

**UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
FEDERICO II**



**FACOLTÁ DI INGEGNERIA**

*Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione*

**CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA  
IN  
INGEGNERIA DEI MATERIALI  
XIX ciclo**

***SISTEMI NANOCOMPOSITI A MATRICE POLIMERICA:  
LE PROPRIETA' REOLOGICHE E DI TRASPORTO DI  
MASSA COME CARATTERISTICHE FUNZIONALI E  
STRUMENTO DI VALUTAZIONE MORFOLOGICA***

**Coordinatore**

Ch.mo Prof. Nino Grizzuti

**Tutor**

Ch.mo Prof. Giuseppe Mensitieri

**Candidato**

Ing. Giuliano Sico

**ANNO ACCADEMICO 2004/2006**

# Indice

<b>Introduzione e scopo della tesi</b>	pag. 3
<b>Capitolo 1: Introduzione ai nanocompositi</b>	pag. 7
1.1 Nanocompositi: definizioni	pag. 7
1.2 Struttura dei silicati stratificati e dei silicati organo-modificati	pag. 8
1.3 Struttura dei nanocompositi polimero-silicati stratificati (P-SS)	pag. 11
1.4 POSS <sup>®</sup>	pag. 13
1.5 Realizzazione dei nanocompositi	pag. 16
1.6 Applicazioni industriali dei nanocompositi (P-SS)	pag. 17
<b>Capitolo 2: Reologia di fusi polimerici e nanocompositi</b>	pag. 19
2.1 Reologia di fusi polimerici	pag. 19
2.1.1 <i>Comportamento non-newtoniano</i>	pag. 19
2.1.2 <i>Viscoelasticità lineare</i>	pag. 20
2.2 Reologia di fusi polimerici caricati con rinforzi particellari	pag. 24
2.3 Reologia di nanocompositi polimero-silicati stratificati	pag. 26
2.3.1 <i>Proprietà viscoelastiche lineari</i>	pag. 26
2.3.2 <i>Risposta dinamica non lineare</i>	pag. 27
2.3.3 <i>Risposta in shear stazionario</i>	pag. 28
<b>Capitolo 3: Trasporto di massa in sistemi nanocompositi</b>	pag. 29
3.1 Diffusione nei solidi	pag. 29
3.1.1 <i>Coefficiente di solubilità</i>	pag. 30
3.1.2 <i>Coefficienti di diffusione</i>	pag. 33
3.1.3 <i>Il processo di permeazione</i>	pag. 38
3.2 Determinazione sperimentale dei parametri di trasporto	pag. 40
3.2.1 <i>Prova di assorbimento</i>	pag. 40
3.2.2 <i>Prova di permeabilità</i>	pag. 43
3.3 Dipendenze dei parametri di trasporto	pag. 45
3.4 Modelli teorici: previsione del coefficiente di diffusione mutua	pag. 53
3.5 Trasporto di massa in sistemi eterogenei	pag. 58
3.6 Trasporto di massa in polimeri caricati: modelli per stati stazionari	pag. 61
3.7 Modelli per stati stazionari: polimeri caricati con filler stratiforme	pag. 65
3.7.1 <i>Caso ideale</i>	pag. 65
3.7.2 <i>Problema dell'orientazione</i>	pag. 78
3.7.3 <i>Problema dell'aggregazione</i>	pag. 81
3.7.3 <i>Considerazioni di chiusura</i>	pag. 82

<b>Capitolo 4: Materiali e tecniche di caratterizzazione</b>	pag. 84
4.1 Matrici polimeriche	pag. 84
4.1.1 Poliammide 6 (PA6)	pag. 84
4.1.2 Polipropilene (PP)	pag. 85
4.1.3 Poliestere (PS)	pag. 87
4.1.4 Polibutilentereftalato (PBT)	pag. 88
4.1.5 Poliuretani (PU)	pag. 89
4.1.6 Amilopectina (AP)	pag. 90
4.2 Compatibilizzanti	pag. 91
4.2.1 Polibond	pag. 91
4.2.2 PIM	pag. 91
4.3 Nanofiller impiegati	pag. 92
4.4 Tecniche di caratterizzazione	pag. 94
4.4.1 Caratterizzazione strutturale	pag. 94
4.4.2 Caratterizzazione reologica	pag. 99
4.4.3 Proprietà di trasporto	pag. 100
<b>Capitolo 5: Risultati e discussione</b>	pag. 106
5.1 Nanocompositi a matrice poliammidica	pag. 106
5.1.1 Caratterizzazione strutturale sistema PA6-SS	pag. 106
5.1.2 Caratterizzazione strutturale sistema PA6-POSS	pag. 110
5.1.3 Caratterizzazione reologica dei sistemi PA6-SS	pag. 113
5.1.4 Caratterizzazione reologica dei sistemi PA6-POSS	pag. 116
5.1.5 Proprietà di trasporto di massa dei sistemi PA6-SS	pag. 120
5.1.5 Proprietà di trasporto di massa dei sistemi PA6-POSS	pag. 123
5.2 Nanocompositi a matrice di polipropilene	pag. 129
5.2.1 Caratterizzazione strutturale	pag. 129
5.2.2 Caratterizzazione reologica	pag. 130
5.2.3 Proprietà di trasporto di massa	pag. 140
5.3 Nanocompositi a matrice di polistirene	pag. 142
5.3.1 Caratterizzazione strutturale	pag. 142
5.3.2 Caratterizzazione reologica	pag. 143
5.3.3 Proprietà di trasporto di massa	pag. 144
5.4 Nanocompositi a matrice di PBT	pag. 145
5.4.1 Caratterizzazione strutturale	pag. 145
5.4.2 Caratterizzazione reologica	pag. 145
5.4.3 Proprietà di trasporto di massa	pag. 146
5.5 Nanocompositi a matrice di poliuretano	pag. 147
5.5.1 Caratterizzazione strutturale	pag. 147
5.5.2 Proprietà di trasporto di massa	pag. 148
5.6 Nanocompositi a matrice di amilopectina	pag. 149
5.6.1 Caratterizzazione strutturale	pag. 149
5.6.2 Proprietà di trasporto di massa	pag. 150
<b>Capitolo 6: Conclusioni</b>	pag. 154
<b>Bibliografia</b>	pag. 157

## Introduzione e scopo della tesi

Le nanotecnologie sono universalmente riconosciute come le tecnologie emergenti del ventunesimo secolo. Il termine "nanotecnologia" indica la capacità di assemblare e manipolare strutture complesse con dimensioni che spaziano dal nanometro al centinaio di nanometri. In particolare, la tecnologia dei nanocompositi suscita grande interesse sia in ambito scientifico che in quello industriale, soprattutto per ciò che riguarda l'ingegneria dei materiali avanzati; infatti, una nuova tendenza nella ricerca sui materiali polimerici consiste nel combinare strutture inorganiche ed organiche per ottenere i cosiddetti *cerameri* con proprietà tipiche dei ceramici (resistenza ad alta temperatura, rigidità, ecc.) e dei polimeri (plasticità, bassa densità, facilità di trasformazione, ecc.).

I *nanocompositi* rappresentano una nuova promette classe di materiali compositi caratterizzati da proprietà meccaniche, termiche, ottiche e chimico-fisiche notevolmente superiori rispetto ai microcompositi particellari tradizionali [1-8]: già a bassi contenuti di nanofiller (minori del 5% in peso) si osservano un notevole incremento di alcune proprietà chimiche, fisiche e meccaniche quali permeabilità a gas, resistenza ai solventi, temperatura massima di utilizzo, stabilità termica e dimensionale, resistenza al calore ad alla fiamma e rigidità meccanica, minimizzando gli effetti indesiderati derivanti dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici (aumento della densità, diminuzione della processabilità, alterazione della tenacità a frattura, opacità). Ciò che rende speciali tali materiali è la miscelazione su scala nanometrica di polimeri e particelle inorganiche: il materiale all'interfaccia tra la fase organica e inorganica acquisisce proprietà nuove, intermedie tra le due fasi, tanto da poter parlare di una vera e propria "*interfase*" dello spessore di alcuni nm. Quando le dimensioni della fase inorganica dispersa sono su scala nanometrica, il materiale all'*interfase* può rappresentare fino al 50% del volume dell'intero materiale. Le proprietà dell'*interfase* giocano quindi un ruolo determinante sulle proprietà finali del composito.

I nanocompositi possono essere prodotti mediante varie tecniche, distinguibili in quelle che coinvolgono la polimerizzazione *in situ* della matrice, e in quelle che prevedono l'intercalazione diretta da polimero fuso, note come *melt compounding*. Quest'ultima metodologia di preparazione si dimostra estremamente versatile e vantaggiosa: appoggiandosi a processi già esistenti e consolidati nelle tecnologie dei polimeri, quali l'estrusione o lo stampaggio ad iniezione, permette di contenere notevolmente i costi ed, inoltre, offre molteplici gradi di libertà ai fabbricanti, in relazione alle specifiche caratteristiche desiderate nel prodotto; inoltre, il processo risulta biosostenibile, non essendo richiesto l'uso di solventi.

Il vantaggio di sviluppare e disporre di tali materiali risulta molteplice per il mondo industriale. Infatti, visto il largo uso e la grandissima diffusione dei polimeri, costante è il tentativo di aumentarne le prestazioni per estenderne i settori applicativi, specialmente in quelli tecnologicamente avanzati, come l'elettronica, l'industria dei trasporti ed il packaging. Nel settore dei trasporti, ad esempio, l'impiego dei nanocompositi in parti strutturali (non critiche) e sistemi di un veicolo è teso ad incrementare la velocità di produzione, aumentare la stabilità termica e le proprietà meccaniche, promuovere il riciclaggio e ridurre il peso. Nel settore degli imballaggi, grazie alle loro proprietà, i nanocompositi polimerici si sono da subito presentati come materiali particolarmente adatti e promettenti. In tale ambito, infatti, frequentemente si ricorre all'utilizzo di strutture multistrato, allo scopo di combinare le diverse proprietà dei materiali, ottimizzandole in termini di costi, prestazioni e lavorabilità. In letteratura sono presentati esempi in cui si parla di dimezzamento [9-11] o addirittura di abbattimenti del 90% [2, 12-15] della permeabilità ai gas e vapori. Questa riduzione così marcata offre la possibilità di utilizzare spessori di materiali inferiori pur garantendo un sufficiente livello barriera oppure, in modo equivalente, di utilizzare gli stessi spessori aumentando contemporaneamente in modo considerevole la *shelf-life* del prodotto imballato. Inoltre, la presenza del nanofiller non altera la trasparenza della matrice polimerica: questo è dovuto essenzialmente al fatto che, essendo la dimensione delle nanolamine presenti nel polimero inferiori alla lunghezza d'onda della luce visibile (400-700 nm), esse non danno luogo a significativi fenomeni di scattering nel visibile. Tale comportamento risulta particolarmente interessante nel settore degli imballaggi perché favorisce una maggiore durata dei prodotti UV-sensibili.

Sebbene nel corso degli ultimi anni siano stati fatti progressi significativi nello sviluppo di nanocompositi con diverse matrici polimeriche e diverse tipologie di filler inorganici, non è stata ancora raggiunta una piena comprensione di questa tecnologia e delle sue potenzialità. Ad oggi, solo un numero limitato di prodotti commerciali in nanocomposito ha visto l'immissione sul mercato. Il principale ostacolo allo sviluppo e diffusione massiva dei nanocompositi è rappresentato da problematiche ancora irrisolte riguardo la piena comprensione delle relazioni processo-struttura-proprietà per questi materiali. La maggior parte della letteratura sull'argomento infatti descrive lavori del tipo "try and test", mentre sono scarsi i lavori di ricerca più sistematici ed indirizzati alla comprensione degli aspetti basilari. Come ogni composito, le proprietà finali dei sistemi nanocompositi dipendono fortemente dalla disposizione e dall'arrangiamento dei costituenti inorganici dispersi nella matrice e dalla conseguente sinergia che si realizza tra quest'ultima ed il rinforzo.

Da quanto detto emerge la necessità di una più approfondita comprensione delle relazioni che intercorrono tra processo di lavorazione, comportamento in flusso e morfologia del sistema, allo scopo di giungere ad un controllo della struttura del materiale su scala nanometrica e di conseguenza delle proprietà funzionali del nanocomposito.

In tal senso risulta particolarmente interessante lo studio congiunto, teorico e sperimentale, delle proprietà reologiche e di trasporto di massa dei sistemi nanocompositi. La reologia costituisce un utile strumento, oltre che per l'ottimizzazione dei parametri di processo, anche per valutare l'effetto di diverse condizioni di flusso sulla morfologia esibita dal sistema: le misure di viscoelasticità sono infatti altamente sensibili alla struttura su scala nanometrica degli ibridi. Nell'ambito delle proprietà finali, particolare interesse rivestono quelle di trasporto di massa e, in particolare, le proprietà di trasporto di vapori a basso peso molecolare, sia per determinare proprietà funzionali di interesse applicativo (proprietà barriera ai vapori), che per ottenere informazioni complementari sulla struttura.

Il presente lavoro di ricerca è stato svolto nell'ambito di alcuni progetti di ricerca interuniversitari, sviluppati sulla base dell'integrazione e collaborazione tra centri di ricerca nazionali, pubblici e privati, ed internazionali. I progetti cui si fa riferimento sono i seguenti: PRIN 2002 "Ibridi e nanocompositi polimerici avanzati a basso impatto ambientale" e FIRB 2004 "Aspetti di base e funzionali di materiali polimerici ibridi inorganico-organici nanostrutturati". Le unità di ricerca coinvolte in questi progetti sono state: Consorzio Proplast, Politecnico di Torino, Università di Genova, Alessandria, Torino, Perugia e Napoli. Inoltre, parte del lavoro di tesi è stata sviluppata presso il "Royal Institute of Technology" di Stoccolma in Svezia.

Oggetto del lavoro di ricerca sono state le matrici polimeriche PA6, PP, PS, PBT, PU, amilopectina e la loro miscelazione con bassi tenori in peso di nanoargille (Cloisite Na<sup>+</sup>, 10A, 20A, 25A, 30B, Nanofil 784, Bentone 1651, 2010, Dellite 43B, 67G) e POSS<sup>®</sup> commerciali (Dodecafenil, Octaisobutil, AmminoisopropilisobutilPOSS). I nanocompositi sono stati preparati dalle unità di ricerca di Genova, di Alessandria e dal consorzio Proplast, mediante la tecnica del melt compounding e della polimerizzazione intercalativa in situ; per i sistemi additivati con i POSS, sono stati realizzati sia copolimeri che dispersioni di POSS in matrice di PA6. Attualmente i materiali polimerici nanostrutturati a base di POSS costituiscono un argomento di ricerca nuovo, di grande interesse ed espansione, date le elevate prestazioni e potenzialità che i POSS hanno mostrato di garantire per i sistemi polimerici finora studiati. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati dalle unità di Genova e Alessandria dal punto di vista strutturale, mediante analisi ai raggi X ed osservazioni SEM e TEM.

Sulla base di queste analisi preliminari, è stata condotta un'estesa analisi delle proprietà reologiche e di trasporto di massa, obiettivo di questo lavoro di tesi. Sono stati quindi studiati gli effetti della composizione del sistema (tipo di matrice, tipo di carica, percentuale di carica) e delle tecniche e condizioni di preparazione sulla morfologia e proprietà dei nanocompositi prodotti.

Il lavoro di tesi è stato organizzato come segue.

Nel primo capitolo vengono presentati e definiti i nanocompositi, la loro struttura e dei *nanofillers* impiegati. Vengono inoltre forniti cenni sui diversi processi di realizzazione e sulle attuali e potenziali applicazioni industriali di nanocompositi.

Nel secondo capitolo, viene fornita una breve descrizione della reologia di fusi polimerici, con particolare riferimento ai sistemi caricati con rinforzi particellari. A questa parte introduttiva, segue una panoramica sui dati di letteratura disponibili sulla reologia di sistemi nanocompositi.

Nel terzo capitolo, vengono introdotti i concetti fondamentali del trasporto di massa dei sistemi polimero/penetrante, con particolare riferimento al caso di sistemi eterogenei; a questa prima parte, segue un approccio teorico alle proprietà di trasporto di massa dei sistemi nanocompositi, sulla base dei modelli esistenti in letteratura.

Nel capitolo quarto, è riportata una descrizione dei materiali utilizzati e dei dispositivi e tecniche di caratterizzazione impiegati.

L'ultimo capitolo raccoglie la discussione dei risultati sperimentali acquisiti durante questo lavoro di tesi sui nanocompositi, organizzati per matrice. I risultati ottenuti dalla caratterizzazione strutturale vengono relazionati alle proprietà di flusso e di trasporto di massa riscontrate, per le quali si dà un'interpretazione fenomenologica.

# Capitolo 1 – Introduzione ai nanocompositi

## 1.1 Nanocompositi: definizioni

I nanocompositi rappresentano una nuova classe di materiali compositi costituiti da matrice polimerica e rinforzi particellari aventi almeno una dimensione dell'ordine del nanometro; tali rinforzi particellari prendono il nome di *nanofiller* o *nanorinforzi*. Quest'ultimi vengono classificati in tre tipologie distinte, a seconda del numero di dimensioni che esibiscono nel range nanometrico. Se le tre dimensioni ricadono in tale range, si parla di nanoparticelle isodimensionali, mentre nel caso in cui sono due, potendo la terza essere più estesa, i rinforzi vengono chiamati nanofibre o nanotubi. L'ultima tipologia di nanorinforzi presenta una sola dimensione nanometrica: tipicamente si presenta nella forma di cristalliti inorganiche stratificate in cui ogni strato possiede uno spessore di alcuni nanometri, mentre le altre due dimensioni possono raggiungere anche le migliaia di nanometri. I nanocompositi, ottenuti mediante l'utilizzo di quest'ultimo tipo di nanorinforzo, vengono detti *nanocompositi polimero-cristalli stratificati (P-SS)*. Tali materiali vengono realizzati quasi esclusivamente promuovendo la penetrazione del polimero (o del monomero da polimerizzare successivamente) all'interno delle intercapedini del cristallo ospite stratificato; questo procedimento è noto come *intercalazione*. Oggigiorno vi è un'ampia gamma di nanofiller cristallini, sintetici o naturali, che esibiscono capacità di intercalazione di un polimero; tra questi posizione di rilievo occupano le argille ed i silicati stratificati. Il loro successo è essenzialmente da attribuire a due fattori: le materie prime argillose sono facilmente e largamente reperibili in natura e in esse la chimica dell'intercalazione del polimero è stata da tempo ampiamente approfondita.

Negli ultimi anni, il notevole impulso avutosi nella ricerca di cariche inorganiche non convenzionali per il rinforzo di matrici polimeriche, ha portato anche allo studio e sviluppo dei cosiddetti *POSS<sup>®</sup> (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes)*. Questi sono dei reagenti a base di silicio, le cui dimensioni sono equivalenti a quelle normalmente riscontrate per i segmenti e catene polimeriche; questi possono essere funzionalizzati con un'ampia varietà di gruppi organici reattivi, potendo essere incorporati praticamente in qualunque sistema polimerico per miscelazione, aggraffaggio o copolimerizzazione.

Lo sviluppo di protocolli di sintesi efficienti per la preparazione dei POSS ha reso tale reagente ormai facilmente reperibile, aprendo la strada al suo utilizzo per migliorare radicalmente numerose proprietà fisiche e tecnologiche di molte sostanze polimeriche.

Si osservi che, nel prosieguo di questo lavoro sarà adottata la consuetudine, come in letteratura, di utilizzare indistintamente i termini ibridi e nanocompositi.

## 1.2 Struttura dei silicati stratificati e dei silicati organo-modificati

I silicati stratificati comunemente impiegati nella realizzazione di nanocompositi appartengono alla famiglia strutturale dei 2:1 fillosilicati, della quale i maggiori rappresentanti sono le argille. La loro struttura cristallina è stratificata e ogni strato, a sua volta, si compone di due tipi di strati differenti: strati tetraedrici di silice e strati ottaedrici di allumina. I primi sono costituiti da tetraedri  $\text{SiO}_4$ , ai cui vertici vi sono ioni di ossigeno; tali gruppi si organizzano in strutture planari a trama esagonale la cui unità fondamentale è il polianione  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-4}$ . I secondi sono formati da due piani di ossigeno o gruppi ossidrilici separati da un piano di atomi di alluminio o magnesio in coordinazione ottaedrica con i due piani precedenti. Il singolo cristallo di argilla viene così ad essere formato da due strati tetraedrici di silice separati da uno ottaedrico di allumina, in maniera tale che gli ioni ossigeno posti ai vertici dei tetraedri silicici siano condivisi con lo strato ottaedrico. Lo spessore del singolo cristallo di argilla è di circa un nanometro, mentre le dimensioni laterali possono variare da 300Å a svariati micron, a seconda del particolare silicato. Qualora le lacune ottaedriche del cristallo sono tutte occupate da alluminio, l'argilla risulta inerte e prende il nome di *Pirofillite*.

I cristalli-strati di argilla si organizzano in strutture (cristalliti) a sandwich (dette *tattoidi*) legandosi tra loro con deboli forze tipo Van der Waals; questo fa sì che tra uno strato e l'altro si venga a creare un *gap* regolare chiamato *interstrato* o *galleria*. Agglomerati di tali sandwich danno luogo ai grani di argilla, le cui dimensioni sono all'incirca dell'ordine dei 10 micron.

Nella tabella 1.1 sono riportate le formule chimiche generali dei silicati stratificati maggiormente utilizzati [8, 16], la cui micro e mesostruttura è mostrata nelle figure 1.1 e 1.2.

Di grande rilievo risulta, nella struttura delle argille, il fenomeno della sostituzione isomorfa all'interno degli strati, secondo il quale la sostituzione di alluminio trivalente con magnesio o ferro bivalente (oppure magnesio bivalente con litio monovalente) genera un cristallo caricato negativamente. L'eccesso di carica negativa viene bilanciata, sulla superficie del cristallo, da cationi metallici idratati, il cui ingombro sterico impedisce loro di risiedere all'interno del cristallo.

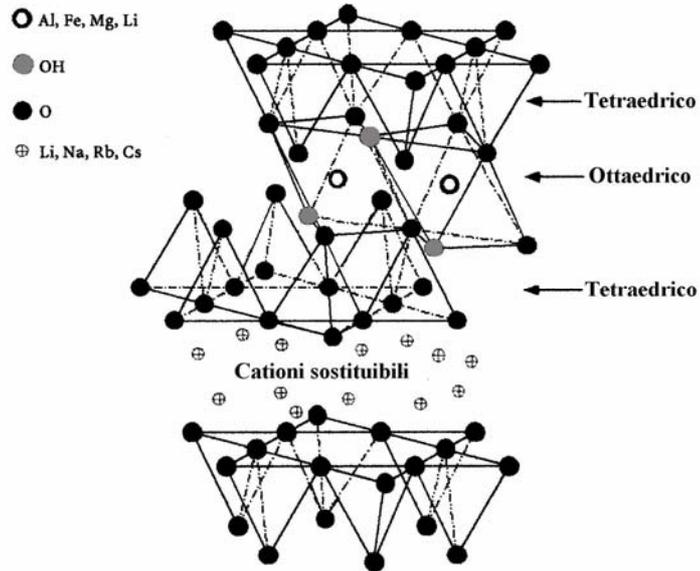


Figura 1.1 [17] *Struttura dei silicati stratificati.*

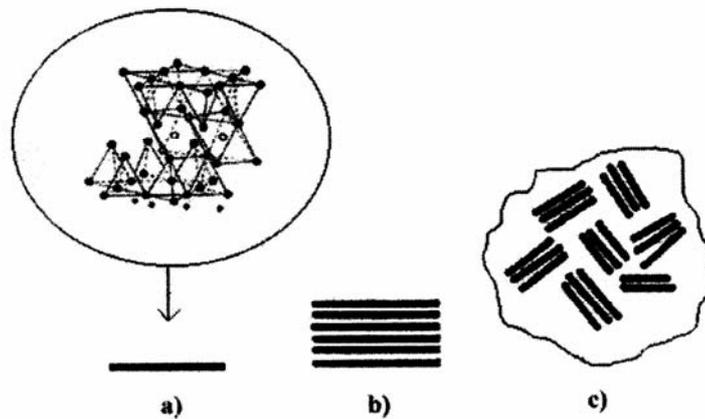


Figura 1.2 a) *cristallo-strato*; b) *cristallite dalla struttura a sandwich*; c) *grano di argilla.*

Silicato	Formula generale
<i>Montmorillonite</i>	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
<i>Hectorite</i>	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
<i>Saponite</i>	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Tabella 1.1 *Formule chimiche dei 2:1 fillosilicati comunemente impiegati; con M si è indicato un catione monovalente, mentre con x il grado di sostituzione isomorfa.*

Dal momento che le forze che tengono uniti gli strati in un cristallite sono relativamente deboli, l'intercalazione nelle gallerie risulta facilmente realizzabile. In particolare, sostituendo i cationi idratati, mediante reazioni di scambio ionico con *surfactans* cationici, quali alchilammonio o alchilfosfonio, i cristalli normalmente idrofili possono diventare *organofili*. Infatti, con il termine *surfactans* si indicano quelle sostanze in grado di ridurre la tensione superficiale di un liquido in maniera tale che esso possa schiumare oppure penetrare un solido; nel caso di un polimero-silicati stratificati, i cationi organici (testa idrofila, coda organica) agiscono da *surfactans*, facilitando la penetrazione del polimero negli interstrati del silicato riducendo la tensione superficiale. Inoltre, i cationi organici possono anche fungere da iniziatori per la polimerizzazione del monomero o fornire loro stessi gruppi funzionali che possono reagire con il polimero, in modo da rafforzare ulteriormente l'interfaccia polimero silicato e nel contempo abbassarne l'energia. Le argille così modificate prendono il nome di *organo-argille*.

Le argille di cui alla tabella 1.1 sono caratterizzate, come detto, da una modesta carica negativa presente sulla superficie degli strati costituenti il cristallite. Tale quantità di carica superficiale è nota come *capacità di scambio cationico* (*Cationic Exchange Capacity, CEC*) ed è espressa in meq/100g; la CEC è da considerarsi come un valore mediato sull'intero cristallite, potendo la carica variare da strato a strato.

Dal momento che la maggior parte dei cationi idratati che bilanciano la carica in questione è disposta all'interno degli interstrati, piuttosto che sulla superficie esterna dei sandwich, la sostituzione di cationi inorganici con ben più voluminosi cationi organici porta ad un notevole incremento del gap interstratico, favorendo maggiormente la penetrazione del polimero o del monomero nelle gallerie. La carica negativa situata superficialmente in ogni strato viene così ad essere neutralizzata dalla testa cationica del surfactant, mentre la coda organica è libera di svilupparsi radialmente dalla superficie.

Le catene organiche possono assumere diverse configurazioni [1]: da un'analisi effettuata mediante *diffrazione ai raggi X* (*X-Ray Diffraction, XRD*), si è visto che le catene possono disporsi parallelamente allo strato di silicato, formando un unico o un doppio strato, oppure, a seconda della densità di carica e dall'estensione della catena, dipartirsi dalla superficie formando un'unica o anche una doppia disposizione di tipo paraffinico, come illustrato in figura 1.3.

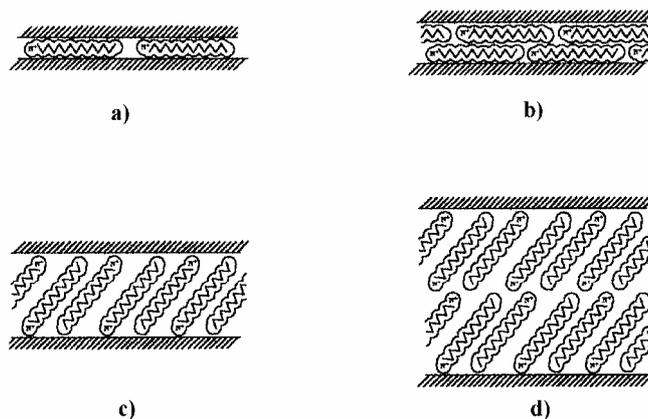


Figura 1.3 [1] *Disposizione idealizzata dei cationi organici nelle gallerie: a) singolo strato laterale; b) doppio strato laterale; c) singolo strato di tipo paraffinico; d) doppio strato di tipo paraffinico.*

### 1.3 Struttura dei nanocompositi polimero-silicati stratificati (P-SS)

A seconda della natura dei componenti utilizzati (tipo di silicato, modificante organico e matrice polimerica) e del metodo di preparazione possono aver luogo tre tipologie differenti di compositi polimero-silicati stratificati [1, 18], come illustrato in figura 1.4.

Se il polimero non è in grado di penetrare nelle gallerie del silicato, il risultato è un composito a fasi separate dal comportamento paragonabile a quello dei microcompositi tradizionali e, pertanto, non ascrivibile alla classe dei nanocompositi [19].

Qualora il polimero riesce a penetrare negli interstrati (in genere una singola catena estesa) lasciando inalterata la struttura ordinata multistrato del cristallite, si ottiene un ibrido in cui la fase inorganica ed il polimero risultano miscibili, detto nanocomposito a *struttura intercalata*.

Infine, se gli strati di silicato sono completamente ed uniformemente dispersi nella matrice polimerica si assiste alla formazione di un altro tipo di ibrido detto nanocomposito a *struttura esfoliata o delaminata*.

Quest'ultima tipologia di struttura di compositi polimero-silicati stratificati si divide poi in nanocompositi a *struttura esfoliata ordinata* o a *struttura esfoliata disordinata* a seconda che i silicati dispersi nella matrice siano disposti in gruppi aventi orientazione comune o presentino orientazione assolutamente casuale.

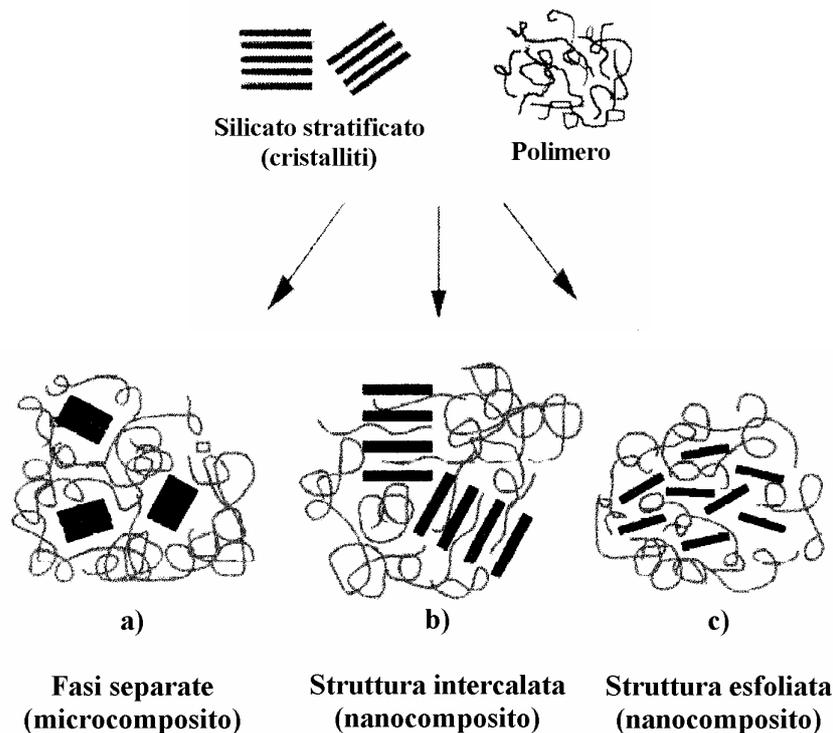


Figura 1.4 [1] Schema delle differenti tipologie di compositi ottenibili a partire da silicati stratificati e matrice polimerica: a) microcomposito a fasi separate; b) nanocomposito a struttura intercalata; c) nanocomposito a struttura esfoliata.

Dal punto di vista dell'incremento delle proprietà della matrice, la struttura esfoliata appare senz'altro più promettente di quella intercalata [2, 20]. Infatti, la tortuosità dei percorsi di diffusione all'interno del nanocomposito garantisce le ottime proprietà di barriera, di resistenza chimica ed alla fiamma; la dispersione completa dei silicati permette di usufruire di un numero maggiore di elementi atti a sostenere un carico applicato e consente di rallentare l'avanzamento di una eventuale cricca. Inoltre, l'accoppiamento tra l'elevatissima area superficiale dell'argilla (ca  $760 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e la matrice polimerica favorisce la trasmissione degli sforzi alla base del rinforzo, apportando un notevole incremento delle proprietà meccaniche.

Per descrivere morfologicamente in maniera esaustiva la struttura dei nanocompositi vengono utilizzate due tecniche complementari: la *diffrazione ai raggi X (XRD)* e la *microscopia a trasmissione elettronica (Transmission Electron Microscopy, TEM)*. La XRD può essere utilizzata per individuare e caratterizzare strutture intercalate. Come si è detto, in questa tipologia di nanocompositi, la struttura ripetitiva multistrato dei fillers è ben conservata, consentendo pertanto valutazioni della distanza interstratica. L'intercalazione delle catene polimeriche provoca un incremento del gap interstratico nelle organo-argille impiegate, portando ad uno spostamento del picco di diffrazione verso valori di angoli più bassi (gli angoli di diffrazione e le distanze

interstratiche sono correlati dalla nota legge di Bragg  $\lambda = 2d \sin \theta$  in cui  $\lambda$  rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $d$  la distanza tra due piani di diffrazione, e  $\theta$  è l'angolo di diffrazione misurato).

In caso di struttura esfoliata, la XRD non fornisce risultati utili alla caratterizzazione morfologica: la spaziatura tra singoli strati in una dispersione di questo tipo eccede i 10nm, e non è più presente un ordine nella disposizione degli strati, per cui il diffrattogramma non mostrerà più alcun picco. In tal caso, può essere impiegata la microscopia elettronica a trasmissione.

Al di là delle ben definite strutture intercalate e esfoliate possono esistere strutture intermedie che presentano sia zone a struttura intercalata che zone a struttura esfoliata. In tali casi, un'analisi mediante XRD mostra un allargamento dei picchi di diffrazione, ed è necessario ricorrere alla microscopia elettronica a trasmissione per una valutazione dell'intera struttura.

## 1.4 POSS<sup>®</sup>

Di recente, sono stati studiati i *silsesquiossani* una classe di ibridi organo-silicici, dalla formula generale  $(R\text{SiO}_{1,5})_n$  in cui  $n$  è un numero pari e  $R$  è un sostituyente organico. Ogni atomo di silicio è legato mediamente ad un atomo e mezzo di ossigeno (sesqui-) e ad un gruppo idrocarburico (-ano). Per la loro natura, questi composti si collocano a metà strada tra la silice ( $\text{SiO}_2$ ) e i siliconi  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ .

I silsesquiossani possono avere due configurazioni distinte (figura 1.5):

- i *polisilsesquiossani a ponte*, in cui le parti organiche fungono da ponte tra due atomi successivi di silice;
- i *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)*; questi hanno strutture poliedriche a diverso grado di simmetria, in cui il silicio è posto sui vertici della gabbia poliedrica e l'ossigeno è interposto tra gli atomi di silicio in geometria tetraedrica.

Vi sono, pertanto, importanti differenze tra i POSS e la silice o le argille come, ad esempio, la possibilità di introdurre nelle molecole POSS funzionalità reattive legate covalentemente che possono essere copolimerizzate o inserite nella macromolecola per innesto, dando origine ai cosiddetti “macromeri”, sistemi ibridi con interazioni di tipo chimico, oppure inglobati per semplice miscelazione con il polimero fuso favorita dalla presenza di strutture organofiliche sulla superficie della fase inorganica (figura 1.6). La possibilità di legare agli atomi di silicio dei gruppi non reattivi

in grado di adattare la compatibilità e la solubilità delle molecole nella matrice organica rappresenta una proprietà dei POSS particolarmente interessante ai fini dello sviluppo di nanocompositi innovativi.

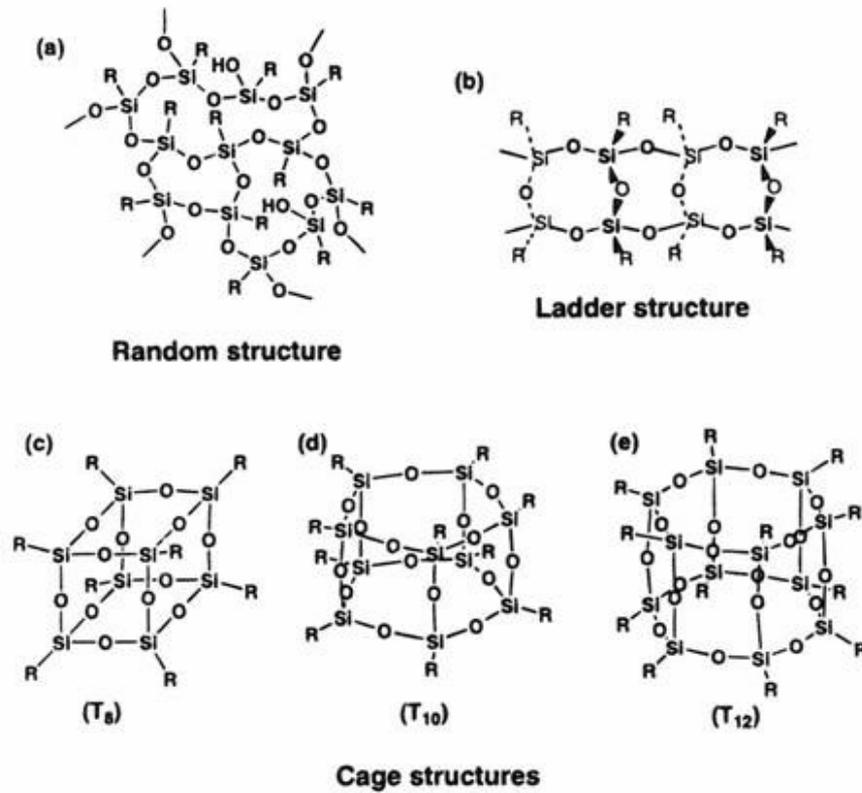


Figura 1.5 Configurazioni dei silsesquiossani. Polisilsesquiossani a ponte: a) struttura random, b) struttura a scalini; polisilsesquiossani a gabbia chiusa: c), d), e) POSS.

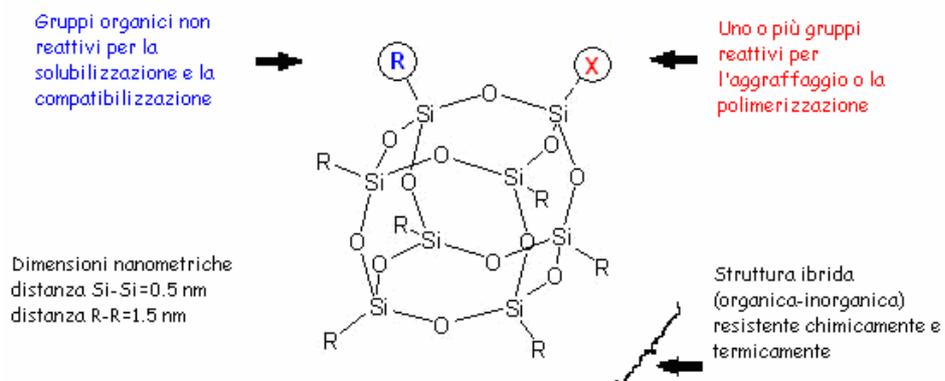


Figura 1.6 Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes

Le molecole di POSS hanno dimensioni dello stesso ordine di quello riscontrato per le catene polimeriche ed il miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche delle matrici polimeriche, conseguenti all'incorporamento di segmenti di POSS, deriva dalla possibilità di controllare il movimento delle catene macromolecolari senza compromettere la trasformabilità del materiale risultante.

Il tipo di interazione che si viene ad instaurare tra i POSS ed il polimero, o addirittura il loro inserimento o meno nella catena polimerica, può risultare strategico nel determinare per l'intero sistema la tenacità a frattura, il comportamento viscoelastico e i meccanismi deformazionali responsabili del comportamento dei materiali a grandi deformazioni.

Una caratteristica importante della dispersione di nanoparticelle silicee in sistemi organici riguarda la possibilità di modificare il comportamento alla degradazione termica e alla combustione del composito. In tali fenomeni, siti superficiali e centri catalitici giocano un ruolo fondamentale nel processo di degradazione della fase organica. In questo ambito, i POSS presentano la possibilità di incorporare nella gabbia poliedrica anche diversi ioni metallici (ad esempio Ti, Zr, V, Mo, Cr, Hf, Sn, Sb, Y e Nd), come illustrato in figura 1.7.

I sistemi POSS che incorporano uno o più centri metallici presentano un potenziale centro di attività catalitica esposto su di una struttura inorganica con caratteristiche geometriche ben definite; su questi centri, vista la grande accessibilità del centro metallico e la dispersione atomica del metallo nel materiale, possono avere luogo reazioni catalitiche di degradazione termica, deidrogenazione ossidativa e carbonizzazione con elevata efficienza che possono essere utilizzate ad esempio per ridurre l'infiammabilità della matrice polimerica.

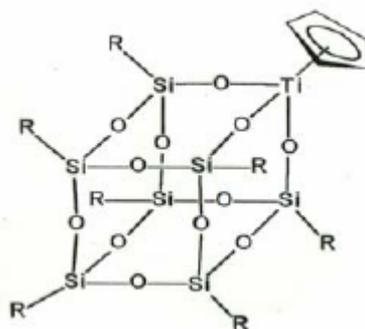


Figura 1.7 Modello di sito attivo di titanio.

## 1.5 Realizzazione dei nanocompositi

Allo stato sono state studiate diverse metodologie di preparazione di nanocompositi polimero-silicati stratificati. Essenzialmente, esse possono essere riassunte in quattro principali processi [1], di cui se ne fornisce una breve descrizione.

- *Esfoliazione-assorbimento*. Tale tecnica prevede che i silicati stratificati vengano esfoliati in singoli strati utilizzando un solvente nel quale il polimero sia solubile. Essendo debole la forza che tiene uniti i singoli strati di un cristallite, i silicati possono facilmente essere dispersi in un opportuno solvente, nel quale sia immerso anche il polimero. Questo adsorbe sugli strati delaminati e, eliminato il solvente, rimane intrappolato tra gli strati che si legano nuovamente tra di loro, generando una struttura ordinata multistrato. In tale tipo di processo, rientra anche la preparazione di nanocompositi attraverso polimerizzazione in emulsione.
- *Polimerizzazione intercalativa in situ*. Il monomero liquido, o in soluzione, viene inserito negli interstrati del silicato, in maniera tale che la polimerizzazione avvenga direttamente nelle gallerie; la polimerizzazione viene poi fatta avvenire per irraggiamento, per somministrazione di calore, per diffusione di un opportuno iniziatore o mediante l'utilizzo di un iniziatore organico o un catalizzatore già presente negli interstrati per scambio cationico.
- *Template synthesis*. Questo metodo prevede l'aiuto del polimero nella nucleazione e crescita dei cristalli inorganici che, successivamente lo intrappolano. Tuttavia, questa tecnica viene principalmente impiegata nella realizzazione di nanocompositi basati su idrossidi a doppio strato e non polimero-silicati stratificati.
- *Intercalazione da polimero fuso (Melt Compounding)*. In questa tecnica, gli strati di silicato vengono miscelati con il polimero fuso; se le superfici degli strati sono sufficientemente compatibili con il polimero, le catene polimeriche possono "strisciare" negli interstrati generando una struttura intercalata o esfoliata. In tale metodo non è previsto l'utilizzo di solventi.

## 1.6 Applicazioni industriali dei nanocompositi P-SS

Come accennato nell'introduzione, ad oggi, solo un numero ristretto di sistemi nanocompositi ha visto l'immissione sul mercato, a fronte di una generale discontinuità, disomogeneità e scarsa riproducibilità. La ricerca mirata all'ottimizzazione dei parametri di processo, che possano portare ad una nanostruttura uniforme, a proprietà medie riproducibili ed attuabili su elevati volumi produttivi, è ancora in corso.

Il settore industriale che vede il maggior numero applicazioni, esistenti e potenziali, dei nanocompositi PSS è quello automobilistico. L'utilizzo di tali materiali in parti strutturali non critiche, quali scudi e calandra, griglie di aerazione, serbatoi, bocchettone del carburante, coperchio cinghia di distribuzione, coperchio punterie e alloggiamenti comporta un risparmio in peso di materiale dell'ordine dei milioni di chilogrammi per anno [16]; infatti, parti in nanocompositi a matrice polimerica permettono un risparmio in peso di circa il 25% in media rispetto ai polimeri, con un elevato contenuto di carica, e dell'80% rispetto all'acciaio. Tale riduzione in peso consente, quindi, un potenziale risparmio energetico per l'industria automobilistica e di carburante per i consumatori. Inoltre, la realizzazione di tali materiali richiede processi produttivi molto semplici ed a costi molto contenuti, quali l'estrusione o lo stampaggio ad iniezione, riducendo il numero di operazioni di assemblaggio.

General Motors, Mitsubishi, Toyota e Honda sono tra le case automobilistiche più all'avanguardia nella ricerca di materiali nanocompositi ed hanno già adottato nanocompositi a matrice termoplastica in parti di autovetture e per coperture di testate; alla Toyota si deve il primo esempio commerciale di un materiale nanocomposito per applicazioni automobilistiche (1991).

L'altro grande settore industriale che ha visto l'applicazione dei nanocompositi PSS è quello del packaging. Di seguito si riportano alcune soluzioni attualmente presenti in commercio.

La Nanocor Inc. e la Eastman Chemical Company hanno messo a punto una linea di materiali nanocompositi a matrice di MXD6, commercializzati con il nome di IMPERM, formulati per essere usati come strato interno nei contenitori multistrato a base di PET.

Imballaggi costituiti da nanocompositi a matrice poliammidica per applicazioni barriera sono stati commercializzati dalle americane RTP Company, Honeywell Engineered Applications & Solutions, dalle giapponesi Unitika Co., Showa Denko e Ube Industries e dalla tedesca Bayer AG (Durethan LDPU 601). Nanocompositi a matrice poliolefinica sono stati prodotti dalla Triton System Inc., sotto il nome di ORMLAS. Infine, la InMat LLC ha sviluppato un rivestimento in nanocomposito (Air D-Fence Coating) a base di gomma butilica.

Le due aree industriali sopra indicate rappresentano solo una parte dei campi in cui è possibile identificare applicazioni potenziali di nanocompositi PSS, tra i quali è possibile ascrivere anche l'industria delle costruzioni, dei rivestimenti e vernici, della componentistica elettrica ed elettronica. Ad esempio, Kabelwerk Eupen ha commercializzato cavi elettrici aventi rivestimento in nanocomposito a base di ATH e di montmorillonite, materiale caratterizzato da superiori capacità di resistenza alla fiamma; la Fosten Corp. ha invece immesso sul mercato tubi per applicazioni biomediche con rigidità superiore in nanocomposito a matrice di Nylon 12.

## Capitolo 2 – Reologia di fusi polimerici e nanocompositi

Data la vastità e ricchezza del comportamento reologico dei polimeri, in questo capitolo, ci si limiterà a fornirne una breve panoramica (con particolare attenzione al carattere viscoelastico lineare, oggetto del lavoro sperimentale), dando maggior rilievo agli aspetti evidenziati in letteratura sulla reologia di sistemi nanocompositi polimero-silicati stratificati.

### 2.1 Reologia di fusi polimerici

#### 2.1.1 Comportamento non-newtoniano

A causa delle peculiari caratteristiche reologiche esibite, i fusi polimerici sono considerati fluidi complessi, non ascrivibili a quella ampia classe di fluidi semplici detti newtoniani.

Un *fluido newtoniano* è caratterizzato dal fatto che gli sforzi interni (pressione a parte), che si generano quando questo è posto in movimento, sono determinati solo dal gradiente di velocità che esiste in quell'istante; sono cioè esclusi effetti tempo o memoria. Inoltre, la relazione tra sforzo e gradiente di velocità è lineare secondo l'equazione

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

dove  $\tau$  rappresenta lo sforzo,  $\dot{\gamma}$  il gradiente di velocità o anche velocità di scorrimento (*shear*) e la costante  $\eta$  è chiamata *viscosità*. L'equazione (2.1) è detta *legge di Newton*.

Il comportamento da *fluido non-newtoniano*, tipico dei fusi polimerici, si manifesta invece nell'insorgenza di sforzi normali, effetti tempo o memoria e la relazione tra sforzo e velocità di deformazione è non lineare: per un fluido non-newtoniano quindi si ha  $\eta = \eta(\dot{\gamma}, t)$ ; un fluido si dice *puramente viscoso* se  $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ . Non è pertanto possibile descrivere il comportamento in flusso osservato nei polimeri con l'equazione costitutiva per fluidi newtoniani. In figura 2.1 si riportano alcuni esempi di comportamento non-newtoniano.

La notevole complessità e varietà di comportamento reologico esibito dai fusi polimerici è tale che allo stato attuale non esista alcuna equazione costitutiva che descriva tutti i fenomeni di flusso in cui sono coinvolti i polimeri. Tuttavia, esistono equazioni costitutive parziali che predicono

alcuni aspetti del comportamento reologico non-newtoniano dei polimeri; esempi sono rappresentati dalle equazioni per la viscoelasticità lineare deducibili da semplici modelli meccanici a parametri concentrati.

