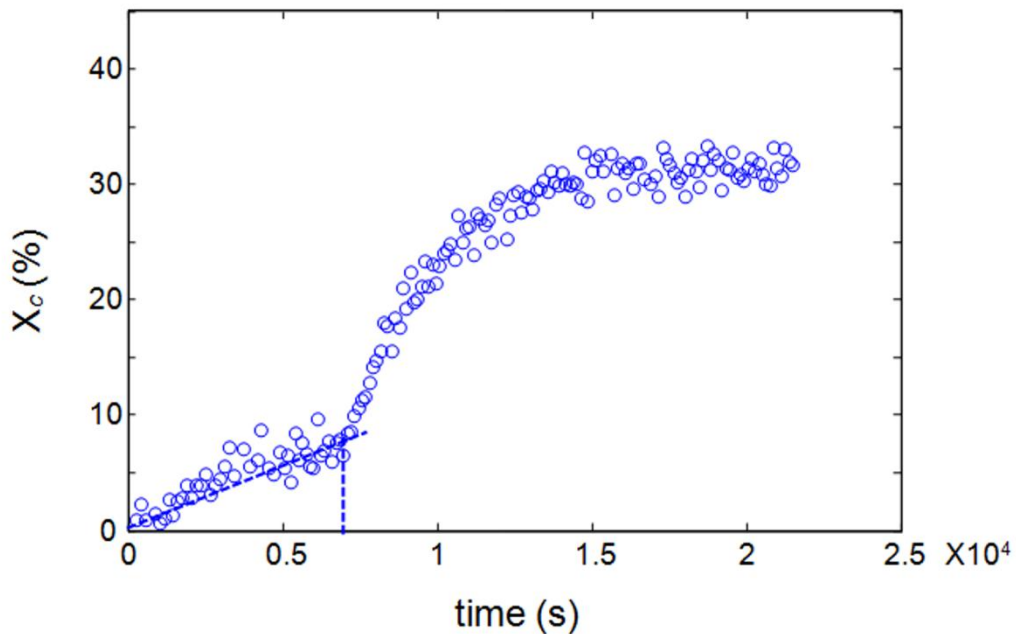


Figura 6.6. Cinetica di cristallizzazione per la prova di assorbimento a $p/p_0 = 0.8$.

La curva cinetica è complessa: presenta un primo tratto lineare fino a circa 7000 s (circa 2 ore) in cui la cristallinità aumenta molto lentamente, raggiungendo il 5% circa. A questo punto si osserva un brusco incremento della velocità di cristallizzazione e il fenomeno si arresta dopo 16000 s (circa 4,30 ore) avendo raggiunto un valore del 31%. Per interpretare

questo andamento anomalo occorre correlarlo con la cinetica di diffusione del benzene che verrà trattata nel paragrafo successivo.

6.3 Cinetica di diffusione

Per monitorare le cinetiche di assorbimento/desorbimento è stato impiegato il picco del benzene a 1815 cm^{-1} . Il metodo della sottrazione spettrale (cfr. 3.3.3, eq. 3.2) è stato impiegato per ottenere una linea di base riproducibile e costante. La sequenza degli spettri ricavata per sottrazione nella prova di assorbimento a $p/p_0 = 0.8$ è riportata in figura 6.7.

