

**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 E DELLE STRUTTURE  
XX ciclo**

***TRASPORTO DI MASSA IN NANOCOMPOSITI A MATRICE  
POLIMERICA VETROSA E GOMMOSA***

**Coordinatore:**

Ch.mo Prof.

Domenico Acierno

**Tutor:**

Ch.mo Prof. Giuseppe Mensitieri

**Candidato:**

Ingegnere

Monica Zoncheddu

**ANNO ACCADEMICO 2004/2007**

# Indice

<b>Introduzione</b>	pag 1
<b>Capitolo 1. Stato dell'arte</b>	
1.1 Che cosa è un nanocomposito	pag 4
1.1.1 Ibridi polimero fillosilicati	pag 5
1.1.2 Struttura dei silicati lamellari	pag 10
1.1.3 Ibridi polimero silice mediante tecnica sol-gel	pag 13
1.2 Teoria di Balasz	pag 15
1.3 Reologia di fusi polimerici e nanocompositi	pag 20
1.3.1 Reologia di fusi polimerici	pag 20
1.3.1.1 Comportamento non newtoniano	pag 20
1.3.1.2 Viscoelasticità lineare	pag 21
1.3.2 Reologia di fusi polimerici caricati con rinforzi particellari	pag 25
1.3.3 Reologia dei nanocompositi polimero-silicati stratificati	pag 27
1.3.3.1 Proprietà viscoelastiche lineari	pag 27
1.3.3.2 Risposta dinamica non lineare	pag 28
1.3.3.3 Risposta in shear stazionario	pag 29
1.4 Fenomeni di trasporto	pag 29
1.4.1 Cenni teorici sui fenomeni di trasporto	pag 29
1.4.2 Processo di Solubilizzazione	pag 31
1.4.3 Processo di Adsorbimento	pag 32
1.4.4 Processo di Diffusione	pag 33

1.4.4.1 Diffusione di particelle	pag 33
1.4.4.2 Parametri che influenzano la diffusione	pag 36
1.4.5 Processo di Permeazione	pag 36
1.4.5.1 Permeazione e diffusione nei polimeri vetrosi	pag 37
1.5 Trasporto di massa in sistemi eterogenei	pag 42
1.5.1 Trasporto di massa in polimeri caricati: modelli per stati stazionari	pag 45
1.5.2 Modelli per stati stazionari: polimeri caricati con filler stratiforme	pag 49
1.5.2.1 Caso ideale	pag 49
1.5.2.2 Problema dell'orientazione	pag 63
1.5.2.3 Problema dell'aggregazione	pag 66
1.5.2.4 Considerazioni di chiusura	pag 68
1.6 Selettività di nanocompositi a matrice polimerica	pag 68
Bibliografia capitolo I	pag 74

## **Capitolo 2 : Tecniche sperimentali**

2.1 Caratterizzazione reologica dei campioni a matrice polipropilenica	pag 78
2.2 Introduzione alle spettroscopia infrarossa	pag 79
2.2.1 Principio di funzionamento di uno spettrometro	pag 84
2.2.2 Analisi quantitativa	pag 87
2.2.3 Elaborazione dei dati sperimentali:differenza spettrale	pag 89
2.2.4 Deconvoluzione dei picchi di assorbimento	pag 90
2.2.5 Interazioni molecolari	pag 91
2.2.6 Analisi quantitativa mediante tecnica FT-IR: un esempio di procedura sperimentale per prove di assorbimento	pag 92
2.3 Prove IR: apparato sperimentale	pag 95

2.3.1 Protocollo sperimentale	pag 98
2.4 Prove di permeabilità	pag 98
Bibliografia capitolo II	pag 101

### **Capitolo 3: Materiali e metodi**

3.1 Materiali e metodi per i nanocompositi a matrice polipropilenica	pag 102
3.2 Ibridi poliimide silice	pag 104
3.2.1 Proprietà degli ibridi poliimide silice	pag 106
3.2.2 Analisi morfologica e strutturale	pag 106
Bibliografia capitolo III	pag 111

### **Capitolo 4: Risultati sperimentali**

4.1 Nanocompositi a matrice di polipropilene	pag 112
4.1.1 Caratterizzazione strutturale	pag 112
4.1.2 Materiali	pag 113
4.1.3 Risultati delle prove reologiche sui nanocompositi a base di polipropilene	pag 113
4.1.4 Prove di permeabilità sui nanocompositi a matrice polipropilenica	pag 131
4.2 Misure IR e di permeabilità su ibridi a matrice polimmidica	pag 136
Bibliografia capitolo IV	pag 160

<b>Conclusioni e sviluppi futuri</b>	pag 161
--------------------------------------	---------

### **Appendice**

# Introduzione

Lo sviluppo e la messa a punto di sistemi ibridi formati da cariche inorganiche, dette comunemente fillers e costituite principalmente da argille, silice e zeoliti, disperse in una matrice polimerica rappresentano una delle frontiere emergenti dell'ingegneria di trasformazione dei polimeri. Tali sistemi consentono di integrare i vantaggi tipici delle materie plastiche (bassa densità, facilità di lavorazione, alta resistenza chimica) con proprietà specifiche di sistemi inorganici (alta resistenza meccanica, riduzione o selettività della permeabilità ai gas, e alta resistenza alla fiamma).

In quest'ottica la messa a punto di metodologie per la dispersione su scala nanometrica di tali fillers consente di modulare le proprietà funzionali del materiale ibrido combinando anche in maniera non lineare quelle dei singoli costituenti, contrariamente a quanto accade nei più tradizionali microcompositi.

Nei sistemi nanocompositi, infatti, l'interfaccia tra le due fasi è estremamente elevata e dà luogo ad una regione di interfase con spessore dell'ordine del nanometro, la cui frazione volumetrica è molto più significativa rispetto ai microcompositi. Tale regione di interfase rappresenta di fatto un sistema ibrido le cui proprietà funzionali sono significativamente diverse da quelle del bulk polimerico.

Nell'ambito di questo lavoro di tesi si è analizzato l'effetto dell'introduzione di cariche inorganiche sulle proprietà di trasporto di materiali polimerici di interesse industriale, quali il polipropilene e la poliimmide, al fine di ottimizzarne le proprietà barriera ai gas ( $O_2$  e  $CO_2$ ) ed al vapor acqueo. Tali materiali sono infatti potenzialmente impiegabili rispettivamente nell'industria del packaging e/o delle membrane selettive.

I nanocompositi polipropilenici qui di seguito indagati sono sistemi ottenuti mediante le tipiche tecnologie di processo dei materiali polimerici, melt compounding, nella cui matrice sono stati dispersi fillers lamellari di argille (cloisite C20A), organicamente modificate in miscele di PP e POLiBOND (PP funzionalizzato) per favorirne l'esfoliazione. L'alto rapporto di forma connesso alla geometria lamellare esfoliata produce, a parità di frazione volumetrica, un effetto barriera più significativo.

È noto infatti che disperdendo cariche impermeabili ai gas, realizzando array esfoliati in mezzi permeabili, è possibile diminuire la diffusività e la permeabilità nel sistema ibrido così ottenuto, in quanto si incrementa significativamente la tortuosità per il cammino diffusivo del penetrante.

Visto il forte legame fra le proprietà di trasporto e le proprietà morfologiche di tali ibridi, ed essendo inoltre chiara la relazione tra morfologia e le proprietà reologiche, sono state testate in prima istanza le proprietà viscoelastiche lineari e non lineari di tali sistemi.

L'analisi delle proprietà reologiche in flusso consentono inoltre di individuare i parametri di processo ottimali di detti sistemi.

La caratterizzazione della morfologia per mezzo di tecniche reologiche piuttosto che esclusivamente ottiche (TEM, raggi X e SEM) ha il vantaggio di essere un'indagine massiva e non locale ed economicamente più vantaggiosa.

Si osservi che nel caso dei sistemi nanocompositi anche le caratteristiche funzionali della regione di interfase possono giocare un ruolo chiave nel conferire o meno al sistema ibrido le proprietà di target richieste. Nel caso delle proprietà di trasporto, ad esempio, una compatibilizzazione non ottimale filler-matrice o una cinetica di processo troppo veloce possono portare alla formazione di microvuoti o comunque ad una riduzione della densità nella regione di interfase, fornendo cammini percolativi alle molecole di penetrante che finiscono con il pregiudicare l'effetto del filler sulle proprietà barriera.