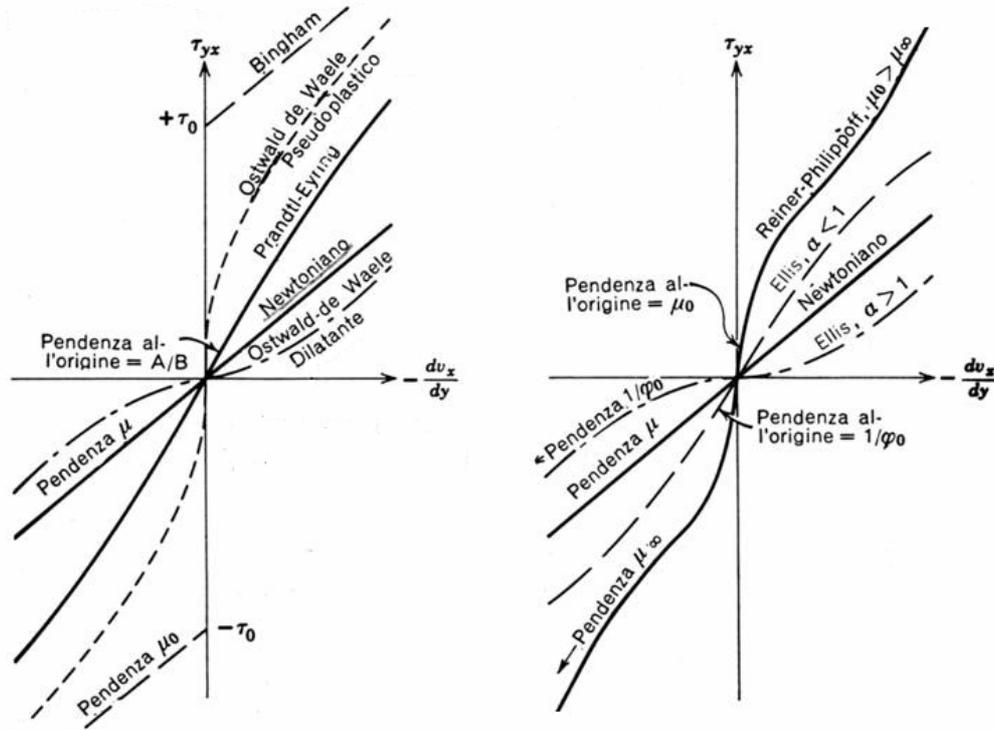


Figura 2.1 Esempi di fluidi non-newtoniani

### 2.1.2 Viscoelasticità lineare

Il comportamento tempo-dipendente dei polimeri prende il nome di *viscoelasticità*. Il comportamento da *fluido viscoso* o *solido elastico* rappresentano solo gli estremi di un ampio spettro di risposte dei materiali nel cui mezzo si collocano i polimeri. Imponendo una deformazione di taglio  $\gamma$ , un solido elastico risponde pressoché istantaneamente con una tensione  $\tau$ , secondo la *legge di Hooke*

$$\tau = G \cdot \gamma \tag{2.2}$$

dove la costante  $G$  è detto *modulo di taglio*. Un fluido viscoso, invece, risponde con una tensione  $\tau$  ad una velocità di deformazione imposta  $\dot{\gamma}$ , secondo l'equazione (2.1). Nei polimeri, invece,

come anticipato nel paragrafo precedente, le proprietà tensione-deformazione sono fortemente dipendenti dalla velocità di deformazione e dal tempo.

Il comportamento di un materiale viscoelastico può essere schematizzato con un fluido viscoso o un solido elastico a seconda della relazione che esiste tra la scala temporale del processo di deformazione ed il tempo richiesto per il meccanismo tempo-dipendente del materiale di rispondere. Si definisce *numero di Deborah* il rapporto

$$De = \frac{\lambda}{t_s} \quad (2.3)$$

dove  $\lambda$  è il tempo caratteristico di risposta del materiale e  $t_s$  è il tempo caratteristico del processo di deformazione. Per un fluido viscoelastico, se  $De \rightarrow 0$  il comportamento è da fluido viscoso, mentre se  $De \gg 1$  il comportamento è di tipo elastico.

Il carattere viscoelastico di un polimero è riconoscibile attraverso particolari esperimenti reologici effettuati in regime transitorio: uno dei più utilizzati è l'esperimento dinamico-meccanico che consente di ottenere la risposta in frequenza di un materiale. Si consideri un sistema formato da due piatti paralleli posti ad una distanza  $h$ , nel cui mezzo si trovi il fuso polimerico e si imponga ad uno dei due piatti una legge di spostamento del tipo

$$s(t) = s_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.4)$$

Il fuso polimerico viene pertanto ad essere soggetto ad una deformazione data da

$$\gamma(t) = \frac{s(t)}{h} = \frac{s_0}{h} \cdot \sin(\omega \cdot t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.5)$$

Un solido elastico, sottoposto a questa forzante, risponde con una tensione del tipo

$$\tau(t) = G \cdot \gamma(t) = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.6)$$

ovvero, la tensione è sempre in fase con la deformazione. Un fluido viscoso, invece, sottoposto alla stessa forzante risponde con

$$\tau(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) = \eta \cdot \dot{\gamma}_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) = \tau_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.7)$$

ovvero, la tensione è in ritardo di  $\pi/2$  rispetto alla deformazione ed in fase rispetto alla velocità di deformazione. Un materiale viscoelastico presenta un comportamento intermedio rispetto ai precedenti: infatti, sottoposto alla stessa forzante risponde con una tensione del tipo

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (2.8)$$

con  $\varphi$  compreso tra 0 e  $\pi/2$ . In generale, in un'analisi dinamico-meccanica si ha  $\tau_0 = \tau_0(\gamma_0, \omega)$  e  $\varphi = \varphi(\gamma_0, \omega)$ . Nell'ambito dei piccoli spostamenti, si può affermare che la relazione  $\tau$  contro  $\gamma$  è lineare e quindi che  $\tau_0$  è proporzionale a  $\gamma_0$  e che  $\varphi = \varphi(\omega)$ ; in queste ipotesi, esplicitando la (2.8) è possibile scrivere

$$\frac{\tau}{\gamma_0} = G(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) = G'(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2.9)$$

dove  $G'$  è detto *modulo conservativo* e  $G''$  *modulo dissipativo* o *viscoso*. Gli andamenti tipici di tali moduli per un polimero omodisperso allo stato fuso sono riportati in figura 2.2. La frequenza di intersezione dei due moduli, detta frequenza di *cross-over*, è indicata come  $1/\lambda$ , ovvero come l'inverso di un tempo detto *tempo caratteristico di rilassamento* del materiale. Come anticipato, presentando il numero di Deborah, il parametro  $\lambda$  delimita il comportamento principalmente viscoso a basse frequenze e quello elastico ad alte frequenze. Il concetto di tempo caratteristico di rilassamento è direttamente connesso alla particolare struttura "entangled" esibita dai fusi polimerici su scala molecolare, ovvero di una struttura costituita da lunghe catene aggrovigliate le une alle altre in legami fisici che possono essere "sgrovigliati" in caso di deformazione lenta (dando luogo ad un comportamento principalmente viscoso) e che di contro agiscono come nodi rigidi di un network tridimensionale in caso di deformazione veloce (dando origine alla risposta dominata dalla componente elastica).

I moduli  $G'$  e  $G''$  sono legati dalla relazione

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (2.10)$$

che definisce la *viscosità complessa*  $\eta^*$ . Per i fusi polimerici esiste una relazione empirica, nota come *regola di Cox-Mertz*, che lega la viscosità complessa con quella in stazionario  $\eta$ , secondo l'uguaglianza

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{quando} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (2.11)$$

dove  $\omega$  è espressa in *rad/s* e  $\dot{\gamma}$  in *1/s*.

Un altro esperimento in regime transitorio che consente di calcolare il tempo caratteristico di rilassamento di un polimero è l'esperimento di *stress relaxation*: questo consiste nell'applicazione istantanea di una deformazione, misurando il rilassamento degli sforzi nel tempo; l'andamento tipico per un polimero omodisperso è mostrato in figura 2.3, ove la tangente alla curva per  $t = 0$  individua il tempo caratteristico di rilassamento. Più in generale, va detto che un unico tempo di rilassamento comunque non è sufficiente a rappresentare il moto di una macromolecola e pertanto si definisce uno spettro di tempi di rilassamento, il più lungo dei quali rappresenta il moto dell'intera catena. Per polimeri polidispersi, inoltre, ad ogni frazione di un certo peso molecolare corrisponde un certo tempo di rilassamento.

Un'altra manifestazione del comportamento viscoelastico dei polimeri è rappresentata dal *creep*, ovvero la capacità o meno di recuperare la deformazione all'applicazione di un carico costante.

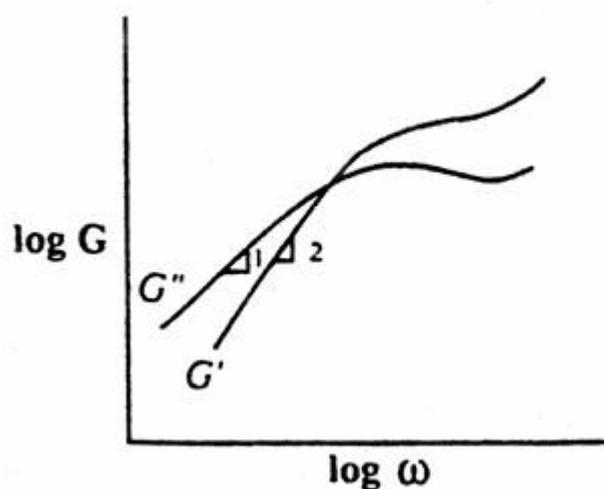


Figura 2.2 Andamento tipico  $G'$  e  $G''$

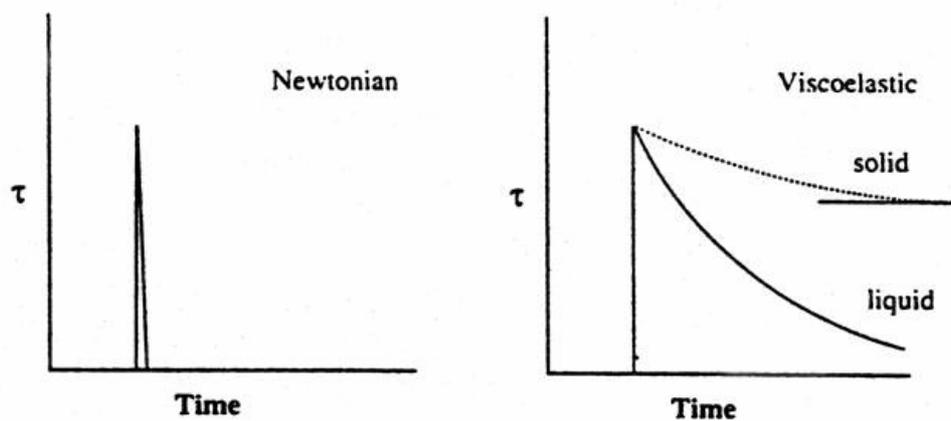


Figura 2.3 Stress relaxation di un fluido newtoniano e un materiale viscoelastico.

## 2.2 Reologia di fusi polimerici caricati con rinforzi particellari

Per comprendere come la reologia di un fuso polimerico sia influenzata da una fase dispersa discreta, bisogna partire dall'equazione di Einstein per la determinazione della viscosità di una sospensione molto diluita di sfere rigide in un fluido newtoniano. Einstein ha mostrato che la presenza delle sfere perturba il campo di flusso del fluido circostante facendo sì che venga dissipata una maggiore quantità di energia. Questo effetto si esplicita in un incremento di viscosità proporzionale alla frazione volumetrica delle particelle di filler ed indipendente dalle dimensioni di tali particelle, secondo la formula

$$\eta = \eta_f (1 + 2.5 \cdot \Phi) \quad (2.12)$$

in cui  $\eta$  è la viscosità della sospensione,  $\eta_f$  quella del fluido e  $\Phi$  è la frazione volumetrica delle particelle di filler

Tipicamente, un polimero caricato con filler inorganici contiene il 30% in peso di filler, corrispondente ad una frazione volumetrica di circa il 20%. Questa concentrazione eccede di gran lunga il range di applicabilità dell'equazione di Einstein: in una sospensione di questo tipo al disturbo al flusso generato dalle singole particelle si aggiunge quello legato alle interazioni tra le particelle, il che genera un aumento di viscosità molto maggiore di quello predetto dall'equazione (2.12).

Sono state pertanto proposte un gran numero di equazioni alternative per la descrizione dell'effetto della concentrazione di filler sulla viscosità di una sospensione [21]. Tutte le equazioni predicono il comportamento generale riportato in figura 2.4: a basse concentrazioni la viscosità aumenta gradualmente con la concentrazione di filler, per poi divergere quando la concentrazione supera un certo valore critico.

La concentrazione limite a cui la viscosità diverge può essere definita in termini di massima frazione di impacchettamento  $\Phi_m$  del filler e viene quindi a dipendere dalla distribuzione granulometrica e di forma delle particelle impiegate.

Nei campioni caricati con elevato contenuto di filler, la viscosità subisce incrementi di circa il 200%, a basse velocità; ad alte velocità, invece, le differenze tra il polimero puro e quello caricato si riducono notevolmente. Inoltre, in un fuso polimerico ad elevata concentrazione di filler la viscosità a bassi shear rate tende a divergere [21]: questo effetto indica l'insorgere nel materiale di uno "sforzo di soglia", ossia di uno sforzo al di sotto del quale il materiale si comporta come un solido e non fluisce. Una possibile spiegazione di questo fenomeno è che le particelle in sospensione formino un network tridimensionale nel fuso polimerico, caratterizzato da interazioni forti tra particella e particella, che va incontro a rottura sotto applicazione di shear elevati. La formazione o meno di questo network è legata, oltre che alla concentrazione, anche alla natura delle forze di interazione delle particelle in sospensione: più sono elevate queste forze, maggiore sarà la probabilità che si formi un tale network.

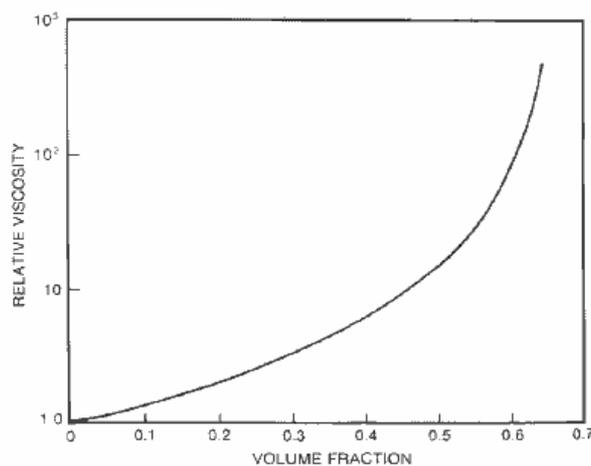


Figura 2.4 *Tipico andamento della viscosità in funzione della frazione volumetrica di filler.*

## 2.3 Reologia dei nanocompositi polimero-silicati stratificati

Gli effetti descritti per i fusi caricati con elevate percentuali di filler micrometrici sono riscontrabili anche nei nanocompositi polimero-silicati stratificati, ma in maniera molto più marcata e già per concentrazioni di filler molto basse (3% in peso).

La reologia di ibridi P-SS è un argomento di studio piuttosto recente, che ha visto i primi lavori nascere verso la fine degli anni 90. Nei paragrafi seguenti vengono riassunti i principali risultati presenti in letteratura.

### 2.3.1 Proprietà viscoelastiche lineari

Da misure effettuate su ibridi delaminati a matrice di PCL [2, 22, 23], si rileva un andamento monotono crescente dei moduli elastico  $G'$  e dissipativo  $G''$  con la percentuale in peso di silicati a tutte le frequenze. All'aumentare del contenuto di silicati è possibile inoltre notare una diminuzione della pendenza di  $G'$  e  $G''$  contro la frequenza: in altri termini, la dipendenza dalla frequenza dei due moduli diviene meno marcata all'aumentare del contenuto di silicato.

Prove di stress relaxation effettuate su ibridi a matrice di PSPI hanno evidenziato che il contenuto di silicati stratificati influenza fortemente il rilassamento degli ibridi per tempi lunghi: all'aumentare del contenuto di silicati, il rilassamento *liquid-like* esibito dal PSPI puro viene sostituito da un comportamento *solid-like*.

Questa transizione nel comportamento viscoelastico da liquid-like, per il polimero non caricato ( $G' \propto \omega^2$  e  $G'' \propto \omega^1$ ), a solid-like per i nanocompositi ( $G', G'' \propto \omega^0$ ), è stata attribuita alla formazione di una struttura mesoscopica granulare ad orientamento casuale, costituita da tattoidi di strati aggregati localmente e da strati isolati. La presenza di una simile struttura mesoscopica è confermata dall'osservazione di uno sforzo di soglia non nullo in misure di shear in stazionario. Il significativo abbassamento dello sforzo di soglia rispetto al caso di filler micrometrici isotropi è stato attribuito alla percolazione dei volumi idrodinamici generata dalla forte anisotropia di tattoidi e dei singoli strati di silicato che non consentono la libera rotazione di questi elementi e il rilassamento degli stress [24] (figura 2.5). Accanto a questa interpretazione, altri autori sostengono che il peculiare comportamento viscoelastico dei nanocompositi sia il risultato delle interazioni fisico-chimiche che si instaurano tra la matrice polimerica e i silicati organo-modificati [25, 26].

Il dialogo sull'argomento risulta dunque ancora aperto ed in fase di sviluppo.

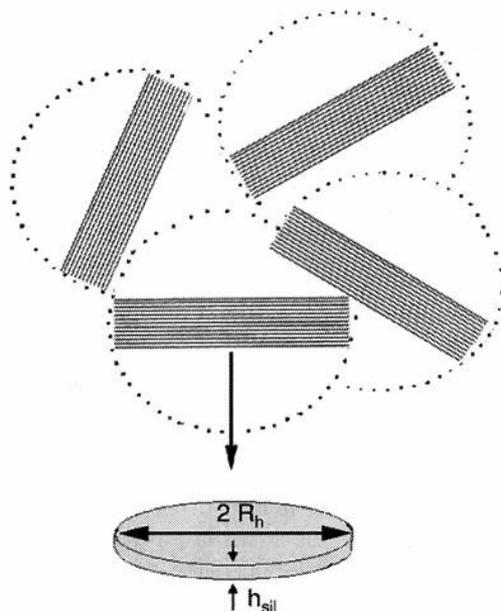


Figura 2.5 Percolazione risultante dall'interazione delle "sfere" idrodinamiche di tattoidi di silicato.

Infine, per i nanocompositi è stato dimostrato valere il principio di sovrapposizione tempo-temperatura, risultando lo shift factor inalterato dalla presenza degli strati di silicato non influenzando la dipendenza del rilassamento della matrice polimerica dalla temperatura [16, 20, 27].

### 2.3.2 Risposta dinamica non lineare

L'applicazione prolungata di shear oscillatorio ad ampiezza di deformazione elevata ha mostrato un drastico cambiamento delle proprietà viscoelastiche dei nanocompositi P-SS rispetto a quelle esibite in regime lineare: i moduli elastico e dissipativo diminuiscono nel tempo gradualmente, prima di giungere ad un plateau. Questo comportamento viene attribuito all'allineamento degli strati di silicato in direzione parallela al flusso di shear applicato; successive prove di viscoelasticità lineare su ibridi allineati evidenziano che sia  $G'$  che  $G''$  sono considerevolmente più bassi di quelli relativi agli stessi campioni inizialmente non allineati [24]. Inoltre, la dipendenza dalla frequenza di entrambi i moduli è molto più forte che nel caso dei campioni non allineati, recuperando un comportamento liquid-like simile a quello esibito da omopolimeri privi di filler. Tali osservazioni suggeriscono che il network costituito da tattoidi e da strati isolati, responsabile del comportamento da pseudo-solido, possa andare incontro a disgregazione sotto l'applicazione di shear ad elevata ampiezza di deformazione. Inoltre, mediante prove di sweep in ampiezza di deformazione, è stato

osservato che il passaggio da comportamento lineare a quello non lineare avviene per ampiezze di deformazione inferiori all'aumentare del contenuto di silicati [2]. Questo fenomeno è in accordo con l'ipotesi fatta di una struttura mesoscopica dei nanocompositi nello stato quiescente che può andare in contro a rottura: all'aumentare dell'ampiezza di deformazione gli strati di silicato si allineano nella direzione del flusso dando luogo ad una viscosità complessa inferiore.

### *2.3.3 Risposta in shear stazionario*

A basse velocità di shear, l'aggiunta di quantità anche piccole di silicato conduce ad un considerevole aumento di viscosità. Ad alte velocità di shear, la viscosità e lo shear thinning per il nanocomposito sono paragonabili a quelli del polimero puro, privo di nanorinforzi, a causa dell'orientamento preferenziale parallelo alla direzione di flusso degli strati di silicato o anche dei tattoidi anisotropi.

Infine, la regola empirica di Cox-Mertz non risulta valida per i nanocompositi, per i quali la morfologia e il comportamento in flusso sono influenzati dal campo di deformazione imposto.

## Capitolo 3 – Trasporto di massa in sistemi nanocompositi

Questo capitolo è dedicato allo studio teorico delle proprietà di trasporto di massa in sistemi nanocompositi. Nella prima parte, vengono introdotti i concetti fondamentali del trasporto di massa dei sistemi polimero-penetrante, ponendo l'accento sul caso dei sistemi eterogenei; nella seconda parte, le proprietà di trasporto di massa dei sistemi nanocompositi sono indagate sulla scorta di modelli teorici presenti in letteratura.

### 3.1 Diffusione nei solidi

I fenomeni di diffusione di massa si presentano più complicati di quelli relativi ai flussi viscosi o alla trasmissione del calore, in quanto riguardano necessariamente sistemi a più componenti. Nel caso di sistemi eterogenei si rende necessaria l'introduzione di variabili attraverso le quali poter risalire alla composizione della miscela. In un sistema a più componenti è possibile esprimere la concentrazione delle varie specie in diversi modi, come mostrato in tabella 3.1. Si noti che per soluzione si intende una miscela ad una sola fase liquida o solida.

Concentrazioni	Definizioni
$\rho_i = \text{concentrazione di massa}$	massa della specie $i$ per unità di volume della soluzione
$V_i = \text{concentrazione volumetrica}$	volume della specie $i$ per unità di volume della soluzione
$C_i = \frac{\rho_i}{M_i} = \text{concentrazione molare}$	numero di moli della specie $i$ per unità di volume della soluzione ( $M_i =$ peso molecolare della specie $i$ )
$\omega_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \text{frazione di massa}$	massa del componente $i$ per unità di massa della soluzione ( $\rho =$ densità totale della soluzione)
$X_i = \frac{C_i}{C} = \text{frazione molare}$	moli della specie $i$ per unità di moli della soluzione ( $C =$ densità totale molare della soluzione)

Tabella 3.1 *Espressioni e definizioni delle concentrazioni delle varie specie*

Nell'ambito di questo lavoro di tesi, ci si occuperà di miscele binarie e, in particolare, della migrazione (*diffusione*) di piccole molecole (*penetranti*) in o attraverso un solido, in particolare di un polimero (*mezzo diffusivo*).

Il meccanismo, ancor oggi ritenuto valido, alla base del trasporto di materia di una specie attraverso un film polimerico fu postulato per la prima volta da Graham nel 1866. Secondo questi, il penetrante, presente in una fase esterna al mezzo, viene dapprima adsorbito dal mezzo stesso nelle zone che sono a contatto con la fase esterna di penetrante, e successivamente diffonde al suo interno. Tale processo va sotto il nome di meccanismo di *dissoluzione-diffusione*. Si fa notare che, la fase esterna di penetrante può essere gassosa o liquida pura, oppure il penetrante può essere miscelato con altri componenti.

La dissoluzione e la successiva diffusione del penetrante all'interno del polimero possono avvenire secondo diverse modalità; la determinazione del particolare meccanismo diffusivo passa attraverso la conoscenza della velocità con la quale il diffondente si muove nel polimero attraverso i suoi segmenti molecolari e le modalità secondo le quali il diffondente si solubilizza nella matrice polimerica. Al fine di caratterizzare il trasporto del suddetto penetrante nel polimero è necessario quindi definire due parametri: uno peculiare del processo di dissoluzione (parametro termodinamico di equilibrio) *coefficiente di solubilità*, e l'altro caratteristico del processo di diffusione (parametro cinetico) *coefficiente di diffusione*. Il primo è una misura diretta della quantità di penetrante assorbita all'equilibrio dal polimero, ed è quindi legato all'affinità esistente tra polimero e penetrante; il secondo è un indice dell'abilità con cui il penetrante, dissolto nella matrice polimerica, riesce a muoversi attraverso i segmenti delle catene polimeriche.

### 3.1.1 Coefficiente di solubilità

In primo luogo occorre sapere come il penetrante si distribuisce tra il mezzo diffusivo e la fase esterna in condizioni di equilibrio.

In condizioni di equilibrio termodinamico si deve avere

$$\mu_{est} = \mu \tag{3.1}$$

dove  $\mu_{est}$  e  $\mu$  sono il potenziale chimico del penetrante nella fase esterna e nel polimero rispettivamente. Le attività corrispondenti si definiscono come segue

$$\mu_{est} = \mu_{est}^0 + RT \ln a_{est} \quad (3.2)$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (3.3)$$

dove  $\mu_{est}^0$  e  $\mu^0$  sono i valori del potenziale chimico nei corrispondenti stati standard. Nell'ipotesi in cui si scelgano gli stessi stati standard sia per il diffondente nella fase esterna che per quello disciolto all'interno del polimero, si ha che all'equilibrio

$$a_{est} = a \quad (3.4)$$

Se si sceglie come stato standard quello a concentrazione unitaria del diffondente puro nelle stesse condizioni di temperatura e pressione della miscela, si ottiene

$$a_{est} \cong C_{est} \quad (3.5)$$

dove  $C_{est}$  è la concentrazione del penetrante nella fase esterna. Se la concentrazione del penetrante nella membrana è  $C$  si può definire il *coefficiente di solubilità*  $S$  come

$$S = \left( \frac{C}{a} \right)_{equil} = \left( \frac{C}{a_{est}} \right)_{equil} \cong \left( \frac{C}{C_{est}} \right)_{equil} \quad (3.6)$$

Dall'analisi di quest'ultima relazione scaturisce che il coefficiente di solubilità è una misura di come il diffondente, una volta in contatto con il polimero, si ripartisce tra il mezzo diffusivo e la fase esterna in condizioni di equilibrio termodinamico.

Nel caso di diffondenti gassosi si adotta usualmente la seguente definizione

$$S_p = \left( \frac{C}{p} \right)_{equil} \quad (3.7)$$

dove  $p$  è la pressione del diffondente nella fase esterna (si noti che differentemente da  $S$ ,  $S_p$  è dimensionale).

Per un sistema termodinamicamente ideale  $C$  è proporzionale ad  $a$  (o a  $p$ ), ovvero l'isoterma di assorbimento risulta lineare (*legge di Henry*), ove per isoterma di assorbimento si intende la legge che lega la concentrazione del penetrante assorbito nel polimero all'equilibrio all'attività, o pressione, del diffondente a temperatura costante. Per sistemi polimero-penetrante non ideali l'isoterma di assorbimento è generalmente non lineare, come indicato in figura 3.1. L'isoterma di tipo II si riferisce al caso in cui è favorita l'interazione tra le molecole di penetrante e quelle di polimero a basse pressioni, mentre ad alte pressioni l'andamento risulta lineare. In termini fisici, l'assorbimento iniziale avviene in siti specifici nel polimero; quando questi vengono via via occupati, l'assorbimento prosegue seguendo un comportamento ideale. Un andamento del genere è piuttosto tipico nei polimeri vetrosi contenenti vuoti.

L'isoterma di tipo III rappresenta il caso in cui sono favorite le interazioni penetrante-penetrante. Le prime molecole assorbite tendono a distruggere localmente la struttura del polimero, per poi rendere più semplice il successivo assorbimento di altre molecole che tendono quindi a plasticizzare il polimero.

Infine, l'isoterma di tipo IV può essere considerata una combinazione del tipo II a basse pressioni e del tipo III ad alte pressioni

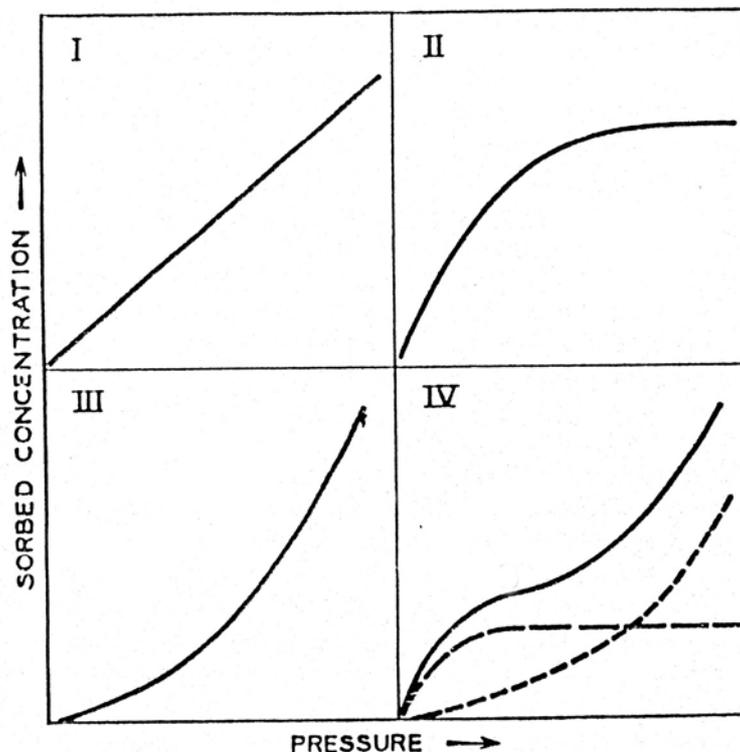


Figura 3.1 Esempi tipici di isoterme di assorbimento: (I) legge di Henry; (II) equazione di Langmuir; (III) equazione di Flory-Huggins; (IV) equazione di BET.

### 3.1.2 Coefficienti di diffusione

Dopo aver esaminato l'aspetto termodinamico del processo diffusivo, resta da delinearne gli aspetti cinetici. La caratterizzazione cinetica di un processo diffusivo si consegue determinando quanto rapidamente le molecole di penetrante si muovono nel mezzo diffusivo.

In una soluzione ove è in atto un fenomeno diffusivo, le varie specie chimiche si muovono con diverse velocità. Il trasporto di ogni specie in una miscela è descritto dall'*equazione di continuità*, che esprime nient'altro che la conservazione della massa di un particolare componente nella miscela. In assenza di reazioni chimiche, quest'equazione può essere scritta come

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \underline{v}_i) = 0 \quad (3.8)$$

dove  $\rho_i$  è la densità del componente  $i$  e  $\underline{v}_i$  è la sua velocità relativa rispetto ad un sistema di riferimento fisso. La quantità  $\rho_i \underline{v}_i$  rappresenta il flusso di massa del componente  $i$  (definito come massa della specie  $i$  che attraversa un piano di area unitaria nell'unità di tempo) in una particolare direzione. Tale flusso può essere visto come composto da due fattori:

- *flusso di insieme*
- *flusso diffusivo*

il primo è legato a fenomeni diversi da quello diffusivo, come ad esempio flussi di massa generati da una differenza di pressione; il secondo riguarda fenomeni che avvengono su scala microscopica.

Si consideri il caso particolare in cui si voglia studiare il fenomeno di miscelazione di due sostanze di cui uno sia un polimero e l'altra sia una sostanza a basso peso molecolare; si ipotizzi inoltre che sia possibile seguire il suddetto fenomeno di miscelazione attraverso un semplice sistema di riferimento monodimensionale. Al fine di studiare il solo flusso diffusivo nella direzione dell'asse  $x$  del diffondente, risulta necessario creare un secondo sistema di riferimento la cui origine si muova lungo l'asse  $x$  ad una velocità (*velocità media*) tale che un osservatore solidale con questo secondo sistema di riferimento sia in grado di rilevare, tra i diversi fenomeni che hanno luogo durante la miscelazione, soltanto i movimenti diffusivi della sostanza a basso peso molecolare. In tale modo, è possibile quindi scrivere

$$\rho_i \underline{v}_i = \rho_i \underline{v}^a + \underline{j}_i^a \quad (3.9)$$

dove  $\underline{v}^a$  è la velocità media del sistema,  $\rho_i \underline{v}^a$  il relativo flusso di massa e  $\underline{j}_i^a$  il flusso diffusivo di massa del componente  $i$  rispetto a  $\underline{v}^a$ ; in tabella 3.2 sono mostrate definizioni tipiche per la velocità media. Sostituendo l'equazione (3.9) in quella di continuità (equazione 3.8) si ottiene

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \underline{v}^a) + \nabla \cdot \underline{j}_i^a = 0 \quad (3.10)$$

Al fine di caratterizzare cinematicamente il processo diffusivo bisogna esplicitare  $\underline{j}_i^a$ . La soluzione al problema del trasporto di massa è quindi resa possibile qualora possa essere definita un'equazione costitutiva per  $\underline{j}_i^a$ ; tipicamente, la sua forma è fortemente dipendente dal particolare sistema preso in considerazione. Una formulazione semplice per  $\underline{j}_i^a$  può essere data nel caso di una miscela di due fluidi semplici; questa risulta ancora valida per un sistema polimero-solvente qualora il trasporto diffusivo non coinvolga effetti viscoelastici.

Se gli effetti della temperatura e del gradiente di pressione possono essere trascurati, l'equazione costitutiva per il flusso diffusivo di una miscela binaria assume una forma generale del tipo

$$\underline{j}_i^a = -D \bar{B} \nabla y_i \quad (3.11)$$

dove  $\bar{B}$  è un fattore che contiene le densità del sistema,  $D$  è il *coefficiente di diffusione mutua* per un sistema binario e  $y_i$  è una misura della concentrazione della specie  $i$ . Forme esplicite dell'equazione (3.11) sono date in tabella 3.2. In generale,  $D$  è funzione della concentrazione, della temperatura e della pressione. L'aggettivo "mutua" si riferisce al fatto che tale coefficiente compare sia nell'equazione costitutiva per  $\underline{j}_1^a$  che in quella per  $\underline{j}_2^a$ . Un'equazione della forma generale della (3.11) è di solito indicata come *prima legge di Fick* e rappresenta la base per la teoria classica della diffusione;  $D$  viene anche indicato come *coefficiente di diffusione di Fick* o *diffusività*.

Nel caso in cui il moto del fluido sia indotto da campi esterni, quali gradiente di pressione, gravità, forze di shear, gradiente di concentrazione, è conveniente utilizzare la velocità media ponderale  $\underline{v}$  come velocità media nell'equazione di continuità. Questa velocità compare

nell'equazione del moto che deve essere risolta al fine di analizzare completamente il processo di trasporto.

Velocità media	Definizione di velocità media	Equazione costitutiva per il flusso di massa diffusivo relativo alla velocità media del sistema
Velocità media ponderale	$\underline{v} = \sum_{i=1}^2 \omega_i \underline{v}_i$	$\underline{j}_i = -\rho D \nabla \omega_i$
Velocità media molare	$\underline{v}^* = \sum_{i=1}^2 x_i \underline{v}_i$	$\underline{j}_i^* = -M_i c D \nabla x_i$
Velocità media volumetrica	$\underline{v}^\# = \sum_{i=1}^2 \hat{V}_i \rho_i \underline{v}_i$	$\underline{j}_i^\# = -D \nabla \rho_i$
Velocità del componente 2	$\underline{v}_2$	$\underline{j}_1^2 = -\frac{D\rho}{\omega_2} \nabla \omega_i$
<p>Legenda: <math>\omega_i</math> = frazione massica del componente <math>i</math>; <math>x_i</math> = frazione molare del componente <math>i</math>; <math>\hat{V}_i</math> = volume parziale molare del componente <math>i</math>; <math>\rho</math> = densità massica della miscela; <math>c</math> = densità molare della miscela; <math>M_i</math> = peso molecolare del componente <math>i</math>.</p>		

Tabella 3.2 *Velocità medie e flussi diffusivi di massa per un sistema binario.*

Tuttavia, nei problemi di trasporto di massa per i quali il campo di flusso è generato soltanto da gradienti di concentrazione è preferibile riferirsi ad altre velocità medie. Per esempio, nel caso di processo diffusivo monodimensionale è facile mostrare che la componente della velocità media volumetrica in direzione  $x$ ,  $v_x^\#$ , soddisfa la seguente equazione

$$\frac{\partial v_x^\#}{\partial x} = 0 \quad (3.12)$$

quando i volumi parziali molari di entrambi i componenti risultano costanti.

Se inoltre  $v_x^\# = 0$ , ipotesi valida nel caso di diffusione in polimeri, allora l'equazione (3.8) diviene

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right) \quad (3.13)$$

ove la componente  $x$  di  $\underline{j}_1^a$  è data dalla tabella 3.2. Questa equazione prende il nome di *seconda legge di Fick* della diffusione e rappresenta l'equazione differenziale fondamentale per la diffusione unidirezionale in un mezzo isotropo.

In base alla forma che assume l'equazione (3.13), è possibile identificare tre categorie di sistemi diffusivi (coppia polimero-solvente):

1. *Sistemi fickiani ideali*;  $D$  e  $S$  sono costanti e obbediscono quindi alla I legge di Fick.
2. *Sistemi Fickiani non ideali*; in questo caso le proprietà del mezzo diffusivo dipendono dalla concentrazione, cioè  $D$  e  $S$  sono in generale funzione della concentrazione e quindi dell'attività.
3. *Sistemi non fickiani*; in tale caso le proprietà del mezzo diffusivo ( $D$  e  $S$ ) sono funzione della concentrazione, del tempo trascorso dall'inizio del processo diffusivo e dello spazio.

La dipendenza dalla concentrazione è un riflesso dell'effetto plasticizzante del penetrante assorbito e/o di vari meccanismi di immobilizzazione di una porzione di penetrante assorbito; la dipendenza dal tempo e dallo spazio è invece solitamente attribuita a rilassamenti strutturali del polimero che avvengono su scale temporali comparabili o maggiori di quelle del processo diffusivo.

Nei casi più comuni,  $D$  dipende soltanto dalla concentrazione; tuttavia, esistono poche soluzioni analitiche dell'equazione della diffusione (3.13) per questo tipo di problema. I metodi impiegati per valutare  $D = D(\rho)$  utilizzano soluzioni ottenute considerando  $D$  costante e poi estraendo un valore di  $D(\rho)$  da quei valori. L'equazione (3.13) può essere riscritta come segue

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D(\rho) \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right) + \left[ \frac{\partial D(\rho)}{\partial \rho} \right] \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \quad (3.14)$$

Di solito le prove sperimentali sono condotte in un intervallo di concentrazione piccolo tale che  $\frac{\partial D(\rho)}{\partial \rho}$  sia piccolo rispetto a  $D(\rho)$ , così da poter trascurare il secondo termine dell'equazione

precedente. Questo permette di ottenere una media pesata del coefficiente di diffusione mutua, definita come

$$\bar{D} = \frac{\int_{\rho_1}^{\rho_2} D(\rho) d\rho}{(\rho_1 - \rho_2)} \quad (3.15)$$

dove  $\rho_1 - \rho_2$  è l'intervallo di concentrazione in cui si effettua la prova sperimentale;  $D = D(\rho)$  può essere poi stimato determinando  $\bar{D}$  su vari intervalli di concentrazione.

Bisogna ricordare che le precedenti equazioni possono applicarsi solo al caso di sistemi binari nei quali i volumi parziali molari dei componenti sono indipendenti da pressione e concentrazione.

Da quanto esposto, risulta evidente che il coefficiente di diffusione mutua è una misura della velocità con la quale il gradiente di concentrazione viene dissipato. Il *coefficiente di autodiffusione* invece rappresenta la velocità di diffusione di uno dei componenti in un sistema binario che presenta una composizione chimica uniforme. Questo dunque misura la vera mobilità delle molecole rispetto ad una soluzione stazionaria, poiché non è presente alcun moto di insieme. In un sistema binario polimero-solvente, vi sono due coefficienti di autodiffusione,  $D_1$  per il solvente e  $D_2$  per il polimero. Se con  $\langle r_i^2 \rangle$  si indica il cammino libero medio di una molecola del componente  $i$  al tempo  $t$ , il coefficiente di autodiffusione può essere definito come

$$D_i = \frac{\langle r_i^2 \rangle}{6t} \quad (3.16)$$

Sebbene il coefficiente di mutua diffusione  $D$  sia più facilmente misurabile sperimentalmente rispetto ai coefficienti di autodiffusione  $D_1$  e  $D_2$ , una serie di teorie molecolari sono state proposte per questi ultimi piuttosto che per  $D$ .

Nel paragrafo 3.4 viene esposto il legame esistente tra tali coefficienti in base alla teoria del volume libero.

### 3.1.3 Il processo di permeazione

La permeazione è il fenomeno combinato di assorbimento e diffusione. Esso è ben descritto dal meccanismo di “dissoluzione-diffusione”, già citato in precedenza, secondo cui le molecole di diffondente, spinte da un gradiente di concentrazione, riescono a permeare attraverso una membrana polimerica passando dalla fase esterna ad alta concentrazione di penetrante a quella bassa concentrazione in tre fasi successive (figura 3.2):

- il penetrante presente nella zona ad alta concentrazione in contatto con il film di polimero si scioglie sulla superficie di quest’ultimo;
- successivamente, diffonde attraverso il polimero mediante una serie di salti diffusivi;
- infine, “evapora” nuovamente nella zona a bassa concentrazione.

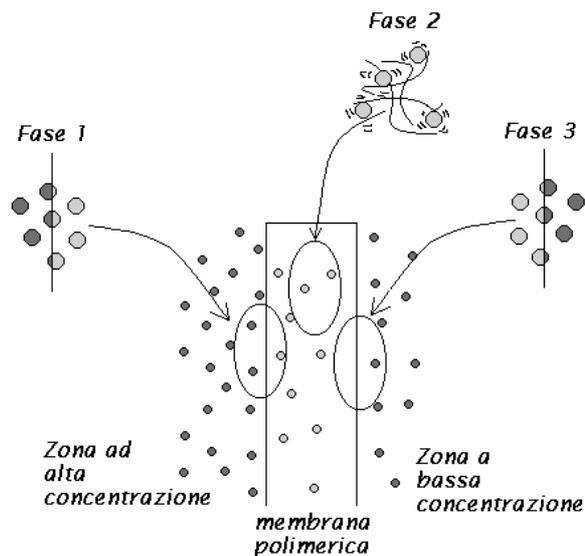


Figura 3.2 Processo di permeazione

Supponendo costante il gradiente di concentrazione, il processo diffusivo richiede quindi un certo tempo per entrare a regime e raggiungere uno stato stazionario, tempo necessario alla saturazione degli spazi disponibili (volume libero) all’interno del polimero per la diffusione.

Una volta che la diffusione è arrivata a regime, la permeazione procede a velocità costante. Durante questo stato stazionario, integrando la I legge di Fick per lo spessore della membrana polimerica  $l$  e la differenza di concentrazione  $(C_1 - C_2)$  tra le sue due facce, si ottiene l'ammontare di penetrante  $Q$  che attraversa la superficie  $A$ , normale alla direzione del flusso, nel tempo  $t$ , ovvero

$$Q = \frac{A \cdot t \cdot D \cdot (C_1 - C_2)}{l} \quad (3.17)$$

Poiché le concentrazioni dei gas sono più convenientemente espresse in termini di pressioni parziali, assumendo valida la legge di Henry (3.7) e sostituendola nell'equazione precedente, si ha

$$Q = \frac{A \cdot t \cdot D \cdot S \cdot (p_1 - p_2)}{l} \quad (3.18)$$

Il prodotto  $D \cdot S$ , come prodotto di due costanti, è a sua volta una costante ed è definita come *costante di permeabilità*

$$P = D \cdot S = \frac{Q \cdot l}{A \cdot t \cdot (p_1 - p_2)} \quad (3.19)$$

La forma matematica di prodotto indica che  $P$  dipende separatamente da  $S$  e  $D$ , ovvero che i due fenomeni in serie non si influenzano vicendevolmente.

In generale, essendo  $D$  o  $S$  o entrambi funzioni della concentrazione, del tempo e dello spazio, anche la permeabilità dipenderà dalle stesse variabili; in tali casi l'equazione (3.19) resta ancora valida, ma definisce un coefficiente di permeabilità medio

$$\bar{P} = \bar{D} \cdot \bar{S} \quad (3.20)$$

ove  $\bar{D}$  è dato dall'equazione (3.15), mentre

$$\bar{S} = \frac{(C_1 - C_2)}{(p_1 - p_2)} \quad (3.21)$$

Solitamente, nella pratica sperimentale, essendo  $p_2, C_2 \approx 0$ ,  $\bar{S}$  si riduce a  $S = C_1/p_1$ .

## 3.2 Determinazione sperimentale dei parametri di trasporto

Come detto in precedenza, la risoluzione dell'equazione di bilancio di massa (3.13), ottenuta imponendo particolari condizioni iniziali ed al contorno, consente di poter classificare il tipo di sistema diffusivo (fickiano ideale, non ideale, non fickiano) e di poter valutare, nel caso di sistemi fickiani, i parametri di trasporto. Nel caso di sistemi fickiani ideali è possibile risolvere in forma chiusa l'equazione (3.13), imponendo particolari condizioni iniziali ed al contorno riproducibili sperimentalmente, ottenendo così una misura diretta dei parametri di trasporto; nel caso di sistemi fickiani non ideali sono disponibili soluzioni approssimate dell'equazione (3.13), attraverso le quali è possibile determinare la legge funzionale che lega il coefficiente di diffusione mutua alla concentrazione. Il caso dei sistemi non fickiani si presenta molto più complesso. Di seguito verranno discussi alcuni metodi di determinazione sperimentale dei parametri di trasporto.

### 3.2.1 La prova di assorbimento

Si consideri un sistema binario e si supponga che la miscela sia ideale. In un esperimento di assorbimento il mezzo diffusivo ha la forma di una lastra piana (geometria monodimensionale), inizialmente (all'istante  $t = 0$ ) ad attività (concentrazione) di penetrante uniforme in tutta la lastra, in equilibrio con la fase esterna di penetrante. L'esperimento ha inizio nel momento in cui da entrambi i lati della membrana cambia istantaneamente l'attività del penetrante, portandola al valore  $a_0$  uguale su entrambi i lati e costante durante tutta la durata della prova. Si assume che l'equilibrio tra la fase esterna di diffondente e le superfici esterne della lastra di polimero avvenga istantaneamente. Nel rispetto delle ipotesi indicate in precedenza si ha

condizione iniziale	$a(x, t = 0) = a_1 = \text{costante}$	$C_i(x, t = 0) = C_1 = S \cdot a_1$
		quindi
condizione al contorno	$\begin{cases} a(x = -l, t) = a_0 = \text{costante} \\ a(x = +l, t) = a_0 = \text{costante} \end{cases}$	$\begin{cases} C_i(x = -l, t) = C_0 = S \cdot a_0 \\ C_i(x = +l, t) = C_0 = S \cdot a_0 \end{cases}$

dove con  $l$  si è indicato il semispessore della lastra. Se  $a_0 > a_1$  il diffondente penetra all'interno della membrana (*esperimento di assorbimento*), al contrario se  $a_0 < a_1$  il penetrante lascia la membrana (*esperimento di desorbimento*).

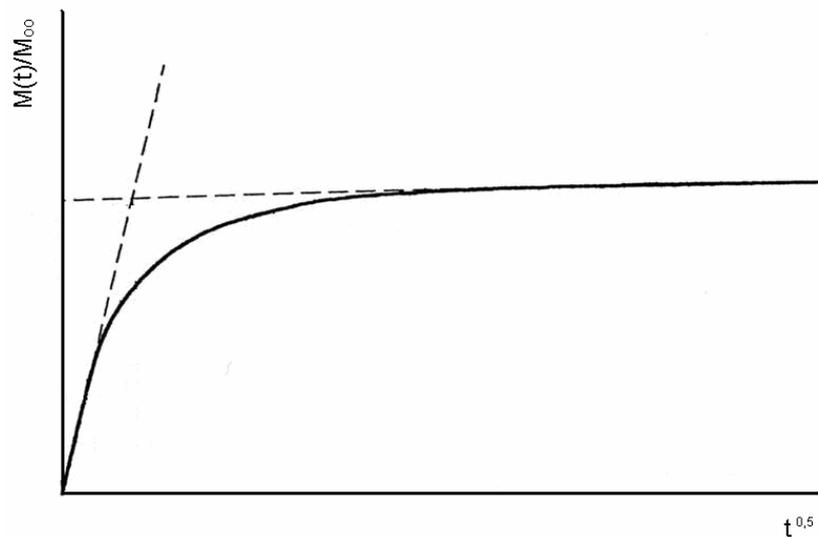


Figura 3.3 *Cinetica di assorbimento*

In queste condizioni, l'equazione (3.13) ha due soluzioni analitiche [28] e sono

$$\frac{m(t)}{m_\infty} = 4 \left[ \frac{Dt}{l^2} \right]^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left( \frac{nl}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (3.22)$$

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

dove con  $m(t)$  si indica la massa assorbita di penetrante al tempo  $t$  e con  $m_\infty$  il valore finale di tale massa (ovvero per  $t \rightarrow \infty$ ). La curva che si ottiene diagrammando i dati sperimentali  $m(t)/m_\infty$  contro la radice quadrata del tempo, prende il nome di *cinetica di assorbimento* (figura 3.3). Solitamente la prima soluzione si utilizza per tempi brevi ( $m(t)/m_\infty < 0.5$ ); noto infatti lo spessore  $l$ , per tempi brevi, la curva è ben approssimata da una retta e dalla pendenza di questa si ricava il coefficiente di diffusione

$$D = \pi \left( \frac{kl}{4} \right)^2 \quad (3.24)$$

ove  $k$  rappresenta la pendenza della retta che approssima la curva di assorbimento sperimentale a tempi brevi. La seconda soluzione della (3.23) permette invece una buona accuratezza per tempi lunghi ( $m(t)/m_\infty > 0.5$ ), considerando solo il primo termine della sommatoria

$$\ln \left( 1 - \frac{m(t)}{m_\infty} \right) = \ln \left( \frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{D\pi^2 t}{l^2} \quad (3.25)$$

diagrammando il primo membro contro  $t$  si ottiene una retta dalla cui pendenza si può risalire al coefficiente di diffusione.