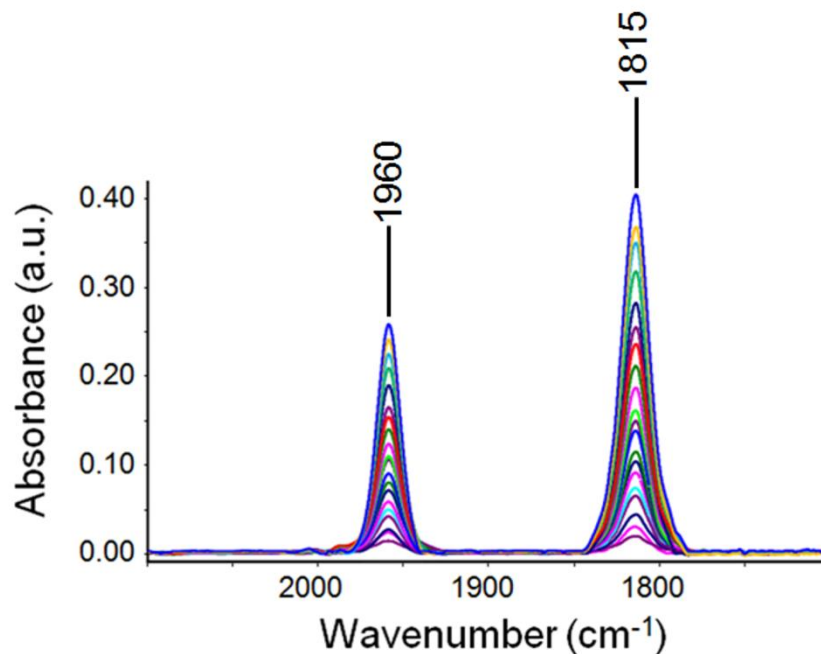


Figura 6.7. Evoluzione dei segnali del benzene nella prova a $p/p_0 = 0.8$. Spettri differenza.

In figura 6.8 sono riportate le cinetiche di assorbimento a $p/p_0 = 0.3$ e $p/p_0 = 0.8$.

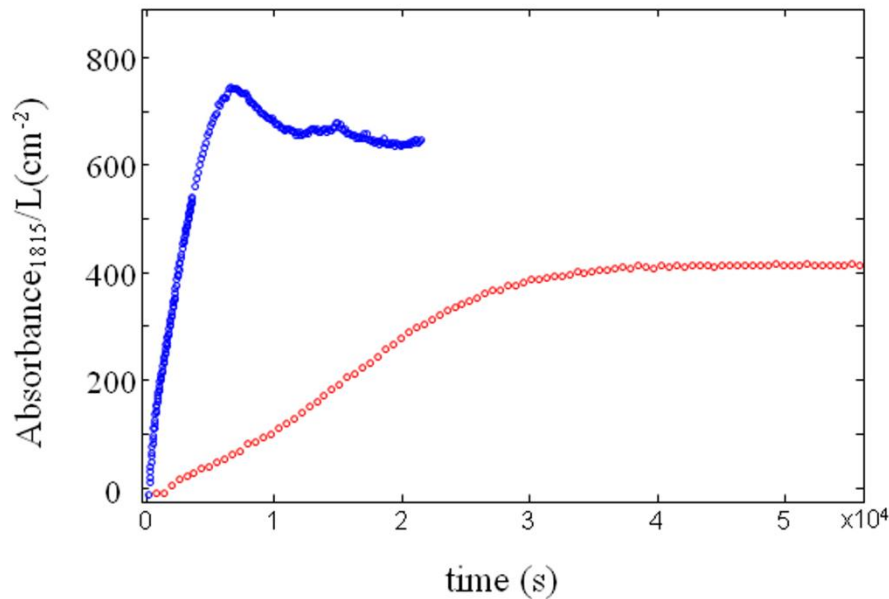


Figura 6.8. Cinetica di assorbimento valutata considerando il picco a 1815 cm^{-1} . Traccia rossa cinetica di assorbimento a $p/p_0 = 0.3$; traccia blu a $p/p_0 = 0.8$.

Il comportamento diffusivo è completamente diverso nei due casi: a $p/p_0 = 0.3$ la curva mostra un primo tratto di forma sigmoidale prima di raggiungere il plateau, un andamento tipico (caso II) dei sistemi polimerici che assorbono quantità notevoli di penetrante. Esso è dovuto a fenomeni di rilassamento della matrice indotti dall'effetto plasticizzante del penetrante. A $p/p_0 = 0.8$ la forma della curva di assorbimento è molto particolare con un massimo pronunciato a circa 7000 s e una successiva graduale riduzione fino al raggiungimento dell'equilibrio finale.

La concentrazione assoluta di benzene assorbito all'equilibrio, stimata calibrando i dati spettroscopici con misure di TGA (analisi termo

gravimetrica) è attestata di 60% in peso per il test a $p/p_0 = 0.8$ e di 35% per la misura a $p/p_0 = 0.3$.