E' noto in letteratura che in polimeri supervetrosi e quindi ad alto volume libero il meccanismo classico di permeazione, basato sul processo in serie di assorbimento e diffusione, porta ad una bassa selettività in termini di diffusività. In tal caso il parametro fondamentale che regola la selettività (intesa come rapporto relativo tra le permeabilità) è dato dal rapporto tra i coefficienti di assorbimento. La maggiore affinità tra molecole organiche di penetrante con le matrici polimeriche rispetto ai gas a basso peso molecolare si traduce in una selettività inversa in cui le molecole a maggiore peso molecolare sono quelle a maggiore permeabilità.

Questo effetto può essere indotto anche in polimeri vetrosi convenzionali, come nelle poliiimidi analizzate in questo lavoro di tesi, introducendo cariche nel sistema.

Queste ultime, se ben compatibilizzate, si disperdono in maniera nanometrica e possono ridurre la densità locale del bulk polimerico, agendo ad esempio sulla mobilità delle catene polimeriche durante il raffreddamento a seguito di processi di lavorazione.

Nel caso di una scarsa compatibilizzazione le cariche possono invece favorire la formazione di microvuoti nella regione di interfase, il cui effetto sulla selettività è funzione della dimensione e della interconnessione degli stessi: dimensioni piccole e scarsa interconnessione determinano alta selettività inversa; dimensioni maggiori e buona interconnessione favoriscono meccanismi di trasporto alla Knudsen che riducono la selettività inversa ( in tal caso l'assorbimento non gioca alcun ruolo e la diffusività è minore per le sostanze ad alto peso molecolare).

Elevate frazioni di filler rendono quest'ultimo effetto molto significativo in quanto comportano il raggiungimento della soglia percolativa di tali microvuoti, il che rende il meccanismo di trasporto alla Knudsen parallelo al meccanismo di trasporto di tipo assorbimento e diffusione, e non più in serie.

Per quanto concerne i nanocompositi a matrice poliimidica si è proceduto ad analizzare sistemi ibridi ottenuti mediante dispersione di silice all'interno del bulk polimerico. Tali ibridi sono stati ottenuti per casting disperdendo nel sistema polimero-solvente dei precursori organici della silice che danno luogo ad una classica reazione di policondensazione nota come tecnica sol-gel il cui prodotto finale è la silice.

Viste le tecniche di sintesi di tali materiali e viste le alte temperature richieste per portarli allo stato fuso (la  $T_g$  della poliimide è  $370^\circ\text{C}$ ) per essi si è proceduto esclusivamente all'analisi delle proprietà di trasporto per mezzo di prove di permeabilità e prove di assorbimento con metodologia IR. L'utilità dell'analisi IR quantitativa piuttosto che una misura gravimetrica classica consente di discernere meglio l'effetto di possibili interazioni specifiche sulla diffusività del penetrante rispetto a soli effetti di tipo morfologico. Inoltre tale tecnica può risultare più semplicemente implementabile per lo studio del trasporto di miscele di gas, tipico nel caso di membrane selettive.

# Capitolo 1: Stato dell'arte

## 1.1 Che cosa è un nanocomposito?

Che cosa è un nanocomposito? Cosa differenzia i nanocompositi dai compositi convenzionali?

Quando si parla di compositi si intende un materiale formato da più materiali di natura diversa, miscelati tra loro per ottenere un miglioramento di una o più proprietà.

In particolare, i compositi particellari a matrice polimerica sono costituiti da una fase continua polimerica (matrice) e da una fase dispersa (carica) generalmente di natura inorganica. Nei compositi convenzionali, la carica ha dimensioni microscopiche e fattore di forma variabile in un ampio intervallo di valori venendo infatti impiegate particelle, lamine o fibre. Il difetto principale di questi materiali è la separazione tra le fasi, continua e dispersa, che pone un limite alle possibilità di miglioramento prestazionale del composito.

La ricerca di un modo per superare questo limite ha portato allo sviluppo dei nanocompositi [1-9], nei quali si impiegano cariche di dimensioni del nanometro, per incrementare il più possibile la superficie di contatto e le interazioni tra le due fasi, migliorando così le proprietà macroscopiche del materiale[1-11].

Le nanocariche impiegate nei nanocompositi a matrice polimerica possono presentarsi come *nanoparticelle* se le dimensioni sono dell'ordine dei nanometri nelle tre direzioni, *nanotubi* se hanno due dimensioni nanometriche, *nanolamelle* se hanno una sola dimensione nanometrica.

L'aggiunta di questo tipo di cariche permette di ottenere notevoli incrementi prestazionali rispetto sia al polimero base sia al composito particellare convenzionale utilizzando piccole percentuali (2-6%) di carica inorganica.

La preparazione dei nanocompositi polimerici è resa complicata dall'enorme sviluppo superficiale delle nanocariche e quindi dalla loro spiccata attitudine ad aggregarsi per abbassare il proprio contenuto di energia libera di superficie.

Il requisito fondamentale risiede nel fatto che le nanoparticelle devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica. Perciò l'aspetto preparativo è al centro dell'attività di ricerca in questo settore, in quanto soltanto pochi metodi sono attualmente disponibili per la preparazione dei nanocompositi polimerici e spesso anche piccole differenze nel processo possono deprimere, anche totalmente, le proprietà del composito.



## 1.1.1 Ibridi polimero-filiosilicati

Gli ibridi tra polimero e filiosilicati con una dispersione di questi ultimi a livello nanoscopico possono essere suddivisi in due classi:

- Nanocompositi *intercalati*;
- Nanocompositi *esfoliati (delaminati)*;

In un ibrido intercalato (Figura 1.1b) le singole catene di polimero sono intercalate nelle gallerie del filiosilicato, mentre quest'ultimo mantiene una ben definita struttura a strati caratterizzata dal regolare alternarsi di polimero e lamelle.

La distanza tra le diverse lamine, che rappresenta lo spazio occupato dal polimero, è tipicamente dell'ordine di pochi nanometri.

In un ibrido esfoliato (Figura 1.1c) il silicato è completamente esfoliato ed è uniformemente disperso nella matrice polimerica. Il silicato ha perso completamente la sua struttura ordinata e la distanza tra le lamelle è dell'ordine del raggio di girazione del polimero.

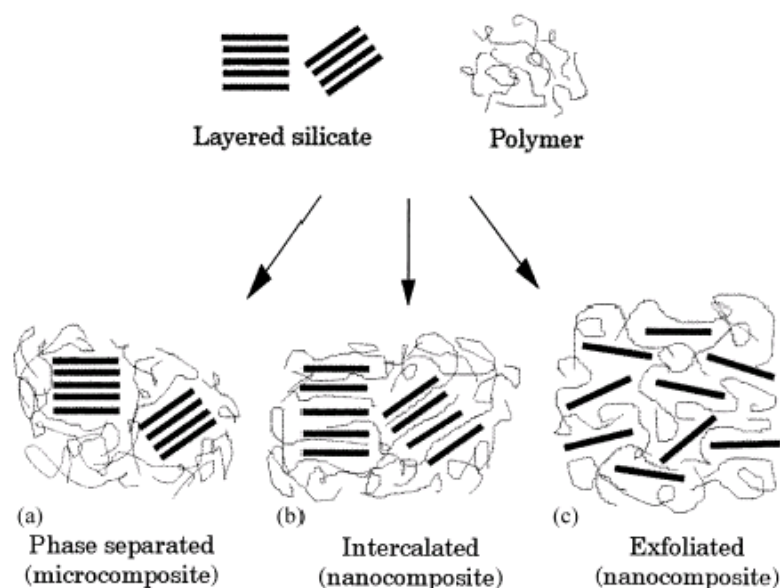


Figura 1.1. Schema dei differenti tipi di compositi risultanti dall'interazione dei silicati e dei polimeri: (a) fasi separate il microcomposito; (b) nanocomposito intercalato e (c) nanocomposito esfoliato.