Per sistemi fickiani ideali la curva rappresentante la cinetica di assorbimento coincide con la curva rappresentante la successiva *cinetica di desorbimento*, ove per successiva cinetica di desorbimento si intende la prova di desorbimento successiva alla prova di assorbimento a cui si fa riferimento, ripristinando all'interno del campione il valore di concentrazione presente all'inizio della prova di assorbimento.

Per i sistemi le cui proprietà dipendono dalla concentrazione (fickiani non ideali), il coefficiente di diffusione muta rappresenta una media pesata nell'intervallo  $C_1 - C_0$ .

In tali casi la curva di assorbimento e la relativa di desorbimento non coincidono. Quando  $D$  cresce all'aumentare della concentrazione  $C_i$  la curva di assorbimento giace al di sopra della relativa di desorbimento; il viceversa si verifica se  $D$  decresce all'aumentare della concentrazione.

Per sistemi non fickiani il tratto iniziale della cinetica di assorbimento è non lineare ed inoltre la curva di assorbimento e quella di desorbimento si intersecano.

### 3.2.2 La prova di permeabilità

Analogamente al caso dell'esperimento di assorbimento, inizialmente la membrana polimerica è tenuta in equilibrio con la fase esterna di penetrante all'attività  $a_1$  (corrispondente alla concentrazione  $C_1$  all'interno della membrana). L'esperimento ha inizio portando istantaneamente l'attività del penetrante nella fase esterna da un solo lato della membrana (a monte) fino al valore  $a_0$  (concentrazione  $C_0$ ). Successivamente, durante tutto il corso della prova, sia  $a_1$  che  $a_0$  sono mantenute costanti. Indicando con  $l$  lo spessore della membrana, le condizioni iniziali ed al contorno sopra indicate si traducono matematicamente nelle seguenti equazioni

$$\begin{array}{ll}
 \text{condizione iniziale} & a(x, t = 0) = a_1 = \text{costante} \\
 & C_i(x, t = 0) = C_1 = S \cdot a_1 \\
 & \text{quindi} \\
 \text{condizione al contorno} & \begin{cases} a(x = 0, t) = a_0 = \text{costante} \\ a(x = l, t) = a_1 = \text{costante} \end{cases} \\
 & \begin{cases} C_i(x = 0, t) = C_0 = S \cdot a_0 \\ C_i(x = l, t) = C_1 = S \cdot a_1 \end{cases}
 \end{array}$$

Imponendo le condizioni sopra indicate, la prova di permeabilità consiste nel misurare la quantità di penetrante che attraversa la membrana dalla zona ad alta attività (monte) a quella di bassa attività (valle). Assunto che  $V_1$  sia il volume della fase esterna a valle della membrana e  $\Delta C_1(t)$  sia la variazione di concentrazione di penetrante nella fase esterna a valle, la quantità permeata attraverso la membrana è data da

$$Q(l, t) = V_1 \cdot \Delta C_1(t) \quad (3.26)$$

Affinché le condizioni al contorno possano considerarsi costanti lungo tutta la durata della prova occorre che

$$\frac{\Delta C_1(t)}{C_0 - C_1} \ll 1 \quad (3.27)$$

In figura 3.4 è mostrato il tipico diagramma di una prova di permeabilità. Esso consta di un tratto iniziale concavo verso l'alto, indice del regime transitorio in cui il profilo di concentrazione all'interno della lastra varia con il tempo, ed un successivo tratto lineare raggiunto asintoticamente, proprio del regime stazionario; tale stato viene raggiunto quando la concentrazione di diffondente in

qualunque punto all'interno della membrana non varia più con il tempo. In generale, durante il processo di permeazione, il flusso di massa  $J$  di penetrante che permea l'area  $A$  di polimero è dato da

$$J(x=l,t) = \frac{1}{A} \frac{dQ(l,t)}{dt} \quad (3.28)$$

In regime stazionario questa diventa

$$J_s = \frac{1}{A} \frac{\Delta Q(l,t)}{\Delta t} = \text{costante} \quad (3.29)$$

dove si è indicato con il pedice  $s$  lo stato stazionario. Dalla definizione della costante di permeabilità (3.19), si ricava che

$$P = \frac{1}{A} \frac{l}{\Delta p} \frac{\Delta Q(l,t)}{\Delta t} \quad (3.30)$$

Pertanto, la costante di permeabilità può essere calcolata dalla pendenza del tratto lineare del diagramma  $Q(t) - t$ .

Un'altra grandezza che può essere determinata sperimentalmente è l'intercetta con l'asse delle ascisse (asse del tempo) del tratto rettilineo della curva di permeabilità. Tale grandezza, nota come *time lag*  $\theta$ , rappresenta il tempo caratteristico della permeazione e, nel caso di sistemi fickiani ideali, a partire dalla II legge di Fick risolta con le condizioni iniziali ed al contorno sopra indicate, risulta essere

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (3.31)$$

Pertanto, solo per sistemi fickiani ideali attraverso una singola prova è possibile ottenere una misura diretta del coefficiente di permeabilità, del coefficiente di diffusione mutua e quindi della solubilità. Per sistemi fickiani non ideali, non è sempre possibile trovare una corrispondenza tra  $\theta$  e  $D$ . Per i sistemi non fickiani è comunque riscontrabile uno stato stazionario durante la prova di permeabilità, ma non è possibile fare altre considerazioni, in quanto i tre parametri  $D$ ,  $S$  e  $P$  sono anche funzione del tempo.

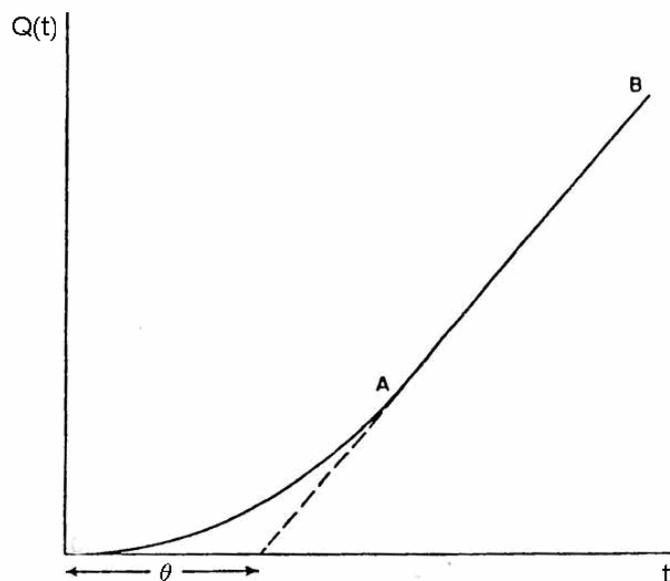


Figura 3.4 Curva di permeabilità

### 3.3 Dipendenze dei parametri di trasporto

I due fattori principali che influenzano il moto segmentale delle catene polimeriche sono la temperatura e la concentrazione (e la sua distribuzione temporale e spaziale) del penetrante assorbito all'interno del polimero. Come noto, un aumento della temperatura incrementa la mobilità molecolare delle catene di polimero; se la densità di energia è sufficiente, il polimero può andare incontro a transizioni strutturali, quali la transizione vetrosa o la fusione, le quali hanno ovviamente un notevole impatto sui processi di soluzione e diffusione. L'effetto di un aumento di temperatura può anche esprimersi come un aumento di volume libero, direttamente correlabile con l'espansione volumetrica del polimero al crescere del moto molecolare.

Anche la presenza del penetrante assorbito può incrementare il volume libero del sistema: in assenza di interazioni specifiche, la mobilità molecolare del polimero viene ad incrementarsi dello stesso ammontare corrispondente all'aumento di temperatura necessario per raggiungere lo stesso incremento di volume libero. Le catene polimeriche e le molecole di penetrante condividono lo stesso volume libero combinato dei componenti della miscela.

La dipendenza dalla concentrazione può differire da quella con la temperatura a causa della possibilità (probabilità) di interazioni specifiche (modalità di assorbimento) che influenzano la mobilità delle molecole e il contributo relativo al volume libero dei componenti della miscela. Se il processo di miscelazione è ideale, ovvero non coinvolge variazioni di volume nella miscelazione, la

variazione di volume libero nel sistema dovuta al crescere della concentrazione sarà proporzionale a quello che si ottiene incrementando la temperatura. In questo tipo di sistema è possibile pertanto riconoscere una sorta di “sovrapposizione” concentrazione-temperatura alla stessa stregua dell’equivalenza tempo-temperatura, tipica dei materiali viscoelastici; ciò implica quindi anche l’esistenza di una relazione tempo-concentrazione per tali sistemi. Queste relazioni concentrazione-temperatura influenzano sia il comportamento viscoelastico che quello al trasporto di massa in sistemi polimero-penetrante e possono risultare utili per la comprensione della natura di tali processi e della loro interazione. Gli effetti dell’assorbimento di un penetrante sulle proprietà viscoelastiche e di trasporto sono direttamente determinabili dalla termodinamica delle soluzioni, con la quale è possibile legare l’ammontare di penetrante assorbito all’equilibrio e la distribuzione di quest’ultimo secondo varie modalità di assorbimento.

La dipendenza dalla temperatura della solubilità in un intervallo relativamente piccolo di temperatura può essere rappresentata da una relazione tipo Arrhenius

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (3.32)$$

dove il calore di soluzione,  $\Delta H_s$ , può essere espresso come somma del calore molare di condensazione,  $\Delta\bar{H}_{cond}$ , e di quello parziale di miscelazione,  $\Delta\bar{H}_1$

$$\Delta H_s = \Delta\bar{H}_{cond} + \Delta\bar{H}_1 \quad (3.33)$$

$\Delta\bar{H}_1$  può essere stimato dalla densità di energia di coesione del penetrante e del polimero secondo l’equazione di Hildebrand

$$\Delta\bar{H}_1 \approx \Delta E_1 = \hat{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \phi_2^2 \quad (3.34)$$

dove  $\delta_1$  e  $\delta_2$  sono le radici quadrate delle densità di energia di coesione del penetrante e polimero rispettivamente,  $\hat{V}_1$  è il volume parziale molare del penetrante e  $\phi_2$  è la frazione volumetrica di polimero nella miscela.

Nel caso in cui il penetrante sia un gas ben al di sopra del suo punto critico (come ad esempio elio, idrogeno, azoto e ossigeno a temperatura ambiente),  $\Delta\bar{H}_{cond}$  risulta trascurabile rispetto a

$\Delta\bar{H}_1$ ; per tali gas, in genere, valori di quest'ultimo sono piccoli e positivi così che la solubilità  $S$  cresce debolmente con il crescere della temperatura. Per gas condensabili e vapori (ad esempio idrocarburi), invece,  $\Delta H_s$  risulta negativo, a causa del contributo dovuto al  $\Delta\bar{H}_{cond}$  e pertanto la solubilità decresce al crescere della temperatura. Infine, la solubilità di penetranti liquidi generalmente cresce al crescere della temperatura (azione solvente) ma può anche decrescere, dipendendo dalla natura delle interazioni dei componenti del sistema.

La dipendenza del coefficiente di diffusione mutua dalla concentrazione di penetrante assorbito, per sistemi nei quali la solubilità segue essenzialmente la legge di Henry è empiricamente rappresentabile con la seguente equazione

$$D = D(0)\exp(\gamma C) \quad (3.35)$$

dove  $D$  può essere  $\bar{D}$  o  $D(C)$ ,  $\gamma$  è un parametro caratteristico del sistema ad una temperatura data e  $D(0)$  è il valore di  $D$  nel limite di  $C \rightarrow 0$ . Questo tipo di equazione è applicabile in genere a sistemi per i quali la concentrazione di vapore assorbito è piccola e la temperatura è sufficientemente elevata da poter considerare con buona approssimazione valida la legge di Henry. Quando questa non rappresenta adeguatamente l'isoterma di assorbimento, la dipendenza di  $D$  dalla concentrazione risulta più complessa. Quando non vi sono interazioni specifiche tra i componenti, l'isoterma di assorbimento può essere rappresentata dall'equazione di Flory-Huggins o dalla seguente espressione

$$S = S(0)\exp(\sigma C) \quad (3.36)$$

dove  $S(0)$  è il valore di  $S$  per  $C \rightarrow 0$  e  $\sigma$  è un parametro caratteristico della dipendenza di  $S$  dalla concentrazione. La dipendenza di  $D$  dalla concentrazione può convenientemente essere espressa in funzione dell'attività (di solito intesa come  $p_1/p_1^0$ ) come segue

$$D = D(0)\exp(\alpha a_1) \quad (3.37)$$

Poiché  $S = C/p_1$ , sostituendo la (3.36) nella (3.37), si ricava

$$D = D(0) \exp\left[\frac{\gamma C}{\exp(\sigma C)}\right] \quad (3.38)$$

dove  $\gamma = \alpha/p_1^0 S(0)$ . Espandendo in serie il termine  $\exp(\sigma C)$  e trascurando i termini di ordine superiore al secondo, si ottiene

$$D = D(0) \exp\left[\frac{\alpha C}{(1 + \sigma C)}\right] \quad (3.39)$$

Se la legge di Henry è rispettata allora  $\sigma = 0$  e l'equazione (3.39) si riduce all'equazione (3.35); quando invece il sistema diffusivo segue l'isoterma suggerita dall'equazione di Flory-Huggins,  $\sigma \rightarrow 1$  e allora

$$D = D(0) \exp(\alpha' \phi_1) \quad (3.40)$$

dove  $\phi_1 = C_1/(1 + C_1)$  è la frazione di volume di penetrante, con  $C_1$  è espresso in termini di unità di penetrante assorbito nello stato condensato (liquido);  $\alpha'$  risulta adimensionale.

Per quanto riguarda la permeabilità, combinando l'equazione (3.36) con la (3.37), si ricava

$$P = P(0) \exp(\sigma C + \alpha a_1) \quad (3.41)$$

dove  $P(0) = S(0) \cdot D(0)$ . Quando la legge di Henry risulta valida, questa dipendenza si riduce ad una dipendenza esponenziale dall'attività o pressione. A basse pressioni, la dipendenza dalla pressione può ridursi anche ad una di tipo lineare.

La dipendenza dalla temperatura dei coefficienti di diffusione e permeabilità, in un intervallo piccolo di temperatura, può essere rappresentato dalle seguenti equazioni

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (3.42)$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad (3.43)$$

dove  $E_D$  e  $E_P$  sono le energie di attivazioni apparenti per il processo di diffusione e permeazione rispettivamente. Dalla (3.19) segue che

$$E_P = \Delta H_s + E_D \quad (3.44)$$

e

$$P_0 = S_0 \cdot D_0 \quad (3.45)$$

Confrontando le equazioni (3.35), (3.37) e (3.40) con la (3.42) e con l'assunzione che i termini pre-esponenziali non siano influenzati da variazioni di concentrazione, deriva che

$$E_D = E_D(C \rightarrow 0) - yRT \quad (3.46)$$

dove  $y$  può essere  $\gamma C$ ,  $\alpha a_1$  o  $\alpha' \phi_1$ . Il valore di  $E_D(C \rightarrow 0)$  è una misura dell'energia di attivazione apparente della diffusione in una matrice polimerica non affetta dalla presenza di penetrante in termini di moti molecolari; la quantità  $yRT$  è l'ammontare di cui l'energia di diffusione è ridotta a causa dell'assorbimento del penetrante. I parametri  $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\alpha'$  caratterizzano l'efficacia con la quale lo stesso ammontare di diversi penetranti plasticizza un polimero, facilitando la sua mobilità molecolare e, quindi, incrementandola velocità di diffusione del penetrante.

L'azione plasticizzante del penetrante assorbito sarà maggiore (aumento di  $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\alpha'$ ) quanto più la mobilità molecolare risulta minore (ad esempio diminuzione di temperatura, aumento delle interazioni polimero-polimero) e il potere solvente del penetrante maggiore. In generale, l'efficienza di plasticizzazione cresce al crescere della mobilità del penetrante e al diminuire della forma e dimensioni delle molecole di penetrante.

Quando i coefficienti di diffusione e permeabilità sono misurati in un ampio intervallo di temperature, le curve di  $\ln D$  o  $\ln P$  contro  $1/T$  sono spesso non lineari e concave verso l'asse della temperatura.

La maggior parte delle teorie e modelli per rappresentare o stimare il coefficiente di diffusione mutua e/o la sua dipendenza dalla temperatura e concentrazione si basano sull'assunzione che la diffusione di un penetrante all'interno di un mezzo omogeneo avvenga mediante una sequenza di "salti" diffusivi, durante i quali la molecola diffondente supera una barriera energetica per passare da una posizione a quella successiva. L'unità di diffusione o di salto coinvolge il riarrangiamento

cooperativo della molecola di penetrante e dei segmenti di catene polimeriche circostanti, cioè non è necessario che si formi un “buco” nella struttura polimerica tra due posizioni successive del penetrante (sebbene questo costituisca invece la base per molti modelli teorici): la molecola di penetrante e le catene polimeriche possono condividere uno stesso volume sia prima che dopo il salto diffusivo. Tuttavia, un certo numero di interazioni (ad esempio tipo van der Waals) tra le molecole diffondenti e le catene polimeriche devono essere vinte per consentire il riarrangiamento locale della struttura. L’ammontare di energia richiesta per questa ridisposizione (o “formazione del buco”) sarà maggiore quanto maggiori saranno le dimensioni e geometria della molecola penetrante.

Affinché il salto diffusivo avvenga quindi con successo deve essere disponibile una certa localizzazione di energia tale da vincere le forze coesive del mezzo diffusivo e consentire il ridisposizione dell’insieme penetrante-catene polimeriche circostanti.

Dipendendo dalla mobilità relativa delle molecole di penetrante e dei segmenti di catene polimeriche, il moto diffusivo è quindi fortemente influenzato da fattori quali dimensioni, forma, concentrazione del penetrante, interazioni e temperatura.

Secondo l’approccio probabilistico, la diffusione di molecole semplici di una fase gassosa può essere considerata analoga a quella con cui le stesse molecole si muovono in un liquido semplice: le molecole di una sostanza non soggette ad alcun tipo di interazioni si muovono casualmente in tutte le direzioni dello spazio spinte dalla propria energia cinetica (agitazione termica). Questo porta inevitabilmente le molecole ad occupare il maggior volume possibile ed a spostare il proprio baricentro dalle zone ad alta concentrazione a quelle a più bassa concentrazione; l’equilibrio verrà raggiunto quando la concentrazione delle molecole nello spazio a loro disposizione sarà uniforme. La semplice ipotesi di mancanza di interazioni tra le singole molecole della specie diffondente e il mondo esterno, rende valida la I legge di Fick (equazione 3.11), dove il coefficiente di diffusione mutua dipende solo dalla temperatura. Poiché in ogni punto dello spazio tutte le direzioni sono egualmente probabili, la probabilità che il salto diffusivo avvenga vale  $1/6$ ; se con  $\lambda$  si indica la distanza caratteristica di salto, con  $\nu$  la frequenza di salto, vale la relazione

$$D = \frac{\nu\lambda^2}{6} \quad (3.47)$$

L’ipotesi di non interazione è tuttavia giustificabile in un numero ristretto di casi; quando la concentrazione del diffondente è elevata, la sola presenza di forze attrattive di tipo van der Waals genera velocità di diffusione diverse a seconda della concentrazione. Avendo ipotizzando un moto

stocastico per il diffondente si è quindi anche implicitamente ipotizzato che la velocità media delle molecole sia nulla. Secondo un approccio termodinamico, in presenza di un potenziale esterno, la velocità media di una particella è data da

$$v_x = -\frac{1}{\zeta} \underbrace{\frac{\partial U}{\partial x}}_{F_x} \quad (3.48)$$

dove  $\zeta$  è il coefficiente di frizione. Il caso di un potenziale esterno diverso da zero richiede un'equazione più generale di quella di Fick che tenga conto non soltanto del flusso stocastico delle particelle ma anche del contributo dovuto alla presenza di un campo di forze. Tenendo conto di entrambi i contributi, si ha

$$J = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\rho}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (3.49)$$

poiché in condizioni d'equilibrio, risulta

$$\rho_{eq}(x) \propto \exp\left[-\frac{U(x)}{k_B T}\right] \quad (3.50)$$

Si ottiene la *diffusività termodinamica*, definita da Einstein, come

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (3.51)$$

Più in generale, da quanto esposto in precedenza, l'evento "salto diffusivo" può essere visto come il simultaneo avverarsi di due eventi:

- nelle vicinanze della posizione occupata dalla molecola di penetrante si deve aprire un buco di dimensioni paragonabili ad essa;
- la molecola deve possedere un'energia tale da saltare dalla posizione attuale di equilibrio a quella nuova.

La probabilità che si verifichi un salto diffusivo quindi è una probabilità composta, data dall'avverarsi simultaneo o successivo dei due eventi semplici. In base al principio delle probabilità composte, se con  $p_b$  si indica la probabilità di formazione di un buco di dimensioni idonee e con  $p_m$  la probabilità che la molecola diffondente abbia energia sufficiente ad eseguire un salto nella nuova posizione di equilibrio, la probabilità di salto è data da

$$P_{salto} = p_b \cdot p_m \quad (3.52)$$

Si può dimostrare che l'energia richiesta per la formazione di un buco delle dimensioni pari a quelle della molecola è uguale all'energia di vaporizzazione  $E_V$ ; poiché l'energia richiesta per saltare nella nuova posizione è trascurabile se confrontata all'energia di vaporizzazione, è possibile approssimare la probabilità di salto alla probabilità di trovare un'energia pari a  $E_V$ , che secondo Boltzmann è data da

$$P_{E \geq E_V} = \exp\left(-\frac{E_V}{RT}\right) \quad (3.53)$$

La frequenza di salto diffusivo risulta allora proporzionale a tale probabilità, il che giustifica l'andamento tipo Arrhenius del coefficiente di diffusione mutua, e l'equazione (3.47) diviene allora

$$D = \left(\frac{\lambda^2 \nu}{6}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.54)$$

Tale rappresentazione può essere sintetizzata nella forma generale

$$D = A_d \omega \quad (3.55)$$

dove  $\omega$  è la probabilità di successo di salto diffusivo e  $A_d$  è un parametro caratteristico del penetrante o, più esattamente, del volume occupato dal penetrante durante il salto diffusivo; pertanto, ci si aspetta che quest'ultimo dipenda dalla forma e dimensione del penetrante.

Da un punto di vista termodinamico, la semplice rappresentazione fornita dall'equazione (3.54) è limitata dal fatto che il termine  $\lambda^2 \nu$  è composto da una non specificata distanza di salto e frequenza tale che il loro prodotto è meglio considerato come parametro di fitting sperimentale.

### 3.4 Modelli teorici: previsione del coefficiente di diffusione mutua

Molte teorie e modelli, più o meno complessi, sono stati sviluppati allo scopo di stimare tali parametri: essenzialmente, questi si basano o sull'ammontare di energia richiesta per la distorsione di un certo volume critico  $v_c$ , al contrario, sulla disponibilità di una distribuzione favorevole di eccesso di volume localizzato (*volume libero*) che permetta il salto diffusivo. Il primo approccio, basandosi su modelli specifici di moti molecolari, utilizza la meccanica statistica per calcolare i parametri termodinamici; il secondo approccio, non considera il sistema polimero-solvente a livello molecolare, bensì come una regione soggetta alla termodinamica statistica caratterizzata da parametri di sistema, quali distribuzione di energia o frazioni di volume libero.

Secondo, quest'ultimo approccio, il movimento di una molecola di penetrante in una matrice polimerica richiede la presenza di un pacchetto minimo di volume non occupato, generalmente indicato come volume libero del sistema. Eccetto che per piccole molecole di gas, il processo di trasporto avviene quando vi è anche la presenza di movimenti vibrazionali delle catene polimeriche. Questo concetto è alla base di varie formulazioni delle cosiddette teorie del volume libero usate per spiegare molti aspetti delle proprietà meccaniche e di trasporto.

Sulla base del lavoro di Bearman (1961) [29], nel quale si evidenzia il legame tra il coefficiente di mutua diffusione e i coefficienti di attrito, Duda et al. (1979) hanno derivato una teoria per la valutazione del coefficiente di diffusione mutua valida per miscele di polimero-solvente mediante l'utilizzo dei soli coefficienti di auto-diffusione  $D_1$  e  $D_2$  [30-33].

In base a questo modello, sulla scorta dei lavori originali di Cohen e Turnbull [34], l'espressione del coefficiente di auto diffusione del solvente è data dalla seguente relazione

$$D_1 = D_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma(\omega_1 \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH}}\right) \quad (3.56)$$

dove  $\hat{V}_1^*$  e  $\hat{V}_2^*$  rappresentano il volume specifico critico richiesto per un salto di una unità di solvente e di polimero rispettivamente (e quindi dipendono dalla loro struttura),  $\hat{V}_{FH}$  è invece il volume libero specifico medio,  $\omega_1$  e  $\omega_2$  sono le frazioni massiche di solvente e di polimero, mentre  $\xi$  è definito come il rapporto tra il volume critico molare del solvente e quello del polimero, ovvero

$$\xi = \frac{\tilde{V}_1^*}{\tilde{V}_2^*} = \frac{\hat{V}_1^* M_{1J}}{\hat{V}_2^* M_{2J}} \quad (3.57)$$

dove  $M_{1,j}$  rappresenta il peso molecolare dell'unità di salto del solvente che in genere, se il solvente ha un basso peso molecolare, è assunto uguale a  $M_1$  ed  $M_{2,j}$  quello dell'unità di salto di polimero; tale fattore dipende dunque dalla mobilità macromolecolare e quindi da  $T_{g2}$ . Infine  $\gamma$  è un fattore numerico compreso tra 0.5 e 1 introdotto per tener in conto le possibili sovrapposizioni tra gli elementi di volume libero e dipende quindi dalla distribuzione del volume libero.

Il termine  $\exp(-E_1/kT)$  tiene conto dell'energia richiesta ad una molecola di penetrante per vincere le forze di attrazione che la legano ai primi vicini, prima di effettuare il "salto" diffusivo in uno spazio vuoto contiguo.

Il termine in parentesi nel secondo esponenziale esprime il concetto base della teoria del volume libero: il coefficiente di diffusione è infatti proporzionale alla probabilità per un dato diffondente di trovare un buco di dimensioni almeno pari al volume minimo richiesto per il salto. Tale probabilità dipende dal rapporto tra il volume specifico  $\hat{V}_1^*$  dell'unità diffondente e il volume libero specifico visto dall'unità diffondente in soluzione; per molecole non molto asimmetriche si ammette che esso è lo stesso dell'unità diffondente di polimero ed è dato pertanto da  $\hat{V}_{FH}$  totale diviso le moli totali di unità diffondenti del polimero e del solvente.

Analogamente per il polimero si ha

$$D_2 = \frac{A}{(N^*/N)M_2} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma(\omega_1\hat{V}_1^* + \xi\omega_2\hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH}}\right) \quad (3.58)$$

dove  $N$  rappresenta il numero di segmenti con orientazione libera in una macromolecola di polimero,  $N^*$  il numero effettivo di segmenti in ogni catena ed  $M_2$  il peso molecolare del polimero.

Bisogna aggiungere che nell'equazione (3.56),  $E_1$  dipende ovviamente dal tipo di molecole (polimero o solvente) che circondano la molecola di solvente che effettua il salto diffusivo e quindi  $E_1$  è funzione della concentrazione di solvente. Per quanto possa essere non ben definita la dipendenza tra  $E_1$  e  $\omega_1$  dai dati sperimentali per miscele di polimeri concentrati ( $\omega_1$  piccoli), per valori di  $T$  vicini alla temperatura di transizione vetrosa del polimero ( $T < T_{g2} + 100^\circ\text{C}$ ) il processo di diffusione è dominato dalla scarsità di volume libero e le interazioni molecolari assumono una minore importanza.

Alla luce di quanto esposto ed in considerazione delle condizioni operative ( $\omega_1 \rightarrow 0$  e temperature prossime al limite sopra definito), è possibile trascurare il termine inerente all'energia di attivazione (in pratica:  $E_1 \rightarrow 0$ ).

Nell'ipotesi che  $D_1 \gg D_2$ , sperimentalmente verificato nei sistemi polimero-solvente, e di diluizione infinita del solvente, cioè  $\omega_1 \rightarrow 0$ , Duda e Vrentas [33] hanno ricavato la seguente espressione

$$D = \frac{D_1 \rho_1 \rho_2 \hat{V}_2}{kT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} = \frac{D_1 \omega_1 \omega_2}{kT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1} \right)_{T,P} \quad (3.59)$$

da cui

$$D = D_{01} \exp \left( - \frac{\gamma (\omega_1 \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH}} \right) \frac{\omega_1 \omega_2}{kT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1} \right)_{T,P} \quad (3.60)$$

dove si è inglobato il termine energetico nel fattore pre-esponenziale  $D_{01}$ , che si è assunto indipendente dalla temperatura.

Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  la fenomenologia si fa più complessa, in quanto il materiale si trova in una struttura di non equilibrio termodinamico. Nei polimeri gommosi ( $T > T_g$ ), le macromolecole hanno sufficiente mobilità tale da raggiungere, in tempi più o meno lunghi, uno stato di equilibrio termodinamico; tale mobilità molecolare consente di trattare il polimero, dal punto di vista del trasporto, alla stregua di un liquido, con la differenza però che l'assorbimento del penetrante rigonfia il mezzo, provocando un aumento del volume libero e quindi della mobilità dei segmenti di catena polimerici. Quando la temperatura scende al di sotto di  $T_g$ , vengono soppressi i moti cooperativi che garantiscono gli assestamenti locali delle macromolecole ed il polimero non riesce a densificare come "vorrebbe", lasciando nella struttura un certo numero di vuoti di fuori equilibrio, generando un eccesso di volume libero. Tale struttura "congelata", lontana dall'equilibrio termodinamico è caratteristica dei polimeri vetrosi ( $T < T_g$ ).

Mentre nello stato gommoso il volume libero è una funzione di stato (dipendendo in modo univoco da temperatura e pressione del sistema), nello stato vetroso non è lecito parlare di volume libero del materiale bensì di volume libero del campione; parte di questo volume viene lentamente recuperato dal campione, dando luogo a comportamenti dipendenti dal tempo. Pertanto, va ridefinito il volume libero del sistema.

Duda e Zelinsky [33] hanno suggerito la seguente relazione generale per il coefficiente di diffusione mutua per  $T < T_{gm}$ , temperatura di transizione vetrosa del sistema polimero-solvente

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma(\omega_1 \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH}^g}\right) Q \quad (3.61)$$

In tale espressione solo i fattori  $\hat{V}_{FH}^g$  e  $Q$  sono influenzati dalla transizione vetrosa. Il volume libero free hole del sistema  $\hat{V}_{FH}^g$  è dato dalla media pesata di quello del solvente e del polimero e dall'eccesso di volume del polimero vetroso, ottenuto considerando la differenza del coefficiente di espansione volumetrica tra lo stato vetroso  $\alpha_{2g}$  e quello gommoso  $\alpha_{2r}$ ; in simboli,

$$\hat{V}_{FH}^g(T < T_{gm}) = \omega_1 \hat{V}_{FH,1}(T) + \omega_2 \hat{V}_{FH,2}(T) + \omega_2 \hat{V}_2^0(T_{gm}) (\alpha_{2g} - \alpha_{2r}) (T - T_{gm}) \quad (3.62)$$

Il fattore  $Q$  tiene in conto la dipendenza dalla concentrazione del potenziale chimico del solvente. Numerosi modelli termodinamici di assorbimento [33] sono stati proposti per la determinazione di questo parametro, sebbene l'applicabilità di tali teorie appaia un paradosso per descrivere uno stato di non equilibrio come quello vetroso.

Il fatto che la struttura polimerica sia congelata e che gran parte del volume libero sia attribuibile ai microvuoti fa sì che il meccanismo di trasporto sia differente tra stato gommoso e vetroso: nel gommoso i salti diffusivi avvengono allorquando nelle vicinanze del penetrante si crea un buco dalle dimensioni opportune; nel vetroso a questo meccanismo se ne sovrappone un altro: il salto che può avvenire tra un microvuoto ed un altro, qualora il penetrante abbia energia sufficiente.

Il modello che meglio schematizza tale fenomenologia in parallelo è il *dual mobility model*. Partendo dal *dual sorption model*, tale teoria si fonda sulle seguenti ipotesi:

- il penetrante si assorbe in maniera casuale con legge tipo Henry

$$C_D = k_D(T) \cdot p \quad (3.63)$$

- nei microvuoti, invece, si ha un assorbimento di tipo alla Langmuir in siti specifici (“holes”)

$$C_H = C'_H \left( \frac{b(T)p}{1 + b(T)p} \right) \quad (3.64)$$

- le due diverse popolazioni sono in equilibrio locale tra loro e sono caratterizzate da diverse mobilità e quindi diffusività,  $D_D$  e  $D_H$ .

Nelle precedenti equazioni, con  $p$  si è indicata la pressione parziale esterna del penetrante e con  $C_D$  e  $C_H$  le popolazioni assorbite rispettivamente alla Henry e Langmuir;  $k_D$  è la costante di Henry, mentre  $b$  e  $C'_H$  sono le costanti di Langmuir.

Sulla base di queste ipotesi, si ricava la seguente espressione

$$D = D_D \cdot \frac{\left( 1 + \frac{RK}{(1 + \alpha C_D)^2} \right)}{\left( 1 + \frac{K}{(1 + \alpha C_D)^2} \right)} \quad (3.65)$$

dove  $R = D_H/D_D$ ,  $K = C'_H b/k_D$  e  $\alpha = b/k_D$ .

Di solito, la mobilità delle molecole nei microvuoti è ridotta rispetto a quella che si ha in seno alle catene; pertanto,  $R < 1$  e  $D$  risulta una funzione crescente di  $C_D$ . In effetti, quando la concentrazione  $C_D$  aumenta, anche  $C_H$  aumenta, ma in maniera meno che proporzionale: il riempimento dei vuoti giunge a saturazione ed il peso della specie più lenta ( $C_H$ ) diminuisce all'aumentare di  $C$ , producendo un aumento di  $D$ .

### 3.5 Trasporto di massa in sistemi eterogenei

Il trasporto di massa in sistemi a più fasi o più componenti risulta più complesso rispetto al caso in cui il mezzo diffusivo sia un polimero amorfo, dipendendo dalla natura e grandezza delle interazioni tra i componenti, dall'ammontare e distribuzione delle diverse fasi, dalla presenza di zone di interfase e dalla comparsa quindi di fenomeni interfacciali.

Limitandosi all'analisi dei solo sistemi binari, i sistemi eterogenei possono classificarsi in due categorie:

- *sistemi dispersi*, in cui la fase meno abbondante è presente in forma di domini separati gli uni dagli altri;
- *sistemi bicontinui*, in cui le fasi risultano connesse in tutto il materiale.

Un polimero semicristallino rappresenta già un caso di materiale eterogeneo, in cui sono presenti due fasi distinte: la fase cristallina e quella amorfa; non potendo la fase cristallina avere continuità in tutto il materiale, un polimero semicristallino può considerarsi un sistema disperso. La fase amorfa è caratterizzata da disordine molecolare a lungo raggio e può presentarsi, come detto, a seconda se il materiale si trova al di sopra o al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa, allo stato gommoso o vetroso. La fase cristallina, invece, è caratterizzata dalla formazione di strutture con un certo grado di ordine e non risente della temperatura di transizione vetrosa, e risulta stabile fino alla raggiungimento della temperatura di fusione  $T_m$  del polimero, più alta di  $T_g$ .

La presenza dei domini cristallini in un polimero ha almeno due effetti sulle sue proprietà di trasporto di massa. A temperature ben al di sotto di quella di fusione  $T_m$  del polimero, le regioni cristalline risultano generalmente inaccessibili alla maggior parte dei penetranti; pertanto, tali domini sono da considerarsi come volume escluso per il processo di assorbimento e come barriere impermeabili per il processo diffusivo. L'altro effetto sul processo di assorbimento e diffusivo risiede nel fatto che la presenza dei domini cristallini altera la struttura amorfa del polimero nelle sue adiacenze: infatti, le catene polimeriche di "confine", presentano una mobilità ridotta, rispetto a quelle del bulk amorfo di polimero, potendosi considerare come cross-link vincolate ai domini cristallini.

La presenza di un volume escluso fa sì che debba essere ricalcolato l'effettivo volume efficace al trasporto di massa: il penetrante si solubilizzerà pertanto solo nelle zone di amorfo accessibili,

comprendendo anche tutte le superfici, vuoti e difetti dovuti al processo di cristallizzazione. La solubilità di un polimero semicristallino potrà essere espressa come [35]

$$S = S_a \Phi_a \quad (3.66)$$

dove  $S_a$  è il coefficiente di solubilità del polimero completamente amorfo, tenendo in considerazione gli effetti dovuti a superfici e vuoti.

Per quanto riguarda il processo diffusivo, la presenza di zone in cui la specie diffondente non può penetrare ha sostanzialmente l'effetto di allungare il percorso diffusivo e quindi di far diminuire il coefficiente di diffusione. Si definisce *tortuosità*  $\tau$  il fattore geometrico che scala la diffusività  $D^*$  del mezzo permeabile, secondo la relazione

$$D = \frac{D^*}{\tau} \quad (3.67)$$

Essendo il coefficiente di diffusione il rapporto tra la distanza quadratica media percorsa dal diffondente ed il tempo impiegato per percorrerla, per come è stata definita, la tortuosità è il rapporto tra il percorso attuale che il penetrante deve percorrere e la minima distanza che lo stesso percorrerebbe in assenza di ostacoli dovuti alla fase dispersa. La tortuosità dipende quindi dalla forma, dimensioni e ammontare della fase impermeabile.

Se le distanze caratteristiche tra i domini cristallini sono maggiori delle dimensioni degli stessi, la tortuosità può essere espressa in funzione della sola frazione volumetrica della fase dispersa  $A$  e non della sua forma o dimensione dei domini [36], secondo

$$\tau = (1 - \phi_A)^m \quad (3.68)$$

dove  $m < 0$  e dipende dalla morfologia del sistema; tale parametro è da determinarsi sperimentalmente. La maggior parte dei polimeri semicristallini con cristalli impermeabili segue generalmente questa legge.

La sola tortuosità non spiega l'evidenza sperimentale ed in particolare della dipendenza del coefficiente di diffusione dalla specie penetrante. Per tenere in conto di questo fattore, Michaels e Parker [37] hanno introdotto un ulteriore parametro  $\beta$ , riscrivendo la (3.67) come

$$D = \frac{D^*}{\tau\beta} \quad (3.69)$$

Il fattore  $\beta$  inizialmente battezzato *fattore di immobilizzazione*, poiché doveva rappresentare la ridotta mobilità dei segmenti amorfi nelle immediate vicinanze dei cristalli, è stato successivamente rinominato *fattore di bloccaggio*: esso tiene conto del fatto che i cristalli polimero sono organizzati in strutture lamellari intervallate da sottili strati di materiale amorfo, assimilabili a canali in cui le specie più piccole riescono a diffondersi facilmente. In quest'ottica,  $\beta$  viene così a dipendere fortemente dalle dimensioni del penetrante.

Un altro modo di interpretare il problema dell'allungamento del percorso diffusivo è stato proposto da Michaels e Bixler [38], i quali hanno introdotto al posto della tortuosità il *detour ratio*  $\Psi$ , definito come

$$\Psi = \frac{1}{\tau} \quad (3.70)$$

da cui

$$D = \frac{\Psi D^*}{\beta} \quad (3.71)$$

Per stimare  $\Psi$ , gli autori hanno proposto la seguente relazione empirica

$$\tau = (1 - \phi_A)^n \quad (3.72)$$

con  $n < 0$ ; tale relazione risulta in perfetto accordo con la (3.68).

Da quanto esposto sul caso dei domini cristallini, appare chiaro che il processo di permeazione in un sistema eterogeneo risulta, dunque, molto complesso: il trasporto dipenderà non solo dalle proprietà e dall'ammontare relativo dei componenti, ma anche fortemente dalla morfologia del sistema. Queste considerazioni rendono difficile una modellazione matematica rigorosa di tale fenomeno, ad esclusione di un numero ristretto di casi, quali ad esempio il caso di  $n$  strati di materiali in serie ed in parallelo. In serie, il flusso di massa è lo stesso attraverso ogni singolo strato e dalla (3.29), si ha quindi che

$$J = P_i \left( \frac{\Delta p_i}{x_i} \right) = P \cdot \left( \frac{\Delta p}{l} \right) \quad (3.73)$$

dove  $l$  rappresenta lo spessore totale del laminato costituito dalle  $n$  lamine di spessore  $x_i$ , aventi costante di permeabilità  $P_i$ , sulle cui facce insiste il gradiente di pressione  $\Delta p_i$  e  $P$  è dato da

$$\frac{1}{P} = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i/l)}{P_i} \quad (3.74)$$

In sistemi in parallelo, ogni singolo strato contribuisce al flusso totale in maniera additiva, secondo la seguente equazione

$$J = \sum_{i=1}^n A_i P_i \frac{\Delta p}{l} \quad (3.75)$$

dove  $A_i$  è la frazione di area della specie  $i$  e  $\Delta p$  è la differenza di pressione che esiste sulle facce del film di spessore  $l$ .

Le semplici equazioni (3.73) e (3.75) rappresentano solo gli estremi di un ampio spettro di comportamenti al trasporto di massa che può esibire un materiale eterogeneo.

### 3.6 Trasporto di massa in polimeri caricati: modelli per stati stazionari

In linea teorica, la presenza di una fase impermeabile in una matrice polimerica ha effetti sia sul comportamento in stazionario che in transitorio, riducendo la permeabilità ed incrementando il time lag rispettivamente. Nella trattazione che segue, lo studio sulla riduzione di permeabilità dei compositi è approfondito sulla base dell'influenza del filler sulla sola diffusione, trascurando l'effetto sulla solubilità introdotto dal volume escluso al trasporto.

In letteratura sono stati proposti diversi modelli teorici per prevedere il comportamento al trasporto di massa per varie geometrie di sistemi eterogenei, con filler di varia forma, distribuito in maniera periodica.

Il primo modello teorico lo si deve a Maxwell (1881) [39]; questo descrive il coefficiente di diffusione mutua di un mezzo continuo caricato con una sospensione di sfere impermeabili, secondo la formula

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \Phi}{1 + \frac{\Phi}{2}} \quad (3.76)$$

dove  $D_0$  è il coefficiente di diffusione mutua del mezzo diffusivo omogeneo in assenza di sfere e  $\Phi$  è la frazione volumetrica di sfere. Come si osserva dalla (3.76),  $D$  risulta indipendente dalle dimensioni delle sfere, dipendendo solo dalla loro frazione volumetrica. Tale modello risulta accurato solo nel limite di basse concentrazioni di sfere, tipicamente  $\Phi < 0.1$ . In queste condizioni, si vede come le sfere abbiano comunque un piccolo effetto su  $D$ : se  $\Phi = 0.1$ ,  $D$  si riduce del 15% rispetto a  $D_0$ .

Nel caso in cui il filler sia un array periodico di cilindri infiniti impermeabili, orientati parallelamente alla superficie della membrana, si ha

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \Phi}{1 + \Phi} \quad (3.77)$$

Anche tale modello, dovuto a Lord Rayleigh (1892) [40], vale nel limite di bassi valori di  $\Phi$  e prevede che il coefficiente di diffusione mutua  $D$  sia indipendente dalla dimensione dei cilindri; come nel caso precedente, il modello mostra che l'effetto dovuto alla presenza dei cilindri risulta modesto sulla riduzione di  $D$ . Risultati analoghi sono ottenuti per altre geometrie simili di filler, quali cubi o sfere porose.

Petropoulos [41] ha proposto una panoramica comparativa dei principali approcci applicati allo studio della permeabilità  $P_c$  di un composito binario, nell'ipotesi in cui le due fasi A e B non interagiscono tra loro e formano domini distinti di dimensioni micrometriche, le cui permeabilità  $P_A$  e  $P_B$  non siano apprezzabilmente diverse dalle corrispondenti fasi bulk di A e B. Tali assunzioni sono solitamente verificate nei casi di blend polimeriche non omogenee, copolimeri a blocchi o aggraffati che esibiscano domini ben sviluppati, schiume, polimeri semicristallini e caricati con filler micrometrici. Assumendo che A sia la fase dispersa e B quella continua, per una dispersione diluita di A, dove quindi la distanza tra i domini sia sufficientemente elevata da considerare la

diffusione attorno alla fase dispersa indisturbata dalla presenza delle altre, si ha l'equazione generale

$$\frac{P_C}{P_B} = 1 + (1 + H)\Phi_A \left[ \frac{\gamma + H}{\gamma - 1} - \Phi_A \right]^{-1} \quad (3.78)$$

dove  $\gamma = P_A/P_B$ ,  $\Phi_A$  è la frazione volumetrica di A e  $H$  è un parametro tale che per  $H \rightarrow \infty$  o  $H = 0$ , si ha la permeabilità di un composito a strati in parallelo o in serie, rispettivamente; per  $H = 2$  o  $1$  l'equazione (3.78) restituisce l'equazione di Maxwell (3.76) o l'equazione di Lord Raleigh (3.77), rispettivamente.

Dispersioni più concentrate sono state affrontate invece secondo due approcci diversi. Il primo, più semplice, risulta applicabile nel caso di una dispersione random di particelle sferiche; introducendo alcune approssimazioni, Bruggeman, Böttcher e Higuchi hanno trovato le seguenti espressioni, rispettivamente

$$\left( \gamma - \frac{P_C}{P_B} \right) \cdot \left( \frac{P_C}{P_B} \right)^{1/3} = (1 - \phi_A) \cdot (\gamma - 1) \quad (3.79)$$

$$\left( 1 - \frac{P_C}{P_B} \right) \cdot \left( \gamma + 2 \frac{P_C}{P_B} \right) = 3 \cdot \Phi_A \cdot (\gamma - 1) \quad (3.80)$$

$$\frac{P_C}{P_B} = 1 + 3 \cdot \Phi_A \left[ \frac{(\gamma + 2)}{(\gamma - 1)} - \Phi_A - 0.78 \frac{(1 - \Phi_A) \cdot (\gamma - 1)}{(\gamma + 2)} \right]^{-1} \quad (3.81)$$

Il secondo approccio, più rigoroso, riguarda la permeabilità di compositi in cui la fase dispersa sia un array regolare di sfere impaccate o di cilindri a maglia quadrata; per questi sistemi, rispettivamente, si ha

$$\frac{P_C}{P_B} = 1 + 3 \cdot \Phi_A \cdot \left[ \frac{(\gamma + 2)}{(\gamma - 1)} - \Phi_A - \frac{k_1 \cdot \Phi_A^{10/3}}{\left( \gamma + \frac{4}{3} \right) - k_2 \cdot \Phi_A^{7/3}} - \frac{k_3 \cdot (\gamma - 1) \cdot \Phi_A^{14/3}}{\left( \gamma + \frac{6}{5} \right)} + \dots \right]^{-1} \quad (3.82)$$

$$\frac{P_C}{P_B} = 1 + 2 \cdot \Phi_A \cdot \left[ \frac{(\gamma+1)}{(\gamma-1)} - \Phi_A - 0.306 \cdot \Phi_A^4 \cdot \frac{(\gamma-1)}{(\gamma+1)} - 0.0134 \cdot \Phi_A^8 \cdot \frac{(\gamma-1)}{(\gamma+1)} + \dots \right]^{-1} \quad (3.83)$$

Nella precedente, la permeabilità relativa è stata ottenuta come serie troncata, mentre nella (3.82)  $k_1 = 1.315$ ,  $k_2 = 0.409$  e  $k_3 = 0.016$  nel caso di sfere impaccate secondo una configurazione cubica semplice; nel caso di configurazione cubica a corpo centrato e a facce centrate è stato ottenuto solo  $k_1 = 0.129$  e  $k_1 = 0.0752$ , rispettivamente. In figura 3.5 è illustrato il caso in cui  $\gamma = 0$ , quando la fase dispersa A sia un filler impermeabile o un cristallite.

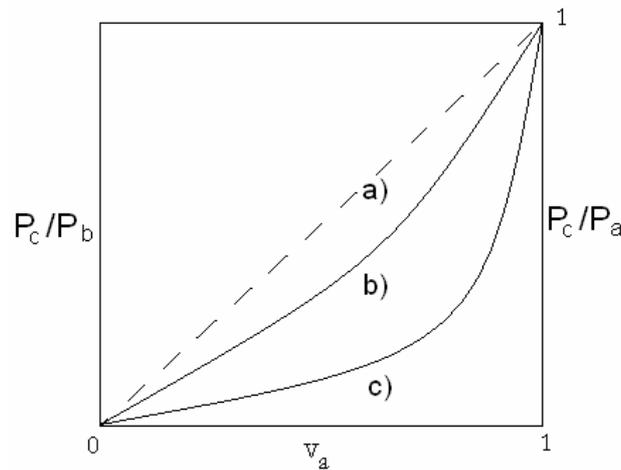


Figura 3.5 Equazione (3.78) nel caso di  $\gamma = 0$ : a)  $H \rightarrow \infty$ ; b)  $H = 2$ ; c)  $H = 0$ .

Come già accennato in precedenza, la permeabilità di un composito con strati in parallelo e in serie di fase impermeabile A rappresentano i limiti superiore e inferiore teorici, rispettivamente, di riduzione di permeabilità ottenibili con l'aggiunta di un filler impermeabile: un composito con strati in parallelo di filler impermeabile dà luogo alla minore riduzione di permeabilità rispetto ad altre disposizioni geometriche di carica, mentre la disposizione in serie fornisce una permeabilità relativa nulla.

### 3.7 Modelli per stati stazionari: polimeri caricati con filler stratiforme

In questo paragrafo viene affrontato lo studio teorico delle proprietà di trasporto di massa di sistemi nanocompositi caricati con filler stratiforme sulla base dei modelli esistenti in letteratura. L'approccio che si è seguito ha come punto di partenza l'analisi del caso ideale per il quale si ha la massima riduzione possibile di permeabilità; sulla base di questo vengono poi svolte una serie di considerazioni al fine di raggiungere una migliore comprensione ed interpretazione dei casi reali.