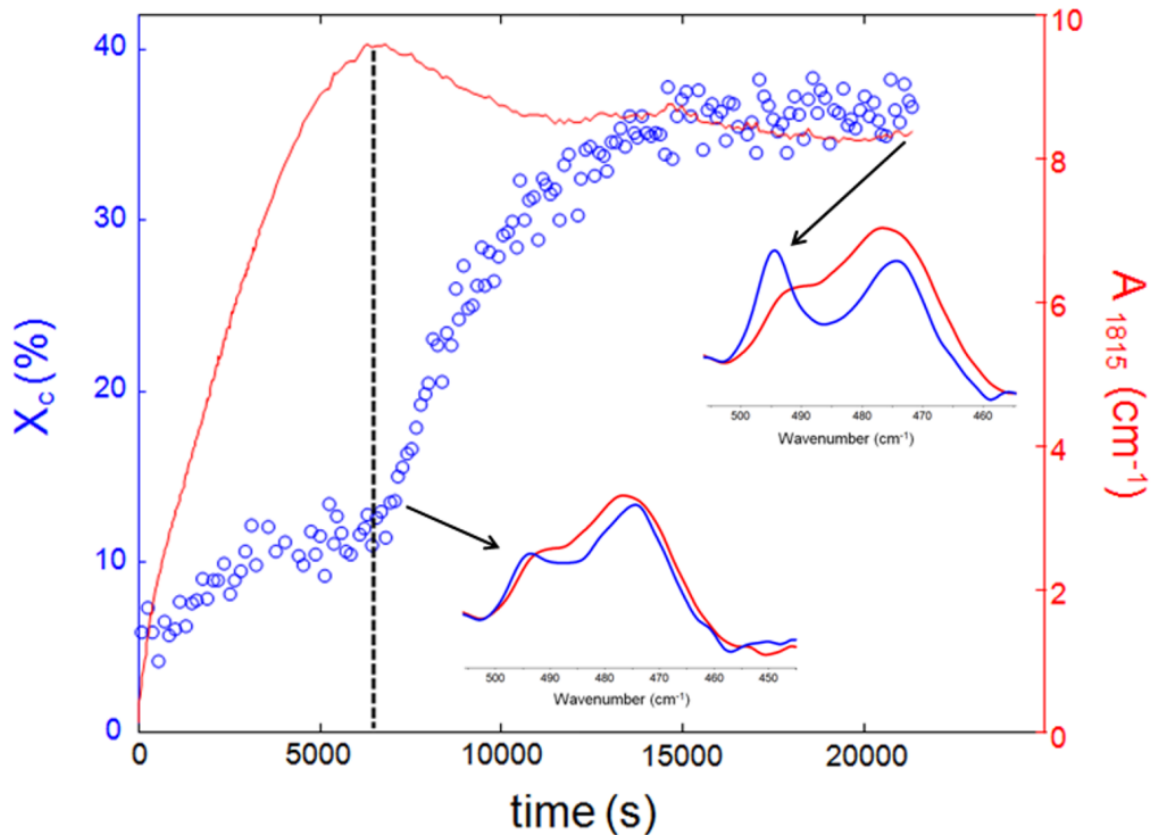


Figura 6.9. Confronto tra la cinetica di cristallizzazione (simboli blu), e la cinetica di diffusione (traccia rossa), per entrambe a $p/p_0 = 0.8$.

Correlando i dati di assorbimento con quelli di cristallinità (figura 6.9) si osserva che il massimo della curva di assorbimento corrisponde al cambiamento di pendenza nella cinetica di cristallizzazione. Inoltre, il tratto in cui la velocità di cristallizzazione è massima corrisponde al tratto nel quale la concentrazione di benzene nel sistema dopo aver raggiunto il massimo. Infine il grado di cristallinità si stabilizza in corrispondenza del raggiungimento della concentrazione di equilibrio del benzene.

Il processo di cristallizzazione si innesca con velocità elevata al raggiungimento di una concentrazione critica di benzene nel PPO, in conseguenza dell'effetto di plasticizzazione del penetrante che tende ad incrementare la mobilità molecolare delle catene. Tale concentrazione critica corrisponde al massimo osservato nella curva di assorbimento. Nella prova a $p/p_0 = 0.3$, la concentrazione critica di penetrante non si raggiunge mai e il polimero non cristallizza. Quando la fase cristallina comincia a formarsi, una frazione di benzene viene espulsa dal sistema, dal momento che la solubilità nell'amorfo è maggiore di quella nella fase cristallina. E' da notare che in questo specifico caso la solubilità nella fase cristallina non è nulla come in genere si verifica nei sistemi polimerici semicristallini. Infatti è stato dimostrato che il PPO è in grado di formare strutture capaci di inglobare molecole di solvente anche di dimensioni cospicue all'interno del cristallo che presenta dei nanovuoti nella struttura; il fenomeno è noto come clatrizzazione o co-cristallizzazione [1, 7]. I dati riportati in figura 6.9 dimostrano comunque che, nelle condizioni sperimentali impiegate, la solubilità è maggiore nella fase amorfa che in quella cristallina. Quando il processo di cristallizzazione ha termine, si esaurisce anche il fenomeno dell'espulsione di benzene (desorbimento indotto dalla cristallizzazione) e la curva di assorbimento raggiunge il plateau.