Ovviamente questa schematizzazione rappresenta due estremi entro i quali sono riscontrabili nella realtà diversi sistemi in cui possono essere presenti sia l'ibrido intercalato sia l'ibrido delaminato.

La peculiarità di questi materiali innovativi risiede nell'intima miscelazione (appunto su scala "nanometrica") di polimeri e particelle inorganiche che producono prestazioni eccezionali e del tutto fuori dal comune. In particolare 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 40-50% del volume dell’intero materiale. Le proprietà dell’*interfase* giocano quindi un ruolo determinante sulle proprietà finali del materiale.

Un tal nanocomposito può avere proprietà favorevoli, come resistenza della barriera e alta rigidità. Le proprietà migliori sono ottenute se l’argilla è completamente esfoliata con uno spessore di circa un nanometro e di un diametro di 20-500 nanometri. Come conseguenza delle loro piccole dimensioni, le piastrine dell’argilla hanno una grande area superficiale fino a 750 m<sup>2</sup>/gr.

Nel caso dei nanocompositi a matrice polimerica si utilizzano come specie ospitanti i fillosilicati, sia naturali che modificati a seconda del tipo di monomero impiegato.

Le metodologie più comuni per la preparazione di nanocompositi a matrice polimerica (polymer-layered silicate nanocomposites, PLSN) sono:

- Polimerizzazione in-situ,
- Intercalazione del polimero in soluzione,
- Intercalazione diretta del polimero fuso,
- Intercalazione diretta per sintesi.

La polimerizzazione in-situ di monomeri confinati in spazi di dimensioni molecolari è stata studiata nel passato allo scopo di sintetizzare polimeri stereospecifici.

La metodica prevede l’assorbimento di una molecola ospite (il monomero) in un composto ospitante contenente spazi interplanari, seguita dalla polimerizzazione del monomero. Il silicato lamellare è “gonfiato” (swelling) introducendo un monomero liquido o una soluzione del monomero, così che la formazione del polimero può avvenire tra gli strati. In questa tecnica si sfrutta la polarità del monomero e si fa un’intercalazione diretta del monomero all’interno dell’argilla. La polimerizzazione può essere attivata sia con il calore o con una radiazione, sia con la diffusione di un opportuno iniziatore organico o di un catalizzatore fissato per scambio ionico all’interno dell’interstrato prima del processo di swelling provocato dal monomero.

Un fattore importante è la conoscenza del rapporto tra velocità di polimerizzazione extra e intralamellare, che permette di prevedere il tipo di struttura ottenibile. Se la velocità di reticolazione intralamellare è molto superiore a quella extralamellare, quando il sistema comincia a reticolare si ha una diminuzione della quantità del monomero all’interno dell’interstrato e ciò fa sì che altro monomero diffonda tra le lamine. Man mano che la polimerizzazione procede aumenta la distanza tra le lamine e quindi si ottiene un sistema completamente delaminato. E’ importante catalizzare la

reticolazione nell'interstrato delle argille. Per far ciò si utilizzano specifici compatibilizzanti che rendano la superficie lipofila e fungano da catalizzatori della reticolazione.

Il polimero così ottenuto viene detto intercalato o occluso, a seconda che sia confinato tra strati o cavità. Esso può essere liberato per dissoluzione o decomposizione della specie ospitante e può esibire sequenze stereospecifiche non presenti nel polimero ottenuto per altra via. Nel caso dei PLSN si utilizzano come specie ospitanti i fillosilicati, sia naturali modificati a seconda del tipo di monomero impiegato. Una schematizzazione di questo processo [11-29] è riportata in Figura 1.2

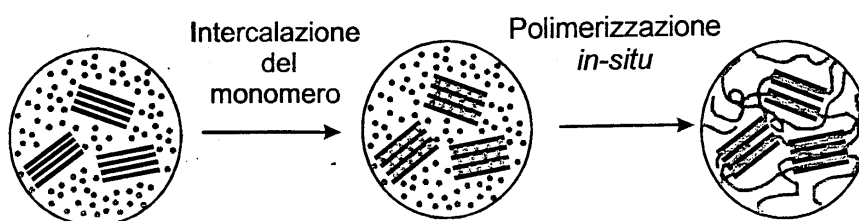


Figura.1.2. Schematizzazione della preparazione di un nanocomposito per polimerizzazione in situ

L'intercalazione del polimero in soluzione consiste in un processo in due stadi nel quale il polimero viene scambiato con un opportuno solvente, preventivamente intercalato, Figura 1.3.

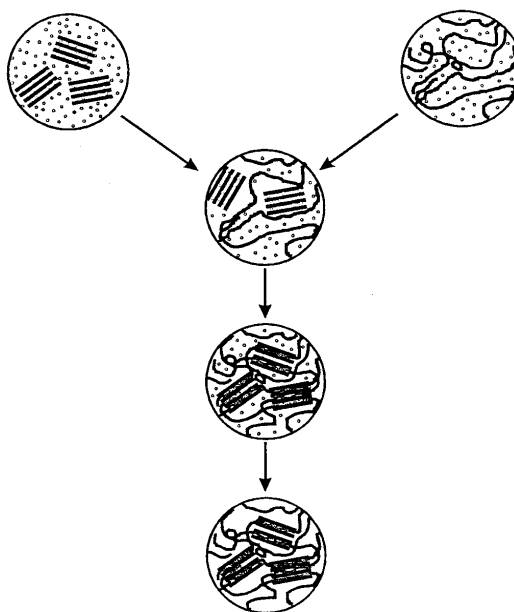


Figura.1.3. Schematizzazione della preparazione di un nanocomposito per intercalazione da soluzione

Il silicato lamellare viene sfaldato in singoli strati usando un solvente nel quale il polimero è solubile. I silicati lamellari, infatti, grazie alle deboli forze che tengono insieme gli strati possono essere facilmente dispersi in un solvente adeguato. Il polimero è solubilizzato nello stesso solvente. Bisogna quindi scegliere un solvente che solubilizzi il polimero e diffonda all'interno dell'argilla. Le due soluzioni vengono mescolate e il polimero allora si adsorbe sulle lamine del silicato. Quando

il solvente evapora o precipita le lamine si riuniscono, intrappolando in mezzo il polimero e formando una struttura ordinata multistrato. Affinché il processo di scambio sia spontaneo è necessario che la variazione d'energia libera di Gibbs sia negativa. Per questo metodo d'intercalazione s'ipotizza che la diminuzione d'entropia dovuta al confinamento del polimero sia compensata dall'aumento d'entropia causato dal desorbimento di un gran numero di molecole di solvente preventivamente intercalate. Durante la fase di estrazione del solvente si favorisce dal punto di vista entropico l'intercalazione del polimero, in quanto il guadagno entropico dovuto al desorbimento del solvente compensa l'entropia dovuta all'accoppiamento del polimero all'interno dell'interstrato.

Il solvente facilita la delaminazione del sistema e quindi si possono ottenere strutture completamente delaminate. Con questa tecnica si processano polimeri solubili in acqua, e in questo caso non si usa il compatibilizzante in quanto le argille sono già idrofile, oppure polimeri solubili in solventi organici.

Gli inconvenienti legati a questo metodo sono l'individuazione di sistemi nanoargille-polimero-solvente compatibili e l'estrazione del solvente, in quanto la stabilità termica del solvente può aumentare notevolmente una volta che esso è stato intercalato e quindi possono essere necessari trattamenti termici sottovuoto estremamente lunghi per estrarlo (processo industrialmente non conveniente). E' stato verificato, infatti, che l'intercalazione avviene soltanto per determinate coppie polimero/solvente. A causa di ciò questa metodologia può non essere applicabile a polimeri di rilevanza industriale. A queste limitazioni va aggiunto l'aggravio di costi nelle applicazioni industriali causato dall'utilizzo di solventi, sia in termini di materie prime sia in termini di smaltimento e impatto ambientale. Sotto questo processo sono raggruppati anche i nanocompositi ottenuti con polimerizzazione per emulsione, in cui il silicato lamellare è disperso in una fase acquosa.