#### 3.7.1 Caso ideale

I risultati cambiano notevolmente qualora il filler sia costituito da un array periodico di lamelle impermeabili. Con riferimento alla figura 3.6, le lamelle sono assunte avere lunghezza infinita nella direzione normale alla figura, di modo che la diffusione possa essere considerata bidimensionale ed il filler possa essere schematizzato con dei parallelepipedi. Con questa tipologia di carica, la diffusione viene a dipendere fortemente dall'orientazione delle lamelle: infatti, se queste sono tutti orientati in maniera parallela alla direzione di diffusione (Figura 3.6 (a)), si ha approssimativamente

$$\frac{D}{D_0} = 1 - \Phi \quad (3.84)$$

dove  $D_0$  è di nuovo il coefficiente di diffusione mutua del mezzo diffusivo omogeneo in assenza di filler e  $\Phi$  è ora la frazione volumetrica di filler. Tale risultato si presenta simile a quello ottenuto da Maxwell nel caso delle sfere e pertanto  $D$  differisce poco da  $D_0$ : per  $\Phi = 0.1$ ,  $D$  si riduce solo del 10%.

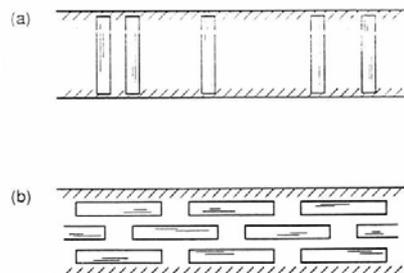


Figura 3.6 Array periodico di lamelle: (a) orientazione parallela alla direzione di diffusione; (b) orientazione perpendicolare.

Nel caso in cui gli strati impermeabili sono orientati in maniera perpendicolare alla direzione di diffusione, come mostrato in figura 3.6 (b), si ottiene, invece, la massima riduzione teorica di permeabilità, ottenibile con l'aggiunta di questo tipo di filler.

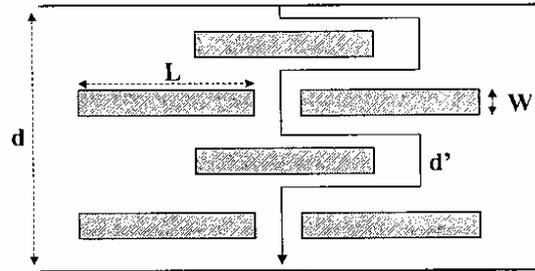


Figura 3.7 Modello di percorso diffusivo di Nielsen.

La permeabilità di questo tipo di sistema è stata studiata per la prima volta da Nielsen (1967) [42], il quale mise in evidenza per la prima volta il duplice ruolo giocato dal filler: da un lato, se il filler risulta impermeabile al gas o al liquido diffondente, questo dovrà necessariamente aggirarlo, allungando così il suo percorso diffusivo; inoltre, la permeabilità del composito viene ad essere ulteriormente decurtata a causa della riduzione di area permeabile, efficace al trasporto, dovuta alla presenza del filler. Se si indica con  $P_C$  la permeabilità del composito, con  $P_p$  quella del polimero puro, con  $\Phi_p$  la sua frazione volumetrica e con  $\tau$  la tortuosità, si ha che

$$\frac{P_C}{P_p} = \frac{\Phi_p}{\tau} \quad (3.85)$$

In questo caso, la tortuosità è definita come il rapporto tra la distanza  $d'$  che la molecola diffondente deve percorrere per attraversare la membrana e lo spessore  $d$  di quest'ultima. Con riferimento alla figura 3.7, indicando con  $L$  la larghezza del parallelepipedo, con  $W$  il suo spessore e con  $\Phi_F$  la frazione volumetrica di filler, si ha

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \left( \frac{L}{2W} \right) \cdot \Phi_F \quad (3.86)$$

Dall'equazione (3.85) e (3.86), si ottiene infine

$$\frac{P_C}{P_P} = \frac{D_C}{D_P} = \frac{1 - \Phi_F}{1 + (L/2W) \cdot \Phi_F} \quad (3.87)$$

Se il filler avesse forma cubica si otterrebbe nuovamente l'equazione (3.76).

Dall'equazione (3.87), si vede che una tale morfologia può risultare particolarmente efficiente per massimizzare il percorso diffusivo di un penetrante, a causa del rapporto larghezza-spessore  $L/W$  della carica più grande rispetto ad altre geometrie di filler.

Sebbene l'equazione (3.87) sia stata ottenuta per modellare la diffusione in compositi polimerici convenzionali (rinforzati con ad esempio carica micrometrica), questa risulta particolarmente adatta anche al caso dei nanocompositi polimero-silicati stratificati. Per questi sistemi, il rapporto  $L/W = \alpha$ , noto anche come *rapporto di forma*, si presenta tipicamente dell'ordine di  $10^2 - 10^3$ , in quanto per il singolo strato di silicato  $L$  varia da 30 a 2000 nm, a seconda del tipo di argilla, e  $W$  è dell'ordine di 1 nm. Pertanto, da un punto di vista teorico, se può essere ottenuta una disposizione "alla Nielsen", questa tipologia di filler si presenta come la più "performante" per l'incremento delle proprietà barriera di un polimero.

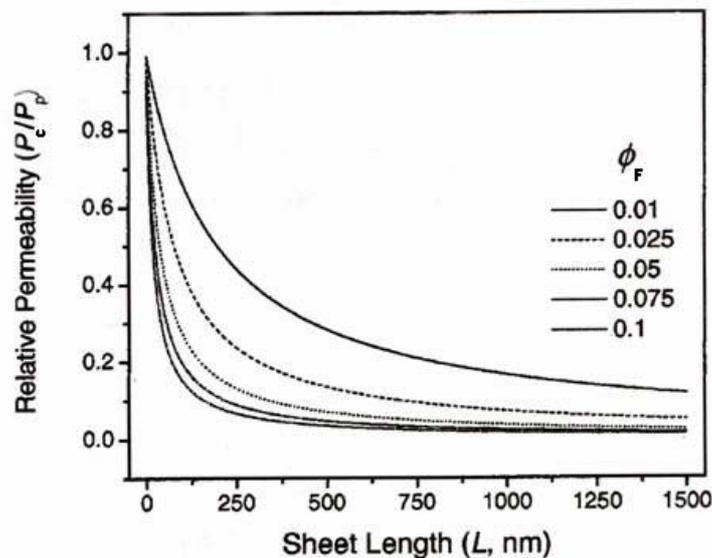


Figura 3.8 Dipendenza della permeabilità relativa dalla dimensione delle lamelle per varie frazioni volumetriche di filler.

Infatti, come si osserva dal diagramma di figura 3.8, dato lo spessore nanometrico delle lamelle di silicato, la permeabilità relativa  $P_C/P_P$  decresce drasticamente già per bassi valori di  $L$ , mentre risulta essere meno sensibile alla frazione volumetrica di filler superato il valore di  $\Phi_F = 0.05$ .

Sebbene le dipendenze previste dall'equazione (3.87) siano state trovate in accordo con alcuni risultati sperimentali [12, 43], il semplice modello geometrico di Nielsen rappresenta un caso ideale. Questo fornisce il minimo valore teorico possibile per la permeabilità di un composito, ma la relazione di semplice proporzionalità tra la variazione di permeabilità relativa e la frazione volumetrica di filler appare adeguata solo nel caso di concentrazioni molto basse di filler, per le quali si parla di “regime diluito”. Alla luce di questa riflessione, Cussler et al. [44-49] hanno sviluppato un modello geometrico più completo, basandosi sulle seguenti ipotesi:

- gli strati di silicato sono parallele alle superfici della membrana polimerica;
- le lamelle assumono una disposizione periodica, posizionandosi in un numero discreto di piani;
- nel singolo piano si può avere disordine posizionale, ma non orientazionale.

Sulla base di queste assunzioni, è stata ricavata la seguente equazione

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} + \frac{\alpha \cdot \Phi_F}{\sigma} + \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\alpha \cdot \Phi_F}{1 - \Phi_F} \cdot \ln \left( \frac{\pi \cdot \alpha^2 \cdot \Phi_F}{\sigma \cdot (1 - \Phi_F)} \right) \quad (3.88)$$

dove, con riferimento alla figura 3.9,  $\alpha = (d/a)$  è il rapporto di forma delle lamelle,  $\Phi_F = [a/(a+b)]$  la loro frazione volumetrica e  $\sigma = (s/a)$  rappresenta la geometria delle fenditure esistenti tra lamelle adiacenti nello stesso piano orizzontale.

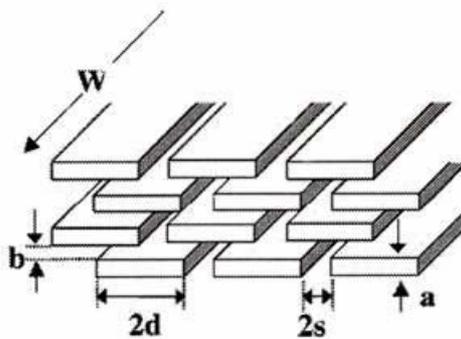


Figura 3.9 Modello per il trasporto di massa in sistemi nanocompositi caricati con filler stratiformi allineati, orientati perpendicolarmente alla direzione del flusso diffusivo.

Di seguito si esplicita l'origine fisica di ciascun termine dell'equazione (3.88). L'unità al secondo membro della (3.88) è necessaria al fine di restituire il valore corretto di permeabilità o

diffusività in assenza di carica. In presenza di un filler lamellare, invece, la diffusione di un penetrante all'interno di un nanocomposito è vista essere ritardata a causa di tre meccanismi, illustrati in figura 3.10:

1. un effetto di *wiggling*, dovuto all'incremento del percorso diffusivo e alla riduzione di area esposta al flusso;
2. un effetto dovuto alle fenditure (*slits*), presenti lungo un piano di lamelle;
3. un effetto di costrizione (*necking*) nel passaggio attraverso le fenditure del primo e ultimo piano di filler.

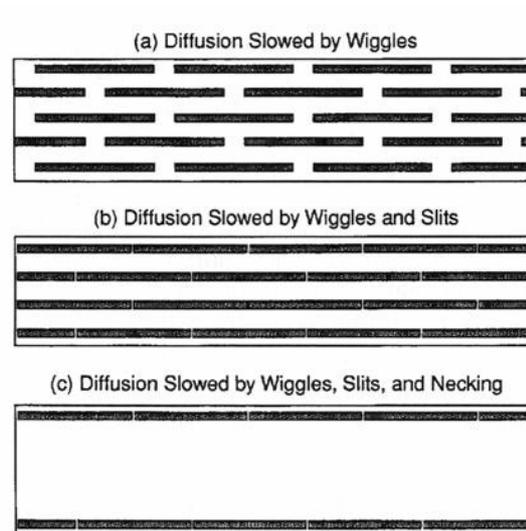


Figura 3.10 Rappresentazione schematica dei meccanismi di ritardo secondo Cussler

Per quanto riguarda il primo effetto, fissato il gradiente di concentrazione  $\Delta C$ , il coefficiente di diffusione mutua effettivo  $D_C$  si ottiene eguagliando le portate molari che si ottengono considerando il nanocomposito come un materiale omogeneo equivalente e come sistema eterogeneo. In questo ultimo caso, riferendosi sempre alle dimensioni riportate in figura 3.9, per superare uno strato di silicato il diffondente deve percorrere una distanza  $a + b + d$ , essendo  $a + b$  la distanza percorsa in assenza di carica. Ricordando che in generale la portata molare attraverso una membrana polimerica è data da

$$[portata] = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{coefficiente di} \\ \text{diffusione } D_0 \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{differenza di} \\ \text{concentrazione } \Delta c \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{area} \\ \text{trasversale} \end{array} \right]}{\left[ \text{distanza di diffusione} \right]} \quad (3.89)$$

si ha

$$Q = D_p \frac{\Delta C}{(a+b+d)} \cdot 2bW \quad (3.90)$$

dove  $bW$  è la superficie attraverso cui il penetrante può diffondere e il fattore 2 tiene conto che per aggirare una lamella la diffusione può avvenire sia alla sua destra che alla sua sinistra con eguale probabilità. Eguagliando la (3.90) alla portata che si ha nel caso del nanocomposito considerato omogeneo, si ottiene

$$D_p \frac{\Delta C}{(a+b+d)} \cdot 2bW = D_c \frac{\Delta C}{(a+b)} \cdot 2dW \quad (3.91)$$

Nel caso particolare in cui la carica sia un fillosilicato,  $a+b$  è piccola comparata a  $d$  e pertanto si ottiene infine

$$\frac{D_p}{D_c} = \frac{(a+b+d)}{(a+b)} \cdot \frac{d}{b} \cong \frac{d^2}{(a+b) \cdot b} = \left( \frac{d}{a} \right)^2 \cdot \left( \frac{a}{a+b} \right)^2 \cdot \left( \frac{a+b}{b} \right)^2 = \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \quad (3.92)$$

Il terzo termine della (3.88) rappresenta la resistenza al flusso diffusivo dovuto dalle fenditure tra lamelle adiacenti nello stesso piano orizzontale. Secondo gli autori, il flusso viene a dipendere sensibilmente dall'inverso della larghezza delle fenditure  $s$  e, in modo meno intuitivo, in maniera proporzionale dalla loro lunghezza  $a$ .

L'ultimo termine della (3.88) tiene conto della resistenza al flusso diffusivo per attraversare un piano di lamelle. Questo effetto di strozzamento imposto dalle fenditure delle lamelle è oggetto di controversie in letteratura: gli stessi autori ammettono che questa resistenza addizionale alla diffusione ha significato rilevante solo considerando il passaggio tra il primo e l'ultimo strato di lamelle e pertanto risulta trascurabile nel caso di membrane con grande numero di lamelle; tuttavia, questa assunzione appare non essere sempre verificata. Wakeham e Mason [50], invece, ritengono

che questo termine sia indipendente dal rapporto di forma  $\alpha$  e propongono la seguente forma alternativa

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} + \frac{\alpha \cdot \Phi_F}{\sigma} + 2 \cdot (1 - \Phi_F) \ln \left( \frac{1 - \Phi_F}{2 \cdot \sigma \cdot \Phi_F} \right) \quad (3.93)$$

Sebbene le equazioni (3.88) e (3.93) risultino complete da un punto di vista teorico, una loro forma approssimata, ottenuta trascurando gli ultimi due termini, appare più adeguata a descrivere i risultati sperimentali. In casi reali [47], la resistenza alla diffusione offerta dalle fenditure e dallo strozzamento risultano trascurabili rispetto all'effetto di wiggling: la resistenza dovuta alle fenditure è significativa solo se queste hanno dimensioni minori della distanza tra i piani di lamelle o se il rapporto di forma di queste ultime è piccolo; la resistenza dovuta al necking, come anticipato, appare significativa solo se il numero di piani di lamelle è piccolo. L'effetto di wiggling, dunque, dato dalla combinazione di incremento di percorso diffusivo e decremento di area disponibile per la diffusione, appare predominante rispetto agli altri contributi di resistenza alla diffusione e pertanto segue che

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \quad (3.94)$$

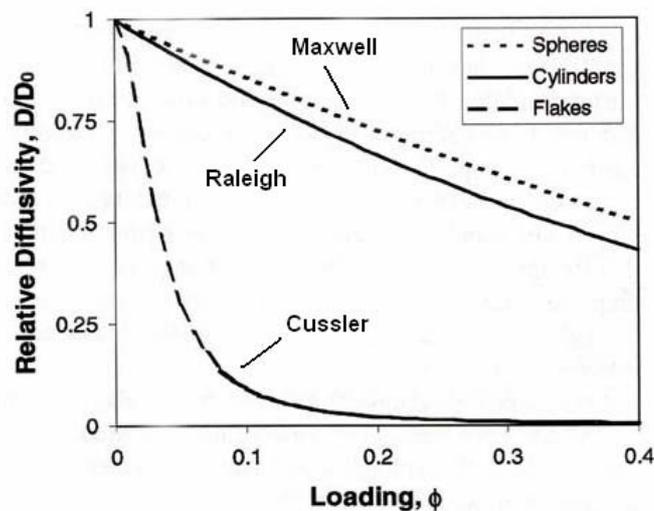


Figura 3.11 Andamento del coefficiente di diffusione mutua relativo al variare della frazione volumetrica e geometria di filler.

In figura 3.11 è proposto l'andamento dell'equazione (3.94) di Cussler a confronto con il modello di Maxwell e quello di Lord Raleigh.

Come detto, quindi, l'equazione (3.94) si presta bene a modellare solo il caso di sistemi con molti strati di silicato con rapporto di forma elevati. Oltre a ciò, i principali limiti di questo modello risiedono nell'aver ipotizzato che le lamelle possano essere schematizzate come dei rettangoli di lunghezza infinita e che la loro disposizione sia ordinata e periodica.

Alla luce di queste considerazioni, Moggridge et al. [47] hanno esteso il modello di Cussler al caso di strati di silicato tridimensionali, i cui piani sono organizzati in maniera random all'interno di un polimero. Per considerare il disallineamento casuale dei piani, gli autori hanno supposto che l'allineamento tra piani successivi di lamelle, come in figura 3.9, o il loro disallineamento, con cui non si avrebbe wiggling, sia egualmente probabile, modificando l'equazione (3.94) in

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \quad (3.95)$$

Per tenere in conto invece delle dimensioni finite del filler, il singolo strato di silicato è assunto avere forma esagonale: tale geometria risulta comune a molti tipi di argille.

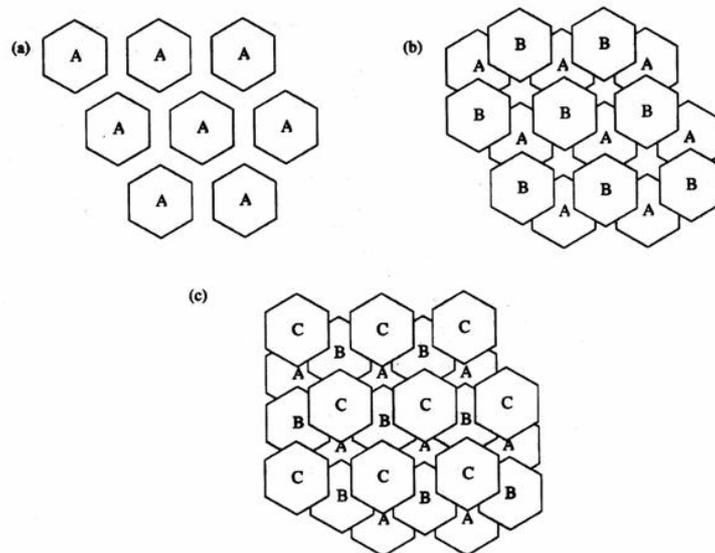


Figura 3.12 Modello tridimensionale per la tortuosità in sistemi nanocompositi; gli strati sono assunti avere forma esagonale e sono perfettamente ordinati in piani successivi.

Ogni piano di esagoni è assunto essere perfettamente ordinato, come mostrato in figura 3.12 (a) ed è impilato in un reticolo in maniera tale che la sovrapposizione di un secondo e successivo terzo piano dia luogo all'effetto di wiggling (figura 3.12 (c)). E' necessario quindi aggiungere un terzo piano per avere wiggling rispetto ai soli due della teoria di Cussler e questo fa sì che l'equazione (3.94) sia sovrastimata di un fattore due; inoltre, superato il primo piano di esagoni, il diffondente ha stavolta tre direzioni disponibili egualmente probabili per attraversare il piano successivo di lamelle contro le due del modello bidimensionale di Cussler. Pertanto, l'effetto dovuto alla geometria esagonale è tale che l'equazione (3.94) sia sovrastimata di un fattore 3/2. Il disallineamento casuale di piani successivi di lamelle con geometria esagonale è stimato invece come segue: il diffondente, oltrepassato un piano in posizione A, può incontrare quello successivo che può essere in posizione A, B o C; se questo è in posizione A, non si ha alcun incremento di tortuosità, mentre se il piano è in posizione B o C si ha wiggling solo nel caso in cui il terzo piano sia C o B, rispettivamente. Ci sono dunque nove possibili sequenze egualmente probabili e sono: AAA, AAB, AAC, ABA, ABB, ACA, ACB e ACC; di queste, solo due danno luogo a wiggling, scalando la permeabilità di un ulteriore fattore 2/9. In conclusione, l'estensione dell'approccio geometrico di Cussler al caso di filler di dimensioni finite, in cui sia previsto il disallineamento casuale tra gli strati, porta alla seguente equazione

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left(\frac{2}{9}\right) \cdot \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} = 1 + \left(\frac{2}{27}\right) \cdot \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \quad (3.96)$$

Un'ulteriore estensione dell'approccio geometrico iniziale di Cussler è stata proposta da Lape et al. [49] per il caso di un array casuale di strati semiinfiniti, dimensionalmente polidispersi (figura 3.13 (b)). Per determinare la distanza media percorsa dal diffondente, l'autore ha ipotizzato che il soluto incontri una lamella in un punto casuale lungo la sua lunghezza, come illustrato in figura 3.13 (c), alterando anche l'area disponibile per la diffusione. Questo fa sì che l'effetto dovuto alla posizione casuale delle lamelle introduca un fattore 2/3 nell'equazione (3.94), ottenendo

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = \frac{\left[1 + \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \alpha \cdot \Phi_F\right]^2}{1 - \Phi_F} \quad (3.97)$$

La polidispersità dimensionale è poi indagata assumendo spessore costante  $a$  per tutte le lamelle ed una distribuzione discreta di semilarghezza  $R_i$  delle lamelle. Queste ipotesi modificano l'equazione precedente in

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = \frac{1}{1 - \Phi_F} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{2}{3} \cdot \frac{\Phi_{TOT}}{a \cdot \sum_i n_i R_i} \right) \cdot \sum_i n_i R_i^2 \right]^2 \quad (3.98)$$

dove  $\Phi_{TOT}$  è la frazione volumetrica totale di lamelle ed  $n_i$  è il numero di lamelle con dimensione  $R_i$ . Dalla forma dell'equazione precedente consegue che la riduzione di permeabilità risulta dominata dalle lamelle più grandi.

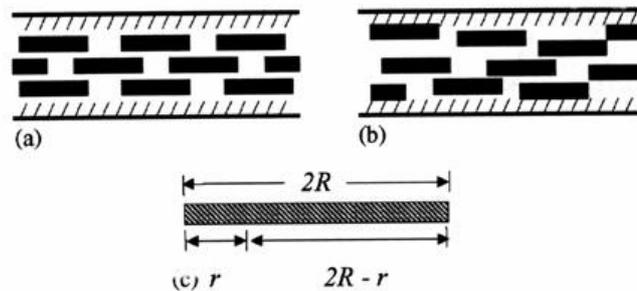


Figura 3.13 Possibile modello geometrico per membrane caricate con filler stratiforme: (a) caso ideale; (b) piani allineati in maniera casuale; (c) dettaglio geometrico.

Fredrickson e Bicerano [51] hanno proposto un modello che consente di conciliare il modello di Cussler con quello di Nielsen. Questo modello descrive il trasporto diffusivo di un penetrante in una matrice omogenea caricata con un filler impermeabile in forma di dischetti, nell'ipotesi in cui questi abbiano ordine orientazionale (dischi normali alla direzione del flusso diffusivo) e disordine posizionale; questa ultima ipotesi appare verosimile per compositi con un'orientazione macroscopica di particelle con elevato valore del rapporto di forma, sempre che la loro frazione volumetrica sia minore dell'unità. Come indicato in figura 3.14, ogni dischetto è assunto avere raggio  $R$ , spessore  $2a$  ed il versore normale alla loro superficie parallelo alla direzione del flusso diffusivo macroscopico  $\underline{u}$ . Se con  $n$  si indica la densità media dei dischi, la frazione volumetrica ed il rapporto dei forma dei dischetti sono  $\Phi = 2\pi a R^2 n$  e  $\alpha = R/2a$ , rispettivamente. Al variare del parametro adimensionale  $nR^3 = \Phi \cdot \alpha/\pi$ , gli autori individuano due valori di concentrazioni di filler

distinti: un “regime diluito” per  $nR^3 \ll 1$  ed un “regime semi-diluito” per  $nR^3 \gg 1$  e  $\Phi \ll 1$  (figura 3.14). Nel primo caso, la distanza tra due dischetti è maggiore di  $R$ , cosicchè il trasporto risulti quasi indipendente dalla presenza dei dischi; nel secondo caso, il percorso diffusivo risente di effetti di tortuosità. In entrambi i regimi, la diffusione del penetrante nella matrice risulta anisotropa e caratterizzata da un tensore di diffusione con simmetria monoassiale del tipo

$$\underline{\underline{D}} = D_{\parallel} \underline{\underline{uu}} + D_{\perp} (\underline{\underline{\delta}} - \underline{\underline{uu}}) \quad (3.99)$$

dove  $D_{\parallel}$  e  $D_{\perp}$  sono i coefficienti di diffusione parallelo e normale a  $\underline{u}$  e  $\underline{\delta}$  è il tensore unitario. L'ipotesi fatta di ordine posizionale è tale che  $D_{\perp}$  risulti invariato rispetto al coefficiente di diffusione del polimero  $D_p$ , cosicchè la presenza del filler ha effetto solo su  $D_{\parallel} = D_C$ , coefficiente di diffusione mutua del composito. Per questo, gli autori hanno trovato la seguente forma funzionale, approssimata al secondo ordine

$$\frac{D_C}{D_p} = F_2(x) = \frac{1}{4} \cdot \left( \frac{1}{1+a_1 \cdot x} + \frac{1}{1+a_2 \cdot x} \right)^2 \quad (3.100)$$

dove  $a_1 = (2 - \sqrt{2})/4$ ,  $a_2 = (2 + \sqrt{2})/4$ ,  $x = k \cdot \alpha \cdot \Phi$  e  $k = \pi / \ln \alpha$ . Per regime diluito, l'equazione (3.100) si riduce all'equazione di “Nielsen modificata” dalla presenza del fattore  $k$ , ovvero

$$\frac{D_C}{D_p} = F_2(x) \rightarrow F_N(x) = \frac{1}{1+k \cdot \alpha \cdot \Phi} \quad (3.101)$$

mentre per regime semi-diluito, l'equazione (3.100) recupera l'equazione di Cussler-Aris per dimensione e posizione casuale di filler, modificata dal fattore  $\mu = \pi^2 / (16 \cdot \ln^2 \alpha)$ , ottenendo

$$\frac{D_C}{D_p} = F_2(x) \rightarrow F_C(x) = \frac{16}{(k \cdot \alpha \cdot \Phi)^2} \quad (3.102)$$

In figura 3.15, è mostrato l'andamento delle equazioni (3.100), (3.101) e (3.102): come si osserva, l'equazione proposta da Fredrickson e Bicerano tende asintoticamente all'equazione di

Nielsen modificata per  $x = k \cdot \alpha \cdot \Phi < 3$  e all'equazione di Cussler-Aris modificata per  $x = k \cdot \alpha \cdot \Phi > 12$ .

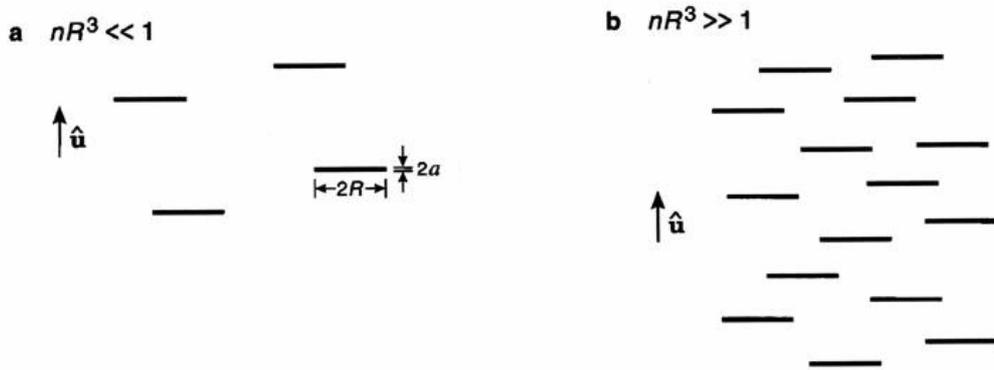


Figura 3.14 (a) regime diluito di concentrazione di dischetti orientati; (b) regime semidiluito di concentrazione.

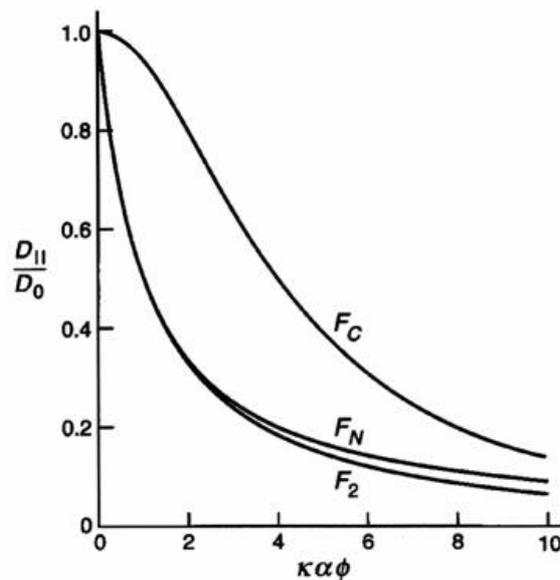


Figura 3.15 Confronto tra i modelli di Nielsen modificato ( $F_N$ ), Cussler-Aris ( $F_C$ ) e Fredrickson-Bicerano ( $F_2$ ).

Infine, Gusev e Lusti [52] hanno sviluppato un modello tridimensionale agli elementi finiti per calcolare il coefficiente di permeabilità effettivo di un film nanocomposito costituito da una matrice isotropa caricata con lamine impermeabili, disposte casualmente in forma di dischi, perfettamente allineati e non sovrapposti. I risultati ottenuti dalla simulazione effettuata, riportati in figura 3.16, sono approssimabili dall'equazione

$$\frac{P_C}{P_P} = \exp \left[ - \left( \frac{x}{x_0} \right)^\beta \right] \quad (3.103)$$

dove  $x = \alpha \cdot \Phi$ ,  $x_0 = 3.47$  e  $\beta = 0.71$ . In tabella 3.3, è riportato un confronto tra i risultati ottenuti da Gusev e Lusti e quelli previsti dai modelli precedentemente descritti. Come si vede, per  $x < 10$  il modello di Nielsen risulta abbastanza concorde con questo ultimo modello, mentre per  $x > 10$ , tutti i modelli presentati in precedenza sottostimano il miglioramento delle proprietà barriera.

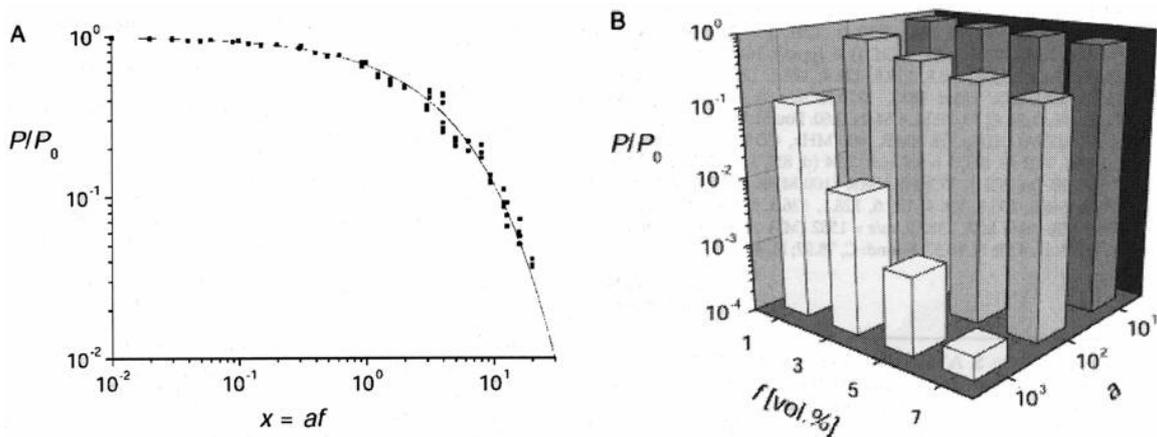


Figura 3.16 A: riduzione di permeabilità prevista dall'equazione (3.103); B: diagramma dei risultati della simulazione.

$f$	$a$	Gusev-Lusti	Nielsen	Cussler-Aris	Fredrickson-Bicerano
0.01	200	0.51	0.50	0.97	0.59
0.02	500	0.12	0.16	0.66	0.25
0.03	1000	0.0097	0.061	0.22	0.092
0.05	1000	0.0013	0.037	0.091	0.047

Tabella 3.3 Riduzione di permeabilità previsto dal modello di Gusev e Lusti a confronto con i risultati dei modelli di Nielsen, Cussler e Fredrickson.

In conclusione, va detto che i modelli geometrici sinora presentati rappresentano una morfologia molto particolare di nanocomposito che difficilmente è realizzabile in casi reali. Il raggiungimento di questa condizione ideale dipende da molti fattori, quali la scelta dei materiali (tipo di filler, di

compatibilizzante e di matrice polimerica) e in maniera significativa dalla tecnica impiegata per la preparazione del nanocomposito; nella stragrande maggioranza dei casi, la morfologia dei nanocompositi appare molto più complessa. Nel prosieguo vengono introdotti gli aspetti che conducono ad allontanarsi dall'idealità.

### 3.7.2 Problema dell'orientazione

L'approccio geometrico fornito di Cussler può essere esteso anche al caso di un'orientazione degli strati di silicato non parallela alla superficie del film polimerico. Secondo Eitzman et al. [44], se si indica con  $\theta$  è l'angolo formato dalla normale alla superficie del film e le normali alla superfici delle lamelle, l'equazione (3.94) si modifica in

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} \propto \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \cdot \cos^2 \theta \quad (3.104)$$

Tuttavia, a causa della geometria molto semplificata del sistema, questa equazione risulta valida solo per bassi valori di  $\theta$ . Risultati sperimentali hanno dimostrato che comunque l'inclinazione comune delle lamelle ha uno scarso effetto per  $\theta$  minore di  $2^\circ$ , mentre già per  $\theta$  intorno ai  $20^\circ$ , l'effetto barriera dato dagli strati di silicato si riduce della metà.

Gli effetti orientazionali sono stati studiati in maniera più rigorosa da Ly et al. [53], i quali hanno proposto un modello per la diffusione in membrane eterogenee in cui siano dispersi, in modo regolare, domini impermeabili isorientati, con orientazione qualsivoglia rispetto alle superfici del film polimerico. Riferendosi alle notazioni di figura 3.17, le ipotesi su cui si fonda tale modello sono:

- i domini impermeabili sono rettangolari con lunghezza infinita e uguale spessore  $\lambda$  e larghezza  $\omega$ ; questi sono organizzati in modo periodico su piani paralleli interdistribuiti nella fase continua;
- il flusso diffusivo è macroscopicamente unidirezionale e forma un angolo  $\beta$  con l'asse minore dei domini;
- il trasporto di massa è considerato stazionario.

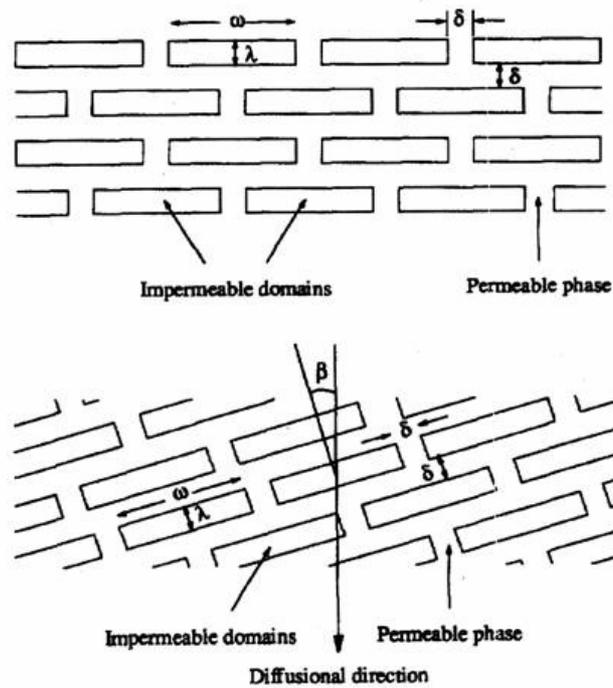


Figura 3.17 Modello di Ly per gli effetti orientazionali .

L'andamento del coefficiente di diffusione effettivo è previsto introducendo il *formation factor*, secondo cui

$$D_{eff} = F \cdot D_P \quad (3.105)$$

Questo fattore tiene in conto gli effetti dovuti alla morfologia del sistema e può essere stimato in base a considerazioni di tortuosità, grazie alle quali gli autori hanno ricavato la seguente espressione

$$F = \frac{1}{6} \cdot \left[ \frac{16 \cdot (1 + \sigma)^2}{(\alpha + 3\sigma + 2)^2} + \frac{4 \cdot (\alpha + \sigma)^2 - 8 \cdot (1 - \sigma)^2 + 8 \cdot (\alpha + \sigma) \cdot (1 + \sigma)}{(\alpha + 3\sigma + 2)^2} \cdot \text{sen}^2 \beta \right] \quad (3.106)$$

Nella precedente si è indicato con  $\alpha = \omega/\lambda$  e con  $\sigma = \delta/\lambda$ .

Per studiare l'effetto dell'orientazione degli strati di silicato, Bharadwaj [54] ha invece esteso il modello di Nielsen, introducendovi un parametro d'ordine  $S$ , definito come

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (3.107)$$

dove  $\theta$  rappresenta l'angolo tra la normale alla superficie del film  $\underline{n}$  polimerico e i versori unitari  $\underline{p}$  delle superfici delle lamelle, così come mostrato in figura 3.18. Questa funzione, mediata su tutte le lamelle costituenti il sistema, può variare da a  $-1/2$  ( $\theta = \pi/2$ ), valore per il quale i vettori  $\underline{p}$  ed  $\underline{n}$  sono ortogonali (minima riduzione di permeabilità), a 1 ( $\theta = 0$ ), per il quale si ha perfetto parallelismo tra  $\underline{p}$  ed  $\underline{n}$  (massima riduzione di permeabilità); per  $S = 0$  si ha orientazione casuale delle lamelle.

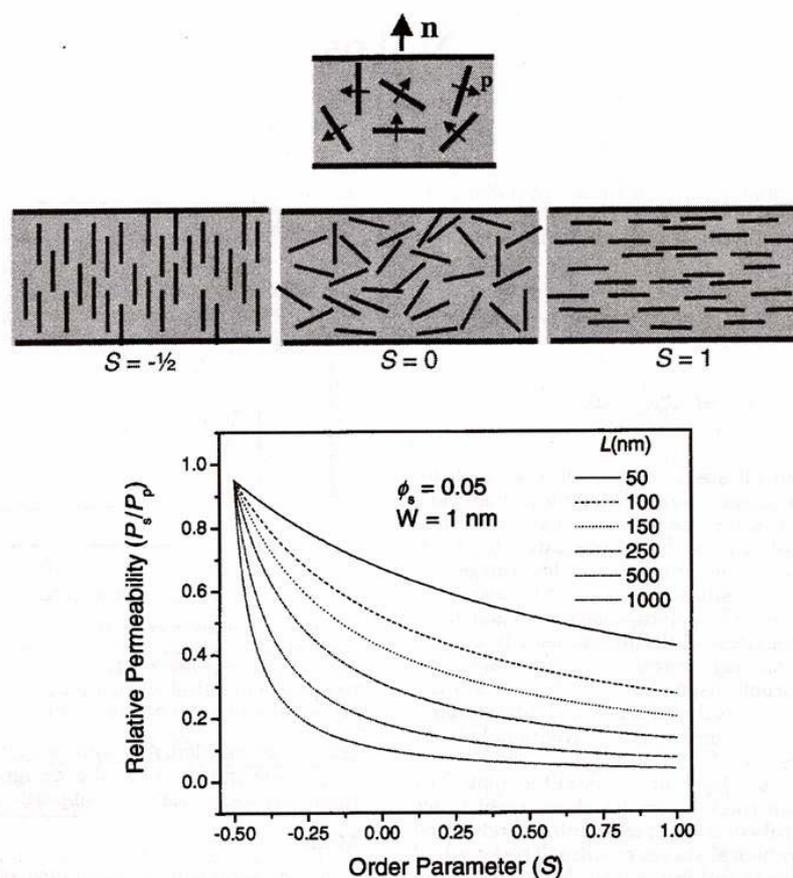


Figura 3.18 Definizione dell'orientazione delle normali agli strati di silicato ( $\underline{p}$ ) rispetto alla normale al piano ( $\underline{n}$ ) della membrana polimerica; effetto dell'orientazione delle lamelle di silicato sulla permeabilità relativa nei nanocompositi, fissati  $\Phi_F = 0.05$  e  $W = 1$  nm.

La tortuosità e quindi la permeabilità relativa data dall'equazione (3.94) vengono così ad essere modificate nella seguente equazione

$$\frac{P_C}{P_P} = \frac{D_C}{D_P} = \frac{1 - \Phi_F}{1 + \left(\frac{L}{2W}\right) \cdot \Phi_F \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (3.108)$$

Tale espressione si riduce all'equazione di Nielsen per  $S=1$ , mentre converge approssimativamente alla permeabilità del polimero puro  $P_P$  per  $S = -1/2$ , come illustrato in figura 3.18, nella quale è stata fissata la frazione volumetrica di carica pari a  $\Phi_F = 0.05$  e lo spessore delle lamelle  $W$ . Per  $S = -1/2$ , la permeabilità fornita dalla (3.108) coincide con la soluzione data da Nielsen (equazione 3.87) semplicemente scambiando  $L$  con  $W$ , solo nel limite di  $W \ll L$ ; questa approssimazione risulta ragionevole nel caso degli alluminosilicati, poiché per questi  $W$  ( $\sim 1$  nm)  $\ll L$  ( $\sim 30-1000$  nm).

Dalla figura 3.18, si osserva anche che i sistemi con lamelle più corte (bassi valori di  $L$ ) soffrono maggiormente l'effetto dell'orientazione rispetto a quelli con lamelle più lunghe (alti valori di  $L$ ): fissato  $\Phi_F = 0.05$ , per  $L > 500$  nm le proprietà barriera decadono solo nell'intervallo  $-1/2 \leq S \leq 0$ ; pertanto, elevati rapporti di forma consentono di mitigare le piccole orientazioni casuali delle lamelle, garantendo proprietà barriera simili a quelle ottenibili nel caso ideale di Nielsen.

### 3.7.3 Problema dell'aggregazione

Nel lavoro di Bharadwaj viene inoltre affrontato anche il problema della possibile aggregazione degli strati di silicato. Questo effetto viene illustrato in figura 3.19, dove viene fissato il numero di lamelle, considerate parallele alla superficie del film ed il gap interstratico tra due lamelle viene assunto essere dello spessore di 1 nm: la semplice aggregazione di due lamine dà luogo ad un drastico crollo di tortuosità rispetto al caso ideale di perfetta delaminazione; per aggregati formati da quattro lamine si ha soglia percolativa per la diffusione di un penetrante. La permeabilità relativa risulta dunque estremamente sensibile all'incompleta delaminazione e questo risulta tanto più vero quanto più gli strati di silicato sono piccoli: fissato  $\Phi_F = 0.05$ , per  $L = 1000$  nm, la permeabilità relativa attesa è circa 0.05 per  $W = 1$  nm, per crollare a 0.2 per  $W = 7$  nm (spessore di un aggregato di circa 4 lamine); se  $L = 500$  nm, invece, per gli stessi valori di  $W$ , la permeabilità relativa passa da 0.1 a 0.4.

Sebbene l'analisi proposta da Bharadwaj si più completa rispetto ai modelli presentati in precedenza, trascura alcuni effetti come la formazione di aggregati più complessi, come quelli "a scala" proposti in figura 3.20, e la presenza di possibili interfasi.

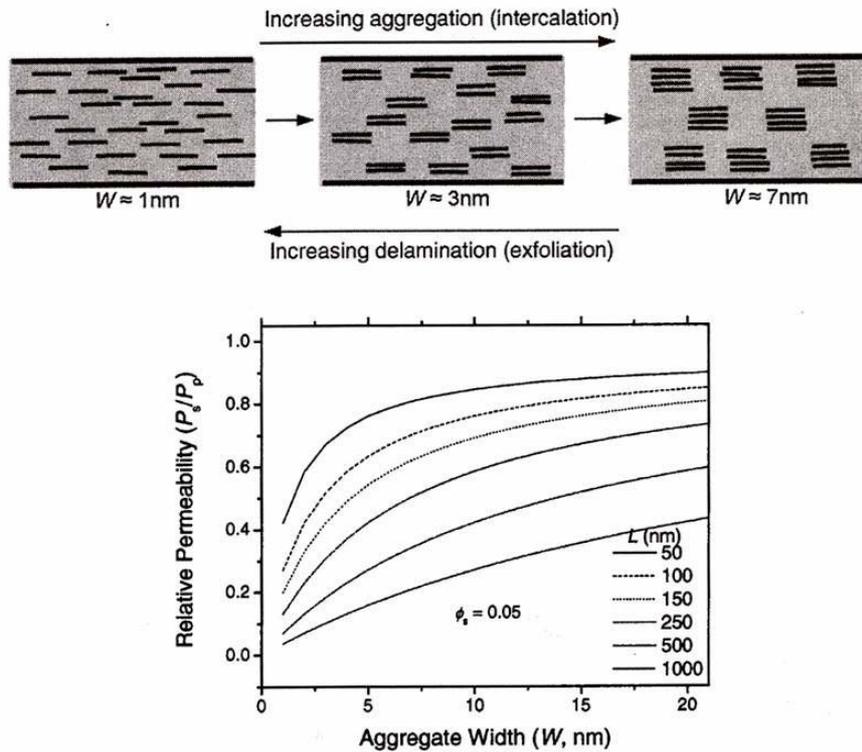


Figura 3.19 Effetto dell'incompleta esfoliazione sulla permeabilità relativa; il diagramma mostra la permeabilità relativa in funzione dello spessore degli aggregati al variare di  $L$  e per  $\Phi_r = 0.05$ .

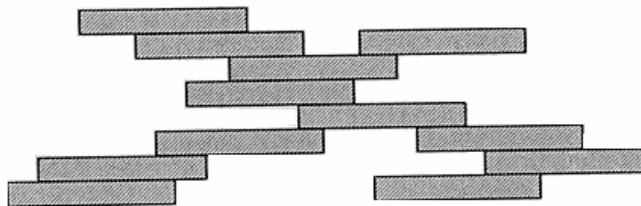


Figura 3.20 Formazione di aggregati a scala.

### 3.7.3 Considerazioni di chiusura

Lo studio teorico presentato, sebbene fornisca un'ampia panoramica delle problematiche riguardanti l'interpretazione delle proprietà di trasporto di massa in nanocompositi, non esaurisce questo argomento, la cui natura appare molto complessa per essere modellato in ogni suo aspetto. Il

principale problema connesso con lo sviluppo di un adeguato modello geometrico per la previsione delle proprietà barriera è di non avere a disposizione sufficienti informazioni riguardo l'esatta morfologia del sistema nanocomposito. Tuttavia, un modello che sia solo sviluppato sulla base di considerazioni geometriche non può comunque caratterizzare in maniera completa il trasporto di massa in questi sistemi. Nei modelli presentati in precedenza si sono infatti trascurati importanti fattori, la cui influenza sulle proprietà di trasporto può essere determinante. Ad esempio, non è stata prevista la presenza di vuoti, né effetti sul volume libero della matrice dovuti alla carica [55, 56]. Inoltre, non è stata considerata la presenza di interfasi. Queste, a seconda delle interazioni che si possono instaurare tra le superfici organicamente modificate del filler e le catene polimeriche, possono presentare una densità minore o maggiore, influenzando le proprietà di trasporto del composito. Infine, bisogna considerare che la presenza di un filler anisotropo può alterare il grado di cristallinità e la morfologia dei cristalli nei polimeri semicristallini. Sia nel nylon11 che nel nylon6 è stato osservato che la presenza di nanofiller, favorisce la cristallizzazione del polimero [11, 57]. Sempre per il nylon6 si è dimostrato anche che il nanofiller stabilizza una fase cristallina diversa da quella caratteristica del polimero puro; un comportamento analogo si è avuto anche per matrici di polivinilalcol (PVA) [58].

## Capitolo 4 – Materiali e tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo, sono descritti i materiali utilizzati in questo lavoro e le tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei sistemi nanocompositi. Nel paragrafo 4.1 e 4.2 sono riassunte le principali caratteristiche delle matrici polimeriche studiate e dei diversi tipi di nanofiller impiegati, rispettivamente. Nel paragrafo 4.3 sono esposte le metodologie adottate per la preparazione dei sistemi nanocompositi studiati in questo lavoro di ricerca, fornendo solo un accenno ai dispositivi e parametri di processo impiegati. Infine, nell'ultimo paragrafo, sono esposte le tecniche impiegate per la caratterizzazione dei sistemi nanocompositi, descrivendo gli apparati ed i parametri di misura adottati.

### 4.1 Matrici polimeriche

#### 4.1.1 Poliammide 6 (PA6)

La *poliammide 6* è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia delle poliammidi o nylon. Esistono molti tipi di nylon e l'unità ripetitiva è diversa per ognuno di essi, mentre conservano in comune il legame ammidico.

Alcuni tipi di nylon sono prodotti per policondensazione di un acido organico dibasico con una diammina. I nylon possono anche essere prodotti attraverso la polimerizzazione a catena di composti ciclici che contengono entrambi i gruppi acido organico e amminico: il nylon 6 può essere polimerizzato dal  $\epsilon$ -caprolattame (6 atomi di carbonio) come è mostrato in figura 4.1.