Infine, confrontando le curve di assorbimento e di desorbimento, figura 6.10, si osserva che una frazione di benzene rimane inglobata

all'interno del polimero e si può ipotizzare che sia la frazione di molecole incluse stabilmente nelle nanocavità della fase cristallina del PPO.

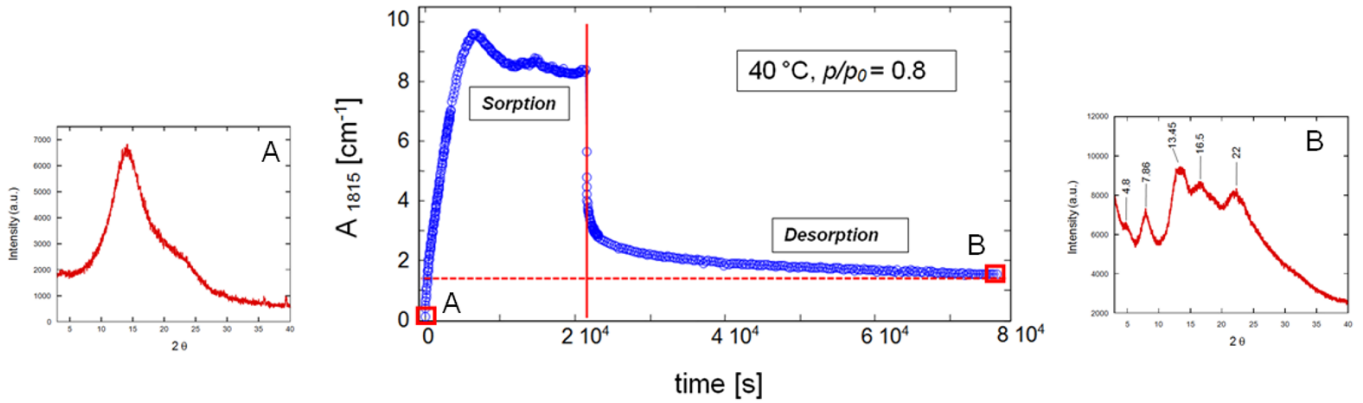


Figura 6.10. Cinetica di assorbimento e desorbimento del benzene nel PPO ottenuta monitorando l'assorbanza del picco situato a 1815 cm^{-1} .¹ A) Spettro WAXS del campione amorfo, B) spettro WAXS del campione cristallizzato.

La figura mostra anche gli spettri di diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXS) raccolti sul campione iniziale e al termine del ciclo di assorbimento/desorbimento. In accordo con i dati spettroscopici, lo spettro iniziale è tipico del PPO completamente amorfo, mentre quello finale mostra i picchi di diffrazione caratteristici della fase cristallina [1].

Bibliografia

- [1] Galizia M., Daniel C., Fasano G., Guerra G., Mensitieri G. *Gas sorption and diffusion in amorphous and semicrystalline nanoporous poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene) oxide*. *Macromolecules*, **2012**, 45: 3604-3615.
- [2] Vasanthan N., Corrigan J.P., Woodward A.E. *Infra-red spectroscopic investigation of bulk-crystallized trans-1,4-polyisoprene*. *Polymer*, **1993**, 34: 2270-2276.
- [3] D'Esposito L., Koenig J.L. *Application of fourier transform infrared spectroscopy to the study of semicrystalline polymers: Poly(ethylene terephthalate)*. *J. of Polym. Sci.*, **1976**, 14: 1731-1741.
- [4] Guerra G., Manfredi C., Musto P., Tavone S. *Guest Conformation and Diffusion into Amorphous and Emptied Clathrate Phases of Syndiotactic Polystyrene*. *Macromolecules*, **1998**, 31: 1329-1334.
- [5] Koenig J., *Spectroscopy of Polymer*, ACS Whashington, **1992**.
- [6] Alburnia A.R., Musto P., Guerra G. *FTIR spectra of pure helical crystalline phases of syndiotactic polystyrene*. *Polymer*, **2006**, 47: 234-242.
- [7] Galizia M., Daniel C., Guerra G., Mensitieri G. *Solubility and diffusivity of low molecular weight compounds in semi-crystalline*

poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)oxide: The role of the crystalline phase. J. Membr. Sci., 2013, 443: 100-106.