L'intercalazione del polimero fuso, attualmente è la più promettente, essa prevede l'incorporazione del polimero fuso tra gli strati di silicato (melt blending) e non necessita della presenza di solventi. Dal punto di vista industriale questa è la tecnica più interessante. E' un metodo molto semplice, ma difficilmente applicabile

Si utilizza un polimero termoplastico che si porta a temperatura superiore a quella di transizione vetrosa e quindi si disperdono in esso le particelle d'argilla. Il silicato lamellare è miscelato con la matrice polimerica allo stato fuso. In queste condizioni, se le superfici delle lamelle sono sufficientemente compatibili con il polimero scelto, il polimero può diffondere tra gli strati e formare sia un nanocomposito esfoliato sia un nanocomposito intercalato. Mediante riscaldamento e applicazione di sforzi di taglio durante il mixing, si può avere intercalazione e in alcuni casi

delaminazione dell'argilla, a seconda del grado di penetrazione del polimero nel silicato. Il fattore critico che indirizza la formazione dell'ibrido verso l'una o l'altra forma non è noto, ma probabilmente è legato a fattori termodinamici. Da un punto di vista termodinamico in questo caso non c'è il guadagno entropico dovuto al desorbimento del solvente. L'intercalazione del polimero è resa possibile, dal punto di vista termodinamico, da altri fattori. Se consideriamo un'argilla compatibilizzata, nel momento in cui il polimero diffonde tra le lamine dell'argilla modificata la spaziatura dell'argilla aumenta e quindi aumenta l'energia conformazionale delle catene compatibilizzanti, per via dell'incremento dimensionale delle gallerie del silicato in seguito all'inserzione del polimero. Questo guadagno entropico compensa la diminuzione entropica dovuta al confinamento del polimero. Il processo d'intercalazione è dunque isoentropico. Affinché si mantenga la condizione di spontaneità è necessario cercare nell'entalpia la forza trainante, è necessaria cioè una variazione entalpica negativa dovuta all'aumento dell'energia d'interazione tra la specie ospite (il polimero) e la specie ospitante (il silicato). Questa condizione si realizza nell'instaurarsi di legami deboli come legami idrogeno, interazioni dipolo-dipolo e di Van der Waals. Tali legami sono legami estremamente deboli, ma sono anche interazioni molto diffuse nell'argilla e quindi complessivamente questo contributo non è assolutamente trascurabile. E' proprio il contributo entalpico a far sì che l'energia del sistema sia minore e quindi a rendere possibile il processo d'intercalazione. L'esfoliazione porta ad un aumento d'entropia dovuta alla perdita d'ordine da parte del sistema. Se la variazione entalpica è insufficiente, la delaminazione del silicato può divenire preponderante garantendo sia un guadagno entropico, dovuto alla diminuzione d'ordine, sia un guadagno entalpico, dovuto ad una minore quantità d'interazioni per un'accresciuta superficie di contatto tra polimero e silicato.

Il principale vantaggio di questa tecnica è che per la lavorazione dei nanocompositi termoplastici così ottenuti si possono utilizzare le tecniche di lavorazione tradizionali con cui sono processati i polimeri termoplastici (estrusione e iniezione), mentre lo svantaggio fondamentale è la difficoltà di trovare sistemi cristallo-compatibilizzante-polimero realmente efficaci. In alcuni casi, anche se da un punto di vista termodinamico è possibile intercalare ed esfoliare l'argilla, i tempi di processo sono troppo lunghi e possono portare al deterioramento del polimero. Questa tecnica è utilizzata per polimeri con elevata qualità. Per polimeri con bassa qualità è necessario modificare il polimero stesso.

L'intercalazione diretta per sintesi è basata su forze d'auto-unione, il polimero promuove la nucleazione e la crescita dei cristalli inorganici ospiti e li intrappola quando essi crescono.

I silicati sono formati in situ in una soluzione acquosa contenente il polimero. Questo metodo è utilizzato per trattare argille anioniche che per decalcinazione a 500 °C danno origine ad ossidi che

per successiva degradazione formano perossidi lamellari. E' possibile disperdere questi ossidi in presenza del polimero e poi per estrazione del solvente si ha una ricrescita tra gli strati di questi ossidi lamellari e quindi una struttura completamente delaminata.

### 1.1.2 Struttura dei silicati lamellari

I silicati lamellari comunemente usati nei nanocompositi appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati.

La montmorillonite (figura 1.4), l'hectorite e la saponite sono i silicati lamellari più comunemente usati (vedi tabella 1.1).

Chemical structure of commonly used 2:1 phyllosilicates <sup>a</sup>	
2:1 Phyllosilicate	General formula
Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_xMg_6(Si_8-xAl_x)O_{20}(OH)_4$

<sup>a</sup> M=monovalent cation; x=degree of isomorphous substitution (between 0.5 and 1.3).

Tabella 1.1

Il reticolo cristallino della montmorillonite è formato da strati bidimensionali, in cui uno strato centrale ottaedrico d'allumina o magnesia è fuso a due tetraedri esterni di silice con atomi di alluminio tramite il vertice in modo che gli ioni ossigeno dello strato ottaedrico appartengano anche allo strato tetraedrico.

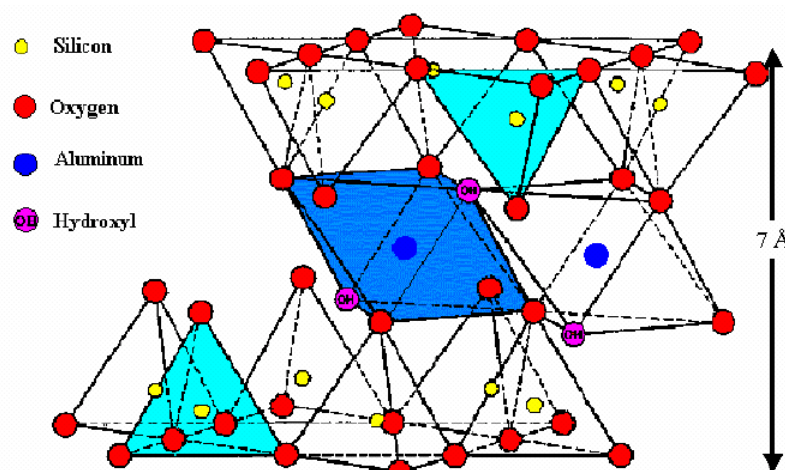


Figura.1.4. Struttura della montmorillonite

Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è di circa 1 nm e le dimensioni laterali possono variare da 300 angstrom a diversi micron a seconda del silicato. Queste lamine si organizzano a formare pile con un regolare “gap di Van der Waals” chiamato interstrato o galleria (figura 1.5).

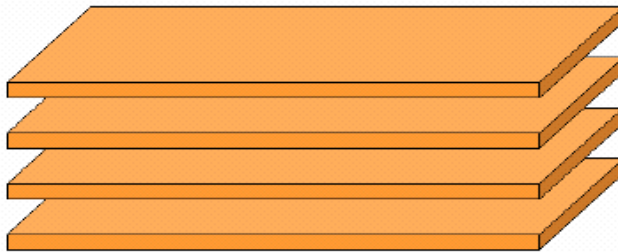


Figura.1.5. Struttura delle lamine di silicato

I cristalli lamellari sono caratterizzati dalla presenza all'interno dell'interstrato (spazio compreso tra le lamine) di ioni e molecole di acqua che sono legati da legami di tipo ione dipolo.

La presenza di questi ioni è dovuta al fatto che le lamine dell'argilla non sono neutre, ma presentano delle cariche residue generate dalla sostituzione isomorfa degli atomi costituenti il cristallo (Al al posto del Si e Mg al posto di Al), che sono compensate dagli ioni intercalati. Esistono, infatti, due famiglie di argille: cationiche (cariche residue negative) e anioniche (cariche residue positive). Nella montmorillonite la parziale sostituzione isomorfa di atomi monovalenti o bivalenti con alluminio fa sì che ci sia un eccesso di cariche negative all'interno degli strati, che sono controbilanciate da cationi alcalini o alcalino-terrosi intercalati nell'interstrato.

Poiché le forze che tengono insieme le pile sono relativamente deboli l'intercalazione di piccole molecole tra gli strati è facile. La superficie di un'argilla è normalmente idrofila ed è quindi difficile far diffondere un polimero all'interno delle lamine. Bisogna quindi modificare organicamente la superficie delle argille rendendola lipofila. Si utilizzano a tal fine delle molecole con una testa idrofila, che si aggancia alla superficie dell'argilla, ed una catena alifatica, che rende lipofila la galleria favorendo l'intercalazione del polimero.