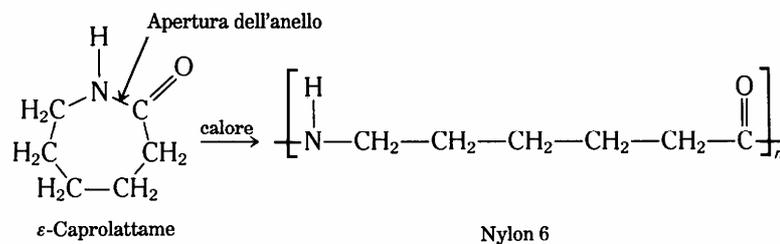


Figura 4.1 Sintesi del nylon 6.

I nylon sono materiali polimerici altamente cristallini a causa della struttura simmetrica regolare della loro catena polimerica principale. L'elevata capacità di cristallizzare del nylon emerge dal fatto che sotto condizioni di solidificazione controllate possono essere prodotti sferuliti.

Il legame ammidico rende possibile un tipo di legame idrogeno –NHO tra le catene molecolari. Ciò conferisce alle poliammidi un'elevata resistenza meccanica, un'elevata resistenza alla distorsione termica ed una buona resistenza chimica. La flessibilità delle catene principali di carbonio comporta flessibilità molecolare che abbassa la viscosità del fuso e facilita la lavorazione; inoltre, tale flessibilità tra le catene di carbonio contribuisce alle elevate proprietà lubrificanti, al basso attrito superficiale e alla buona resistenza all'usura. Tuttavia, la polarità ed il legame ad idrogeno dei gruppi ammidici causano un alto assorbimento d'acqua che si manifesta con cambiamenti dimensionali all'aumentare del contenuto di umidità.

I nylon vengono utilizzati per quasi tutti i tipi di applicazioni industriali. Tipici utilizzi riguardano ingranaggi non lubrificati, cuscinetti e componenti antifrizione, componenti meccanici che devono funzionare ad alta temperatura e resistere agli idrocarburi ed ai solventi, parti elettriche soggette ad alte temperature e parti resistenti agli urti che richiedano resistenza meccanica e rigidità. Le applicazioni nel settore automobilistico riguardano meccanismi per tachimetri e tergicristalli, rivestimenti di morsetti. Il nylon rinforzato con fibre di vetro è utilizzato per pale di ventole per motori, serbatoi dei fluidi per freni e servosterzo, coperchi di valvole ed alloggiamenti della colonna dello sterzo. Le applicazioni elettriche e/o elettroniche includono connettori, spine, isolamenti per cavi di apparecchi e circuiti, sostegni di antenne, terminali. Il nylon è altresì impiegato nell'imballaggio e per molte altre applicazioni di carattere generale in vari settori industriali.

Il nylon 6 ed il nylon 6,6 costituiscono la maggior parte del volume di vendita di nylon mondiale poiché offrono la migliore combinazione tra prezzo, proprietà e lavorabilità; in particolare, il nylon 6 rappresenta circa il 25% della produzione mondiale di nylon.

In questo lavoro è stata utilizzata una poliammide 6 fornita dalla Bayer, avente nome commerciale *Durethan B30S*, con una densità pari  $1.14 \text{ g/cm}^3$  a ed un punto di fusione di  $222^\circ\text{C}$  (ottenuta riscaldando il campione a  $10^\circ\text{C/min}$ ).

#### 4.1.2 Polipropilene (PP)

Il *polipropilene* è la più giovane delle materie plastiche di massa ed ha raggiunto in pochi anni uno sviluppo produttivo e applicativo senza precedenti.

Rispetto al polietilene, la sostituzione di un gruppo metilico ogni due atomi di carbonio della catena polimerica principale limita la rotazione delle catene, dando origine ad un materiale più resistente, ma meno flessibile; la presenza dei gruppi metilici sulle catene innalza inoltre la temperatura di transizione vetrosa. A causa dell'asimmetria introdotta dal gruppo metile possono essere distinte diverse configurazioni di ordine strutturale (figura 4.2):

- *atattica*: la successione delle configurazioni è completamente casuale (figura 4.2 a);
- *isotattica*: quando la macromolecola è prodotta dalla successione di unità monomeriche con la stessa configurazione (figura 4.2 b);
- *sindiotattica*: quando si ha una ripetizione di unità con configurazione alternata (figura 4.3c).

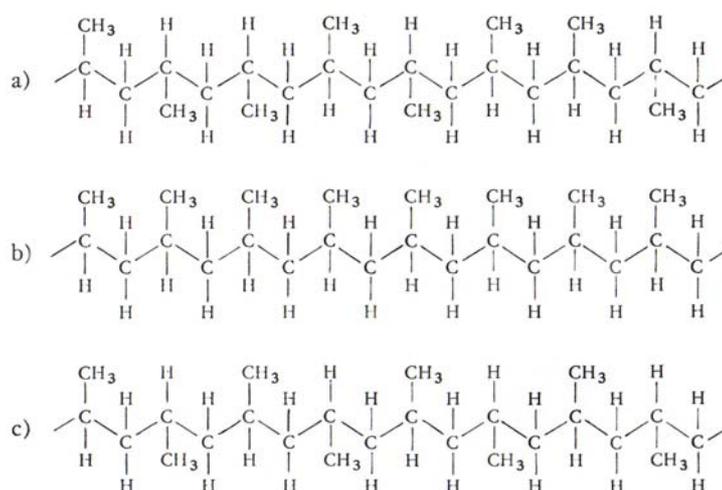


Figura 4.2 *Strutture del polipropilene: (a) atattico; b) PP isotattico; c) PP sindiotattico.*

Tra le configurazioni summenzionate riveste particolare importanza il polipropilene isotattico. Con un peso specifico di 0,90 è il più leggero di tutti i materiali termoplastici oggi in commercio. Le sue proprietà fisiche e meccaniche dipendono dal grado di isotatticità, dal peso molecolare e dal grado di orientamento che le molecole subiscono durante la lavorazione. L'attitudine del polipropilene a subire un orientamento molecolare molto spinto è sfruttata per la produzione di fibre e film, mentre si cerca di evitare questo fenomeno nei tipi per uso plastico. Quanto a rigidità, esso è il più rigido fra i polimeri poliolefinici e mantiene tale rigidità fino a oltre i 100°C. La durezza e la resistenza alla scalfittura sono paragonabili a quelle del polistirene antiurto e superiori a quelle del polietilene; notevole è la resistenza all'abrasione. Il polipropilene ha una grande resistenza al calore senza carico e sotto carichi moderati. Eccellenti sono le caratteristiche

dielettriche e di isolamento. L'invecchiamento del polipropilene è più veloce di quello del polietilene e perciò deve essere prevenuto con l'aggiunta di opportuni stabilizzanti; eccezionale è invece la resistenza agli agenti chimici. Esistono in commercio tipi di polipropilene resistenti al freddo e autoestinguenti.

La resistenza al calore del PP ne ha facilitato l'immediata diffusione nel settore degli articoli sanitari, data la possibilità di sterilizzazione e in quello dei casalinghi. Numerose sono le parti di elettrodomestici realizzate con il polipropilene: componenti di lucidatrici, lavastoviglie, aspirapolveri, macinacaffè, frullatori, ventilatori, umidificatori, cappe aspiranti.

L'industria dei giocattoli è stata una delle prime a rivolgersi al polipropilene in sostituzione di altri materiali o di altre resine, soprattutto grazie alla facilità di stampaggio di oggetti anche di grandi dimensioni.

Date le proprietà atossiche del PP, esso può essere impiegato in tutti i tipi di imballaggio, anche in quelli a contatto con prodotti alimentari e medicinali.

L'industria automobilistica, l'industria chimica, l'industria tessile, quella della radio e della televisione fanno largo uso di polipropilene per molti articoli e componenti: ventole di raffreddamento, calotte di spinterogeni, carcasse per accumulatori, filtri dell'aria, tubi corrugati per condizionamento dell'abitacolo; tubi di convogliamento di liquidi, vasche serbatoi per prodotti chimici; coni e rocche per filatura, pettini per macchine da maglieria; schermi e supporti isolanti per radio, televisori, cavi, mobiletti per radio e registratori.

Il polipropilene impiegato in questo lavoro è stato fornito dalla Basell ed ha nome commerciale *Moplen HP530L*, con punto di fusione di 170°C ed una densità di 0.9 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.3 Polisterene (PS)

Dopo il polipropilene il *polistirene* è tra i polimeri termoplastici più diffusi. In figura 4.3 è riportata la sua unità strutturale ripetitiva.

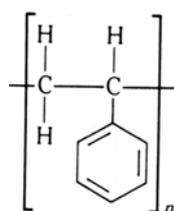


Figura 4.3 *Monomero del PS.*

La presenza dell'anello benzenico su atomi alterni di carbonio determina una configurazione rigida, con sufficiente impedimento sterico, tale da rendere il polimero poco flessibile a temperatura ambiente. L'omopolimero è caratterizzato da rigidità, trasparenza e facilità di lavorazione, ma tende ad essere fragile. La sua resistenza all'urto può essere migliorata mediante copolimerizzazione con l'elastomero di polibutadiene.

Di recente è stata perfezionata la sintesi del polistirene isotattico, la cui struttura consiste in una successione di unità stireniche, con l'ausilio di catalizzatori solubili in toluene, basati su composti di titanio, zirconio e metilallumossano. L'elevata stereoregolarità della macromolecola favorisce la formazione di zone cristalline durante il processo di sintesi: infatti il PS è caratterizzato da un'elevata temperatura di fusione e da un grado di cristallinità massimo del 50-60 %.

In generale, i polistireni hanno buona stabilità dimensionale e basso ritiro nello stampaggio e sono di facile lavorazione e a basso costo. Tuttavia, presentano scarsa resistenza agli agenti atmosferici e possono essere attaccati da solventi organici e oli. Infine, i polistireni hanno buone proprietà di isolamento elettriche e adeguate proprietà meccaniche nei limiti operativi di temperatura.

Tipiche applicazioni includono parti di autoveicoli, alloggiamenti per apparecchiature, quadranti e manopole, oggetti per uso domestico.

Il polistirene adottato è stato fornito dalla Polimeri Europa S.p.A.; ha nome commerciale Edistir 2380 ed una densità di  $1.05 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.1.4 Il polibutilentereftalato (PBT)

Il *polibutilentereftalato*, il cui acronimo è PBT, è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia dei poliesteri saturi, di cui è uno dei maggiori rappresentanti insieme al *PET* (*polietilentereftalato*). Il PBT viene ottenuto per policondensazione a partire da *acido tereftalico* e da *butilenglicole* (*1,4 butandiolo*), come illustrato in figura 4.4. Tale polimero ha una unità ripetitiva lungo la catena polimerica di più alto peso molecolare rispetto al PET. Gli *anelli fenilici*, che sono presenti insieme ai *gruppi carbonilici* (-C-O-) nelle catene polimeriche del PBT, formano unità voluminose di tipo planare. Questa struttura regolare è in grado di determinare un'alta percentuale di cristallizzazione, nonostante il suo rilevante ingombro. La struttura dei gruppi fenilici conferisce elevata rigidità al materiale, mentre le unità butileniche permettono in qualche modo la mobilità molecolare utile per determinare caratteristiche di lavorabilità al polimero fuso.

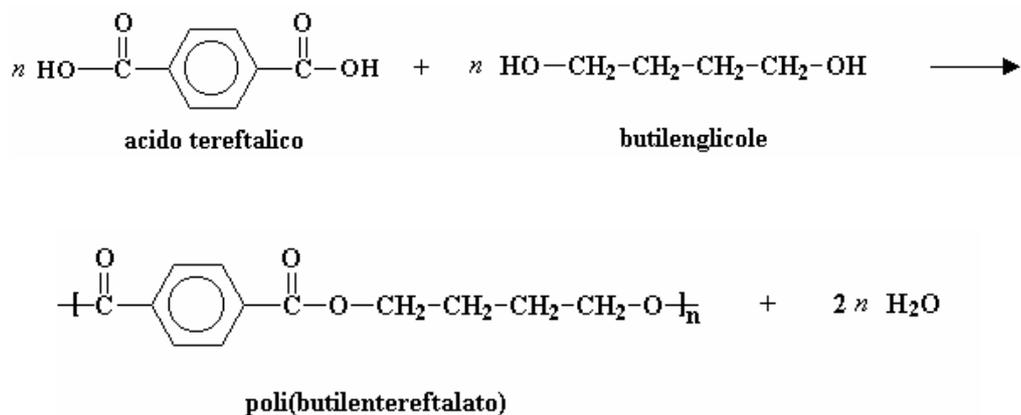


Figura 4.4 Sintesi del poli(butilentereftalato).

Il PBT è caratterizzato da un'ottima resistenza meccanica; la sua struttura cristallina lo rende resistente alla maggior parte delle sostanze chimiche: la gran parte dei composti organici ha infatti scarso effetto su di esso, per lo meno a temperature relativamente elevate. Inoltre, tale polimero possiede buone proprietà di isolamento elettrico, quasi indipendenti dalla temperatura e dall'umidità.

Le principali applicazioni elettriche ed elettroniche del PBT includono connettori, interruttori, relè, componenti per sintetizzatori televisivi, componenti per l'alta tensione, morsettiere, schede per circuiti integrati, portaspazzole per motori, suonerie e custodie. L'utilizzo industriale di questo termoplastico include giranti per pompe, custodie e mensole di supporto, valvole e corpi per l'irrigazione, camere per contatori per l'acqua e componentistica; il PBT viene anche utilizzato per la realizzazione di alloggiamenti e maniglie. Le applicazioni automobilistiche includono grossi componenti del corpo esterno, cappucci e rotori per l'accensione ad alta energia, cappucci per bobine di accensione, bobine, comandi di iniezione, alloggiamenti e meccanismi per tachimetri.

Il PBT utilizzato in questo lavoro di ricerca ha designazione commerciale PBT TQ9/04 ed è stato fornito dall'italiana Montefibre S.p.A.. Questo possiede una densità di 1.33 g/cm<sup>3</sup> ed un intervallo di fusione di 220-224°C.

#### 4.1.5 Poliuretani (PU)

Vengono genericamente denominati *poliuretani* tutte le sostanze polimeriche contenenti più legami uretanici (figura 4.5). Sono compresi, quindi, in questa categoria una grande varietà di prodotti con caratteristiche, quali la densità e la rigidità, molto diverse tra loro e conseguente vasta gamma di applicazioni: dalle fibre tessili, agli adesivi, alle schiume espanse per materassi e

cuscini, alle schiume rigide con proprietà isolanti, ai prodotti autopellanti per la riproduzione del legno e simili, agli elastomeri utilizzati nel settore automobilistico.

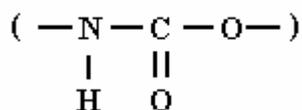


Figura 4.5 Legame uretanico.

La sintesi dei poliuretani ha come base la reazione tra degli isocianati aventi uno o più gruppi isocianici per molecola con degli alcoli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola (dioli o polioli).

Le proprietà e le caratteristiche del prodotto polimerico ottenuto dipendono sia dalla struttura dei prodotti di base, polioli e isocianati, sia dal tipo di catalizzatori e additivi impiegati; catalizzatori e additivi vengono spesso premiscelati con i polioli e contribuiranno, durante la reazione con l'isocianato, sia a controllare la reazione di sintesi del poliuretano, sia a modificare le proprietà del polimero finale.

#### 4.1.6 Amilopectina (AP)

L'*amilopectina* è un polimero di origine naturale ed è il maggior costituente dell'*amido* (circa il 70%) insieme all'*amilosio* (30%). A differenza di quest'ultimo che si presenta come un polimero prevalentemente lineare, l'*amilopectina* è un polisaccaride estremamente ramificato; a causa della sua struttura (figura 4.6), si presenta amorfo e quindi trasparente.

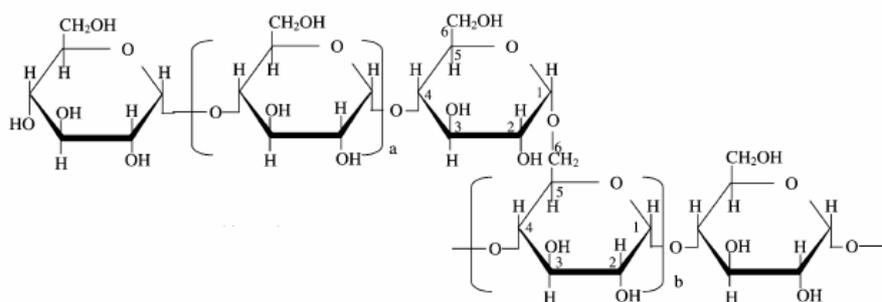


Figura 4.6 Segmento di catena di amilopectina, con un punto di ramificazione.

Film possono essere ottenuti utilizzando sia comuni tecniche di produzione di polimeri termoplastici o mediante *solution casting*. Allo stato attuale della ricerca viene impiegato con alte percentuali di plasticizzante (tipicamente glicerolo), per incrementarne l'esigua duttilità.

L'amilopectina utilizzata in questo lavoro è stata ricavata dal mais ed è stata fornita dalla Sigma Aldrich Inc. [CAS: 9037-22-3].

## 4.2 Compatibilizzanti

### 4.2.1 Polibond® 3200

Al fine di rendere il PP polare e quindi favorire una migliore interazione con l'argilla, in questo lavoro di ricerca è stato anche impiegato un agente compatibilizzante dal nome commerciale *Polibond® 3200*, prodotto dalla Crompton. Tale prodotto consiste di PP aggraffato con anidride maleica. In particolare, sono stati impiegati tre tipi di Polibond, con differenti percentuali di anidride maleica aggraffata e sono:

- Polibond P01: 1% in peso di anidride maleica;
- Polibond P02: 8% in peso di anidride maleica;
- Polibond P03: 0,6% in peso di anidride maleica.

### 4.2.2 PIM

Per migliorare l'adesione della matrice di amilopectina con l'argilla e nel contempo modificare quest'ultima in maniera tale da renderla organofillica è stato impiegato un compatibilizzante organico dal nome poly[(isobutylene-alt-maleic acid, ammonium salt)-co-(isobutylene-alt-maleic anhydride)], il cui acronimo è stato scelto essere PIM. Questo è stato fornito dalla Sigma Aldrich Inc. [CAS: 52032-17-4] ed ha un peso molecolare di  $M_w$ : ~60 000 g/mol. In figura 4.7 è rappresentata la sua formula chimica.

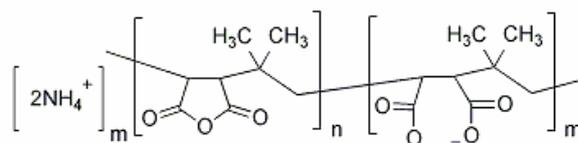


Figura 4.7 *Poly[(isobutylene-alt-maleic acid, ammonium salt)-co-(isobutylene-alt-maleic anhydride)]*

### 4.3 Nanofiller impiegati

In tabella 4.1 sono riportati il tipo, la denominazione commerciale ed il produttore dei vari filler impiegati in questo lavoro. Nelle tabelle 4.2 e 4.3 sono poi raccolte le principali caratteristiche delle argille e dei POSS utilizzati, rispettivamente.

Nome commerciale	Tipo di filler	Produttore
<i>DodecafenilPOSS</i>	POSS	Hybrid Plastic
<i>OctaisobutilPOSS</i>	POSS	Hybrid Plastic
<i>AmmiopropilisobutilPOSS</i>	POSS	Hybrid Plastic
<i>Cloisite Na<sup>+</sup></i>	Montmorillonite	Southern Clay
<i>Cloisite 20A</i>	Montmorillonite	Southern Clay
<i>Cloisite 25A</i>	Montmorillonite	Southern Clay
<i>Cloisite 30B</i>	Montmorillonite	Southern Clay
<i>Nanofil 784</i>	Montmorillonite	Sud Chemie
<i>Dellite 43B</i>	Montmorillonite	Laviosa
<i>Bentone 1651</i>	Bentonite	Elementis
<i>Bentone 2010</i>	Bentonite	Elementis

Tabella 4.1 *Tipo, denominazione commerciale el produttore dei vari filler impiegati in questo lavoro.*

<b>Nome commerciale</b>	<b>Modificante organico</b>	<b>Concentrazione di modificante</b>	<b>Gap interstratico</b>
<i>Cloisite Na<sup>+</sup></i>	-	-	d <sub>001</sub> =11.7 Å
<i>Cloisite 20A</i>	<i>dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium*</i>	95 meq/100g clay	d <sub>001</sub> =24.2 Å
<i>Cloisite 25A</i>	<i>dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium*</i>	95 meq/100g clay	d <sub>001</sub> =18.6 Å
<i>Cloisite 30B</i>	<i>methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium**</i>	90 meq/100g clay	d <sub>001</sub> =18.5 Å
<i>Nanofil 784</i>	<i>stearic ammonium chloride</i>	90 meq/100g clay	d <sub>001</sub> =17.0 Å
<i>Dellite 43B</i>	<i>dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, ammonium</i>	95 meq/100g clay	d <sub>001</sub> =18.6 Å
<i>Bentone 1651</i>	<i>methyl, benzyl hydrogenated di-tallow ammonium chloride</i>	90 meq/100g clay	d <sub>001</sub> =30.9 Å
<i>Bentone 2010</i>	<i>dimethyl, benzyl hydrogenated tallow ammonium chloride</i>	90 meq/100g clay	d <sub>001</sub> =20.0 Å

Tabella 4.2 *Principali caratteristiche delle argille utilizzate; \* Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) Anione: metil solfato; \*\* Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) Anione: Cloruro.*

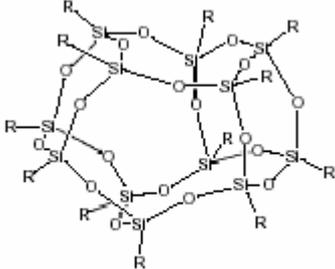
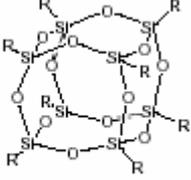
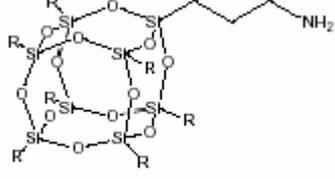
Nome POSS	Formula chimica e peso molecolare	Struttura
<i>DodecafenilPOSS</i>	$C_{72}H_{60}O_{18}Si_{12}$ MW : 1550.26g/mole	 R = phenyl
<i>OctaisobutilPOSS</i>	$C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$ MW : 873.60 g/mole	 R = <i>i</i> -butyl
<i>AminopropilisobutilPOSS</i>	$C_{31}H_{71}NO_{12}Si_8$ MW : 874.58 g/mole	 R = <i>i</i> -butyl

Tabella 4.3 *Principali caratteristiche dei POSS impiegati.*

#### 4.4 Preparazione dei nanocompositi

In questo paragrafo sono esposte le tecniche adottate dalle diverse unità di ricerca per la preparazione dei sistemi nanocompositi oggetto del lavoro di tesi. Gli ibridi preparati, con differenti tecniche, sono stati raccolti per matrice polimerica, allo scopo di rendere più semplice la loro presentazione e la successiva discussione dei risultati ottenuti, esposta nel capitolo 5.

##### *Nanocompositi a matrice di PA6*

I campioni a matrice di PA6 sono stati realizzati dall'università di Alessandria per melt compounding, utilizzando un estrusore bivite, alla velocità di 150 rpm, di cui si mostra il profilo di

vite e di temperatura impiegato (figura 4.8). Prima dell'estrusione, il PA6 è stato essiccato sottovuoto alla temperatura di 90°C per 24 ore.

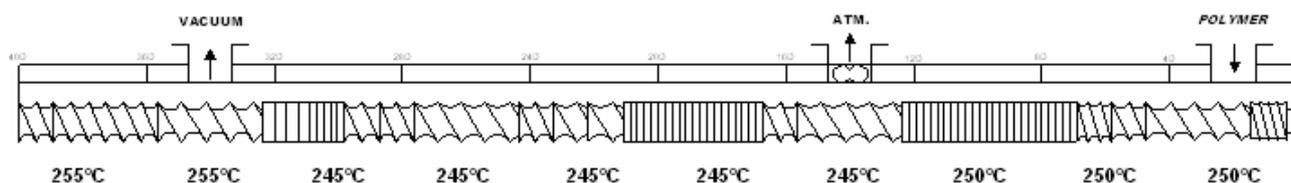


Figura 4.8 Profilo di vite e temperatura adottato per i campioni a matrice di PA6.

Campione	Metodo di preparazione	Identificativo
PA6	estrusione	PA6
PA6 + 5% Cloisite 30B	polimerizzazione in situ	PA6+C30Bp
PA6 + 5% Cloisite 30B	melt compounding	PA6+C30Bm
PA6 + 5% Nanofil 784	polimerizzazione in situ	PA6+784Np
PA6 + 5% Nanofil 784	melt compounding	PA6+784Nm
PA6 + 3% DodecafenilPOSS	melt compounding	PA6+DodecafenilPOSS
PA6 + 3% OctaisobutilPOSS	melt compounding	PA6+OctaisobutilPOSS
PA6 + 3% AmminoisopropilisobutilPOSS	melt compounding	PA6+NH <sub>2</sub> POSS
PA6 + 3% AmminoisopropilisobutilPOSS	polimerizzazione in situ quasi-adiabatica e successiva diluizione miscelando con PA6	AB18
PA6 + 16,2% AmminoisopropilisobutilPOSS	polimerizzazione in situ quasi-adiabatica	AB26
PA6 + 10,8% AmminoisopropilisobutilPOSS	polimerizzazione in situ isoterma	AB28
PA6 + 16,2% AmminoisopropilisobutilPOSS	polimerizzazione in situ isoterma	AB29

Tabella 4.4 Campioni a matrice di PA6 analizzati.

L'unità di ricerca di Genova, ha realizzato campioni sia per miscelazione, mediante un miscelatore Brabender con due viti controrotanti e camera di miscelazione riscaldata di 55 cm<sup>3</sup>, che per polimerizzazione intercalativa in situ. Quest'ultima tecnica è stata condotta secondo due metodologie differenti: polimerizzazione anionica quasi-adiabatica e isoterma, entrambe condotte

alla temperatura di 155°C; per maggiori dettagli sulla polimerizzazione in situ di POSS, impiegati come iniziatori/terminali di catena, si rimanda alla bibliografia [59].

In tabella 4.4 sono riportati gli ibridi ottenuti, con il relativo metodo di preparazione, assieme all'identificativo adottato nel corso di questo lavoro. Le percentuali di filler riportate sono in peso.

#### *Nanocompositi a matrice di PP*

I campioni a matrice di PP sono stati realizzati dall'università di Alessandria per melt compounding, con l'ausilio del medesimo estrusore presentato nel paragrafo precedente, utilizzato alla velocità di 100 rpm e con un profilo di temperatura riportato in figura 4.9. In tabella 4.5 sono riportati gli ibridi ottenuti, insieme con l'identificativo adottato nel prosieguo. Come prima, le percentuali di filler riportate sono in peso.

<b>Campione</b>	<b>Metodo di preparazione</b>	<b>Identificativo</b>
<b>PP</b>	Estrusione	<b>PP</b>
<b>PP + 5% Cloisite Na<sup>+</sup></b>	Melt compounding	<b>PP+Na<sup>+</sup></b>
<b>PP + 5% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+C20A</b>
<b>PP + 6,7% PolibondP01</b>	Melt compounding	<b>PP+6.7P01</b>
<b>PP + 13,4% PolibondP01</b>	Melt compounding	<b>PP+13.4P01</b>
<b>PP + 6,7% PolibondP01 + 1,5% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+6.7P01+1.5C20A</b>
<b>PP + 6,7% PolibondP01 + 5% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+6.7P01+5C20A</b>
<b>PP + 6,7% PolibondP01 + 10% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+6.7P01+10C20A</b>
<b>PP + 13,4 % PolibondP01 + 5% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+13.4P01+5C20A</b>
<b>PP + 6,7% PolibondP02 + 5% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+6.7P02+5C20A</b>
<b>PP + 13,4 % PolibondP02 + 5% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+13.4P02+5C20A</b>
<b>PP + 6,7% PolibondP03 + 5% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+6.7P03+5C20A</b>
<b>PP + 13,4 % PolibondP03 + 5% Cloisite 20A</b>	Melt compounding	<b>PP+13.4P03+5C20A</b>

Tabella 4.5 *Campioni a matrice di PP analizzati.*

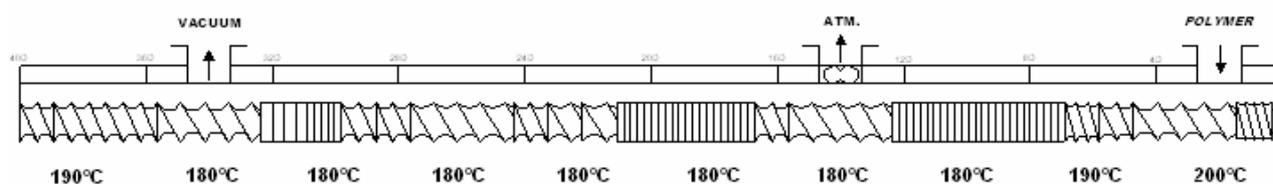


Figura 4.9 Profilo di vite e temperatura adottato per i campioni a matrice di PP.

### Nanocompositi a matrice di PS

I campioni a matrice di PS sono stati anch'essi realizzati dall'università di Alessandria per melt compounding, con l'ausilio del medesimo estrusore e viti ad una temperatura media di 220°C. In tabella 4.6 sono riportati i campioni realizzati; le percentuali di filler sono in peso.

Campione	Metodo di preparazione	Identificativo
PS	Estrusione	PP
PS + 5% Bentone 1651	Melt compounding	PP+B1651
PP + 5% Bentone 2010	Melt compounding	PP+B2010

Tabella 4.6 Campioni a matrice di PS analizzati.

### Nanocompositi a matrice di PBT

I campioni a matrice di PBT sono stati preparati dall'università di Napoli per melt compounding, con l'ausilio di un estrusore bivate da laboratorio, alla velocità di 150 rpm e con il seguente profilo di temperatura dall'alimentazione all'die: 210-230-230-228°C.

Campione	Metodo di preparazione	Identificativo
PBT	Estrusione	PBT
PBT + 3% Cloisite Na <sup>+</sup>	Melt compounding	PBT+Na <sup>+</sup>
PBT + 3% Cloisite 25A	Melt compounding	PBT+C25A

Tabella 4.7 Campioni a matrice di PBT analizzati.

Prima di procedere all'estrusione il PBT è stato essiccato in stufa sotto vuoto per 18 ore a 90°C. In tabella 4.7, sono mostrati i campioni ottenuti; come sempre, le percentuali di filler sono in peso.

#### *Nanocompositi a matrice di PU*

I campioni a matrice di PU sono stati preparati dall'università di Lecce per polimerizzazione intercalativi in situ. In tabella 4.8, sono mostrati i campioni analizzati nel prosieguo; le percentuali di filler sono espresse in volume.

<b>Campione</b>	<b>Metodo di preparazione</b>	<b>Identificativo</b>
<b>PU</b>	casting	<b>PBT</b>
<b>PU + 1,8% Dellite 43B</b>	polimerizzazione in situ	<b>PU+1,8D43B</b>
<b>PU + 3,5% Dellite 43B</b>	polimerizzazione in situ	<b>PU+3,5D43B</b>
<b>PU + 4,6% Dellite 43B</b>	polimerizzazione in situ	<b>PU+4,6D43B</b>
<b>PU + 5,7% Dellite 43B</b>	polimerizzazione in situ	<b>PU+5,7D43B</b>

Tabella 4.8 *Campioni a matrice di PU analizzati.*

#### *Nanocompositi a matrice di AP*

I film di amilopectina sono stati preparati per solution casting (2% in peso di AP rispetto all'acqua) alla temperatura di 95°C per 10 minuti.

<b>Campione</b>	<b>Metodo di preparazione</b>	<b>Identificativo</b>
<b>AP</b>	casting	<b>AP</b>
<b>AP + 4% Cloisite Na<sup>+</sup> (30%PIM)</b>	casting	<b>AP+Na(PIM)</b>

Tabella 4.9 *Campioni a matrice di AP analizzati.*

Per quanto riguarda i campioni caricati, prima di aggiungere l'argilla all'amilopectina, la Cloisite Na<sup>+</sup> è stata modificata miscelandola con il 30% in peso di PIM, rispetto al peso della Cloisite, alla temperatura di 80°C per un'ora. Le miscele finali sono state lasciate seccare a temperatura ambiente

ed umidità relativa pari al 30%, per due settimane. In tabella 4.9, sono mostrati i campioni ottenuti nel prosieguo; la percentuale di argilla modificata con il PIM è in peso rispetto alla matrice di amilopectina secca.

## 4.4 Tecniche di caratterizzazione

### 4.4.1 – Caratterizzazione strutturale

La caratterizzazione strutturale è stata effettuata, sui campioni descritti nel paragrafo precedente, dalle università di Genova, Torino, Lecce e Stoccolma, mediante analisi di microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM) e di diffrazione ai raggi x (XRD).

L'analisi morfologica è stata effettuata allo scopo di:

- verificare che il processo produttivo impiegato nella realizzazione dei campioni abbia condotto ad un'effettiva esfoliazione e dispersione degli strati di silicato nella matrice polimerica;
- valutare l'effettiva morfologia su scala nanometrica dei campioni e correlarla alla storia di processo ed alle proprietà reologiche esibite dagli ibridi.

### 4.4.2 Caratterizzazione reologica

La caratterizzazione reologica è stata condotta studiando il comportamento dei campioni in regime dinamico ed in regime transiente; in particolare, sono state effettuate prove dinamiche di *sweep* in frequenza, nel tempo e prove di *stress relaxation* sui diversi ibridi ottenuti per melt compounding e per polimerizzazione in situ.

Prima di effettuare le misure di sweep in frequenza sono state condotte prove di sweep in ampiezza di deformazione, allo scopo di valutare il range di viscoelasticità lineare per le matrici pure, e per gli ibridi; queste sono state effettuate nell'intervallo di ampiezze 0.1%-500%, alla frequenza di 0.1 Hz.

Le prove di sweep in frequenza sono state condotte nell'intervallo di frequenze  $\omega=0.01-15$  Hz, con un'ampiezza di deformazione pari a 5, 3, 3, 1% per i sistemi a matrici di PA6, PP, PS, PBT rispettivamente (dalle prove di strain sweep è stato verificato che tali ampiezze di deformazione ricadono, per tutti i sistemi, nel range di viscoelasticità lineare). Le prove di stress relaxation sono

state condotte utilizzando uno *step* di deformazione uguale a quello imposto nelle prove di sweep in frequenza, applicato al tempo  $t=0$ , misurando lo sforzo di *shear* indotto  $\sigma(t)$  in funzione del tempo, e ricavando il modulo di rilassamento lineare  $G(t)$  come  $G(t)=\sigma(t)/\gamma_0$ .

Le prove di *time sweep* sono state effettuate solo sui campioni a matrice di PP alla frequenza di 0,01 Hz e alla temperatura di 220°C.

Tutte le misure sono state eseguite utilizzando un flusso di azoto allo scopo di minimizzare eventuale fenomeni di degradazione termo-ossidativa.

I sistemi a matrici di PA6, PP, PS, PBT stati analizzati alle temperature di 250, 190, 180, 230°C rispettivamente. Prima di ogni test, i campioni a matrice di PA6 e PBT sono stati essiccati per 18 ore in una camera climatica sotto vuoto alle temperature di 110, 90°C, rispettivamente, mentre, i campioni a matrice di PP+Polibond sono stati essiccati per 2 ore sotto vuoto alla temperatura di 60°C.

Le proprietà di flusso sui campioni allo stato fuso sono state misurate utilizzando un reometro rotazionale ARES (Rheometrics, Inc., figura 3.3), utilizzando una geometria a piatti paralleli (diametro dei piatti 25mm, gap 0.5mm).

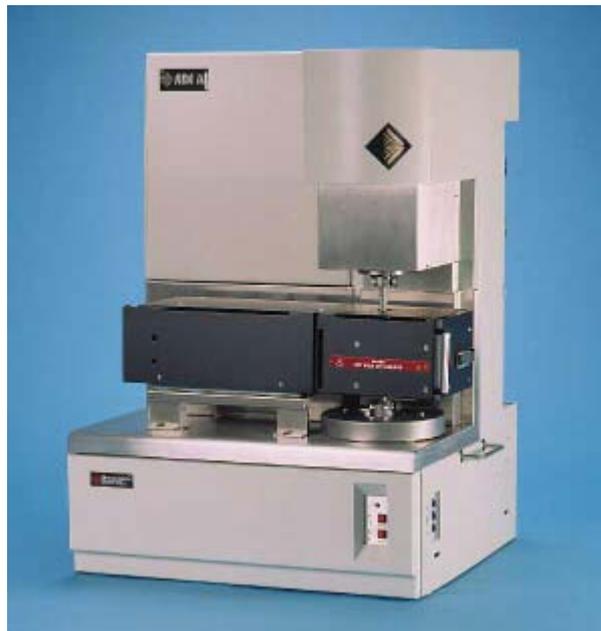


Figura 4.10 Reometro rotazionale ARES (Rheometrics, Inc.)

#### 4.4.3 Proprietà di trasporto

La determinazione dei coefficienti di trasporto è stata realizzata mediante prove di assorbimento al vapor d'acqua e prove di permeabilità all'ossigeno e all'anidride carbonica. L' assorbimento di vapor

d'acqua è stato misurato impiegando tecniche gravimetriche, con l'ausilio di una molla di quarzo ed una bilancia elettronica CAHND200 (figura 4.11).

### *Prove di assorbimento*

La CAHN D200 è una bilancia elettronica ad altissima precisione, dotata di una sensibilità di  $0,1 \mu\text{g}$ , che può utilizzata fino a campioni del peso minimo di 350 mg. L'elemento sensibile è costituito da un motore elettrico che equilibra, istante per istante, la variazione di peso del campione convertendola in un segnale di corrente.

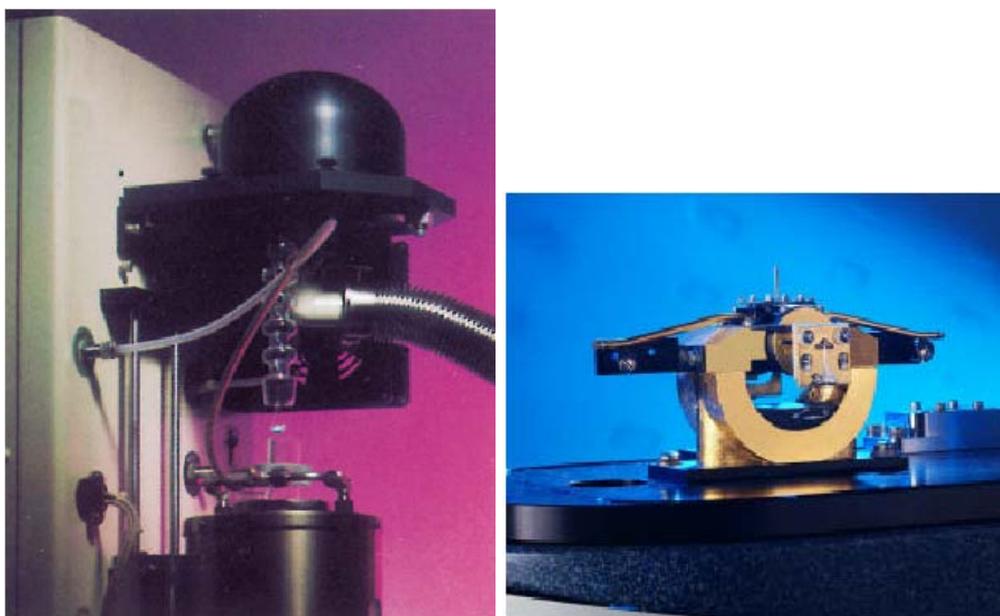


Figura 4.11 *Bilancia elettronica CAHND200.*

Il braccio della bilancia, è imperniato al centro di un nastro rigido che a sua volta risulta solidale alla bobina del motore elettrico, immersa in un campo magnetico uniforme. All'estremità sinistra del braccio è sospeso il campione, alla destra è invece sospeso un contrappeso che determina la posizione di riferimento del braccio: un sistema ottico (fotocellula - rif. ottico) misura il discostamento da tale posizione. Quando si manifesta una variazione di peso del campione, si origina una coppia sul braccio, che produce l'allontanamento dalla posizione di riferimento. Tale discostamento è segnalato dal sistema ottico, che a sua volta fa fluire corrente all'interno della bobina del motore in modo da esercitare sul braccio una coppia opposta a quella prodotta dalla variazione di peso. Quando il sistema ritorna nella posizione di equilibrio, il motore esercita sul

braccio una coppia pari a quella che ha prodotto lo sbilanciamento. L'intensità della corrente da erogare per bilanciare il sistema risulta, così, proporzionale alla variazione di peso del campione. Il segnale in uscita viene amplificato, filtrato e digitalizzato in modo da poter essere acquisito mediante un apposito computer collegato alla bilancia. La calibrazione permette di convertire direttamente il segnale digitale in peso.

Per adattare la bilancia a misure di assorbimento, l'impianto è stato dotato di dispositivi per il controllo dei parametri di misura:

- Per la pressione (attività) è stato utilizzato un trasduttore a membrana capacitivo con una sensibilità di 0.001 torr.
- Per la temperatura sono state utilizzate quattro termoresistenze disposte in quattro punti diversi dell'impianto.

La termostatazione della bilancia è stata assicurata a mezzo di flusso d'aria preriscaldata mediante resistenze elettriche, mentre quella del campione è regolata, indipendentemente, utilizzando una camicia ad acqua, la cui temperatura è regolata da un bagno termostatico con una precisione pari a 0,05°C. La costanza delle condizioni al contorno è stata garantita dimensionando in maniera opportuna la camera d'assorbimento.

L'altra apparecchiatura, utilizzata per valutare l'assorbimento di vapor d'acqua, è costituita da una molla di quarzo, posta in una camicia d'acqua, connessa ad un contenitore di solvente e ad un trasduttore di pressione, in una cella di vetro (figura 4.12); alla molla viene sospeso il campione. Rispetto ad un riferimento realizzato sempre in quarzo, si misura l'allungamento della molla, dovuto all'incremento di peso del polimero per effetto dell'assorbimento. La molla di quarzo utilizzata ha una costante elastica di 1,2429 mg/cm, mentre il peso del campione può variare nell'intervallo 50-100mg. L'elongazione della molla viene misurata con un catetometro digitale, che è in grado di visualizzare spostamenti molto piccoli anche di 0.01 mm. La pressione del vapore è misurata da un trasduttore di pressione M.K.S "Baratron" 121/A, il cui campo d'azione viene scelto in accordo con la pressione operativa; invece, il livello di vuoto durante il desorbimento è misurato con un vacuometro Pirani. E' possibile lavorare a diverse pressioni, variando, in tal modo, l'attività del solvente. I valori di equilibrio di assorbimento, così come le cinetiche di assorbimento, vengono valutati operando ad attività crescente del solvente.

Con tale apparecchiatura, è possibile valutare sia il coefficiente di diffusione sia i parametri di solubilità del penetrante, come funzioni della sua stessa concentrazione all'interno del polimero e

della temperatura di prova. L'acqua, contenuta in un contenitore di vetro, prima dell'inizio delle prove, viene degasata mediante dei cicli, in successione, di congelamento con azoto liquido.

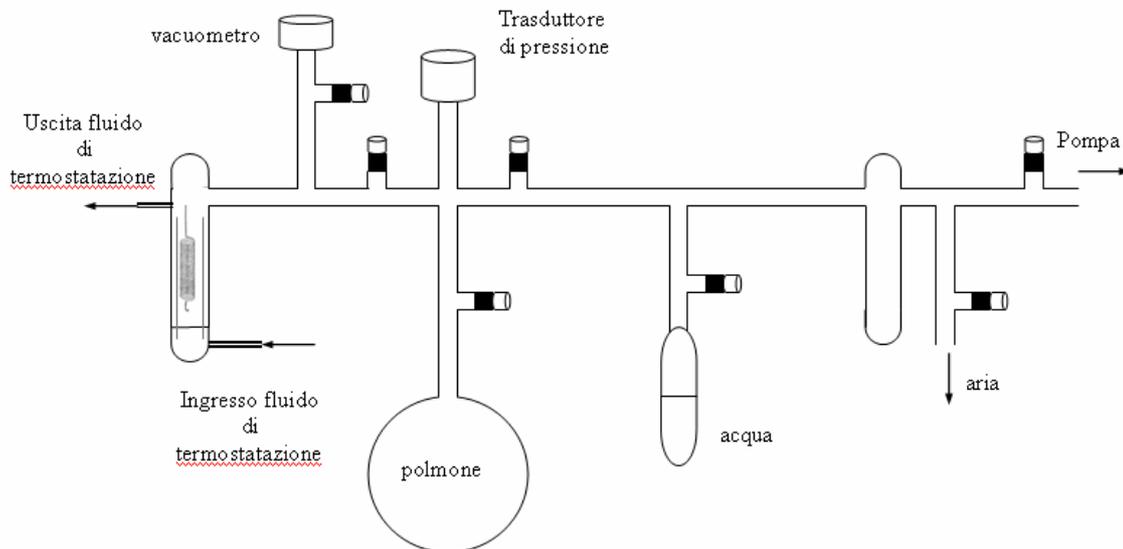


Figura 4.12 Schema dell'apparecchiatura di assorbimento con molla di quarzo.

### *Prove di permeabilità*

Le prove di permeabilità all'ossigeno ed all'anidride carbonica sono state condotte a diverse temperature e ad una pressione di 1 atm.

L'apparecchiatura utilizzata è un circuito costituito da due zone (figura 4.13):

1. una zona ad alta pressione, posta a monte del film polimerico;
2. una zona a bassa pressione, posta a valle del film.

Tra di esse si trova la cella contenente il campione da analizzare. La zona ad alta pressione è dotata di un polmone, in cui si accumula il gas di prova e un trasduttore di pressione con fondoscala pari a 1000 torr; nella zona di valle, invece, è posto un trasduttore più sensibile, con un fondoscala pari a 0.001 torr. La cella è divisa in due parti tra le quali va posizionato il film polimerico su cui si vuole effettuare la misura. Ciascun componente della cella è internamente dotato di due guarnizioni

che consentono la tenuta della cella. Il flusso di gas raggiunge il campione attraverso un setto metallico microforato (figura 4.14). Il sistema è, inoltre, dotato di un trasduttore differenziale di pressioni, di alcune termocoppie che controllano la temperatura dell'intero circuito, di un opportuno sistema di termostatazione a resistenze elettriche e di un collegamento ad una pompa per realizzare il vuoto nel circuito per consentire il desorbimento del campione. Il software, sviluppato in ambiente Labview, è in grado di fornire la variazione nel tempo della pressione a valle della cella, da cui si può dedurre l'ammontare di gas permeato attraverso la membrana polimerica.

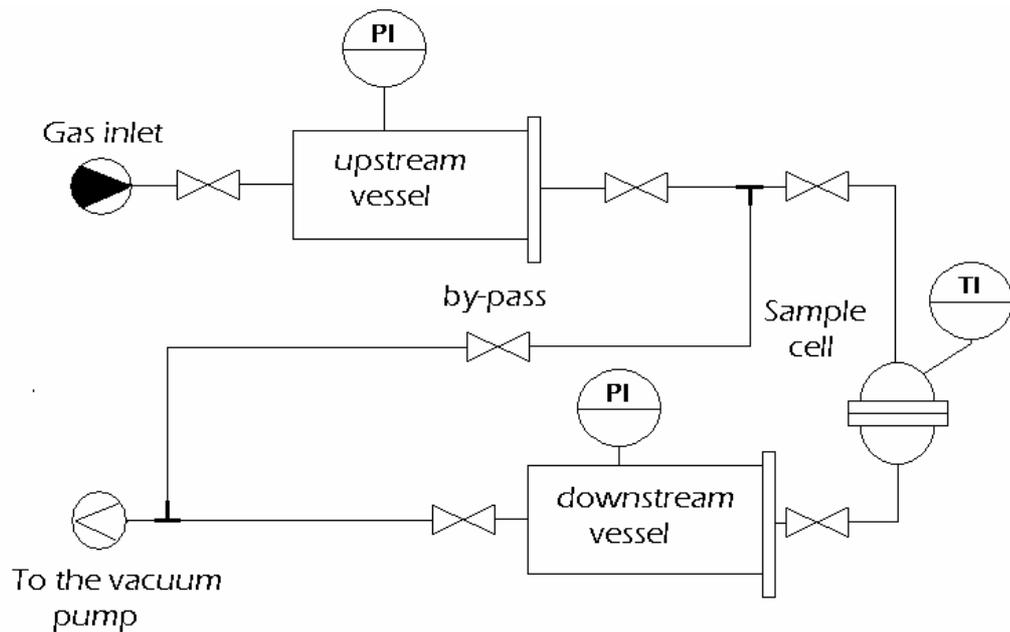


Figura 4.13 Schema dell'apparecchiatura utilizzata per effettuare prove di permeabilità.



Figura 4.14 Particolare della cella del permeabilmetro.

Prima di ogni prova di permeabilità, sono state condotte prove a diverse pressioni e alla stessa temperatura, allo scopo di verificare l'esistenza di un'eventuale interazione tra materiali testati e gas permeante. Tali prove hanno mostrato l'indipendenza dei coefficienti di diffusione  $D$  e di assorbimento  $S$  dalla concentrazione di penetrante.

## Capitolo 5 - Risultati e discussione

In questo capitolo, vengono presentati e discussi i principali risultati ottenuti sulle differenti tipologie di sistemi nanocompositi, riportati nel capitolo 4, organizzati per matrice polimerica. Per ciascun sistema, viene riportata la caratterizzazione strutturale effettuata dalle unità di ricerca dell'Università di Genova, Alessandria, Lecce e Stoccolma. Tali risultati vengono relazionati alle proprietà di flusso e di trasporto di massa riscontrate. Per l'identificazione dei campioni analizzati, si farà riferimento alla nomenclatura presentata nel capitolo 4.