Conclusioni

Per comodità di esposizione le conclusioni del presente lavoro di tesi sono raggruppate secondo le tre tipologie di materiali studiati:

1. Sistemi poliestere/H₂O

Lo studio ha dimostrato la possibilità di monitorare quantitativamente le interazioni molecolari che si formano nel sistema. In particolare, sono state identificate due specie distinte di molecole d'acqua: una monomeriche corrispondente al primo strato d'idratazione (*first-shell*) e una dimerica (secondo strato d'idratazione, *second-shell*). L'analisi dei dati spettroscopici con diverse tecniche tra loro complementari (LSCF, 2D-COS, sottrazione spettrale) ha permesso di interpretare lo spettro caratteristico dell'acqua assorbita e di proporre la struttura dei due aggregati molecolari. Accoppiando le misure spettroscopiche e quelle gravimetriche è stato possibile determinare le assorbività molari delle due specie e calcolare la loro concentrazione in funzione del tempo (misure cinetiche) e della pressione relativa (isoterme). Si osserva che fino a valori di p/p_0 pari a 0.65 le specie dimeriche sono largamente predominanti, mentre a valori più elevati s'innesca il processo di *clustering*. Riguardo alle cinetiche, i coefficienti di diffusione determinati spettroscopicamente sono in ottimo accordo con dati gravimetrici di letteratura. La spettroscopia bidimensionale di correlazione ha mostrato che in assorbimento il primo strato si forma più rapidamente del secondo, mentre in desorbimento avviene l'opposto, come prevedibile in base del modello

molecolare proposto. Risultati analoghi sono stati ottenuti con il secondo poliesteri studiato, il polipropilene-sebacato, il quale presenta solubilità leggermente superiori, diffusività leggermente inferiori e una maggiore tendenza alla formazione di *clusters*.

2. Sistemi poliimmide/metanolo

Lo studio ha permesso di caratterizzare in dettaglio tre poliimmidi con diversa struttura molecolare in termini di comportamento diffusivo rispetto al metanolo. L'analisi con tecniche di regressione ai minimi quadrati e di sottrazione spettrale ha evidenziato anche in questi sistemi la presenza di una specie monomerica dovuta all'interazione diretta del penetrante con i carbonili immidici e di una specie dimerica che si forma per auto-associazione con le molecole del primo strato. E' stato possibile determinare le assorbività delle due specie e valutare la loro concentrazione in funzione della pressione relativa di vapore. Nella poliimmide fluorurata il dimero rappresenta la specie largamente predominante fino a $p/p_0 = 0.5$, mentre a valori più elevati si ha la formazione di aggregati molecolari di dimensioni maggiori. La poliimmide di struttura analoga, ma non fluorurata presenta una maggiore tendenza al clustering, mentre nella terza poliimmide (una struttura più complessa e meno rigida) la specie largamente predominante in tutto l'intervallo di attività considerato è il monomero. I dati di diffusività ottenuti

per via spettroscopica sono in ottimo accordo con quelli ricavati dalle misure gravimetriche, confermando l'accuratezza dell'analisi quantitativa.

3. Sistema PPO/benzene

Questo sistema riveste particolare interesse perché la tecnica spettroscopica adottata consente di monitorare contemporaneamente - e di correlare - le cinetiche di diffusione e di cristallizzazione. E' stato dimostrato che, raggiungendo un valore critico di concentrazione di benzene assorbito, e quindi di mobilità molecolare delle catene, s'innesca la cristallizzazione del substrato che, a valori inferiori resta allo stato amorfo. Se il substrato resta amorfo, il comportamento è di tipo II (diffusione con plasticizzazione), mentre quando si sviluppa la cristallinità la curva di assorbimento presenta tratti molto peculiari che sono stati interpretati alla luce della cinetica di cristallizzazione.