Il tipo di compatibilizzante dipende dal tipo di argilla (anionica o cationica) oppure si utilizzano gli amminoacidi, che hanno una doppia funzionalità. In particolare, le lamine della montmorillonite presentano una carica negativa e quindi attraggono controioni positivi, come gli ioni sodio. I cationi non sono fortemente legati alla superficie dell'argilla, così che cationi di piccole molecole li possono sostituire. Per esempio, nella figura 1.6, i cationi verdi sono ioni sodio.

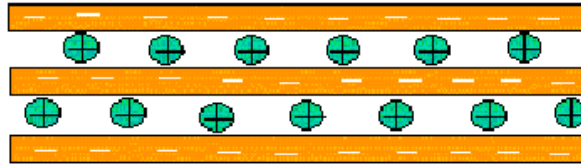


Figura.1.6

Alcuni di loro possono essere sostituiti da un altro catione (figura1.7).

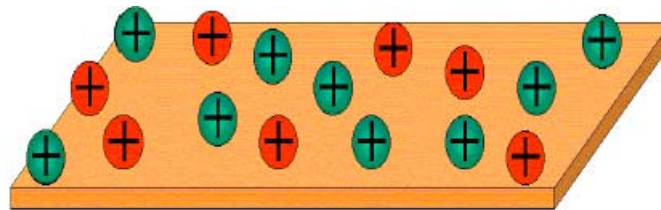


Figura.1.7.

Se i cationi rossi fossero ioni ammonio quaternari con lunghe catene alcoliche (figura1.8) quest'argilla sarebbe più compatibile con una matrice organica.



Figura.1.8.

Essendo le argille modificate (organoclay o nanofiller) organofilliche, la loro energia superficiale è più bassa rispetto a quella delle argille non modificate ed è quindi più compatibile con quella dei polimeri organici. In ben definite condizioni sperimentali questi polimeri possono essere intercalati all'interno delle gallerie. La moderata carica superficiale negativa delle argille è conosciuta come capacità di scambio di cationi (CEC). La carica dello strato non è localmente costante, ma varia da strato a strato e quindi solitamente si considera un valore medio sull'intero cristallo. Anche se una parte dei cationi che bilanciano la carica è localizzata sulla superficie esterna del cristallo, la maggior parte di questi cationi scambiati è localizzata all'interno delle gallerie.

Quando i cationi idratati sono scambiati con cationi organici di solito si ha una maggiore spaziatura tra gli strati. Per descrivere la struttura dell'interstrato nelle argille organiche bisogna sapere che quando la carica negativa si origina nello strato del silicato il gruppo cationico alla testa della molecola risiede preferenzialmente sulla superficie dello strato lasciando che la coda organica si



diffonda lontano dalla superficie. In un dato range di temperature sono due i parametri che definiscono lo spazio d'equilibrio tra gli strati: la capacità di scambio cationico del silicato lamellare, che influenza l'impacchettamento delle catene, e la lunghezza delle catene delle code organiche. In accordo con i dati della diffrazione a raggi X (XRD) si è a lungo pensato che le catene organiche fossero parallele agli strati del silicato formando strati singoli o doppi o, a seconda della densità d'impacchettamento e della lunghezza della catena, che si diffondessero lontano dalla superficie formando arrangiamenti .

Quando l'area della superficie disponibile per la molecola è abbastanza estesa le catene non sono completamente disordinate, ma mantengono un certo ordine orientazionale. Questa interpretazione è stata solo recentemente confermata da simulazioni molecolari dinamiche, in cui è stato osservato un arrangiamento fortemente stratificato e disordinato, che può evolvere verso una configurazione più ordinata se si aumenta la lunghezza della catena. Quando la lunghezza della catena aumenta, la struttura dell'interstrato evolve in modo graduale da un monostrato disordinato ad uno più ordinato.

### **1.1.3. Ibridi polimero-silice mediante tecnica sol-gel**

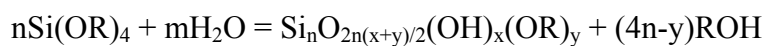
Un'altra metodologia utilizzabile per creare sistemi ibridi polimero-silice si basa sulla tecnica sol-gel. Mediante tale tecnica è possibile creare dei sistemi interpenetrati polimero-silice anche organicamente modificata. Le prestazioni di tali sistemi in termini di trasporto a penetranti deriva essenzialmente dall'effetto di tortuosità indotto dalla silice (assunta quest'ultima meno penetrabile della matrice) e dalla ridotta mobilità del sistema ibrido polimero silice. Il primo effetto è fortemente connesso all'ottenimento di una dispersione elevata della silice all'interno del sistema, mentre il secondo effetto è più generale e fortemente correlato alle interazioni intra ed intermolecolari di tipo entanglements tra il polimero organico e il polimero inorganico a base di silice. Questi sistemi hanno trovato notevole interesse nell'ambito delle membrane polimeriche per fuel cell in quanto attraverso un'ampia gamma di possibili monomeri di partenza consente di modulare opportunamente la conducibilità, l'assorbimento di acqua, la flessibilità e la durabilità della stessa membrana.

Un sol consiste di una dispersione di particelle solide o polimeriche in un liquido che possono unirsi irreversibilmente in clusters sempre più grandi. Un gel consiste in un reticolo solido continuo che deriva da un sol per effetto della reticolazione dei clusters. L'energia libera del gel è molto simile a quella del sol poiché relativamente pochi legami devono formarsi per produrre un aggregato molto esteso, pertanto non c'è nessun effetto termico che si accompagna alla gelazione. La procedura sol-gel consiste di due stadi successivi:

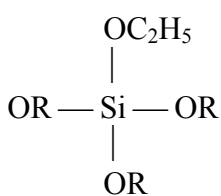
- 1) idrolisi
- 2) condensazione.

Sfruttando tale tecnica è possibile ottenere membrane organiche/inorganiche nanocomposite consistenti di SiO<sub>2</sub>/polimero ibridi

Il tipico precursore della reazione è rappresentato da derivati organici del silicio. Molecole aventi la formula  $Si(OR)_{4-x}R'_x$  dove  $R'$  è un sostituito alchilico o aromatico possono facilmente idrolizzarsi e successivamente condensare per generare un network inorganico. Contemporaneamente se  $R'$  ha una funzionalità reattiva può essere facilmente sfruttata per realizzare materiali capaci di soddisfare peculiari specifiche di progettazione e conferire nuove proprietà al network inorganico (flessibilità, idrofilia, capacità di conduzione ionica) attraverso specifiche reazioni chimiche. Generalmente i derivati del silicio maggiormente utilizzati nella sintesi sol-gel sono il TEOS (tetraetossisilano) o il TMOS (tetrametilossisilano). Un'equazione che consente di descrivere correttamente le reazioni di idrolisi e di policondensazione di un alcossido di silicio e che tenga conto della variabilità della composizione chimica e della natura polimerica del gel può essere descritta correttamente come:



dove  $n$  rappresenta il numero di ioni silicio che reagendo danno luogo al reticolo dell'ossido nel gel polimerico, mentre  $x$  e  $y$  rappresentano rispettivamente il numero dei gruppi terminali idrossilici ed alcossilici che interrompono la catena polimerica.



Il TEOS, ad esempio, viene idrolizzato in una soluzione di acqua - alcol etilico ed in presenza di un catalizzatore acido, secondo un classico meccanismo di reazione nucleofila, in cui si forma come derivato l'alcol etilico. (Meccanismi analoghi sono adoperabili per il TMOS).