### 5.1 Nanocompositi a matrice poliammidica

#### 5.1.1 Caratterizzazione strutturale sistema PA6-SS

La caratterizzazione TEM ha permesso di determinare la formazione di strutture nanocomposite a matrice di PA6, evidenziando come la dispersione della carica nella matrice polimerica dipenda dalla presenza e tipo di modificante organico e dalla tecnica di preparazione del nanocomposito. Al fine di valutare l'entità di intercalazione polimerica tra le lamelle delle argille, è stata eseguita, a valle delle osservazioni TEM, un'analisi statistica calcolando le distanze inter-lamellari con l'utilizzo di un opportuno programma. Nelle figure 5.1 e 5.2 sono mostrate rispettivamente le micrografie TEM di sezioni normali degli ibridi PA6+C30Bm, PA6+C30Bp e PA6+N784m e PA6+N784p. Come è possibile osservare, i campioni caricati con Cloisite 30B presentano una morfologia esfoliata, siano essi preparati con la tecnica del melt compounding che mediante polimerizzazione in situ. L'impiego del Nanofil 784, invece, consente di ottenere nanocompositi esfoliati solo utilizzando la tecnica della polimerizzazione in situ; quelli realizzati per melt compounding risultano solo intercalati.

Lo stato di esfoliazione e intercalazione, evidenziato nelle micrografie TEM, è stato ulteriormente confermato dalle analisi XRD. La figura 5.3 mostra, ad esempio, un raffronto tra gli spettri XRD della Cloisite 30B e del campione di PA6+C30Bp, preparato per polimerizzazione in situ, scelto per l'elevato livello di esfoliazione in esso rilevato mediante analisi TEM. In accordo con quanto riportato dalla Southern Clay Products (si veda la tabella 4.2), lo spettro della Cloisite 30B mostra un picco centrato ad un angolo  $2\theta=5.2^\circ$ , corrispondente ad una distanza interstratica di

18.5Å. Analizzando il profilo XRD del campione di PA6+C30Bp si osserva chiaramente l'assenza del picco relativo al silicato, a testimonianza di un'incrementata distanza interstratica, non inferiore a 100 Å. Tali risultati indicano che la Cloisite 30B è dispersa su scala nanometrica nella matrice di PA6, confermando pertanto le osservazioni TEM.

L'analisi XRD ha permesso inoltre di indagare l'influenza dovuta alla presenza del fillosilicato sulla struttura cristallina della matrice poliammidica. Nelle figura 5.4 è riportato lo spettro di diffrazione ai raggi X del campione di PA6+N784p a confronto con quello della PA6 pura. Come è possibile notare, l'argilla sembra promuovere la formazione della forma cristallina  $\gamma$  della poliammide 6. E' infatti noto che le poliammidi possono esibire polimorfismo [60]: la fase cristallina  $\alpha$  è caratterizzata da strutture piane di catene polimeriche estese a cui sono legate catene parallele con legami a ponte di idrogeno, mentre la fase  $\gamma$  è composta da piani di catene attorcigliate legate da ponti idrogeno. La fase  $\alpha$  è generalmente quella dominante essendo quella più stabile termodinamicamente, ma la fase  $\gamma$  può essere facilmente ottenuta mediante cristallizzazione non isoterma. Studi di letteratura [61, 62] mostrano che la presenza degli strati di silicato in una matrice poliammidica ne influenza la struttura cristallina, stabilizzando una fase  $\gamma$  predominante. Un tale effetto è stato attribuito alle interazioni polimero-silicato: gli strati influenzano la massa ed il tipo di fase cristallina diminuendo la mobilità delle catene polimeriche, che sono in parte confinate nei volumi ristretti rappresentati dalle gallerie dei silicati ed in parte legate alla superficie degli strati stessi.

Misure TEM e di diffrazione dei raggi X hanno quindi confermato la possibilità di ottenere nanocompositi esfoliati utilizzando il 5 % in peso di argilla e mettendo in luce il ruolo giocato dal tipo di modificante organico e dalla tecnica di preparazione impiegata per la realizzazione del nanocomposito.

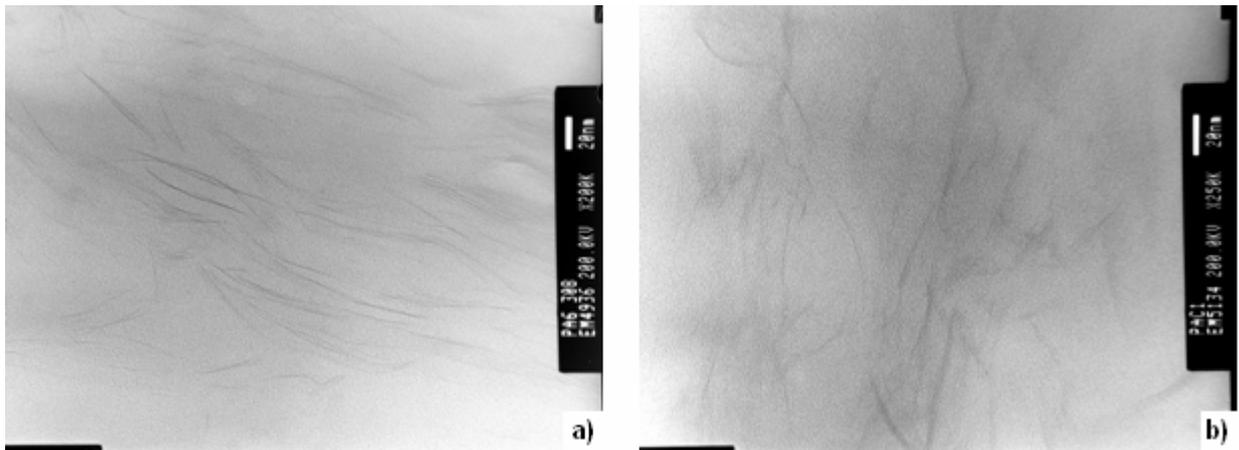


Figura 5.1 Micrografie TEM relative al sistema PA6+C30B: a) campione ottenuto per polimerizzazione in situ (PA6+C30Bp); b) campione realizzato per melt compounding (PA6+C30Bm).

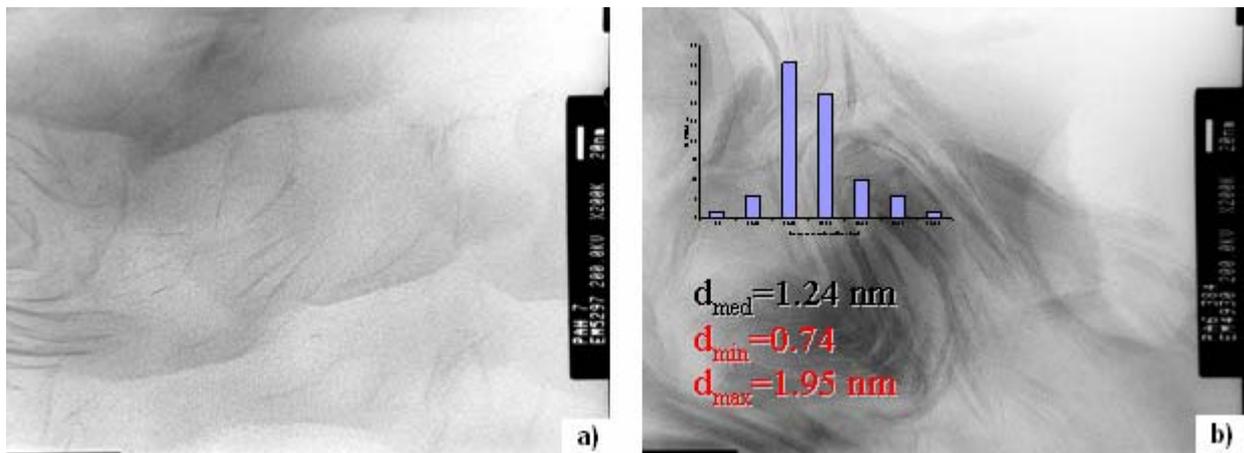


Figura 5.2 Micrografie TEM relative a sistema PA6+Nanofil784: a) campione ottenuto per polimerizzazione in situ (PA6+N784p); b) campione realizzato per melt compounding (PA6+N784m).

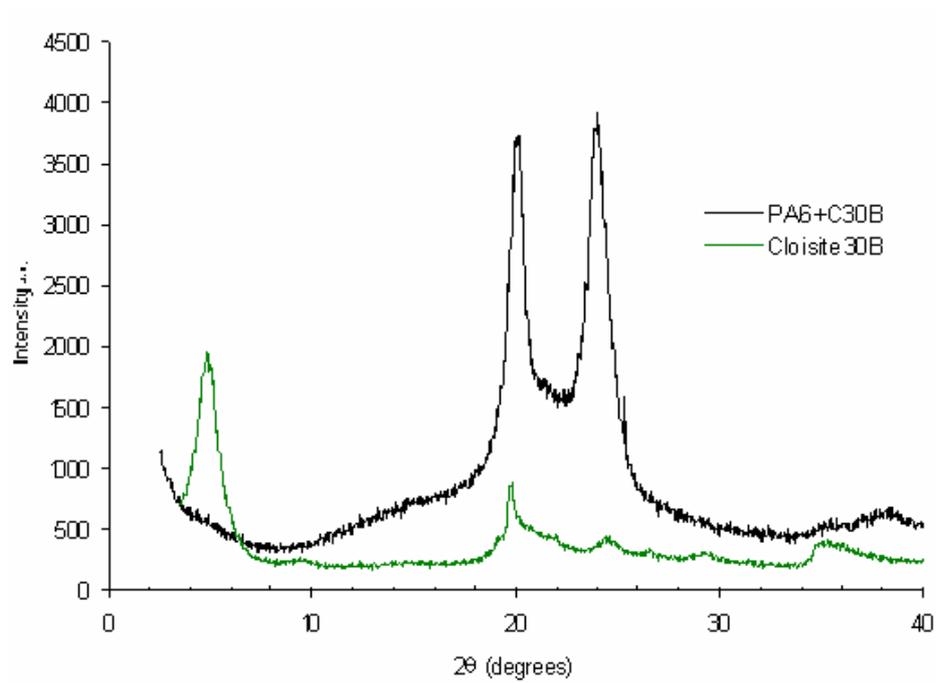


Figura 5.3 Raffronto tra i profili XRD relativi alla Cloisite 30B e all'ibrido PA6+C30Bp.

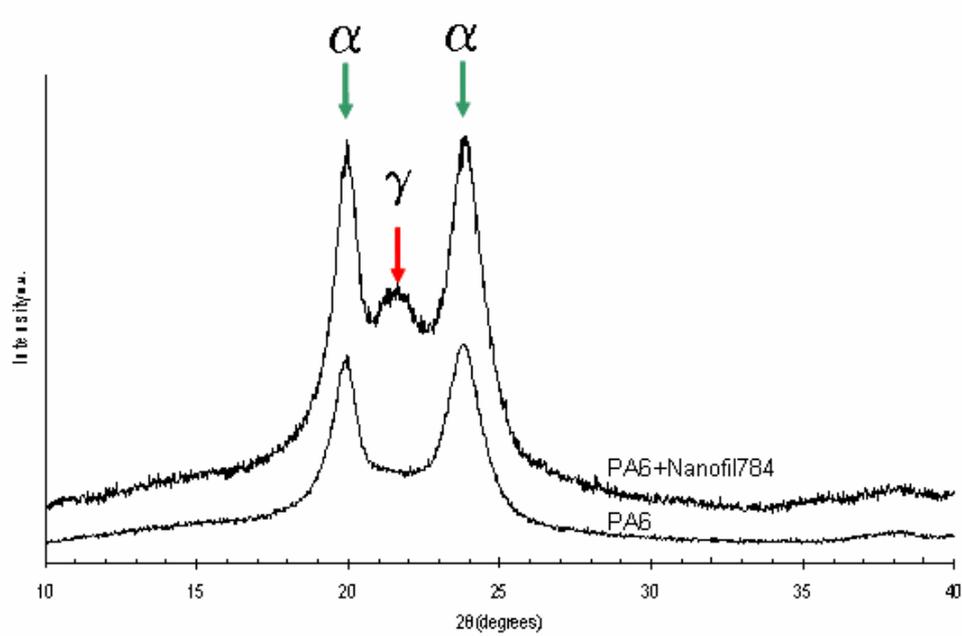


Figura 5.4 Raffronto tra i profili XRD relativi alla PA6 pura e all'ibrido PA6+N784p.

### 5.1.2 Caratterizzazione strutturale sistema PA6-POSS

Al fine di ottenere indicazioni sul tipo di dispersione dei diversi POSS utilizzati, sono state effettuate osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM). Sono state fatte, inoltre, delle microanalisi per avere informazioni qualitative e semi-quantitative sulla composizione chimica delle zone di diversa intensità luminosa.

In figura 5.5 è mostrata una micrografia in back scattering, con ingrandimento 500X, del campione PA6+OctaisobutilPOSS; come è possibile notare, si distingue perfettamente la presenza di due fasi diverse contraddistinte da due tonalità di colore differenti. Le formazioni sferiche di tonalità più scura sono da imputare alla matrice polimerica, in quanto riscontrabili anche nella micrografia della PA6 pura (omessa in questa discussione).

Effettuando una microanalisi puntuale sulla zona evidenziata in figura 5.5, di cui si riporta l'ingrandimento e la microanalisi elementare in figura 5.6, si può affermare che le zone chiare sono aggregati di POSS, vista l'alta concentrazione di silicio riscontrata; la dimensione media di tali aggregati è dell'ordine di 15  $\mu\text{m}$ .

Una simile morfologia è stata riscontrata anche per il campione di PA6+DodecafenilPOSS (figura 5.7), e per il campione di PA6+NH<sub>2</sub>POSS, ottenuto per sola miscelazione. In tali compositi, gli aggregati di POSS risultano avere dimensioni medie dell'ordine di 20 e di 10  $\mu\text{m}$ , rispettivamente.

Da segnalare il fatto che nel caso del campione PA6+OctaisobutilPOSS, è facile osservare come la carica si organizzi all'interno della matrice a formare degli aggregati sferici (figura 5.6). Come noto, la configurazione geometrica sferica realizza il minimo rapporto superficie/volume, minimizzando così la superficie di contatto tra le due fasi sull'unità di volume della fase inorganica e con essa l'energia libera del sistema. Ciò dimostra una sostanziale incompatibilità tra la matrice polare PA6 e l'OctaisobutilPOSS, che può essere considerato apolare, in quanto le polarità della gabbia vengono schermate dai sostituenti alchilici apolari.

L'analisi effettuata dimostra come le funzionalità organiche presenti sul POSS giochino un ruolo molto determinante nella compatibilità del POSS con la matrice polimerica.

Discorso a parte merita il campione AB18 realizzato per polimerizzazione in situ e poi diluito per miscelazione nel fuso; in questo caso, anche a ingrandimenti superiori a 2000X, non è visibile alcun aggregato microscopico, come mostrato in figura 5.8. Ciò induce a credere che la dispersione della carica nella matrice su scala inferiore al micron; su tale campione, comunque, l'analisi TEM non è stata in grado di fornire ulteriori informazioni.

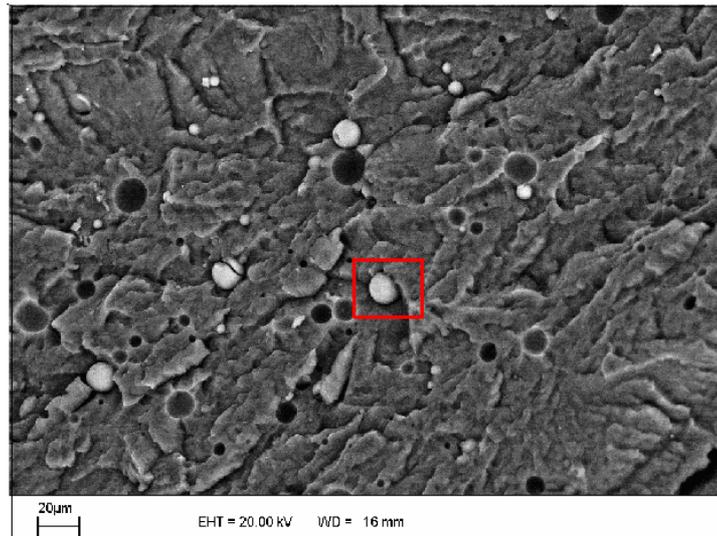


Figura 5.5 Micrografia SEM del campione PA6+OctaisobutilPOSS. Ingrandimento 500X (BS)

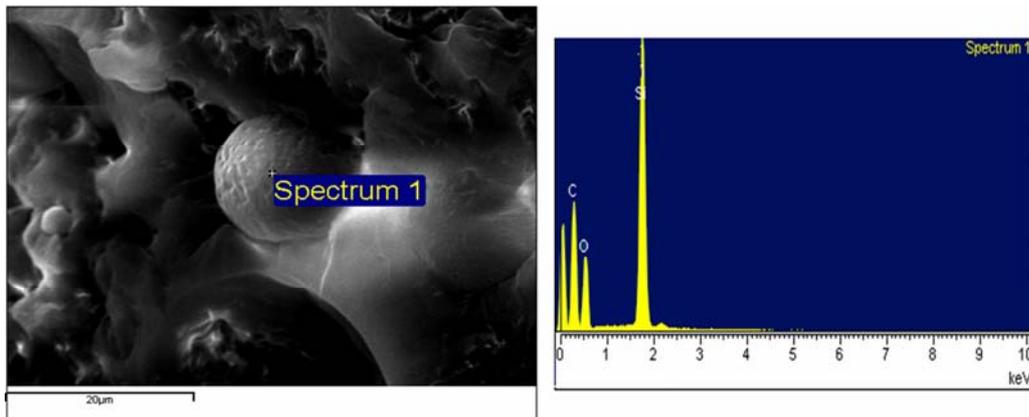


Figura 5.6 Ingrandimento della zona evidenziata in figura 5.5; microscopia puntuale effettuata nel punto indicato nella figura di sinistra.

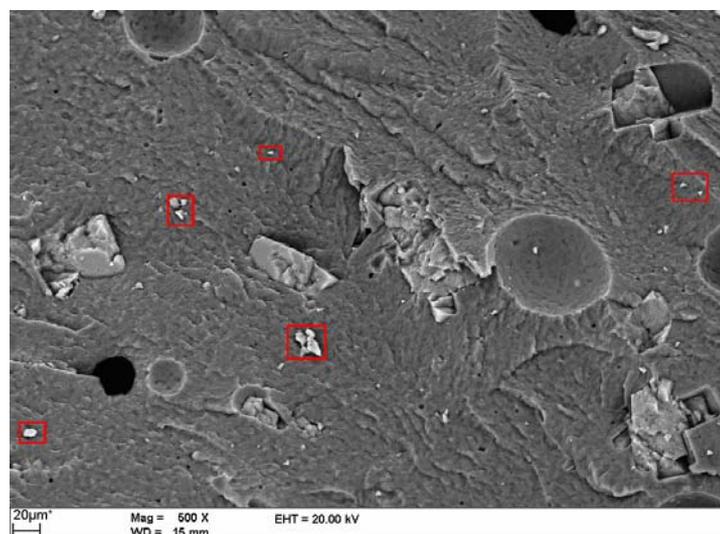


Figura 5.7 Micrografia al SEM del campione PA6+DodecafenilPOSS. Ingrandimento 500X (BS)

Le stesse considerazioni tratte per il campione AB18 valgono per i campioni AB26, AB28, AB29 polimerizzati in situ. Per questi ultimi campioni, è stata inoltre effettuata un'analisi ai raggi X, allo scopo di indagare l'influenza dei POSS nell'organizzazione allo stato solido della PA6. In generale, è stato osservato una diminuzione di fase cristallina all'aumentare della concentrazione di POSS, come mostrato in figura 5.9: i campioni AB26 e AB29 posseggono una concentrazione di POSS pari a 16,2% in peso, contro il 10,8% in peso del campione AB28. Non è stata invece riscontrata dipendenza dell'ammontare di fase cristallina dal tipo di polimerizzazione (si ricorda che i campioni AB18 e AB26 sono stati realizzati mediante polimerizzazione in situ anionica quasi-adiabatica, mentre i campioni AB28 e AB29 è stata condotta una polimerizzazione in situ anionica isoterma). Tali osservazioni mettono in luce come i silsesquiossani influenzino la disposizione delle catene di PA6, favorendo la formazione di più regioni amorfe.

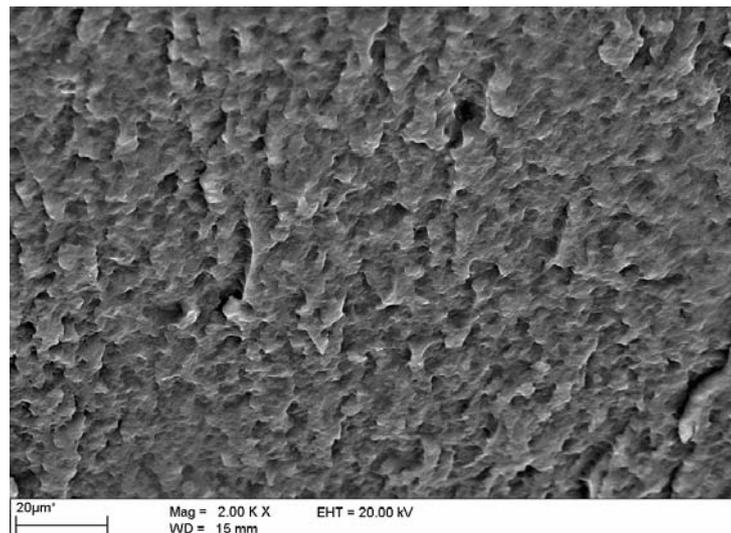


Figura 5.8 *Micrografia al SEM del campione AB18 ottenuto per polimerizzazione in situ e poi diluito per miscelazione con PA6.*

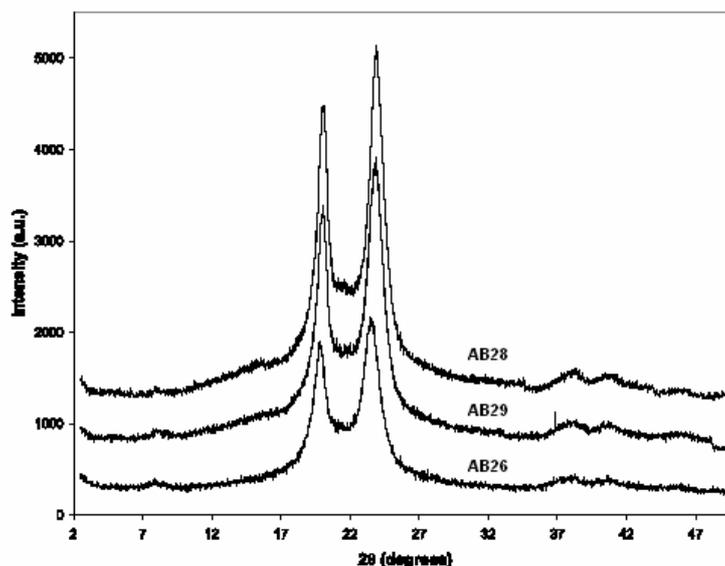


Figura 5.9 Spettro ai raggi X dei campioni AB26, AB28, AB29.

### 5.1.3 Caratterizzazione reologica dei sistemi PA6-SS

La caratterizzazione reologica è stata condotta studiando il comportamento in regime dinamico (prove dinamiche di sweep in frequenza) e transiente (prove di stress relaxation) dei nanocompositi a matrice di PA6 caricati con i silicati organo-modificati Cloisite 30B e Nanofil784.

Nella figura 5.10 sono mostrate le prove dinamiche di sweep in frequenza dei campioni PA6, PA6+C30Bp, PA6+C30Bm, PA6+N784p e PA6+N784p. Come è possibile notare, le miscele di PA6 con il 5% in peso di Cloisite 30B mostrano un comportamento, fortemente dipendente dalla frequenza, di *pseudo-shear thinning* già alle frequenze di oscillazione più basse, mentre la PA6 pura presenta un comportamento *pseudo-newtoniano* su tutto il range di frequenza indagato. Si fa notare che, in analogia al comportamento dei fluidi non-newtoniani, per i quali la viscosità in regime stazionario varia con la velocità di deformazione (fenomeno noto come *shear thinning*), con il termine “pseudo-shear thinning” si indica l’andamento decrescente della viscosità complessa con la frequenza; il termine “pseudo-newtoniano” viene usato quindi per indicare il comportamento di non dipendenza dalla frequenza della viscosità complessa. Più in dettaglio, la viscosità  $\eta^*$  del campione PA6+C30Bp, ottenuto per polimerizzazione intercalativa in situ, misurata a bassi valori della frequenza ( $f < 0.1$  Hz), risulta più elevata di quasi un ordine di grandezza rispetto a quella del PA6, mentre le differenze nei valori di  $\eta^*$  diminuiscono all’aumentare della frequenza.

Tali risultati sono in accordo con l’ipotesi di un comportamento di tipo *pseudo-solido*, già riscontrato in letteratura in altri sistemi nanocompositi P-SS esfoliati ed intercalati [2, 24, 63] e si

correlano dunque in maniera consistente con l'analisi strutturale effettuata in precedenza. Il comportamento reologico di questi sistemi è stato attribuito alla formazione di strutture su scala mesoscopica con correlazioni a lungo raggio dettate dall'elevata anisotropia e dal notevole fattore di forma degli strati di silicato.

L'aggiunta di Nanofil 784 determina, invece, un effetto minore sulla matrice ed in modo rilevante per il campione ottenuto per melt compounding, il cui comportamento reologico è prossimo a quello della matrice pura; si ricorda che, per tale campione, analisi TEM avevano mostrato una struttura intercalata. L'analisi reologica dunque completa lo studio morfologico dei nanocompositi, fornendo una misura diretta dell'affinità esistente tra polimero e modificante organico dei silicati.

A conferma del comportamento pseudo-solido dei campioni PA6+C30B, le prove di stress relaxation hanno mostrato che per tempi lunghi gli ibridi esibiscono un rilassamento *solid-like*. Un tale comportamento in rilassamento è direttamente collegato al confinamento delle catene polimeriche della matrice nelle gallerie del silicato, che ha l'effetto di inibire ed ostacolare il rilassamento della poliammide (figura 5.11). Anche in regime transiente, l'effetto risulta maggiore per il campione PA6+C30Bp rispetto al PA6+C30Bm, sottolineando la migliore efficacia della tecnica della polimerizzazione in situ rispetto a quella del melt compounding: l'effetto più marcato di ritardo, osservato per i campioni nei quali la polimerizzazione è avvenuta direttamente nelle gallerie di silicato, consente dunque di affermare che l'incremento dei tempi di rilassamento è diretta conseguenza delle interazioni chimico-fisiche che si instaurano tra polimero e silicato modificato e che il numero di tali interazioni viene a dipendere dalla particolare tecnica di preparazione dei nanocompositi impiegata.

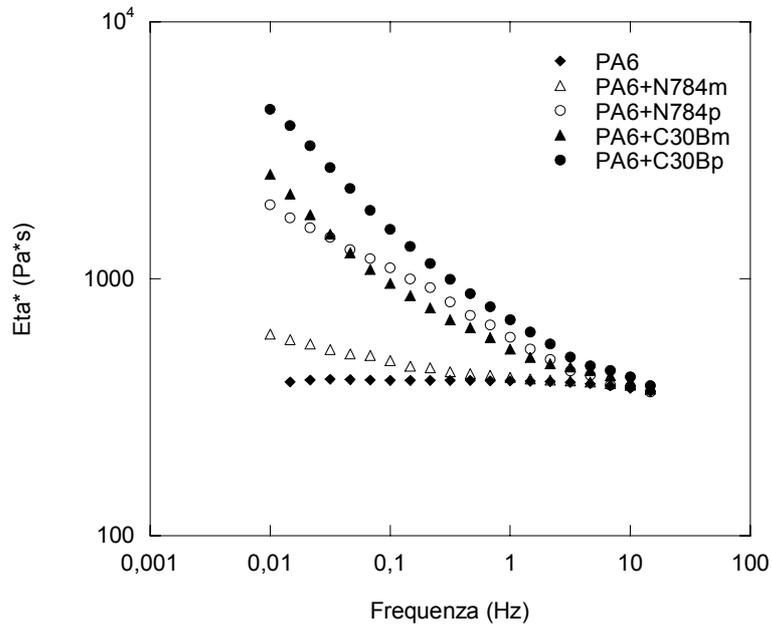


Figura 5.10 *Andamento della viscosità complessa al variare della frequenza per PA6, PA6+784m, PA6+784p, PA6+C30Bm e PA6+C30Bp.*

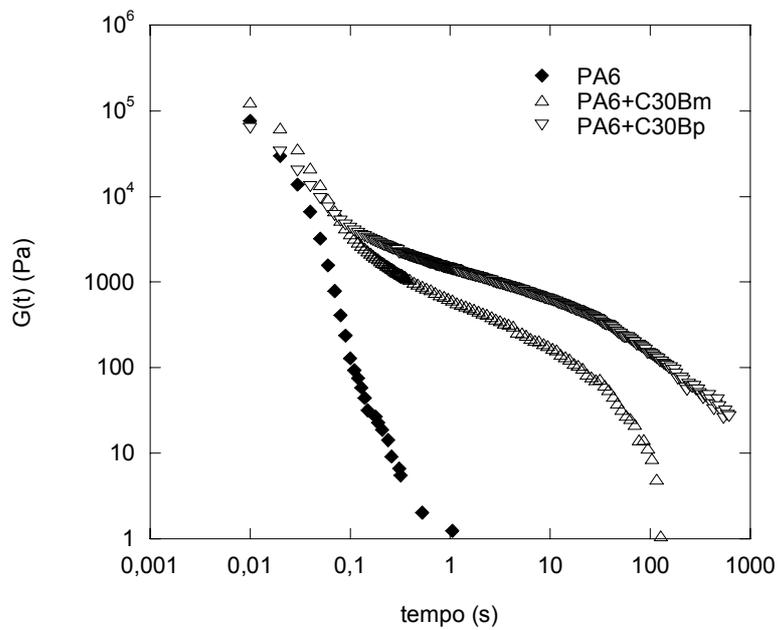


Figura 5.11 *Modulo  $G(t)$  di stress relaxation in regime lineare per PA6, PA6+C30Bm, PA6+C30Bp.*

### 5.1.4 Caratterizzazione reologica dei sistemi PA6-POSS

La caratterizzazione reologica, condotta mediante prove dinamiche di sweep in frequenza, ha mostrato una netta differenza tra i campioni ottenuti per miscelazione di POSS nella matrice di PA6 e quelli ottenuti per polimerizzazione in situ di POSS. I primi, infatti, mostrano un comportamento reologico del tutto simile a quello della matrice di PA6 pura, mostrando addirittura un lieve decremento di viscosità complessa, come visibile in figura 5.13; tale comportamento è del tutto in linea con quanto evidenziato dalla caratterizzazione strutturale presentata in precedenza. La dispersione fisica di POSS non reattivi, poco affini con la matrice organica, dà luogo ad una scarsa interazione filler-polimero, responsabile di una netta separazione di fase tra matrice e carica inorganica, che tende quindi a formare aggregati micrometrici; la concentrazione di quest'ultimi risulta, tuttavia, troppo esigua produrre incrementi di viscosità riscontrabili nei tradizionali compositi micrometrici.

I campioni ottenuti per polimerizzazione in situ, invece, presentano notevoli incrementi di viscosità complessa, esibendo un comportamento di pseudo-shear thinning, fortemente dipendente dalla frequenza. In particolare, per i materiali preparati mediante polimerizzazione anionica, la viscosità  $\eta^*$ , misurata a bassi valori della frequenza ( $f < 0.1$  Hz), risulta più elevata di circa tre ordini di grandezza rispetto a quella della PA6 (campione AB26), mentre le differenze nei valori di  $\eta^*$  diminuiscono all'aumentare della frequenza.

L'analisi dello spettro dinamico del modulo conservativo  $G'$  esplicita quanto già anticipato nel commento delle curve di viscosità complessa. Per i campioni ottenuti per polimerizzazione in situ si osserva una diminuzione della pendenza nell'andamento di  $G'$  e quindi una minore dipendenza di quest'ultimo dalla frequenza; tale fenomeno non si verifica nei sistemi PA6-POSS ottenuti per miscelazione (figura 5.14).

Un simile comportamento solid-like a basse frequenze, esibito dai campioni polimerizzati in situ, è stato riportato in letteratura per altri compositi polimerici caricati con filler isotropi [64, 65]. In questi sistemi, tale comportamento è stato attribuito alla formazione di un network di filler nel polimero ospite. In una matrice polimerica contenente particelle dell'ordine del micron o submicron, l'interazione tra particelle risulta significativa solo allorché la loro distanza relativa risulta minore della loro dimensione. Per tale motivo, per ottenere significative variazioni delle proprietà fisiche di un polimero occorrono elevati valori di frazioni volumetriche di questi filler. In maggior dettaglio, al crescere della concentrazione di carica si assiste ad una formazione sempre crescente di *cluster* di particelle fino a raggiungere una soglia critica, per la quale si ottiene un

network percolativo che spazia tutto il volume del sistema. La frazione volumetrica critica può essere stimata con l'aiuto della teoria della percolazione: per particelle di dimensioni sferiche, la soglia di percolazione teorica è intorno al 30% in volume; qualora la distanza tra le particelle sia dell'ordine dell'effettiva lunghezza delle zone di attrazione delle particelle stessa o l'interazione tra particelle e polimero risulta dominante, la soglia di percolazione teorica si abbassa intorno a valori di poco superiori al 10%.

Tali ipotesi contrastano tuttavia con la fenomenologia osservata per i sistemi PA6-POSS esaminati in questo lavoro, per i quali la concentrazione in volume di POSS è ben al di sotto del 10%. Infatti, con l'aiuto del programma Material Studio<sup>®</sup>, è stata ricavata la concentrazione in volume di POSS per il campione AB26, calcolando il volume della singola struttura inorganica di POSS; in figura 5.12, è mostrato l'AmminoisopropilisobutilPOSS, così come modellato dal software. Dai calcoli effettuati risulta, per il campione di AB26, una concentrazione intorno al 5% in volume di carica.

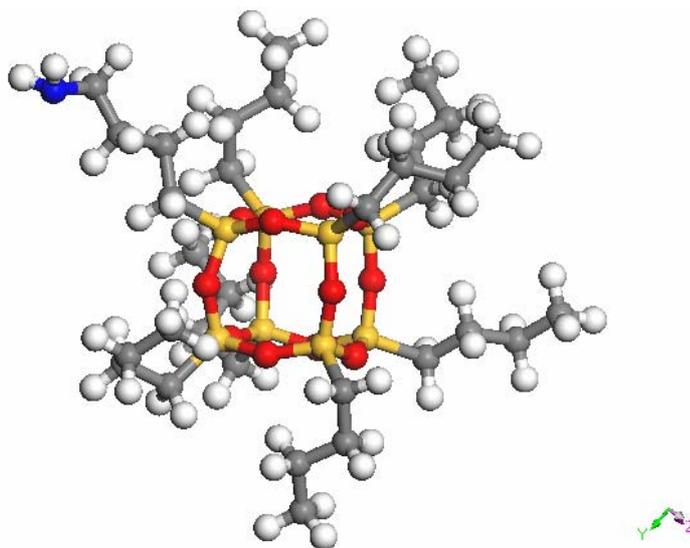


Figura 5.12 *Modello dell'AmminoisopropilisobutilPOSS sviluppato con l'ausilio del software Material Studio<sup>®</sup>.*

A causa della sua relativa attualità, la scienza dei nanocompositi è ancora oggi in fase di sviluppo e oggetto di dibattito; in particolare, non vi è ancora un generale accordo sulla complicata natura delle interazioni molecolari. Leonov et al. [66], ad esempio, hanno proposto un modello reologico per polimeri con elevata concentrazione di filler con deboli interazioni polimero-filler: l'equazione costitutiva ricavata addebita alle sole interazioni polimero-polimero e filler-filler gli effetti reologici macroscopici. Tale modello prevede solo il comportamento in regime transiente e tixotropico degli

ibridi. Doremus et al. [67], invece, hanno proposto un modello formato da due network dipendenti: un network polimerico ed uno formato dalle giunzioni polimero-filler, trascurando le interazioni filler-filler. Questo modello fallisce nella descrizione degli esperimenti di start-up flow. Entrambi i modelli soffrono l'aver trascurato alcuni tipi di interazioni.

Nei sistemi PA6-POSS indagati in questo lavoro, invece, l'interazione polimero-filler appare dominare su quella polimero-polimero e filler-filler, in accordo con le considerazioni svolte da Archer et al. [25] in un lavoro effettuato su nanocompositi a matrice di PEO caricati con nanosfere di silice. L'elevatissimo rapporto superficie/volume generato dalle dimensioni nanometriche dei POSS, unite alla forte interazione con la matrice polimerica, frutto del legame covalente con la matrice poliammidica (si ricorda che l'AmminoisopropilPOSS è stato usato come iniziatore/terminale di catena nella polimerizzazione in situ), sono tali da dare luogo ad un network polimero-filler, responsabile delle proprietà reologiche macroscopiche riscontrate. In questo network fisico le particelle di POSS fungono da siti di cross-link. Infatti, singole molecole polimeriche possono assumere configurazioni stirate che le consentono simultaneamente di adsorbirsi sulle superfici di più particelle. I moti relativi tra catene polimeriche risultano ritardati dall'immobilizzazione e confinamento delle catene polimeriche tra le nanoparticelle. Come l'affinità tra le molecole di polimero e le particelle cresce, il grado di immobilizzazione cresce. Le particelle di POSS vengono così ad essere circondate da uno strato di spessore aggiuntivo di catene polimeriche immobilizzate, di dimensioni paragonabili a quelle del filler. Tali molecole polimeriche legate hanno quindi l'effetto di incrementare l'effettiva frazione volumetrica di filler e di influenzare così fortemente le proprietà fisiche macroscopiche del composito.

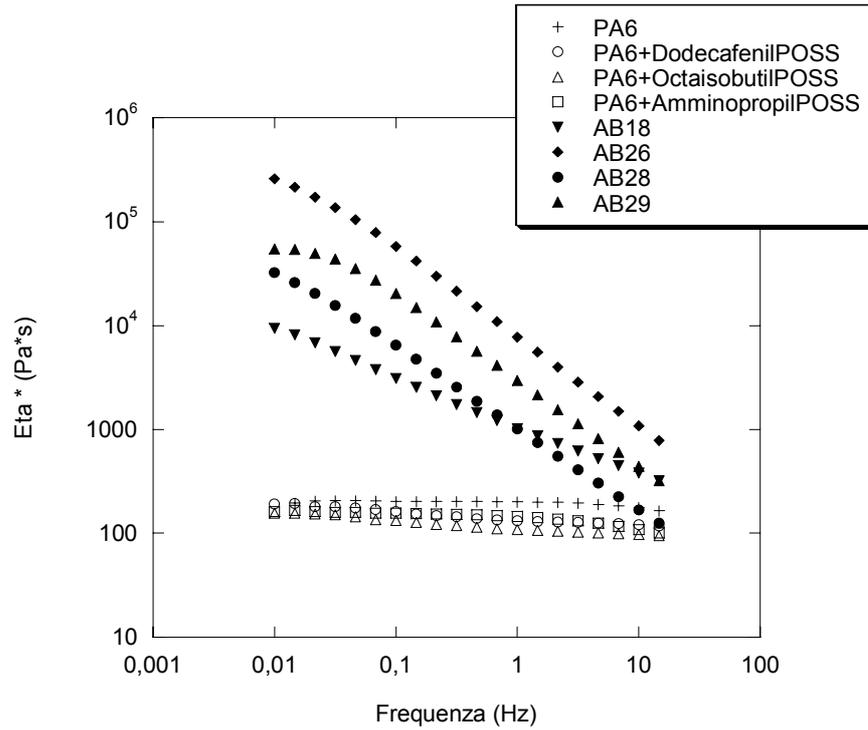


Figura 5.13 Andamento della viscosità complessa al variare della frequenza per i sistemi PA6-POSS: con i marker vuoti si sono rappresentati i campioni realizzati per melt compounding, mentre con i marker pieni quelli ottenuti per polimerizzazioni in situ.

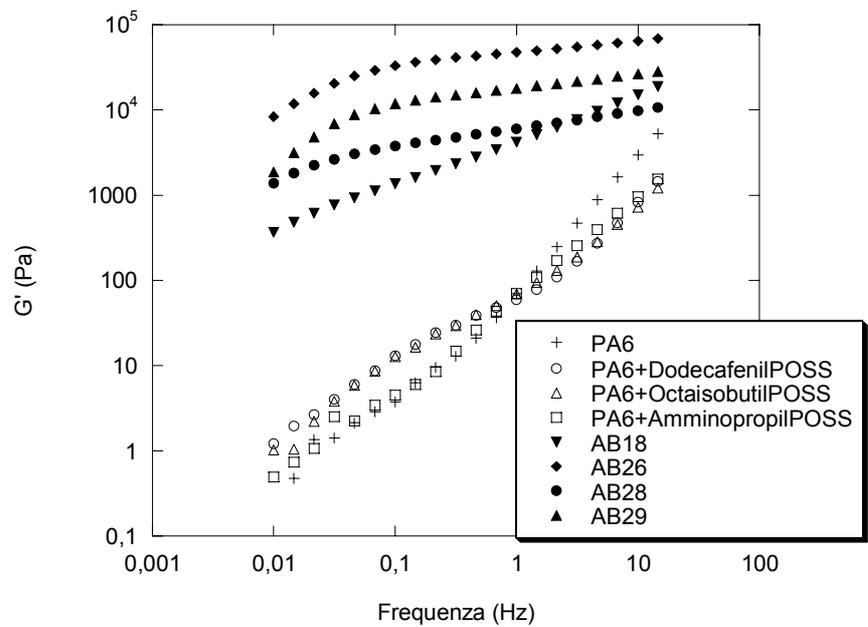


Figura 5.14 Andamento del modulo conservativo  $G'$  al variare della frequenza per i sistemi PA6-POSS: con i marker vuoti si sono rappresentati i campioni realizzati per melt compounding, mentre con i marker pieni quelli ottenuti per polimerizzazioni in situ.

### 5.1.5 Proprietà di trasporto di massa dei sistemi PA6+SS

Alla luce degli effetti reologici più marcati esibiti dai campioni a matrice di PA6 caricati con la Cloisite 30B rispetto a quelli caricati con il Nanofil784, è stato scelto di indagare l'effetto della nanocarica sulle proprietà di trasporto dei campioni PA6+C30Bm e PA6+C30Bp.

Per quanto riguarda il campione di PA6+C30Bp, realizzato per polimerizzazione in situ, le prove di assorbimento al vapor d'acqua, effettuate a 40°C, hanno evidenziato un ruolo barriera giocato dalla carica, confermando la morfologia osservata dalle analisi TEM: il coefficiente di diffusione mutua per il sistema nanocomposito in questione risulta inferiore a quello della matrice polimerica pura, per valori crescenti di attività del vapor d'acqua (tabella 5.1). Tale fenomenologia è diretta conseguenza del fenomeno di wiggling: il penetrante è costretto ad aggirare i cristalli lamellari impermeabili di argilla, allungando così il suo percorso diffusivo.

L'aggiunta della Cloisite 30B non appare, inoltre, alterare la solubilità della PA6, segno dell'efficacia del modificante organico nel rendere l'argilla organofila e quindi della buona interazione filler-polimero (figura 5.15). L'incremento di tortuosità, riscontrato nelle prove di assorbimento, è stato confermato dalle prove di permeabilità all'ossigeno condotte a diverse temperature (figura 5.16): la permeabilità del nanocomposito risulta inferiore a quella mostrata dalla poliammide pura, sottolineando l'effetto barriera generato dalla dispersione su scala nanometrica degli strati di silicato.

	PA6	PA6+C30p
attività	D (cm <sup>2</sup> /s)	
0.2	4.38 e <sup>-9</sup>	1.40 e <sup>-9</sup>
0.4	5.45 e <sup>-9</sup>	1.70 e <sup>-9</sup>
0.6	8.65 e <sup>-9</sup>	2.12 e <sup>-9</sup>

Tabella 5.1 Coefficiente di diffusione mutua valutato a 40°C mediante prove di assorbimento al vapor d'acqua, per tre differenti valori di attività, per i campioni di PA6 e PA6+C30Bp.

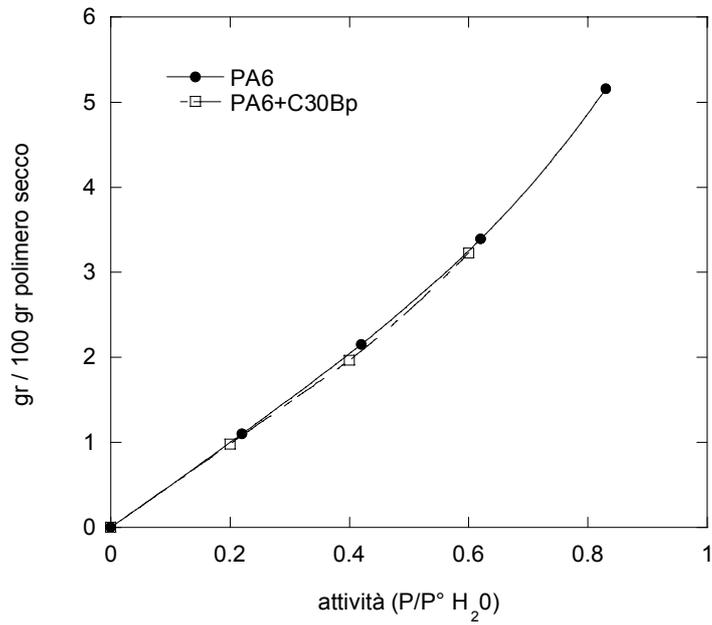


Figura 5.15 Isotherma di assorbimento a 40°C, valutata da prove di assorbimento al vapor d'acqua per i campioni di PA6 e PA6+C30p.

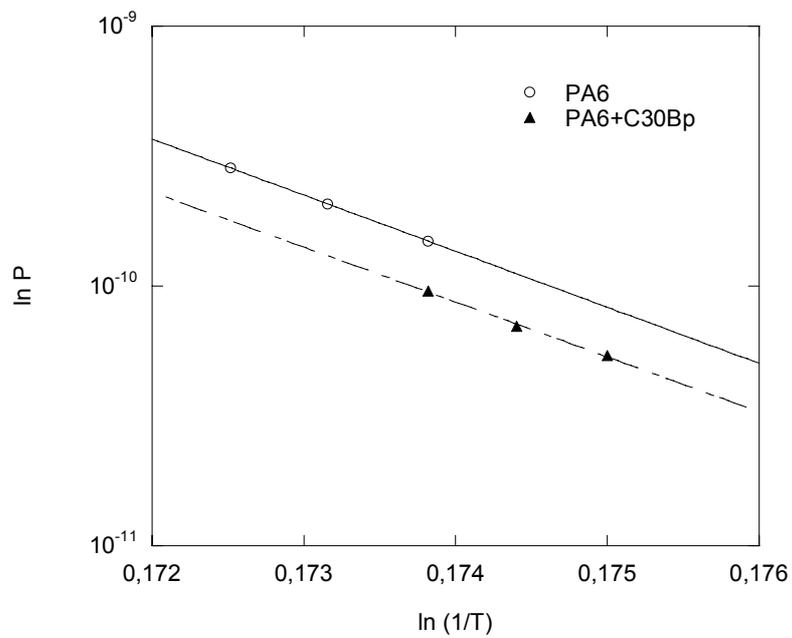


Figura 5.16 Andamento logaritmico della permeabilità all'ossigeno al variare della temperatura per i campioni di PA6 e PA6+C30Bp.

Per quanto riguarda il campione di PA6+30Bm, invece, sebbene la caratterizzazione reologica abbia evidenziato una buona interazione degli strati di silicato con la matrice, comune al campione PA6+C30Bp, la sua permeabilità all'ossigeno risulta maggiore rispetto al PA6 puro (tabella 5.2). In effetti, la caratterizzazione reologica ha evidenziato un minor grado di interazione da parte dei campioni preparati per melt compounding rispetto a quelli polimerizzati in situ; questo può essere causa di una non completa delaminazione degli strati di silicato nella matrice di poliammide, nonostante le analisi TEM e XRD non abbiano riscontrato differenze tra i campioni PA6+C30Bp e PA6+C30Bm. La minore interazione tra l'argilla ed il polimero può portare alla formazione di aggregati, causando difetti nelle regioni circostanti e determinando quindi minori proprietà barriera.

Da quanto osservato, si può concludere che il carattere locale delle analisi strutturali TEM e XRD consente loro di fornire informazioni qualitative sulla morfologia dei campioni, che tuttavia vanno completate con informazioni di altri tipi di carattere macroscopico. Pertanto, si è visto come la caratterizzazione delle proprietà di trasporto si dimostri uno strumento più sensibile alla reale morfologia di sistemi nanocompositi.

A quanto detto, va aggiunto comunque che i campioni realizzati per le prove di trasporto di massa sono stati ottenuti per pressatura a caldo dai materiali preparati dalle altre unità di ricerca. Il processo di pressatura coinvolge inevitabilmente una profonda trasformazione morfologica nei campioni originali su cui è stata condotta la caratterizzazione strutturale. Il processo di pressatura per trasformare pellet o scaglie in un film di spessore costante è approssimabile ad un problema di *squeeze flow*, dove gli elevati sforzi di shear e del gradiente di pressione determinano condizioni di flusso in regime non lineare e possono pertanto indurre allineamento e compattazione degli strati di silicato.

	PA6	PA6+C30Bm
T (°C)	P ((cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm))	
49	2.07 e <sup>-10</sup>	3.64 e <sup>-10</sup>
56	2.85 e <sup>-10</sup>	3.22 e <sup>-10</sup>

Tabella 5.2 Risultati prove di permeabilità all'O<sub>2</sub> a 49 e 56°C e P=1 atm, per PA6 e PA6+30Bm.

### *5.1.6 Proprietà di trasporto di massa dei sistemi PA6-POSS*

Nelle figure 5.17, 5.18 e 5.19 sono mostrate le isoterme di assorbimento al vapor d'acqua ottenute per tre differenti temperature (20, 30 e 40°C) e per 4 valori di attività (0.2, 0.4, 0.6, 0.8), sui campioni di PA6 e PA6+DodecafenilPOSS e PA6+OctaisobutilPOSS ottenuti per miscelazione. Dall'analisi delle curve alle varie temperature si osserva un comportamento sostanzialmente simile per i campioni di PA6 e PA6+DodecafenilPOSS a bassi valori di attività ( $< 0.3$ ), mentre si riscontra un lieve discostamento per il campione caricato con POSS per valori elevati dell'attività, dove si assiste all'effetto di plasticizzazione della matrice polimerica dovuto al penetrante. Il campione di PA6+OctaisobutilPOSS denota un comportamento lievemente esotermico, più evidente a concentrazioni più elevate, a differenza dei campioni di PA6 e PA6+DodecafenilPOSS che mostrano un assorbimento simile sostanzialmente atermico.

L'effetto di plasticizzazione della PA6 al vapor d'acqua è confermato anche dall'andamento crescente del coefficiente di diffusione mutua con la concentrazione, come riportato nelle figure 5.20, 5.21 e 5.22. Di nuovo il comportamento del campione di PA6+OctaisobutilPOSS denota un comportamento diverso dalla matrice pura: alla luce anche delle prove reologiche, è possibile ritenere che questo campione presenti una matrice diversa da quella della PA6, attribuibile a problemi occorsi in fase di processo. L'analisi di questi diagrammi, nel limite dell'errore sperimentale, conferma quanto emerso dalle micrografie SEM per i campioni ottenuti per miscelazione di POSS nella PA6: per questi, la morfologia da microcomposito, causata dall'assenza di interazioni tra carica e matrice, conduce a proprietà di trasporto di massa pressoché inalterate rispetto alla matrice polimerica pura.

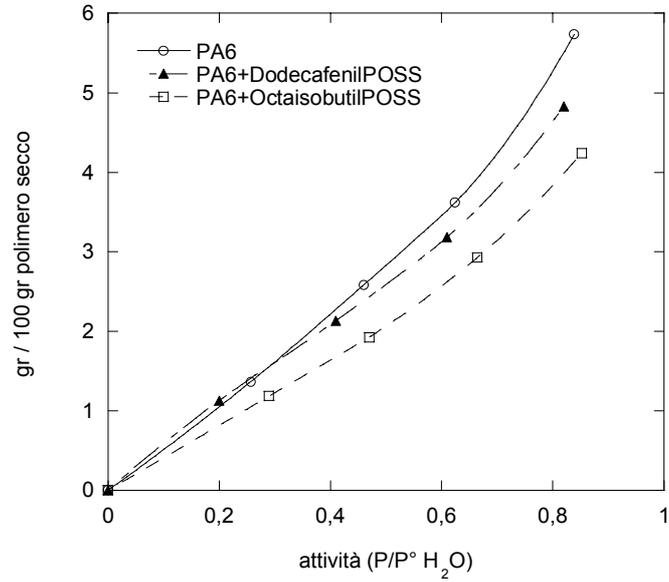


Figura 5.17 Isotherma di assorbimento a 20°C, valutata mediante prove di assorbimento al vapor d'acqua per i campioni di PA6, PA6+DodecafenilPOSS e PA6+OctaisobutilPOSS.

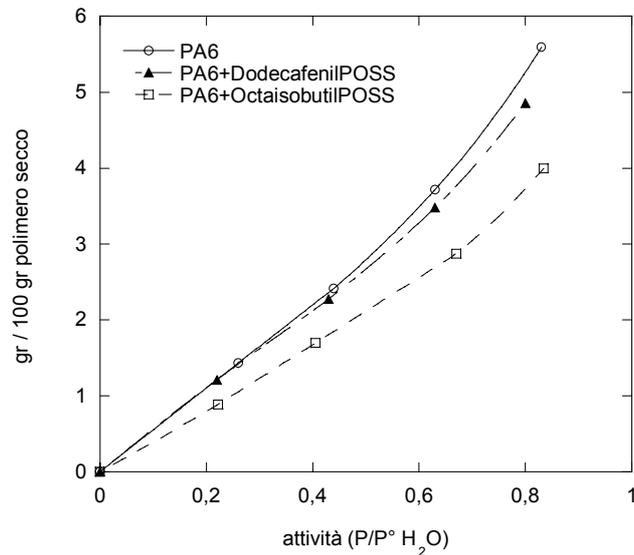


Figura 5.18 Isotherma di assorbimento a 30°C, valutata mediante prove di assorbimento al vapor d'acqua per i campioni di PA6, PA6+DodecafenilPOSS e PA6+OctaisobutilPOSS.

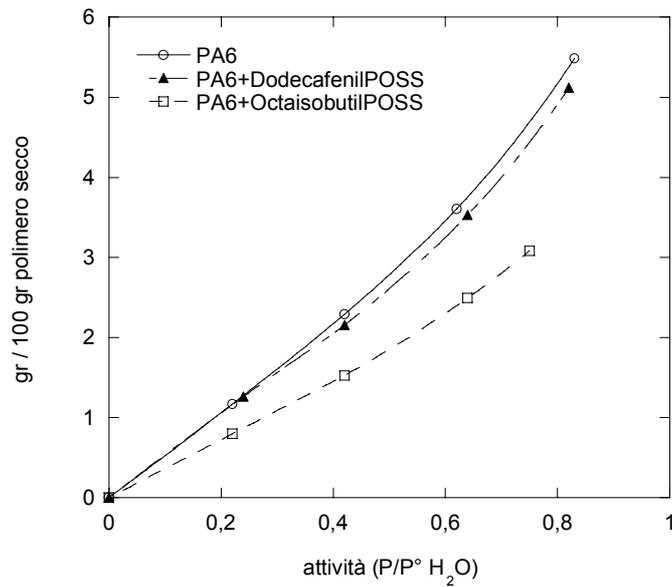


Figura 5.19 Isotherma di assorbimento a 40°C, valutata mediante prove di assorbimento al vapor d'acqua per i campioni di PA6, PA6+DodecafenilPOSS e PA6+OctaisobutilPOSS.

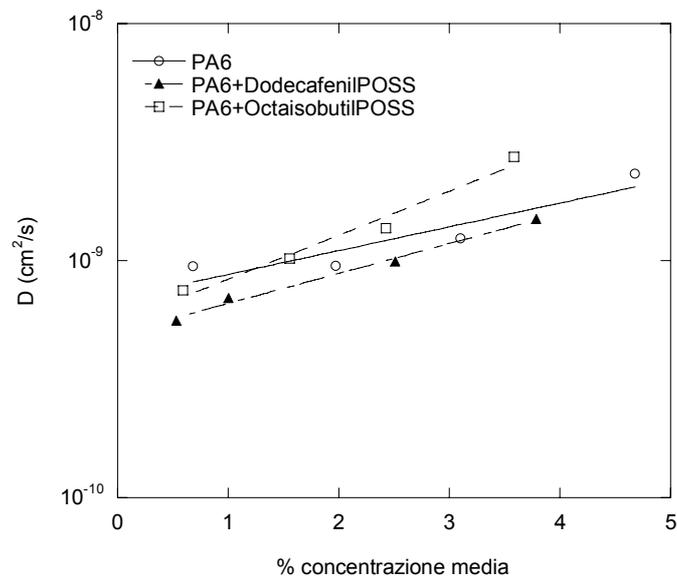


Figura 5.20 Coefficienti di diffusione mutua al variare della concentrazione d'acqua dei sistemi PA6, PA6+DodecafenilPOSS e PA6+OctaisobutilPOSS, valutata da prove di assorbimento a 20°C.

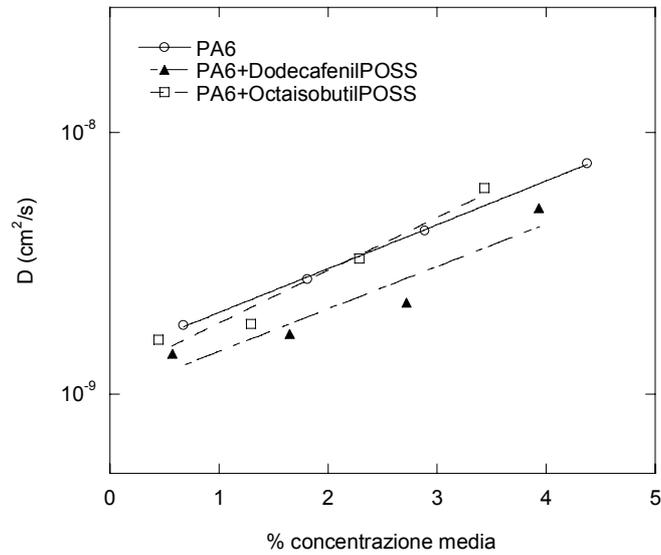


Figura 5.21 Coefficienti di diffusione mutua al variare della concentrazione d'acqua dei sistemi PA6, PA6+DodecafenilPOSS e PA6+OctaisobutilPOSS, valutata da prove di assorbimento a 30°C.

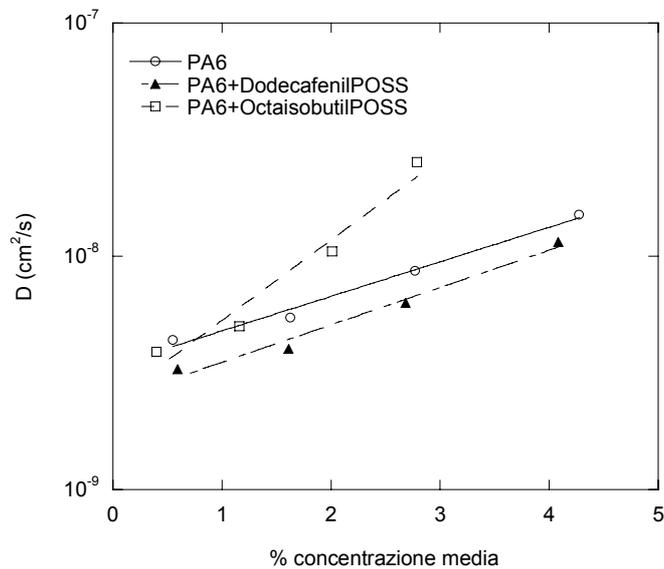


Figura 5.22 Coefficienti di diffusione mutua al variare della concentrazione d'acqua dei sistemi PA6, PA6+DodecafenilPOSS e PA6+OctaisobutilPOSS, valutata mediante prove di assorbimento a 40°C.

Per quanto riguarda i campioni caricati con l'AmminoisopropilPOSS, sono stati studiati i film di PA6, PA6+NH<sub>2</sub>POSS (ottenuto per miscelazione) e AB18 (ottenuto per polimerizzazione in situ), effettuando prove di permeabilità all'ossigeno e all'anidride carbonica alla pressione di 1 atm, per tre diverse temperature (42, 49 e 56°C). I risultati delle prove di permeabilità all'ossigeno sono riportati in tabella 5.3.

	PA6	PA6+NH <sub>2</sub> POSS	AB18
T (°C)	P ((cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm))		
42	1.49 e <sup>-10</sup>	1.55 e <sup>-10</sup>	3.43 e <sup>-10</sup>
49	2.07 e <sup>-10</sup>	1.97 e <sup>-10</sup>	4.69 e <sup>-10</sup>
56	2.85 e <sup>-10</sup>	2.89 e <sup>-10</sup>	6.24 e <sup>-10</sup>

Tabella 5.3 Coefficiente di permeabilità all'O<sub>2</sub> a 42, 49 e 56°C e P=1 atm, per PA6, PA6+NH<sub>2</sub>POSS, e AB18.

I coefficienti di permeabilità del composito PA6+NH<sub>2</sub>POSS, ottenuto per melt blending, risultano molto simili a quelli relativi alla PA6 pura alle rispettive temperature. L'analisi strutturale aveva evidenziato per questo campione la formazione di aggregati delle dimensioni medie di circa 10 µm: la separazione di fase occorsa unita alla ridotta concentrazione di carica è tale da non produrre significativi effetti sulla permeabilità della matrice di poliammide.

I coefficienti di permeabilità relativi al composito ottenuto per polimerizzazione risultano, invece, superiori a quelli della matrice. Una possibile interpretazione di questo fenomeno è da ricondursi ad un effetto di volume libero, già riscontrato in letteratura [68, 69]. Per il campione AB18, infatti, le caratterizzazioni strutturale e reologica avevano sottolineato il significativo effetto dell'interazione polimero-POSS, con conseguente dispersione di carica su scala nanometrica. La presenza dei POSS agli estremi delle catene polimeriche interrompe la regolarità di queste, limitandone la possibilità di organizzarsi e impacchettarsi ed agendo quindi da "nanospaziatori".

Questo fenomeno risulta particolarmente significativo nel range di temperature in esame, in quanto la mobilità delle catene risulta esigua, essendo le prove di permeabilità state condotte in prossimità della temperatura di transizione vetrosa della poliammide 6 (che è prevista essere di 49.85°C [70]). In corrispondenza delle nanocariche, quindi, si immagina ci siano un maggior disordine delle catene polimeriche e un aumento del volume libero localizzato. Un tale volume

libero addizionale, così disperso nell'intera matrice, può avere sia effetto sulla solubilità che sulla mobilità del penetrante: i numerosi vuoti che si creano all'interno della matrice possono essere visti sia come siti di adsorbimento, nei quali le molecole di penetrante vengono facilmente adsorbiti, sia come zone che oppongono scarsa resistenza al trasporto delle molecole diffusive.

I valori dei coefficienti di diffusione mutua del campione AB18, ottenuti dalla stima del time lag registrato durante le prove di permeabilità, rafforzano l'ipotesi avanzata in precedenza sul volume libero, in quanto sono più elevati di quelli relativi alla PA6 pura (tabella 5.4).

I coefficienti di diffusione mutua valutati per il microcomposito PA6+NH<sub>2</sub>POSS, invece, confermano la presenza, seppur limitata, di un effetto di tortuosità da imputare agli agglomerati micrometrici di POSS che ostacolano la diffusione del penetrante (tabella 5.4).

	PA6	PA6+NH <sub>2</sub> POSS	AB18
T (°C)	D (cm <sup>2</sup> /s)		
42	7.93 e <sup>-9</sup>	7.86 e <sup>-9</sup>	1.17 e <sup>-8</sup>
49	1.89 e <sup>-8</sup>	8.18 e <sup>-9</sup>	1.39 e <sup>-8</sup>
56	2.00 e <sup>-8</sup>	1.69 e <sup>-8</sup>	2.82 e <sup>-8</sup>

Tabella 5.4 Coefficiente di diffusione mutua valutato dalla stima del time lag nelle prove di permeabilità all'O<sub>2</sub> a 42, 49 e 56°C e P=1 atm per PA6, PA6+NH<sub>2</sub>POSS, e AB18.

Gli stessi effetti descritti sulla base delle prove di permeabilità all'ossigeno sono stati osservati anche nelle prove di permeabilità all'anidride carbonica (tabella 5.5 e 5.6), per i quali può ripetersi l'interpretazione discussa in precedenza.

Confrontando, infine, i valori dei coefficienti di permeabilità all'ossigeno con quelli all'anidride carbonica, alle rispettive temperature, è possibile rilevare una maggiore permeabilità di tali film all'anidride carbonica, dato peraltro comune a molti materiali polimerici. Tale comportamento è da imputare ad una maggiore solubilità della CO<sub>2</sub> nei materiali analizzati, piuttosto che ad una maggiore diffusione: infatti, i valori dei coefficienti di diffusione mutua trovati nel caso dell'anidride carbonica, crescenti con la temperatura, presentano lo stesso andamento riscontrato per i coefficienti di diffusione mutua all'ossigeno, ma risultano inferiori a quelli trovati nel caso dell'O<sub>2</sub>; le molecole di anidride carbonica sono, infatti, più ingombranti di quelle dell'ossigeno e

richiedono un'energia di attivazione superiore per diffondere da uno spazio vuoto ad un altro all'interno della matrice polimerica.

	PA6	PA6+NH <sub>2</sub> POSS	AB18
T (°C)	P ((cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm))		
42	4.94 e <sup>-10</sup>	4.63 e <sup>-10</sup>	1.17 e <sup>-9</sup>
49	6.92 e <sup>-10</sup>	7.24 e <sup>-10</sup>	1.48 e <sup>-9</sup>
56	8.97 e <sup>-10</sup>	1.05 e <sup>-9</sup>	2.20 e <sup>-9</sup>

Tabella 5.5 Coefficiente di permeabilità alla CO<sub>2</sub> a 42, 49 e 56°C e P=1 atm, per PA6, PA6+NH<sub>2</sub>POSS, e AB18.

	PA6	PA6+NH <sub>2</sub> POSS	AB18
T (°C)	D (cm <sup>2</sup> /s)		
42	1.24 e <sup>-9</sup>	1.36 e <sup>-9</sup>	3.17 e <sup>-9</sup>
49	1.88 e <sup>-9</sup>	1.75 e <sup>-9</sup>	4.77e <sup>-9</sup>
56	2.91 e <sup>-9</sup>	3.07 e <sup>-9</sup>	5.19 e <sup>-8</sup>

Tabella 5.6 Coefficiente di diffusione mutua valutato dalla stima del time lag nelle prove di permeabilità alla CO<sub>2</sub> a 42, 49 e 56°C e P=1 atm per PA6, PA6+NH<sub>2</sub>POSS, e AB18.

## 5.2 Nanocompositi a matrice di polipropilene

### 5.2.1 Caratterizzazione strutturale

Per tutti i campioni caricati a matrice di PP, analizzati ai raggi X, è stata riscontrata la presenza del picco di diffrazione tipico della Cloisite 20A. Per il campione di PP+C20A il suddetto picco risulta perfettamente sovrapposto, indicando la totale assenza di polimero all'interno degli strati di

silicato; per tale campione dunque ci si aspetta una netta separazione di fase, con formazione di aggregati micrometrici di l'argilla.

I campioni di PP compatibilizzati con differenti tipi di Polibond, in due diverse percentuali, presentano, invece, un lieve spostamento del picco di diffrazione dell'argilla verso angoli minori, attestando un limitato effetto di intercalazione di polimero negli interstrati dell'argilla. Data l'entità del fenomeno, ci si aspetta per questi campioni una morfologia mista di aggregati di argilla con alcuni domini di strati intercalati.

Come esempio, in figura 5.23 è riportato lo spettro di diffrazione ai raggi X, di alcuni campioni a matrice di PP.

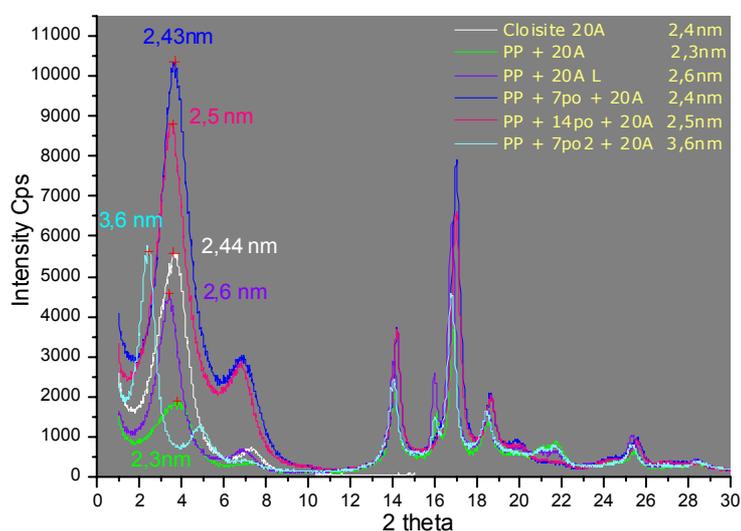


Figura 5.23 Spettro ai raggi X dei campioni PP, PP+C20A, PP+6,7P01+5C20A, PP+13,4P01+5C20A e PP+6,7P02+5C20A.

### 5.2.2 Caratterizzazione reologica

La caratterizzazione reologica condotta sui campioni a matrice di PP ha messo in luce la necessità di compatibilizzare la matrice polimerica, al fine di favorire l'interazione con la carica inorganica. Le prove dinamiche di *sweep* in frequenza, infatti, effettuate sui campioni PP, PP+C20A e PP+Na<sup>+</sup> hanno messo in luce una dispersione grossolana di silicato nella matrice, causata da una scarsa interazione della matrice con il modificante organico dell'argilla: sia i campioni caricati con Cloisite 20A che quelli caricati con Cloisite Na<sup>+</sup> (argilla naturale non modificata) presentano un

comportamento del tutto simile al polimero puro, non mostrando alcun incremento di viscosità (figura 5.24), come era da attendersi sulla base dell'analisi XRD.

Al fine, quindi, di migliorare l'affinità della matrice apolare di PP con l'argilla, si è deciso di aggiungere del PP aggraffato con anidride maleica (Polibond®), in diverse concentrazioni. Quest'ultima, infatti, possedendo gruppi funzionali polari, può interagire con il silicato formando legami ponte a idrogeno. L'aggiunta del Polibond al PP non altera il comportamento reologico della matrice, mostrando soltanto un trascurabile abbassamento di viscosità complessa, coerentemente con l'aumentare della percentuale del componente a minor peso molecolare (figura 5.25).

L'aggiunta della Cloisite 20A ai campioni compatibilizzati con il Polibond, invece, modifica in maniera significativa il comportamento reologico del PP e mette in mostra il diverso effetto della concentrazione di anidride maleica impiegata. In figura 5.26 e 5.27 sono riportati gli andamenti della viscosità complessa e del modulo conservativo  $G'$  al variare della frequenza, per i campioni di PP compatibilizzati con tre tipi differenti di Polibond, in due diverse percentuali (6,7 e 13,4%), e caricati con il 5% in peso di Cloisite 20A. Come è possibile notare, il Polibond P01 interagisce positivamente con la carica inorganica, dando luogo ad un incremento di viscosità complessa di oltre un ordine di grandezza rispetto alla matrice pura, alle frequenze di oscillazione più basse; tale comportamento appare indipendente dalla percentuale di P01 utilizzata. I campioni di PP compatibilizzati con Polibond P02, invece, mostrano un andamento della viscosità complessa e dei moduli dinamici non molto dissimile a quello del PP puro: un tale comportamento è da imputare all'elevata concentrazione di anidride maleica presente nel Polibond P02 che può favorire la formazione di domini di PP e anidride maleica, poco efficaci nell'interazione con la Cloisite 20A. I campioni realizzati con il Polibond P03, avente la minor concentrazione di anidride maleica, si collocano in posizione intermedia rispetto ai due casi analizzati in precedenza; anche in tale caso, il comportamento reologico risulta indipendente dalla percentuale di Polibond P03 impiegata.

Il P01 appare dunque possedere una percentuale ottimale di anidride maleica per i sistemi in esame ed è stato, pertanto, oggetto di maggiore attenzione nel prosieguo di questa discussione; non avendo riscontrato particolare differenze nei campioni compatibilizzati con le due diverse percentuali di P01, si è scelto di approfondire l'analisi sui campioni a concentrazione minore, cioè al 6,7%.

Nella figura 5.28, è riportato l'andamento della viscosità complessa per il sistema PP, compatibilizzato al 6,7% di Polibond P01, al variare della concentrazione di Cloisite 20A; nella figura 5.29, è poi mostrato il raffronto del modulo  $G(t)$  di stress relaxation per gli stessi sistemi.

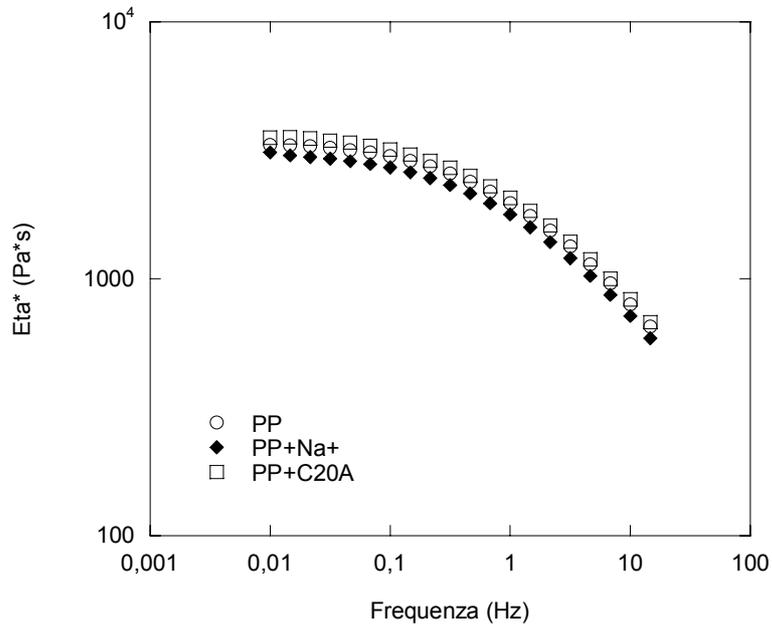


Figura 5.24 Andamento della viscosità complessa al variare della frequenza per PP, PP+Na<sup>+</sup> e PP+C20A.

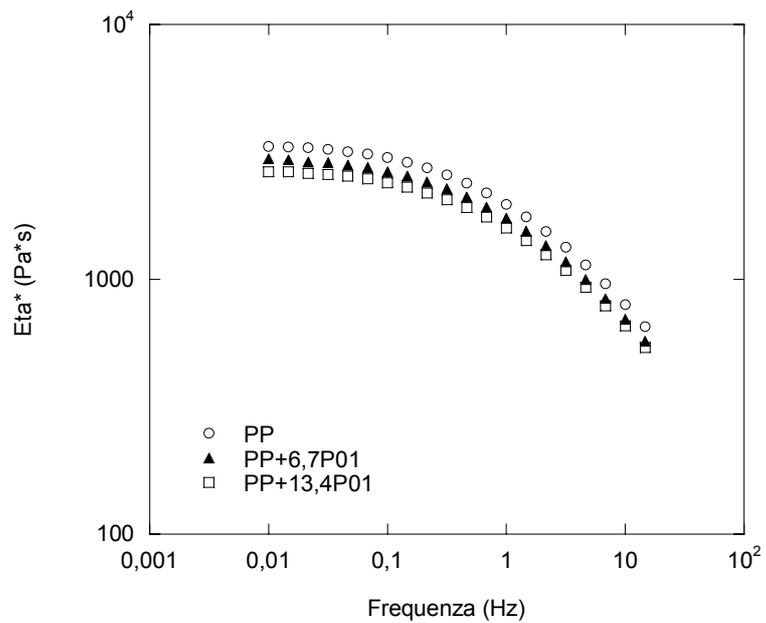


Figura 5.25 Andamento della viscosità complessa al variare della frequenza per PP, PP+6,7P01 e PP+13,4P01.

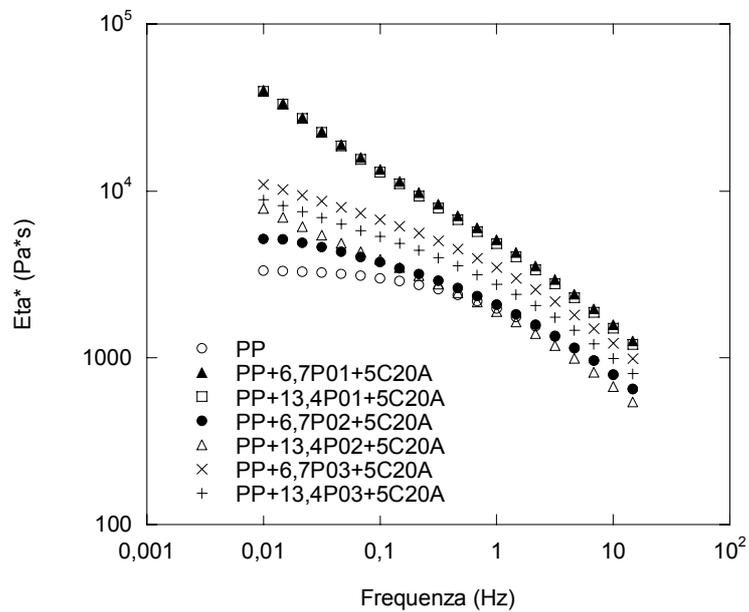


Figura 5.26 Andamento della viscosità complessa al variare della frequenza per PP e PP compatibilizzato con differenti tipi di Polibond, in diverse percentuali, caricato con Cloisite 20A, ottenuti per melt compounding.

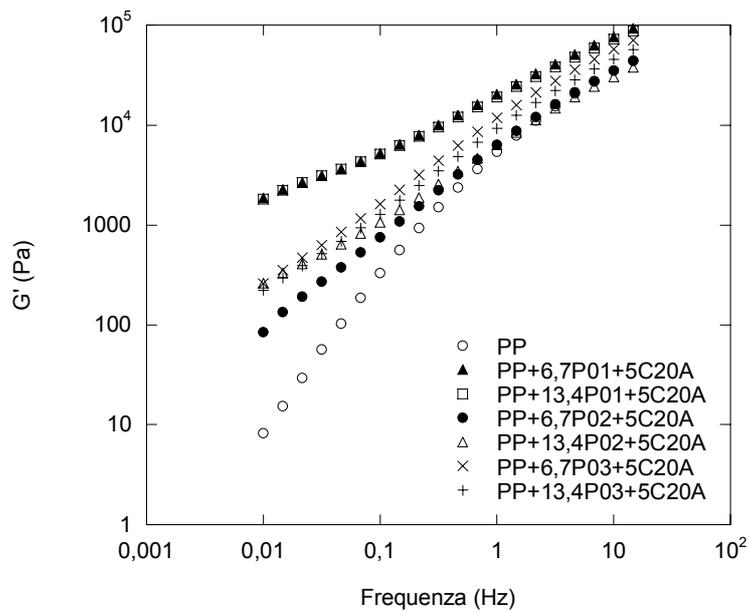


Figura 5.27 Andamento del modulo conservativo  $G'$  al variare della frequenza per PP e PP compatibilizzato con differenti tipi di Polibond, in diverse percentuali, caricato con Cloisite 20A, ottenuti per melt compounding.

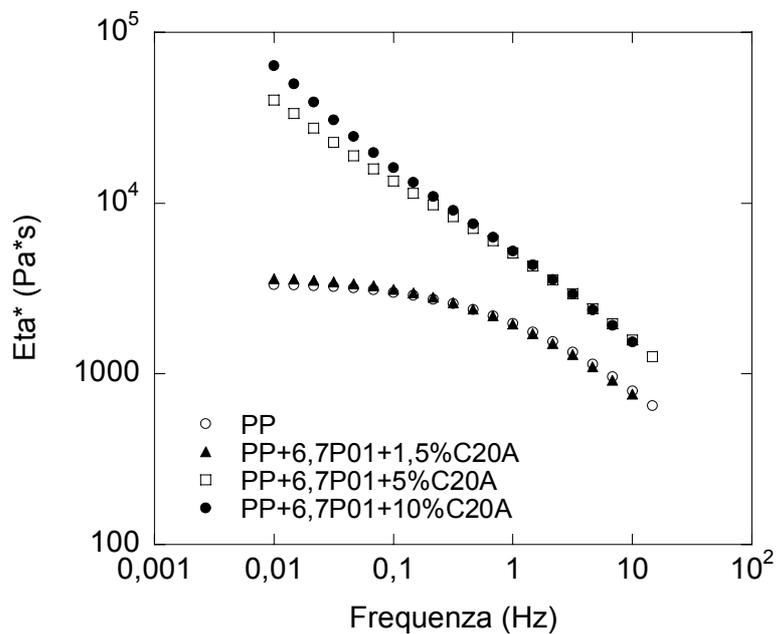


Figura 5.28 Andamento della viscosità complessa al variare della frequenza per PP, PP+6,7P01+1,5C20A, PP+6,7P01+5C20A e PP+6,7P01+10C20A.

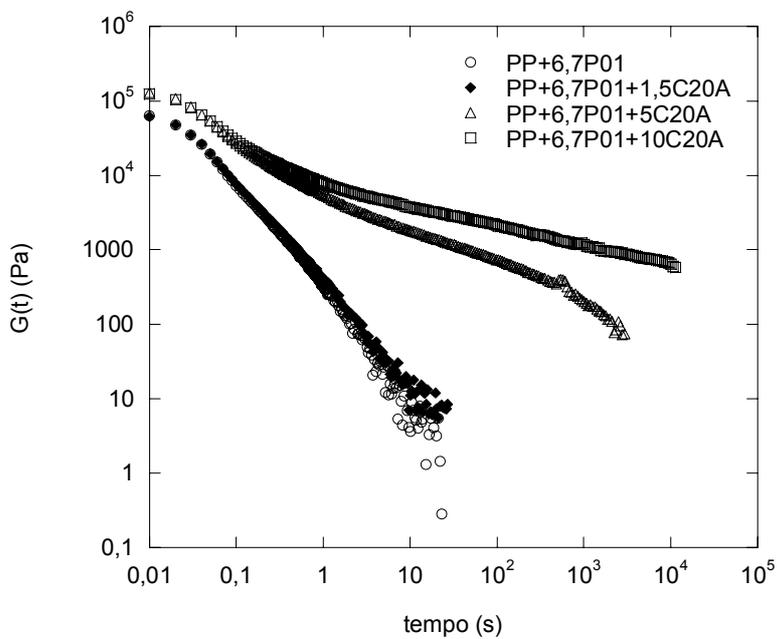


Figura 5.29 Modulo  $G(t)$  di stress relaxation in regime lineare per PP, PP+6,7P01+1,5C20A, PP+6,7P01+5C20A e PP+6,7P01+10C20A.

Come appare evidente, l'aggiunta dell'1,5% in peso di Cloisite 20A non sortisce alcun effetto sul comportamento reologico della matrice di PP: la bassa concentrazione di filler unita ad una morfologia di tipo intercalata, dedotta dall'analisi strutturale, sono tali da non dare luogo ad effetti macroscopici sulla viscosità del composito. All'aumentare del contenuto di silicato si assiste, invece, all'insorgere del comportamento pseudo-solido, già riscontrato in precedenza, nella caratterizzazione reologica dei nanocompositi a matrice di PA6, ed in letteratura per altri sistemi caricati con il 5% in peso di silicato [71-74]. L'ulteriore aggiunta oltre il 5% di carica conduce, comunque, ad incrementi di proprietà trascurabili, come dimostra l'andamento simile delle curve di viscosità complessa e del modulo conservativo relative ai campioni caricati con il 5 e 10% in peso di filler.

L'andamento delle curve di stress relaxation mostra chiaramente l'esistenza di due dinamiche di rilassamento distinte: per tempi brevi ( $t < 0,5$  s), il comportamento degli ibridi appare simile a quello della matrice pura, corrispondente al rilassamento delle molecole polimeriche di bulk. Per tempi lunghi, la matrice pura si comporta come un liquido, rilassando completamente gli sforzi, mentre i campioni caricati esibiscono un comportamento pseudo-solido, con rilassamenti su scale temporali maggiori; per tempi ancora superiori, gli ibridi mostrano un comportamento liquid-like. In letteratura, un tale rilassamento ritardato, unito all'incremento di viscosità complessa, è stato inizialmente attribuito al confinamento delle catene polimeriche negli interstrati dell'argilla, tipico dei sistemi intercalati [72, 75]: le dimensioni di confinamento sono paragonabili alla lunghezza statistica dei segmenti di catena polimerica, la cui mobilità risulta drasticamente ridotta rispetto alle molecole del bulk polimerico; una maggiore barriera energetica deve essere quindi superata per attivare i moti segmentali nello spazio confinato. Lele et al. [76] hanno tuttavia dimostrato che una tale barriera energetica è dello stesso ordine di quella necessaria ad attivare il flusso nel bulk polimerico. Tale risultato è in analogia con l'aver trovato che l'energia di attivazione per la diffusione durante il processo di intercalazione è dello stesso ordine di quella per l'autodiffusione nel bulk polimerico [77]. Queste conclusioni escludono che gli effetti riscontrati nelle prove in esame siano attribuibili al solo confinamento delle molecole polimeriche.

In analogia, invece, al comportamento tipico di stress relaxation delle gomme, il particolare andamento del modulo di rilassamento  $G(t)$  dei campioni di PP+6,7P01+5C20A e PP+6,7P01+10C20A fa pensare all'esistenza di un network. Esiste un generale accordo sul fatto che la formazione di un tale network sia conseguenza del superamento di una soglia percolativa critica di concentrazione di carica; tuttavia, sulla natura di questo network percolativo la discussione appare ancora aperta. Come detto nel paragrafo 2.3.1, Ren et al. hanno attribuito l'origine di un tale network alla percolazione dei volumi idrodinamici generata dalla forte anisotropia di tattoidi e dei

singoli strati di silicato, che non consentono la libera rotazione di questi elementi e il rilassamento degli stress [78]. Per Lele et al. il network nasce dall'interazione frizionale che si instaura tra gli strati di silicato. Secondo Solomon et al., domini di lamelle si aggregano in particelle che a loro volta danno vita ad un network [27].

Tuttavia, l'origine del network non appare riconducibile alle sole interazione geometriche e fisiche filler-filler: gli stessi effetti osservati negli ibridi a matrice di PP sono stati infatti descritti nei paragrafi precedenti a proposito del comportamento reologico dei nanocompositi a matrice di PA6-POSS, per i quali il comportamento pseudo-solido non è stato attribuito ad un network geometrico di sole particelle di POSS; inoltre, lo stesso comportamento pseudo-solido è stato poi osservato in altri sistemi nanocompositi in assenza di interazioni elettrostatiche o grandi forze attrattive tra le nanoparticelle [26]. Infine, non si rileva alcun effetto reologico in sistemi per i quali non vi è alcuna affinità tra la matrice ed il nanofiller [25].

La sola interazione geometrica o fisica tra i nanofiller dunque non è l'unico effetto responsabile delle proprietà reologiche dei nanocompositi. Pertanto, in accordo con l'interpretazione fornita da Archer et al. [25], il comportamento reologico dei sistemi nanocompositi risulta fortemente influenzato dall'esistenza di un network fisico polimero-nanofiller, in cui gli strati di silicato fungono da siti di cross-link secondo un meccanismo di *bridging*: molecole adsorbite sulle superfici di silicato possono simultaneamente adsorbirsi su altri strati di silicato, incrementando la connettività delle lamelle di argilla e riducendo la mobilità delle catene polimeriche di PP; inoltre, l'affinità tra la matrice ed il modificante organico fa sì che alcune catene adsorbite formino uno strato "idrodinamicamente" immobile attorno alle lamelle di silicato, incrementando l'effettiva frazione volumetrica di filler e riducendo così la soglia teorica di percolazione. L'ipotesi che le interazioni polimero-filler abbiano un ruolo determinante è supportata anche da alcuni studi condotti sulle sospensioni, dove sono stati riscontrati gli stessi effetti reologici [79].

Il rilassamento degli ibridi di PP osservato per tempi lunghi induce a pensare che il network fisico polimero-filler sia temporaneo: la cinetica con cui le catene polimeriche si adsorbono e desorbono sulle superfici di silicato diviene confrontabile con la scala temporale in cui questi sistemi esibiscono un comportamento solid-like; per tempi più lunghi, le catene polimeriche inizialmente immobilizzate sulle superfici di silicato divengono libere di rilassare.

Dunque, il comportamento pseudo-solido osservato in regime viscoelastico lineare è il risultato del verificarsi di due fenomeni simultanei: all'effetto causato dalle restrizioni geometriche imposte dalla forte anisotropia degli strati di silicato, dispersi su scala nanometrica, si accoppia l'esistenza di un network fisico polimero-filler.

Al fine di indagare il peso di questo network sulle proprietà reologiche degli ibridi, sono state condotte prove di *time sweep* sul campione PP+6,7P01+5C20A. In figura 5.30, è riportato l'andamento del modulo conservativo  $G'$  al variare del tempo per una fissata frequenza di oscillazione (nella fattispecie è stata scelta essere  $10^{-2}$  Hz, per la quale si osservano gli effetti più marcati nelle prove di sweep in frequenza). Come è possibile vedere, si assiste ad un'evoluzione temporale del sistema. Nella figura 5.31, ad ulteriore conferma, viene mostrato il comportamento di  $G'$  in frequenza, prima e dopo avere effettuato la prove di time sweep riportata in figura 5.30. È stato riscontrato infatti che gli ibridi di PP, prodotti per melt compounding, sono materiali instabili termodinamicamente [27, 80].

In analogia con quanto accade nelle sospensioni, un sistema termodinamicamente instabile tende a dare luogo alla formazione di un network piuttosto che a separazione di fase [81, 82]. Come dimostrato da Solomon, l'evoluzione strutturale non è imputabile al raggiungimento di uno stato più disordinato (e quindi più esfoliato) a seguito dei moti browniani delle lamelle stesse; per l'autore una siffatta evoluzione è causata dall'attrazione reciproca tra gli strati di silicato. Tuttavia, per quanto concluso sull'origine del comportamento pseudo-solido dei nanocompositi, l'attrazione reciproca del filler non appare essere la "driving force" del fenomeno.

La tendenza ad un plateau nell'andamento di  $G'$ , indicativo del raggiungimento di uno stato di equilibrio termodinamico, può essere spiegata dalla coesistenza di due fattori. Ad elevate temperature la diffusione delle molecole di polimero all'interno degli strati di argilla è maggiormente favorita, consentendo un maggior grado di intercalazione. Questo è stato confermato dall'analisi ai raggi X effettuata a valle della prova di time sweep (figura 5.33), dove il picco di diffrazione dell'argilla appare ridotto. A questo effetto si aggiunge il fatto che la scomparsa dei domini cristallini, abbondanti nel PP, a seguito della sua fusione, comporta il riformarsi del network fisico polimero-filler in nuove condizioni, presentandosi ora la matrice completamente amorfa.

Ad ulteriore conferma che l'evoluzione strutturale osservata sia dettata dall'evoluzione delle interazioni fisiche polimero-filler piuttosto che dalla tendenza ad un maggior disordine (e quindi esfoliazione) degli strati di silicato, è stata effettuata la stessa prova di time sweep eseguita in precedenza, dopo aver eseguito un *pre-shear* stazionario (figura 5.32) per 100 secondi a  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  (la deformazione imposta è stata dunque pari a  $\gamma_0 = 100$ , valore per il quale il comportamento in flusso risulta in regime non lineare). Come si vede, in questo caso, il comportamento di  $G'$  risulta analogo nel tempo a quello visto in precedenza, ma la curva risulta traslata in maniera considerevole verso valori più bassi di modulo. Come ampiamente riportato in letteratura [5-7, 83], l'applicazione di uno shear in regime non lineare è causa dell'allineamento degli strati di silicato e quindi dell'annullamento dell'effetto di interazione geometrico dettato dagli strati di silicato. Come visibile

in figura 5.33, l'analisi XRD ha avvalorato anche tale tesi; l'effetto disgregante imposto da elevati livelli di shear è tale da abbassare ulteriormente il picco di diffrazione dell'argilla, causando tuttavia l'allineamento delle lamelle. Il mancato raggiungimento della stessa configurazione termodinamica iniziale è indice che ciò che si recupera è soltanto l'interazione polimero-filler, risultando irreversibile il fenomeno dell'orientazione dei silicati.

In conclusione, sulla base di quanto emerso dall'analisi strutturale e reologica, i campioni di PP si presentano come sistemi metastabili di aggregati ordinati di strati, parzialmente intercalati, orientati in maniera casuale (all'atto del processo di estrusione) che danno luogo alla formazione di un network fisico, complesso, polimero-filler nello stato fuso in condizioni quiescenti.

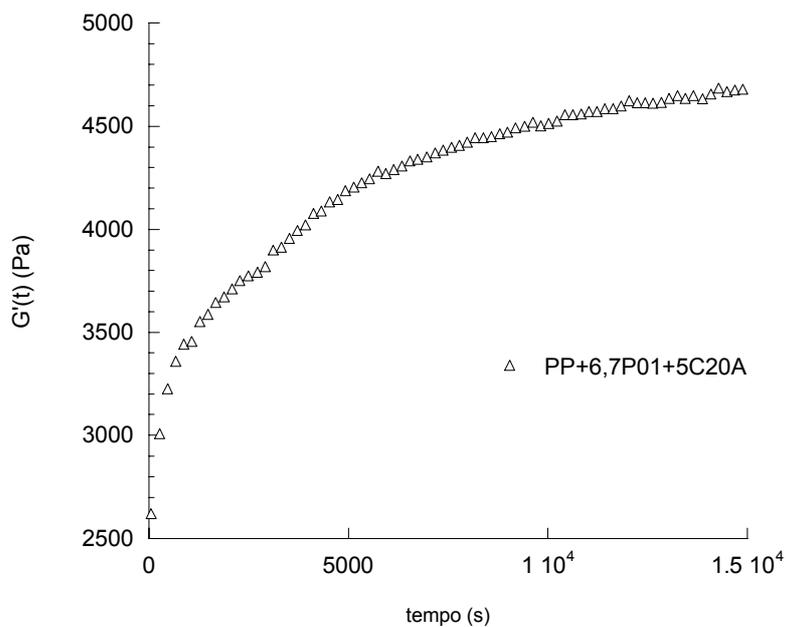


Figura 5.30 *Andamento del modulo conservativo  $G'$  al variare del tempo, alla frequenza di 0,01 Hz e 220°C per il campione di PP+6,7P01+5C20A.*

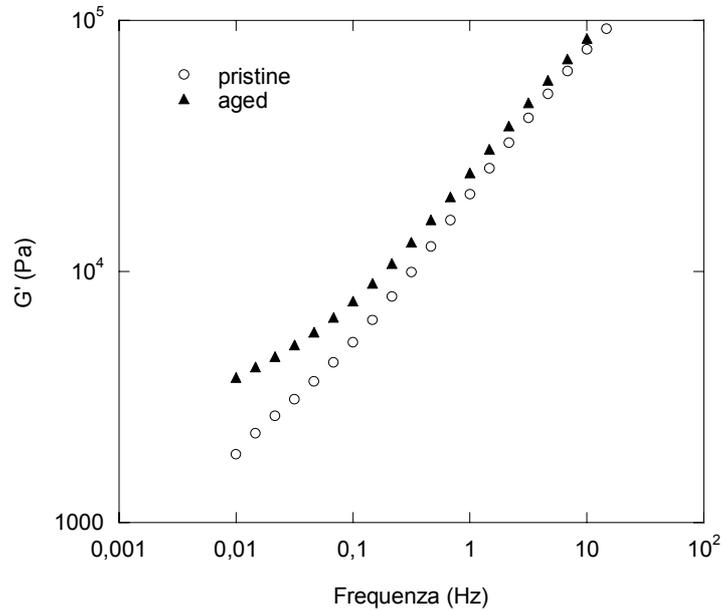


Figura 5.31 Andamento del modulo conservativo  $G'$  al variare della frequenza a  $190^\circ\text{C}$  del campione  $\text{PP}+6,7\text{P}01+5\text{C}20\text{A}$ , prima (pristine) e dopo (aged) la prova di time sweep, riportata in figura 5.30.

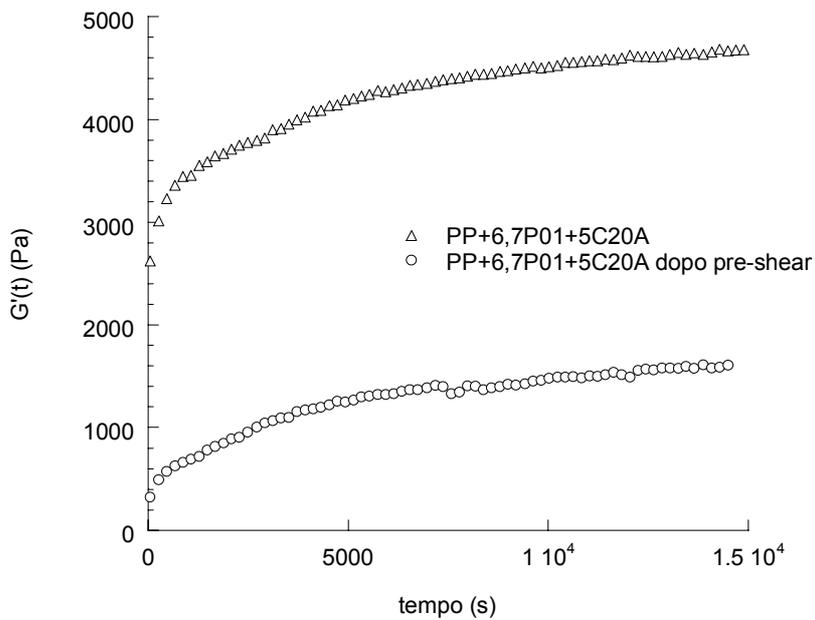


Figura 5.32 Andamento del modulo conservativo  $G'$  al variare del tempo, alla frequenza di 0,01 Hz e  $220^\circ\text{C}$  per il campione di  $\text{PP}+6,7\text{P}01+5\text{C}20\text{A}$  e  $\text{PP}+6,7\text{P}01+5\text{C}20\text{A}$  dopo aver subito un pre-shear.

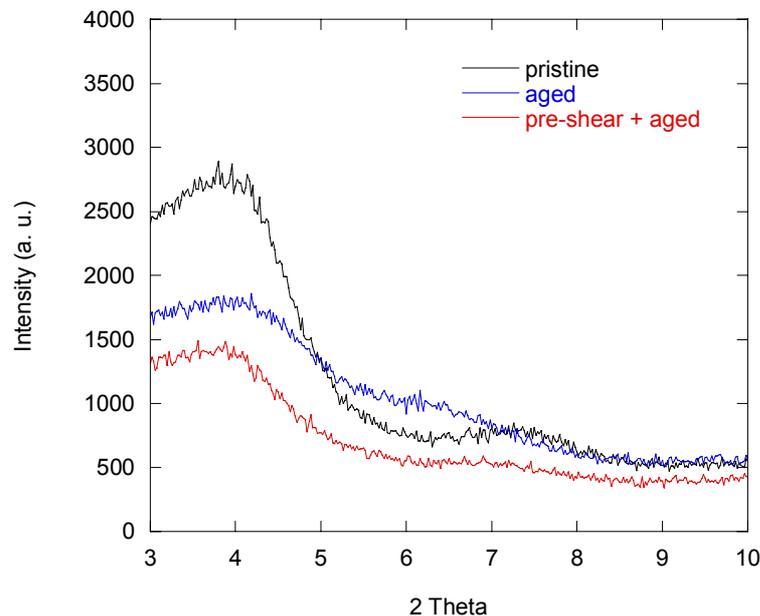


Figura 5.33 Raffronto di spettri ai raggi X per i campioni di PP+6,7P01+5C20A tal quale (pristine), dopo la prova di time sweep (aged) e dopo aver subito un pre-shear ed un time sweep (pre-shear + aged).