Tale reazione di idrolisi porta dunque alla formazione di idrossisilani che possono dar luogo ad una reazione di polimerizzazione per semplice policondensazione dei gruppi idrossilici con eliminazione di acqua. La versatilità di tale tecnica si fonda sul fatto che è possibile partire da precursori oligomerici più complessi del TEOS eventualmente sintetizzati ad hoc. La reazione di condensazione porta alla formazione di un network tridimensionale interpenetrato di

polimero amorfo e domini di silice la cui distanza è dell'ordine dei nanometri . La reazione di policondensazione tipica del sol-gel può essere eseguita in soluzione di precursori organici della silice e del polimero utilizzando solventi comuni per i precursori e per il polimero organico (casting), oppure si può in taluni casi swellare il polimero mediante un solvente carrier dei precursori organici stessi. (sol-gel in situ). In particolare Mauritz ha realizzato, mediante sol-gel a partire da alcossilani diluiti in alcoli, reazioni di formazione di silice all'interno dei canali sulfonati del Nafion (i gruppi acidi nei canali catalizzano la reazione) [30]. Tuttavia tale sistema presenta il limite di operare su di una membrana già formata con tutti i problemi associati alla diffusione dei reagenti nei canali del Nafion la cui dimensione trasversale è nanometrica.

## 1.2 Termodinamica dei nanocompositi:teoria di Balasz

Come si è visto la morfologia dei sistemi fillosilicati-polimero dipende dai parametri termodinamici e dai parametri cinetici di processo. Diamo ora un breve cenno alla teoria di Balasz [31,32,33] che fornisce utili considerazioni relative ai parametri che regolano le strutture di equilibrio in sistemi del tipo polimero-fillosilicati. Nell'ambito di tale teoria il sistema è studiato su due scale: una "meso", utile per ottenere per ottenere i diagrammi di stato, in cui il clay è visto come un oggetto rigido e anisotropo; una "nano", che rappresenta la scala ideale per calcolare l' interazione polimero-clay, in cui il clay è visto come una superficie infinita.

Si tratta ovviamente di calcolare l'energia libera del sistema  $F$ .

$$\beta F = \beta F_{id} + \beta F_{ster} + \beta F_{int} \quad (1.1)$$

Dove  $\beta=1/KT$ .

Come si vede l'energia libera  $F$  è data dalla somma di più energie: una relativa ad un "gas ideale" clay-polimero, una dovuta all'interazione geometrica tra i clay, ed una di interazione specifica tra i clay.  $F_{id}$  è somma dell'En.orientazionale ed En. traslazionale dei clay ( $F_c$ ) e del contributo di tipo Flory-Huggins del polimero puro ( $F_p$ ).

$F_{int}$  include l'interazione specifica tra i soli clay (polari) e l' interazione tra i clay mediata dal polimero (dovute ad intercalazione e/o interazione di legame polimero clay). Questo contributo è ottenuto analizzando le interazioni polimero-clay su scala nanometrica.

Per meglio comprendere cosa accade su scala nanometrica è opportuno osservare le due figure seguenti:

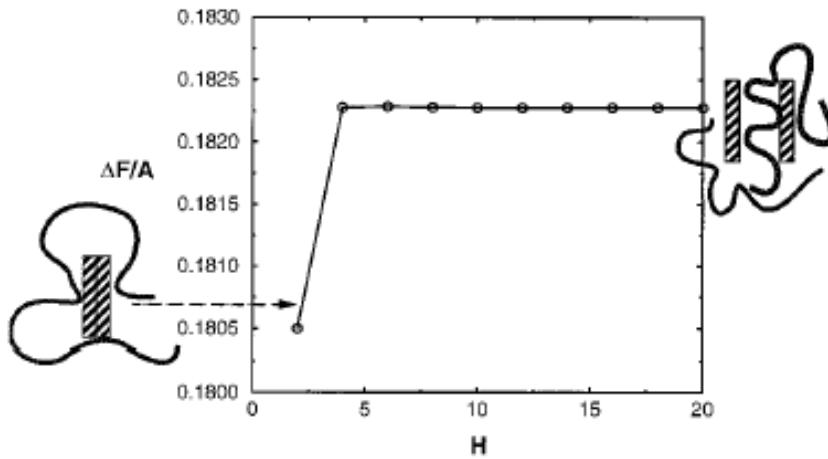


Figura 1.9. Andamento dell'Energia libera per unita di superficie A in funzione della distanza interclay H in assenza di modificante organico del clay

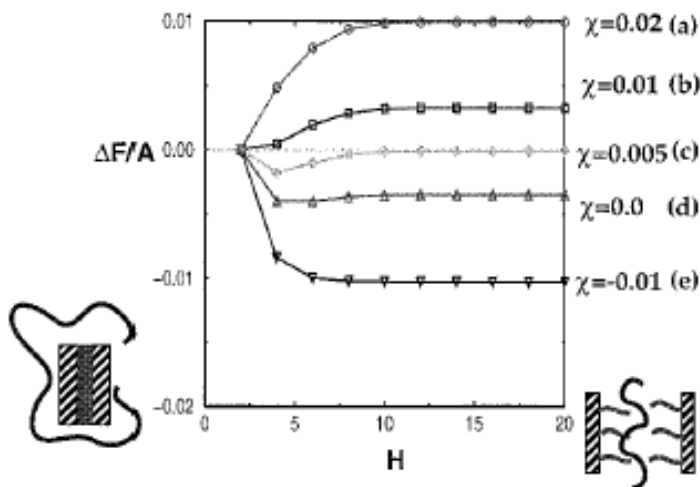


Figura 1.10. Andamento dell'Energia libera per unita di superficie A in funzione della distanza interclay H in presenza di modificante organico del clay.

Il termine di interazione polimero clay è espresso attraverso il coefficiente di Flory-Huggins  $\chi$ . Si osservi che il parametro di interazione tra il polimero ed il clay puro è sempre positivo in quanto il clay è idrofilo ed il polimero è tipicamente idrofobo.

Come si vede dalla Figura 1.9 il polimero non intercala il clay puro: l'intercalazione è sempre sfavorita dalla riduzione di entropia del polimero confinato e dall'aumento di entalpia ( $\chi$  positivo). Se il clay è invece modificato organicamente si riduce  $\chi$ . In tal caso possono presentarsi diverse situazioni. Se  $\Delta F$  ha un minimo il sistema intercala ed il valore di H in corrispondenza del punto di minimo

rappresenta la distanza di interlayer di equilibrio. Se  $\Delta F$  decresce monotonicamente con  $H$  (distanza tra i piani dei clay) il sistema esfolia in quanto i piani del clay tendono a portarsi a distanza infinita.. Si noti che anche in presenza di  $\chi$  leggermente positivo si può comunque avere intercalazione perché l'abbassamento di entropia per confinamento del polimero puro è più che compensata dall'aumento dovuto al contributo di miscelazione polimero-organoclay. Si osservi che il termine di interazione specifica tra i clay puri tipicamente attrattivo nel bilancio energetico agisce similmente ad un incremento di  $\chi$  (favorisce infatti separazione di fase).

La teoria di Balasz fornisce anche utili informazioni in relazione alla dimensione ottimale delle catene di modificante organico in funzione del tipo di polimero per ottenere strutture intercalate o esfoliate. Si osservi in particolare la figura 1.11 in cui sono rappresentate due diverse dimensioni caratteristiche

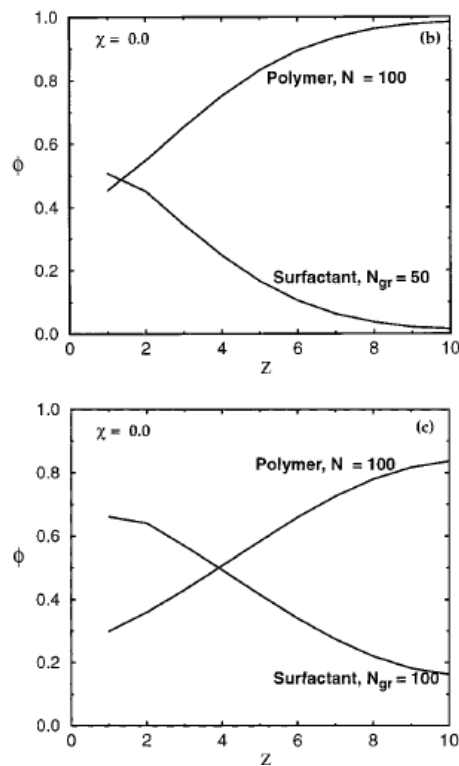


Figura 1.11.

del modificante organico (surfattante). Come si vede quando le dimensioni del modificante organico sono simili a quelle del polimero ( $N=100$  per entrambi) la regione di interfase polimero-surfattante presenta una transizione meno netta. Si noti che  $Z$  rappresenta la semidistanza tra i clay e  $\Phi$  la frazione volumetrica del polimero e del modificante organico. La frazione volumetrica del polimero tende ad uno in corrispondenza del centro del canale. In conclusione è preferibile utilizzare un polimero avente catene di lunghezza quanto più prossima alla dimensione dell'organoclay di modo che la transizione di concentrazione nella regione di interfase sia meno netta e si ha un contributo entropico di miscelazione maggiore.