### 5.2.3 Proprietà di trasporto di massa

Come atteso da quanto emerso dalle caratterizzazioni strutturali e reologiche, il PP non compatibilizzato con il Polibond e caricato con la Cloisite 20A ha mostrato una permeabilità all'anidride carbonica lievemente superiore rispetto al polimero puro (tabella 5.7). Da quanto dimostrato in precedenza, tale risultato è imputabile alla scarsa adesione tra il polimero ed il silicato organo-modificato: la presenza di aggregati di argilla altera in maniera significativa la matrice polimerica, generando all'interfaccia polimero-silicato zone a permeabilità più elevata. Inoltre, i valori del coefficiente di diffusione mutua, ricavati dalle prove di permeabilità, lasciano pensare ad una sovrapposizione di tali zone, responsabile della creazione di percorsi diffusivi preferenziali a più alta permeabilità.

In tabella 5.8, sono mostrati i risultati delle prove di permeabilità all'anidride carbonica, per diverse temperature, condotte sui campioni di PP compatibilizzati con il Polibond P01. Confrontando questi dati con quelli riportati in tabella 5.7, si osserva che, nel limite dell'errore sperimentale, l'impiego del P01 non altera la permeabilità del PP puro. L'ulteriore aggiunta della

Cloisite 20A, invece, dà luogo ad un incremento di permeabilità crescente con l'aumentare della concentrazione di carica.

	PP	PP+C20A	PP	PP+C20A
T (°C)	P ((cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm))		D (cm <sup>2</sup> /s)	
30	2.67 e <sup>-8</sup>	3.30 e <sup>-8</sup>	1.01 e <sup>-7</sup>	1.45 e <sup>-7</sup>
35	3.24 e <sup>-8</sup>	4.13 e <sup>-8</sup>	1.18 e <sup>-7</sup>	1.97 e <sup>-7</sup>
40	4.54 e <sup>-8</sup>	5.57 e <sup>-8</sup>	1.72 e <sup>-7</sup>	2.47 e <sup>-7</sup>
45	5.81 e <sup>-8</sup>	7.30 e <sup>-8</sup>	2.23e <sup>-7</sup>	3.55 e <sup>-7</sup>

Tabella 5.7 Coefficiente di permeabilità e diffusività alla CO<sub>2</sub> a 30, 35, 40 e 45°C e P=1 atm, per PP e PP+C20A.

Da quanto concluso alla luce delle caratterizzazioni strutturale e reologica, i campioni di PP si presentano come sistemi caratterizzati da aggregati, esistenti anche al di sopra di T<sub>g</sub>, parzialmente intercalati, orientati secondo una direzione preferenziale. Questi domini comportano inevitabilmente l'esistenza di bordi di grano, cui è legata un'elevata percentuali di difetti. Tali zone, pertanto, offrono una minore resistenza al flusso di materia, costituendo percorsi diffusivi preferenziali. Maggiore è la concentrazione dei grani di argilla, maggiore quindi risulta la permeabilità del composito.

A queste considerazioni morfologiche, va aggiunto che il processo di pressatura a caldo, effettuata per la realizzazione dei film per le prove di permeabilità, comporta elevati sforzi di shear in regime non lineare, tali da eliminare, come dimostrato dalla caratterizzazione reologica, l'orientazione casuale degli aggregati di argilla. Questo stesso fenomeno, è già stato osservato per alcuni campioni a matrice di PA6 (si veda il paragrafo 5.1.5).

In conclusione, dalle differenti caratterizzazioni condotte sugli ibridi a matrice di PP, si può dedurre dunque una scarsa efficacia della tecnica del melt compounding nel disgregare e quindi disperdere la Cloisite 20A. L'utilizzo dell'anidride maleica aggradata al PP migliora la compatibilità della matrice con l'argilla, ma il suo effetto non appare comunque ottimale, come pure i parametri di processo impiegati.

	PP + 6,7P01	PP+6,7P01+5C20A	PP+6,7P01+10C20A
T (°C)	P ((cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm))		
30	2.14 e <sup>-8</sup>	2.76 e <sup>-8</sup>	2.98 e <sup>-8</sup>
35	3.60 e <sup>-8</sup>	3.67 e <sup>-8</sup>	3.79 e <sup>-8</sup>
40	4.43 e <sup>-8</sup>	4.82 e <sup>-8</sup>	5.14 e <sup>-8</sup>
45	6.01 e <sup>-8</sup>	6.28 e <sup>-8</sup>	6.65 e <sup>-8</sup>

Tabella 5.8 Coefficiente di permeabilità alla CO<sub>2</sub> a 30, 35, 40 e 45°C e P=1 atm, per PP+6,7P01, PP+6,7P01+5C20A e PP+6,7P01+10C20A.

### 5.3 Nanocompositi a matrice di polistirene

#### 5.3.1 Caratterizzazione strutturale

L'analisi XRD, effettuata sui campioni di PS+B1651 e PS+B2010, ha mostrato la totale assenza di interazione tra il PS e le due bentoniti commerciali modificate. Come è infatti osservabile dagli spettri di diffrazione ai raggi X (figura 5.34 e 5.35), i picchi relativi alle due bentoniti appaiono addirittura traslati verso angoli superiori nelle miscele con il PS. La conseguente diminuzione di gap interstratico è segno della parziale scomparsa di modificante organico dalle gallerie presenti tra gli strati delle argille ed imputabile ad una pessima affinità di questo con la matrice di PS e alla sua possibile degradazione in fase di estrusione.

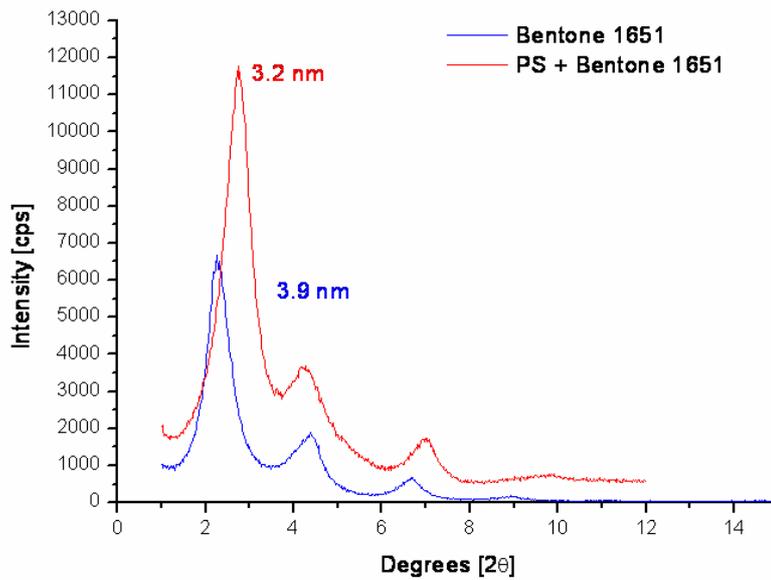


Figura 5.34 Spettro ai raggi X dei campioni PS e PS+B1651.

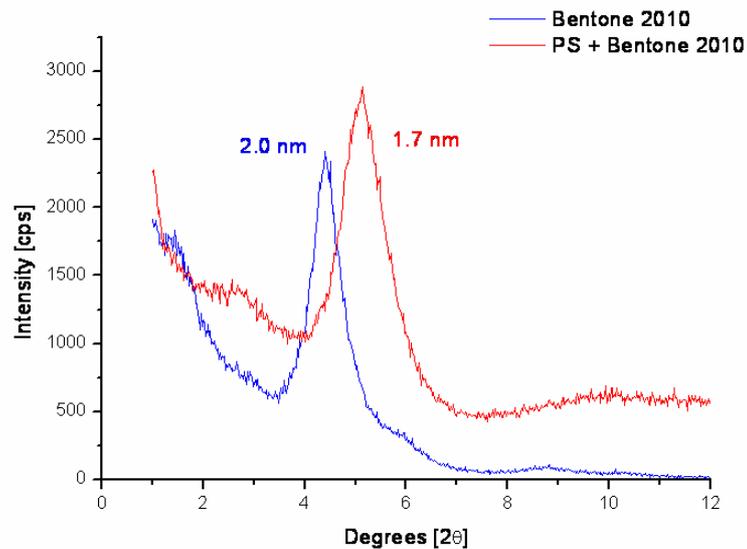


Figura 5.35 Spettro ai raggi X dei campioni PS e PS+B2010.

### 5.3.2 Caratterizzazione reologica

In figura 5.36 sono riportate le prove dinamiche di *sweep* in frequenza effettuate sui campioni di PS, PS+B1651 e PS+B2010. A causa della scarsa interazione della matrice con il modificante

organico delle bentoniti, il comportamento reologico dei campioni caricati risulta del tutto simile a quello del polimero puro, non mostrando alcun incremento di viscosità complessa.

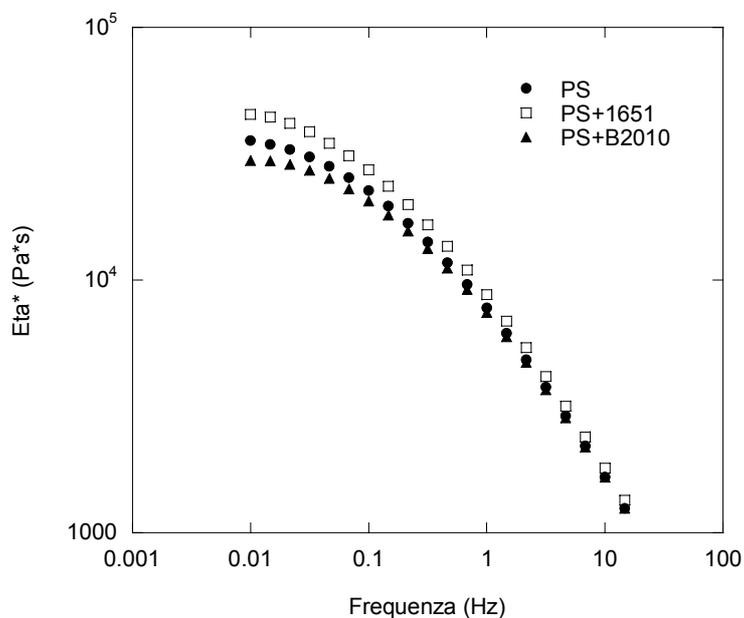


Figura 5.36 Andamento della viscosità complessa al variare della frequenza per i campioni di PS, PS+B1651 e PS+B2010.

### 5.3.3 Proprietà di trasporto di massa

Quanto emerso nelle caratterizzazioni precedenti, è confermato anche da prove di permeabilità all'ossigeno, in cui non sono state riscontrate particolari differenze tra il polimero puro ed i campioni caricati; da segnalare, comunque, un minimo effetto di tortuosità, generato dalla probabile aggregazione di carica, per il campione di PS+B1651 (tabella 5.9).

T = 30°C	P ((cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm))	D (cm <sup>2</sup> /s)
<b>PS</b>	1.72 e <sup>-8</sup>	1.90 e <sup>-7</sup>
<b>PS+B1651</b>	1.29 e <sup>-8</sup>	1.43 e <sup>-7</sup>

Tabella 5.9 Coefficiente di permeabilità all'O<sub>2</sub> a 30°C e P=1 atm, per PS e PS+B1651.

## 5.4 Nanocompositi a matrice di PBT

### 5.4.1 Caratterizzazione strutturale

In figura 5.37, è mostrata una micrografia TEM relativa al campione di PBT+C25A. Come si osserva, il campione esibisce una morfologia mista, contenente particelle primarie, ovvero grani di argilla non disgregati nel corso della miscelazione, singoli strati dispersi e strutture intercalate. La dispersione di silicato si presenta quindi disomogenea su scala mesoscopica, imputabile ad un basso livello di shear raggiunto in fase di estrusione congiunto ad una scarsa affinità del compatibilizzante organico della Cloisite 25A con la matrice di PBT.

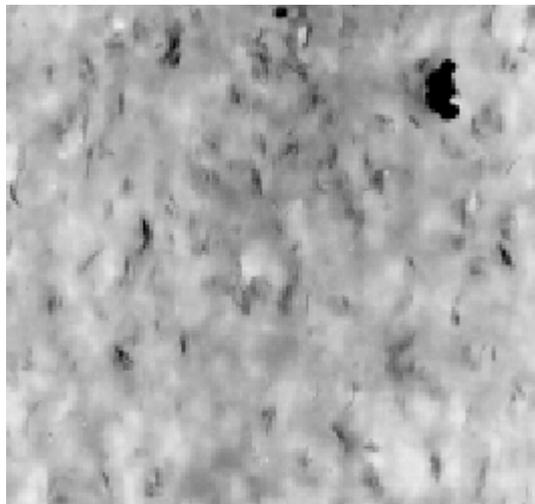


Figura 5.37 Micrografia TEM relativa al sistema PBT+C25A, preparato per melt compounding.

### 5.4.2 Caratterizzazione reologica

In figura 5.38 è mostrato l'andamento delle prove di sweep in frequenza per i campioni di PBT, PBT+Na e PBT+C25A. Come atteso, l'aggiunta del 3% in peso di montmorillonite naturale sodica (Cloisite Na<sup>+</sup>), non determina alcuna variazione nel comportamento della matrice pura: la mancanza di affinità tra il PBT e l'argilla naturale non modificata conduce alla separazione di fase tra la matrice polimerica e la carica inorganica, che permane in forma di aggregati micrometrici; l'esigua concentrazione di filler non consente incrementi sensibili della viscosità del PBT.

L'aggiunta del 3% in peso di Cloisite 25A produce invece un lieve effetto sulle proprietà reologiche della matrice. Come sottolineato dall'analisi TEM, il campione di PBT+C25A presenta una dispersione su scala mesoscopica; tuttavia, la morfologia molto disomogenea riscontrata è comunque tale da non produrre effetti sostanziali sulle proprietà reologiche del PBT.

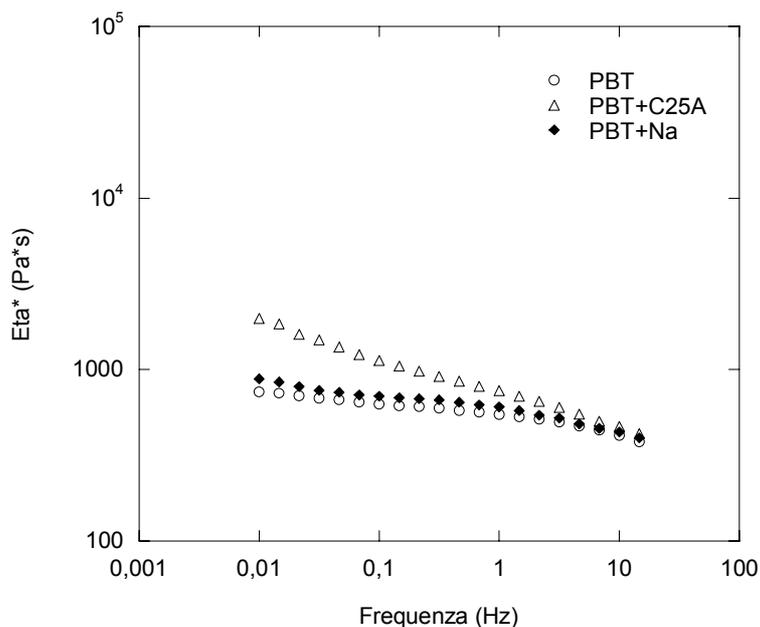


Figura 5.38 Andamento della viscosità complessa al variare della frequenza per i campioni di PBT, PBT+Na, PBT+C25A..

#### 5.4.3 Proprietà di trasporto di massa

In tabella 5.10 sono riportati i valori di permeabilità all'anidride carbonica dei campioni di PBT, PBT+Na e PBT+C25A. Come evidente dall'analisi dei dati, il campione di PBT+C25A mostra una permeabilità all'anidride carbonica lievemente superiore rispetto al polimero puro.

Il fatto che il campione di PBT+Na, invece, mostri una permeabilità ed un coefficiente di diffusione inferiori al PBT è da addebitare ad una possibile degradazione parziale del modificante organico della Cloisite 25A, causata dall'elevata temperatura di processo della matrice poliestere. Questo può avere catalizzato anche la degradazione locale del PBT, creando inevitabili discontinuità all'interfaccia con l'argilla, responsabile dell'incremento di permeabilità riscontrata.

T = 50°C	P ((cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm))	D (cm <sup>2</sup> /s)
<b>PBT</b>	1.82 e <sup>-9</sup>	5.60 e <sup>-9</sup>
<b>PBT+Na</b>	1.72 e <sup>-9</sup>	3.94 e <sup>-9</sup>
<b>PBT+C25A</b>	2.14 e <sup>-9</sup>	6.09 e <sup>-9</sup>

Tabella 5.10 Risultati prove di permeabilità alla CO<sub>2</sub> a 50°C e P=1 atm, per i campioni di PBT, PBT+Na, PBT+C25A.

## 5.5 Nanocompositi a matrice di poliuretano

### 5.5.1 Caratterizzazione strutturale

In figura 5.39 è riportato lo spettro di diffrazione dei campioni a matrice di PU caricati con diverse percentuali di Dellite 43B. Come è evidente, nei campioni caricati il picco di diffrazione dell'argilla è nettamente traslato verso angoli di diffrazioni minori, a testimonianza di un' aumentata distanza interstratica, mentre solo un lieve picco "appiattito" rimane nella regione di angolo  $2\theta$  relativa alla diffrazione della sola argilla organo-modificata. Tali risultati mostrano quindi un notevole grado di penetrazione della matrice di PU all'interno delle gallerie di Dellite 43B, tanto più marcato quanto maggiore è la concentrazione di Dellite 43B. Pertanto, i campioni a matrice di PU esibiscono una morfologia mista intercalata/esfoliata, il cui grado di esfoliazione aumenta all'aumentare della percentuale volumetrica di carica.

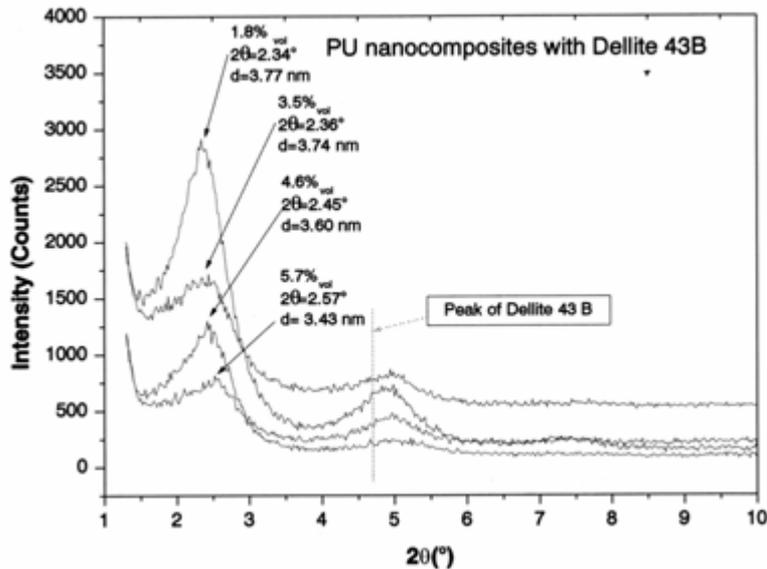


Figura 5.39 Spettro ai raggi X dei campioni di PU+1,8D43B, PU+3,5D43B, PU+4,6D43B e PU+5,7D43B.

### 5.5.2 Proprietà di trasporto di massa

Alla luce delle considerazioni svolte a seguito della caratterizzazione strutturale dei campioni a matrice di PU, è stata analizzata la permeabilità del campione PU+5,7D43B. L'analisi XRD ha infatti evidenziato per questo campione una morfologia mista intercalata/esfoliata con il miglior grado di esfoliazione; inoltre, la maggior concentrazione di carica è attesa mostrare effetti più marcati sulle proprietà di trasporto di materia. In tabella 5.11, sono riportati i risultati delle prove di permeabilità all'ossigeno. Come è possibile constatare, la permeabilità all'ossigeno del campione caricato è di circa un ordine di grandezza inferiore a quella della matrice pura, come pure il coefficiente di diffusione mutua, ricavato dalla stima del time lag delle medesime prove. Tali risultati convalidano dunque la morfologia intercalata/esfoliata dedotta dalla caratterizzazione strutturale: la dispersione su scala nanometrica di strati di silicato nel campione di PU+5,7D43B è tale da produrre un notevole effetto di wiggling, secondo il quale il penetrante è costretto ad aggirare le lamelle, allungando il suo percorso diffusivo.

Tale risultato può avere un notevole impatto sulle potenzialità applicative dei PU. Infatti, questi vengono comunemente impiegati, nell'industria del packaging alimentare, come strato adesivo in laminati multistrato. La possibilità di estendere la funzione barriera allo strato adesivo di PU, consentirebbe una notevole riduzione dello spessore del laminato.

T = 30°C	P ((cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm))	D (cm <sup>2</sup> /s)
PU	1.54 e <sup>-8</sup>	6.57 e <sup>-7</sup>
PU+5,7D43B	3.29 e <sup>-9</sup>	5.31 e <sup>-8</sup>

Tabella 5.11 Coefficiente di permeabilità all'O<sub>2</sub> a 30°C e P=1 atm, per PU e PU+5,7D43B.

## 5.6 Nanocompositi a matrice di amilopectina

### 5.6.1 Caratterizzazione strutturale

In figura 5.40, è proposto lo spettro di diffrazione ai raggi X del campione AP+Na(PIM) a confronto con quello della matrice pura di amilopectina e l'argilla naturale non modificata.

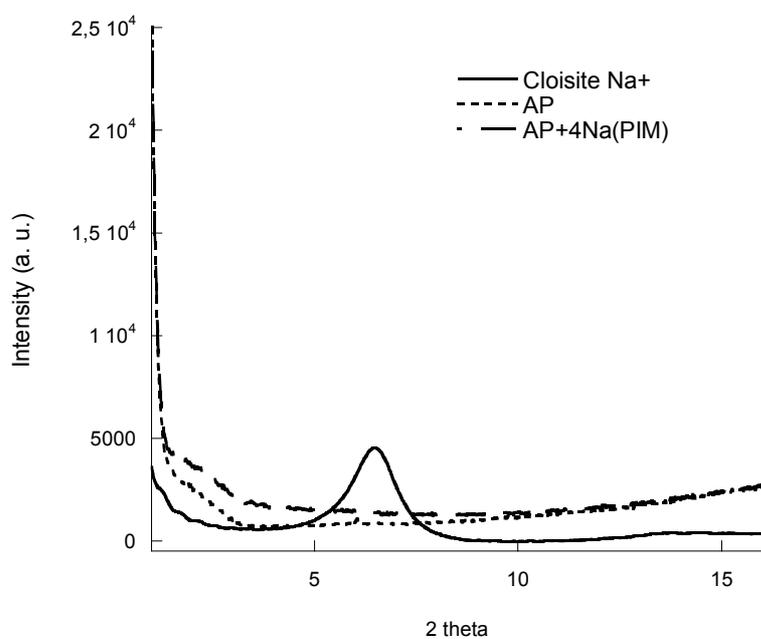


Figura 5.40 Spettro ai raggi X per la montmorillonite naturale (Cloisite Na<sup>+</sup>), l'amilopectina pura ed il campione di AP+Na(PIM).

Come si osserva, il picco di diffrazione della Cloisite Na<sup>+</sup> risulta del tutto assente nel campione di AP+Na(PIM), nei limiti della tecnica WAXD: la mancanza di regolarità e periodicità stretta nella struttura di questo sistema induce a pensare ad una morfologia di tipo esfoliata, in cui gli strati di silicato sono dispersi uniformemente in maniera casuale su scala nanometrica.

### 5.6.2 Proprietà di trasporto di massa

In figura 5.41, 5.42 e 5.43 sono mostrate le isoterme di assorbimento al vapor d'acqua per i campioni di AP e AP+Na(PIM). Come si osserva, la solubilità del vapor d'acqua si dimostra molto spinta nei sistemi a matrice di AP; il sistema caricato esibisce un comportamento maggiormente idrofilo rispetto alla matrice pura, che si attenua all'aumentare della temperatura. Questo effetto mostra dunque una non totale azione del modificante organico nel rendere l'argilla idrofoba che quindi tende ad adsorbire sulle sue superfici un maggior contenuto d'acqua.

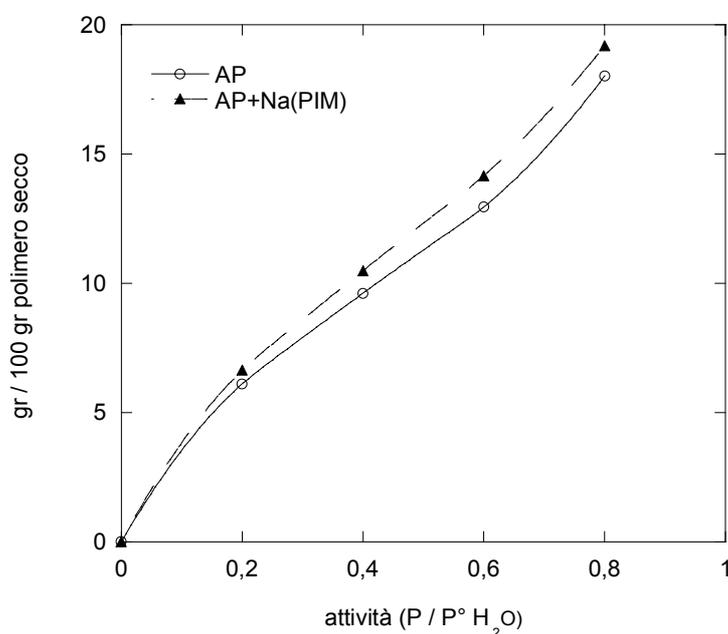


Figura 5.41 *Isoterma di assorbimento a 30°C, valutata mediante prove di assorbimento al vapor d'acqua per i campioni di AP e AP+Na(PIM).*

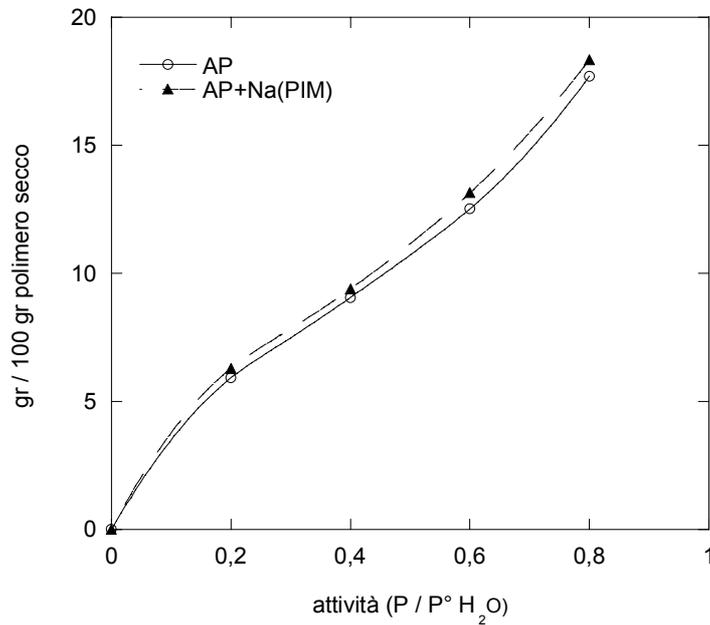


Figura 5.42 Isotherma di assorbimento a 38°C, valutata mediante prove di assorbimento al vapor d'acqua per i campioni di AP e AP+Na(PIM).

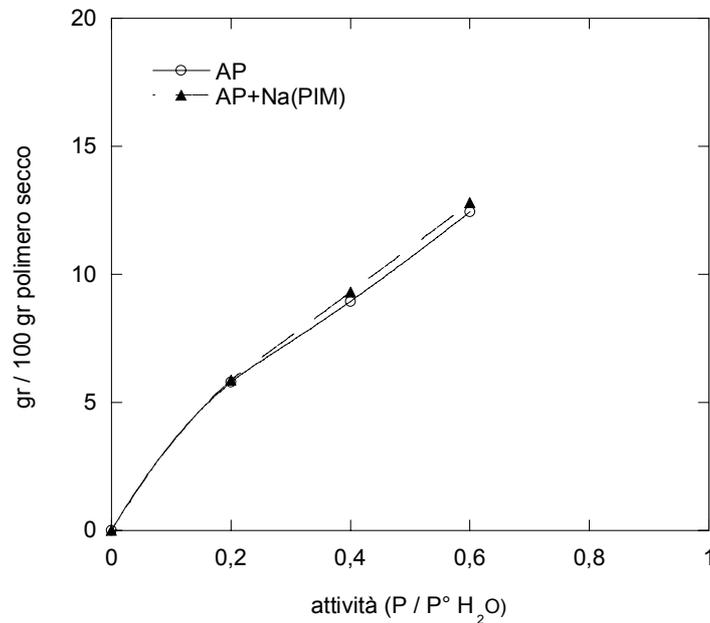


Figura 5.43 Isotherma di assorbimento a 45°C, valutata mediante prove di assorbimento al vapor d'acqua per i campioni di AP e AP+Na(PIM).

Nelle tabelle 5.12, 5.13 e 4.14 sono riportati i valori del coefficiente di diffusione mutua ottenuti dalle medesime prove di assorbimento. Come si nota, a basse attività e temperatura, il coefficiente

di diffusione risulta inferiore per il campione di AP+Na(PIM) rispetto alla matrice pura: a bassa concentrazione d'acqua, prevale l'effetto di tortuosità generato dalla dispersione di carica inorganica su scala nanometrica; all'aumentare della concentrazione, sulle superfici di argilla si adsorbe una maggior quantità d'acqua tale da annullare l'effetto di wiggling introdotto dalla carica e incrementare l'effetto di plasticizzazione della matrice di AP, effetto che aumenta all'aumentare della temperatura. Alla temperatura e attività più alta di prova, tuttavia, il coefficiente di diffusione del campione caricato supera di quasi un ordine di grandezza quello della matrice pura: è possibile ritenere che per questo campione la concentrazione d'acqua sia tale da comportare la transizione del composito allo stato gommoso; un maggior approfondimento appare comunque necessario per avvalorare l'interpretazione data del fenomeno rilevato.

T = 30°C	AP	AP+Na(PIM)
attività	D (cm <sup>2</sup> /s)	
0.2	2.03 e <sup>-10</sup>	1.20 e <sup>-10</sup>
0.4	4.49 e <sup>-9</sup>	5.79 e <sup>-9</sup>
0.6	6.26 e <sup>-9</sup>	1.08 e <sup>-8</sup>
0.8	9.24 e <sup>-9</sup>	1.75 e <sup>-8</sup>

Tabella 5.12 *Coefficiente di diffusione mutua valutato da prove di assorbimento al vapor d'acqua al variare dell'attività a 30°C per AP e AP+Na(PIM).*

T = 38°C	AP	AP+Na(PIM)
attività	D (cm <sup>2</sup> /s)	
0.2	3.09 e <sup>-10</sup>	3.67 e <sup>-10</sup>
0.4	6.05 e <sup>-9</sup>	8.72 e <sup>-9</sup>
0.6	9.37 e <sup>-9</sup>	1.25 e <sup>-8</sup>
0.8	1.06 e <sup>-8</sup>	3.62 e <sup>-8</sup>

Tabella 5.13 *Coefficiente di diffusione mutua valutato da prove di assorbimento al vapor d'acqua al variare dell'attività a 38°C per AP e AP+Na(PIM).*

T = 45°C	AP	AP+Na(PIM)
attività	D (cm <sup>2</sup> /s)	
0.2	5.65 e <sup>-10</sup>	5.91 e <sup>-10</sup>
0.4	5.30 e <sup>-9</sup>	9.78 e <sup>-9</sup>
0.6	1.23 e <sup>-8</sup>	1.01 e <sup>-7</sup>

Tabella 5.14 *Coefficiente di diffusione mutua valutato da prove di assorbimento al vapor d'acqua al variare dell'attività a 45°C per AP e AP+Na(PIM).*

## Capitolo 6 – Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato affrontato lo studio delle proprietà reologiche e di trasporto di massa di sistemi nanocompositi a matrice polimerica. Obiettivo è stato quello di ottenere informazioni fondamentali di carattere morfologico dall'analisi delle suddette proprietà funzionali di questi sistemi, nell'ottica di una più approfondita comprensione delle relazioni processo-struttura-proprietà. L'esame delle proprietà reologiche e di trasporto di massa si è dimostrato un utile strumento di indagine morfologica dei sistemi nanocompositi, completando le convenzionali tecniche di caratterizzazione strutturale, che non si dimostrano esaustive per questi sistemi complessi. Infatti, se la reologia si è vista essere sensibile alla meso-struttura dei nanocompositi, le proprietà di trasporto di massa si sono dimostrate ancora più sensibili su scala nanometrica.

Oggetto dell'attività di ricerca sono stati sistemi nanocompositi con vari tipi di matrici polimeriche e caricati con diverse tipologie di nanofiller. I diversi ibridi sono stati preparati mediante la tecnica del melt compounding e della polimerizzazione intercalativa in situ. I campioni ottenuti sono stati caratterizzati nella loro nano- e meso-struttura mediante analisi di microscopia elettronica a scansione (SEM), a trasmissione (TEM) e XRD, e nelle proprietà di reologiche e di trasporto di massa. Lo studio congiunto delle proprietà reologiche e di trasporto di massa ha consentito di indagare l'influenza della composizione del sistema, delle tecniche e condizioni di preparazione sulla morfologia dei nanocompositi e quindi sulle loro proprietà funzionali.

La reologia ha messo in luce il ruolo chiave delle interazioni polimero-nanofiller nel comportamento viscoelastico dei sistemi nanocompositi, attestando l'esistenza di un network fisico, polimero-filler.

Le proprietà di trasporto di massa hanno poi consentito un'analisi più dettagliata della struttura locale dei nanocompositi, dimostrando una sensibilità più spinta su scala nanometrica di questo tipo di caratterizzazione. Sulla base dell'interpretazione dell'evidenza sperimentale si è potuto "misurare" l'impatto dovuto alla presenza del nanofiller in una matrice polimerica. Si è visto che al variare della forma, natura e tipologia di filler, le forti modificazioni locali indotte nella matrice possono condurre ad effetti anche contrastanti sulle proprietà funzionali macroscopiche dei nanocompositi, come ad esempio una minore o maggiore permeabilità rispetto alla matrice pura.

La scarsa riproducibilità, unita alla notevole complessità fisica e morfologica riscontrata dei sistemi nanocompositi, è tale da non consentire allo stato attuale una semplice modellazione delle proprietà funzionali di questi sistemi.

Le classi di matrici polimeriche scelte per questo studio sono state: PA6, PP, PS, PBT, PU e AP; i nanofiller impiegati sono state alcune argille e POSS<sup>®</sup> commerciali.

Le caratterizzazioni svolte hanno permesso di concludere che, a parità di contenuto di nanofiller, i campioni realizzati per polimerizzazione in situ presentano dispersioni più omogenee di carica su scala nanometrica, rispetto ai campioni preparati per melt compounding. La migliore uniformità e distribuzione di filler dei primi comporta effetti reologici più marcati e migliori proprietà barriera. Tale effetto non è stato sempre rilevato da analisi TEM e XRD, il cui carattere locale consente loro di ottenere informazioni solo qualitative sulla morfologia dei campioni.

Per le singole matrici sono stati ottenuti i seguenti risultati.

Gli ibridi a matrice di PA6 caricati con nanoargille commerciali, preparati sia per melt compounding che per intercalazione in situ, hanno esibito una dispersione su scala nanometrica di silicato, mettendo in evidenza il peso del modificante organico dell'argilla al variare del metodo di preparazione: i campioni preparati per intercalazione in situ risultano esfoliati, mentre quelli preparati per melt compounding presentano una morfologia mista efoliata/intercalata; l'intercalazione prevale laddove vi è una minore affinità tra modificante organico e matrice polimerica. La dispersione nanometrica omogenea di strati di silicato, osservata per i campioni polimerizzati in situ, è tale da condurre a migliori proprietà barriera rispetto alla matrice pura.

Per quanto riguarda i sistemi PA6-POSS, le caratterizzazioni effettuate hanno messo in luce una netta differenza tra i campioni ottenuti per miscelazione di POSS nella matrice di PA6 e quelli ottenuti per polimerizzazione in situ di POSS: i primi hanno dato luogo ad una netta separazione di fase, con formazione di aggregati micrometrici, mentre i secondi hanno mostrato una dispersione nanometrica uniforme di carica. Per questi ultimi sistemi, la caratterizzazione reologica ha esaltato il ruolo dominante delle interazioni polimero-filler nel comportamento pseudo-solido dei nanocompositi; la presenza su scala nanometrica di POSS agli estremi delle catene polimeriche è tale poi da aumentare il volume libero della matrice, incrementandone la permeabilità.

Gli ibridi a matrice di PP, caricati con montmorilloniti e preparati per melt compounding, hanno manifestato una struttura a fasi separate. Morfologie intercalate sono ottenibili aggiungendo alla matrice di PP anidride maleica come agente compatibilizzante in diverse concentrazioni. I campioni così estrusi si presentano come sistemi metastabili di aggregati ordinati di strati, parzialmente intercalati, orientati in maniera casuale.

L'instabilità termodinamica di tali campioni ha permesso di investigare le origine del comportamento pseudo-solido allo stato fuso dei nanocompositi. L'indagine reologica ha infatti messo in luce la formazione, in condizioni quiescenti, di un network fisico, temporaneo, polimero-filler, in cui gli strati di silicato fungono da siti di cross-link secondo un meccanismo di bridging; un

siffatto network incrementa la connettività degli strati di silicato comportando il superamento di una soglia percolativa critica e attivando così l'interazione geometrica degli strati di silicato fortemente anisotropi.

La morfologia degli ibridi a matrice di PP è risultata dunque estremamente disomogea. L'esistenza di aggregati è inevitabilmente accompagnata dalla presenza di bordi di grano; tali zone, ricche di difetti, sono responsabili di valori di permeabilità superiori alla matrice pura, all'aumentare della concentrazione di carica.

Per i campioni a matrice di PS, preparati per melt compounding, si è osservata una totale assenza di interazione tra la matrice e le bentoniti modificate utilizzate. Per queste è incorsa la probabile degradazione del modificante organico, conducendo ad una struttura a fasi separate.

Gli ibridi a matrice di PBT, ottenuti per melt compounding, hanno mostrato una dispersione su scala mesoscopica, molto disomogenea; una tale morfologia, unita alla parziale degradazione del modificante organico della montmorillonite impiegata, è tale da non produrre effetti significativi sulle proprietà reologiche del PBT, ma da incrementarne la permeabilità.

I campioni caricati a matrice di PU, preparati per intercalazione in situ, hanno manifestato una morfologia esfoliata/intercalata, tale da produrre una riduzione di permeabilità di circa un ordine di grandezza rispetto alla matrice pura: la dispersione omogenea di strati di silicato su scala nanometrica costringe i penetranti ad allungare il loro percorso diffusivo secondo un effetto di wiggling.

Infine, gli ibridi a matrice di amilopectina, realizzati per solution casting, hanno esibito anch'essi una dispersione di silicato su scala nanometrica; tuttavia, l'azione del modificante organico impiegato non è apparsa completa incrementando il carattere idrofilo dei campioni caricati nelle prove di trasporto al vapor d'acqua.

## Bibliografia

- [1] M. Alexandre, P. Dubois: *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials*, Material science and engineering, 2000, **28**, 1-63.
- [2] T.J. Pinnavaia and G.W.Beall (editors): *Polymer-Clay Nanocomposites*, 2001, N.Y. John Wiley & Sons Ltd.
- [3] R.K. Bharadwaj, A.R. Mehrabi, C. Hamilton, C. Trujillo, M. Murga, R. Fan, A Chavira, A. K. Thompson: *Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites*, Polymer, 2002, **43**, 3699-3705.
- [4] T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent: *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*, Polymer, 2002, **43**, 5483-5491.
- [5] H. Wang, C. Zeng, M. Elkovitch, L.J. Lee, K.W. Koelling: *Processing and properties of polymeric nano-composites*, Polymer engineering and science, 2001, **41**, 2036-2046.
- [6] J. Chang, K.M. Park, D. Cho: *Preparation and characterization of polyimide nanocomposites with different organo-montmorillonites* Polymer engineering and science, 2001, **41**, 1514-1520.
- [7] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D. R. Paul: *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*, Polymer, 2001, **42**, 9929-9940.
- [8] S.W. Bridley, G. Brown, *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Diffraction*, Mineralogical Society, London 1980.
- [9] K.Yano, A.Usuky, A.Okada, *Synthesis and Properties of polyimide-Clay Hibrid*, J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem., 1993, **31**, 2493-2498.
- [10] S. Bonner, D. Sabandith, C. Swaannack, W. Zhou, *Nanocomposite Polymer Film Technology*, <http://virtual.clemson.edu/groups/caeff/reugrop/reu/paper4/html>.
- [11] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawecher, B. Lu, C. Chung, *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties*, Chem. Mater., 2001, **13**, 3516-3523.
- [12] K.Yano, A.Usuky, A.Okada, *Synthesis and Properties of polyimide-Clay Hibrid Films*, J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem., 1997, **35**, 2289-2294.
- [13] J. Runt, D.M. Weisberg, R. Xu, J.T. Garret, E. Manias, A. Benesi, B. Gordon III, A.J. Snyder, G. Rosenberg, *Modified biomedical Poly(urethane) Block Copolymers: Nanocomposite and Polyisobutylene Com Polymers*, Polymers Preprints, 2001, **42**, 99.

- [14] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *Synthesis and Barrier Properties of Poly( $\epsilon$ -Caprolattone)-Layered Silicate Nanocomposites*, J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem., 1995, **33**, 1047-1057.
- [15] *Nanocomposites: the latest developments*, Plastics Additives & Compounding, luglio/agosto 2000, 34-36.
- [16] T.J. Pinnavaia, Science, 1983, 220, 365.
- [17] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias: *Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes*, Advances in polymer science, 1999, **138**, 107-147.
- [18] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates*, Macromolecules, 1997, **30**, 7990-7999.
- [19] Y. Lyatskaya, A.C. Balazs, *Modeling the phase behavior of polymer-clay composites*, Macromolecules, 1998, **31**, 6676-6680.
- [20] A. Ranade, A.N. D'Souza, B. Gnade, *Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite*, Polymer, 2002, **43**, 3759-3766.
- [21] J.M. Dealey, *Melt Rheology and its role in plastic processing*, 1990, Van Nostrand Reinhold Editor, New York.
- [22] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, Chem. Mater., 1993, **5**, 1064.
- [23] A. Y. Malkin, Adv. Polym. Sci., 1990, **96**, 69.
- [24] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2001, **6**, 464.
- [25] Q. Zhang, L. A. Archer, *Langmuir*, 2002, **18**, 10435-10442.
- [26] J. Ren, B. F. Casanueva, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 2003, **36**, 4188-4194.
- [27] M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Vardan, *Macromolecules*, 2001, **34**, 1864-1872.
- [28] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [29] J. S. Vrentas, J. L. Duda, *Journal of Polymer Sci. Pol. Phys. Ed.*, 1977, **24**, 403.
- [30] Vrentas J. S., Duda J. L., *Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free volume theory*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1997, **15**, 403.
- [31] Vrentas J. S., Duda J. L., *Diffusion in polymer-solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1997, **15**, 417.
- [32] Duda J.L., Ni Y. C., Vrentas J. S., *An Equation relating self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems*, Macromolecules, 1979, **12**, 459.

- [33] Duda J. L., Zielinski J.M.; *Free volume theory; Diffusion Polymers*; P. Noegi Ed; 1996,143.
- [34] Cohen M. H., Turnbull D., *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1164.
- [35] C. E. Rogers, *Permeation of Gases and Vapours in Polymers*, in *Polymer Permeability*, Chap. 2, Comyn, J., ed., Elsevier Appl. Sci. Publ., London, 1985.
- [36] A. Peterlin, *Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers*, *Macromolecules*, B11(1), 1975, 57-58.
- [37] A. S. Michaels, R. B. Parker, *J. Polymer Science*, 1959, **41**, 53.
- [38] A. S. Michaels, H. B. Bixler, *Solubility of gas in Polyethylene*, *J. Polymer Science*, 1961, **50**, 413.
- [39] J. C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford 1881.
- [40] Lord Raleigh, On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium, *Philos. Mag.*, 1892, **34**, 691-697.
- [41] J. H. Petropoulos, *A Comparative Study of Approaches Applied to the Permeability of Binary Composite Polymeric Materials*, *J. Polymer Science*, 1985, **23**, 1309-1324.
- [42] L. E. Nielsen, *Models for the Permeability of Filled Polymer System*, *J. Macromol. Science (Chem.) A1(5)*, 1967, 929-942.
- [43] K.Yano, A.Usuky, A.Okada, T. Kuruachi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sc. Parte A*, 1993, **31**, 2493.
- [44] D. M. Eitzman, R. R. Melkote, E. L. Cussler, *AIChE Journal*, 1996, **42**, 1.
- [45] W. R. Falla, M. Mulski, E. L. Cussler, *Journal of Membrane Science*, 1996, **119**, 129-138.
- [46] C. Yang, E. E. Nuxoll, E. L. Cussler, *AIChE Journal*, 2001, 47(2), 295-302.
- [47] G.D. Moggridge, N. K. Lape, C. Yang, E. L. Cussler, *Progress in Organic Coating*, 2003, **46**, 231-240.
- [48] C. Yang, W. H. Smyrl, E. L. Cussler, *Journal of Membrane Science*, 2004, **231**, 1-12.
- [49] N. K. Lape, E. E. Nuxoll, E. L. Cussler, *Journal of Membrane Science*, 2004, **236**, 29-37.
- [50] W. A. Wakeham, E. A. Mason, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979, 18(4).
- [51] G. H. Fredrickson, J. Bicerano, *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(4), 2181-2188.
- [52] A. A. Gusev, H. R. Lusti, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 21, 1641-1643.
- [53] Y. P. Ly, Y. Cheng, *Journal of Membrane Science*, 1997, **133**, 207-215.
- [54] R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, 2001, **34**, 9189-9192.
- [55] P. Winberg, M. Eldrup, N. J. Pedersen, M. A. van Es, F. H. J. Maurer, *Polymer*, 2005, **46**, 8239-8249.
- [56] Z. F. Wang, B. Wang, N. Qi, H. F. Zhang, L. Q. Zhang, *Polymer*, 2005, **46**, 719-724.

- [57] Y. Liang, J. Quian, J.W. Cho, V. Psihogios, T. Lan, *Applications of Plastics Nanocomposites*, Technical Papers, marzo 2002, www.nanocor.com.
- [58] K.E. Strawhecker, E. Manias, *Structure and properties of Poly(vinyl alcohol)Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites*, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2943-2949.
- [59] L. Ricco, S. Russo, O. Ponticelli, A. Bordo, F. Bellucci, *Polymer*, 2005, **46**, 6810-6819.
- [60] L. Incarnato, P. Scarfato, G. M. Russo, L. Di Maio, P. Iannelli, D. Acierno, *Polymer*, 2003, **44**, 4625.
- [61] VanderHart et al., *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3796.
- [62] T.D. Fornes et al., *Polymer*, 2003, **44**, 394.
- [63] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Scatteia, D. Acierno, *Polymer*, 2004, **45**, 3487-3496.
- [64] M. J. Wang, *Rubber Chem. Technol.*, 1998, **71**, 520.
- [65] K. Yurekli, R. Krishnamoorti, M. F. Tse, K. O. Mcelrath, A. H. Tsou, H. C. Wang, *J. Polymer Sci.*, Parte B: Polym. Phys., 2001, **39**, 256.
- [66] A. I. Leonov, *J. Rheol.*, 1990, **34**, 1039.
- [67] P. Doremus, J. M. Piau, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1991, **39**, 335.
- [68] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, A. J. Hill *Ultrapermearable reverse-selective nanocomposite membranes*. *Science*, 2002, **296**, 519-522.
- [69] H. Rois-Dominguez, F. A. Ruiz-Trevino, R. Contreras-Reyes, A. Gonzalez-Montiel, *Journal of Membrane Science*, 2006, **271**, 94-100.
- [70] D. G. Bright, *Quantitative studies of polymer crystallization under non- isothermal conditions*, Institute of technology, 1975.
- [71] R. Krishnamoorti, J. Ren, A. S. Silva, *Journal of Chemical Physics*, 2001, **114**, 11, 4968-4972.
- [72] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1728.
- [73] W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, *Macoml. Mater. Eng.*, 2005, **290**, 122-127.
- [74] S. Gu, J. Ren, Q. Wang, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**, 2427-2434.
- [75] G. Luengos, F. Schmitt, R. Hill, J. Israelachvili, *Macromolecules*, 1997, **30**, 2482.
- [76] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, *Macromolecules*, 2001, **34**, 828-858.
- [77] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1995, **28**, 8080.
- [78] J. Ren, A. S. Silva, R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 2000, **33**, 3739-3746.
- [79] J. Paquien, J. Galy, J. Gerard, A. Pouchelon, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **260**, 165-172.
- [80] M. A. Treece, J. P. Oberhauser, AIChE National Meeting, S.Francisco, 12-17 novembre 2006.

- [81] W. B. Russell, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersion*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [82] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York 1999.
- [83] R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis, *Langmuir*, 2001, **17**, 1448-1452.