Si supponga ora che anche parte delle catene di polimero siano funzionalizzate mediante l'introduzione chimica di gruppi che possono interagire direttamente con il clay. In tal caso si ha uno shift delle curve di Figura 1.10 similmente a quanto accade per effetto d un abbassamento del  $\chi$ : Si può così indurre esfoliazione laddove si aveva intercalazione ed intercalazione laddove si aveva separazione di fase e simulazioni numeriche confermano tali effetti anche per basse percentuali di polimero funzionalizzato. E mostrano in particolare che per poter ottimizzare tale effetto il polimero funzionalizzato deve essere più oligomerico rispetto al polimero puro per poter diffondere facilmente tra le lamelle di clay ed interagire con la loro superficie.

In tal senso un importante parametro diviene la densità di surfattante. Se essa del è troppo bassa non si ha sufficiente interazione se tuttavia è troppo alta impedisce al polimero funzionalizzato di accedere alla superficie delle lamelle. L'analisi energetica su scala nanometrica consente di stabilire se il sistema è miscelato, ma non di discernere la morfologia su scala meso: serve infatti l' analisi Energia libera totale  $F$  come descritto dall'equazione (1.1). In particolare anche all'interno di una struttura esfoliata sono possibili diverse morfologie.

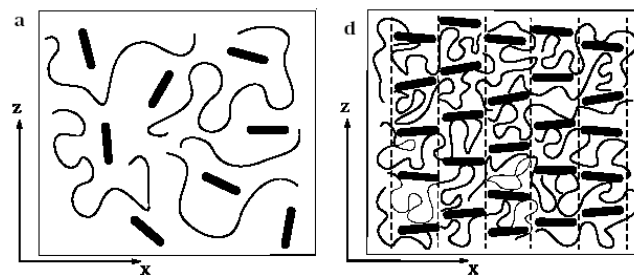


Figura 1.12. Esempio di struttura isotropia (a) e struttura nematica (d) per un tipico sistema esfoliato polimero-clay.

I termini di  $F$  che compaiono nell'equazione (1.1) sono funzione della frazione volumetrica di clay,  $\Phi$ , dei vari  $\chi$  polimero funzionalizzato-clay, e modificante organico backbone principale del polimero funzionalizzato e non funzionalizzato, del rapporto  $N$  tra la dimensione del polimero e del surfattante, dell'aspect ratio ( $L/D$ ) del clay. Tale dipendenza funzionale è diversa per ogni fase pertanto ricavando dall'Energia libera di ogni fase il potenziale chimico ed eguagliandolo è possibile determinare le curve di equilibrio tra le varie fasi e le regioni di esistenza di ciascuna fase. In altri termini in ogni punto del diagramma di Figura 1.13 esisterà la fase a più bassa Energia libera  $F$ . Come si vede all'aumentare di  $\chi$  si ha la transizione di fase tra sistema miscelato e sistema separato e la regione di esistenza del sistema miscelato cresce al diminuire del rapporto tra le dimensioni caratteristiche del polimero e quelle del modificante organico. Si osservi che all'interno della regione di miscelazione sono possibili due possibili fasi: una isotropia (i) e una nematica (n). In particolare la fase nematica è energeticamente favorita ad alti valori di frazione volumetrica del

clay. La transizione tra fase isotropia e nematica è una tipica transizione ordine-disordine descritta da Onsanger a proposito dei cristalli liquidi ed accade in quanto il guadagno di  $S$  traslazionale derivante dalla riduzione del volume escluso della fase ordinata compensa la diminuzione di  $S$  orientazionale. L'effetto è più forte con l'aumentare di aspect ratio che presenta peratanto questa transizione per valori di  $\Phi$  minori a parità di tutti gli altri parametri.

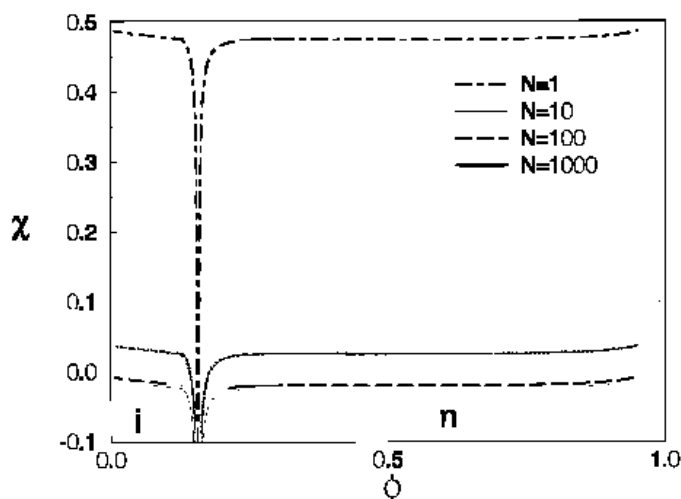


Figura 1.13. Regioni di fase dei sistemi polimero-clay in funzione del parametro di interazione  $\chi$  e della frazione volumetrica di clay  $\Phi$ .

In conclusione: per sistemi in cui  $\chi > 0$  (tipico di polimeri e clay modificato organicamente) la matrice polimerica viene miscelata con un suo derivato opportunamente funzionalizzato e con peso molecolare minore che ne accelera la mobilità favorendone l'ingresso selettivo nelle gallerie dei clays. Le catene funzionalizzate interagiscono direttamente con la superficie del clay, entrando nelle gallerie in maniera "flat", richiamando anche il polimero non modificato fungendo da surfattante per il polimero non modificato organicamente. Quest'ultimo entrerà con la sua struttura random coil inducendo l'esfoliazione dei clays.

La teoria di Balasz fornisce un quadro teorico per la comprensione della termodinamica dei sistemi polimero-clay e delle connesse morfologie tuttavia ai fini applicativi è bene ricordare che nei processi di melt compounding tipicamente utilizzati ottenere tali sistemi è possibile forzare i vincoli termodinamici inducendo morfologie metastabili, anche macroscopicamente orientate, e "congelarle" nello stato solido.

## 1.3 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.

### 1.3.1 Reologia di fusi polimerici

#### 1.3.1.1 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

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

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 (1.2) 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 1.14 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.



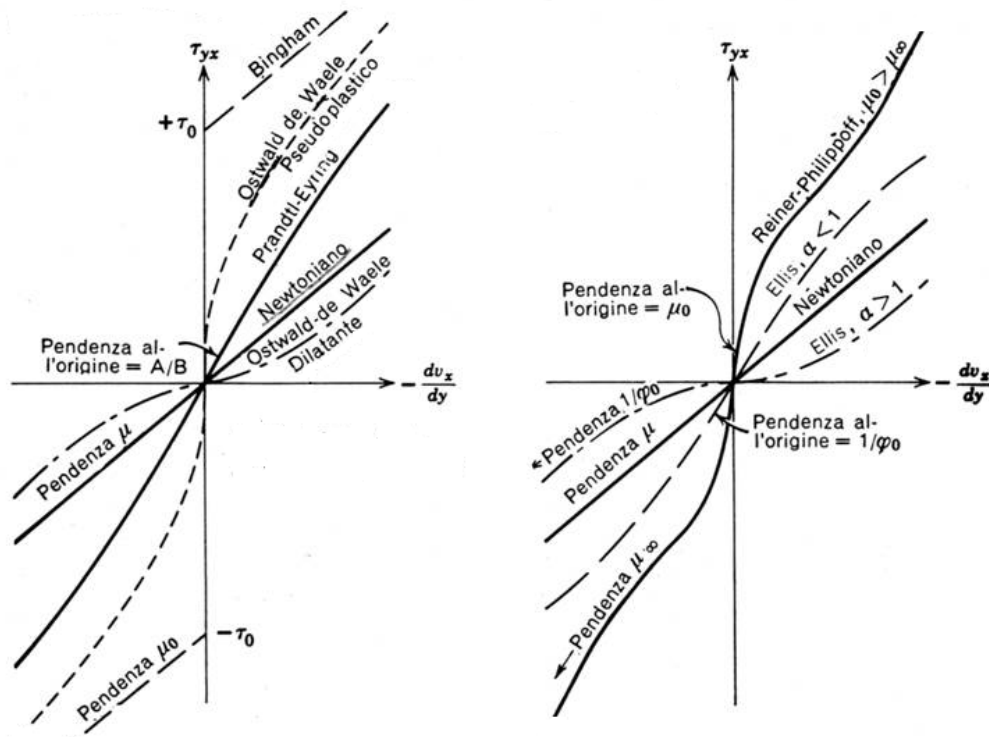


Figura 1.14. Esempi di fluidi non-newtoniani

### 1.3.1.2 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*

$$\tau = G \cdot \gamma \tag{1.3}$$

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 (1.2). 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

$$De = \frac{\lambda}{t_s} \quad (1.4)$$

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

$$s(t) = s_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1.5)$$

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

$$\gamma(t) = \frac{s(t)}{h} = \frac{s_0}{h} \cdot \sin(\omega \cdot t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1.6)$$

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

$$\tau(t) = G \cdot \gamma(t) = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1.7)$$

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

$$\tau(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) = \eta \cdot \dot{\gamma}_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) = \tau_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (1.8)$$

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

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (1.9)$$

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 (1.9) è possibile scrivere

$$\frac{\tau}{\gamma_0} = G(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) = G'(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (1.10)$$

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 1.14. 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

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (1.11)$$

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

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{quando} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (1.12)$$

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.

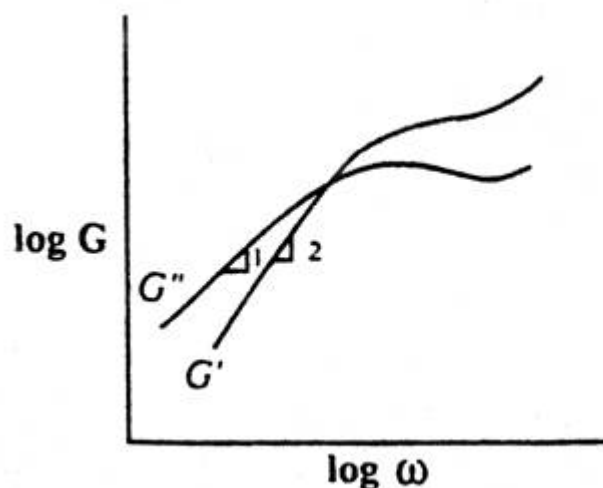


Figura 1.14. Andamento tipico  $G'$  e  $G''$

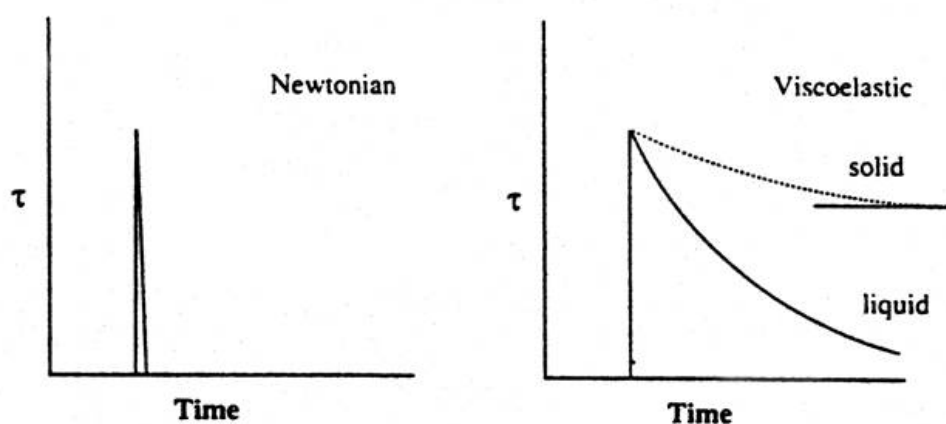


Figura 1.15. Stress relaxation di un fluido newtoniano e un materiale viscoelastico.

### 1.3.2 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

$$\eta = \eta_f (1 + 2.5 \cdot \Phi) \quad (1.13)$$

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 [34]. Tutte le equazioni predicono il comportamento generale riportato in figura 1.16: 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 [34]: 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.

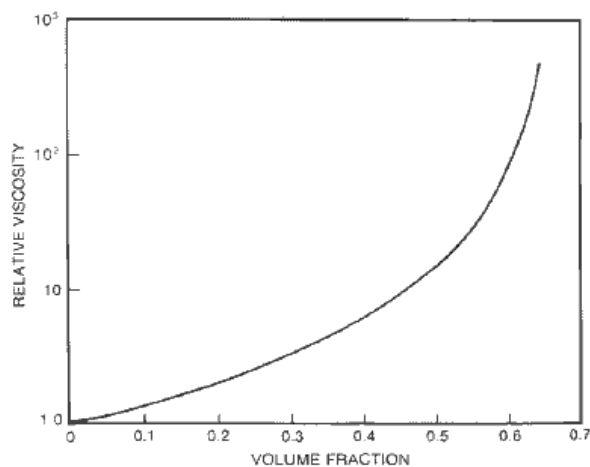


Figura 1.16. Tipico andamento della viscosità in funzione della frazione volumetrica di filler.

### 1.3.3 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.

#### 1.3.3.1 Proprietà viscoelastiche lineari

Da misure effettuate su ibridi delaminati a matrice di PCL [35, 36, 37], 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 [38] (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 [39, 40].

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

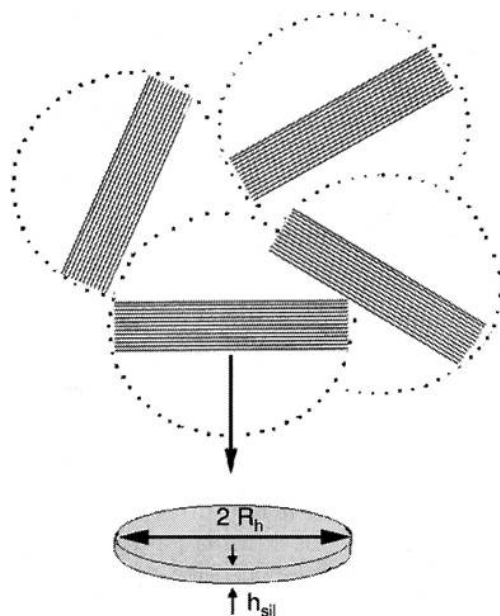


Figura 1.17. Percolazione risultante dall'interazione delle "sfere" idrodinamiche di tattoidi di silicato.

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 [41, 42, 43].

### 1.3.3.2 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 [38]. 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 [35]. 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.

### **1.3.3.3 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.

## **1.4. Fenomeni di trasporto**

### **1.4.1 Cenni teorici sui fenomeni di trasporto**

Il primo ad osservare che, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, gas diversi permeavano con velocità diverse attraverso una membrana di gomma naturale fu Mitchell nel 1831, successivamente Graham nel 1866 condusse uno studio sistematico al termine del quale formulò una descrizione del fenomeno di permeazione, inteso come un meccanismo di solubilizzazione-diffusione che a tutt'oggi è alla base di qualsiasi interpretazione fenomenologica. [44,45]

Graham sostiene che il processo secondo cui le molecole di sostanze a basso peso molecolare permeano attraverso una membrana polimerica, sottoposta ad un gradiente di concentrazione, si compone di tre fasi distinte:

1. Adsorbimento/dissoluzione
2. Diffusione
3. Desorbimento/evaporazione

La prima consiste nello scioglimento del penetrante nella zona ad alta concentrazione o ad alta pressione parziale, la seconda nella diffusione di quest'ultimo attraverso la membrana, nella terza, il penetrante evapora nella zona a bassa concentrazione o bassa pressione parziale (figura 1.18).

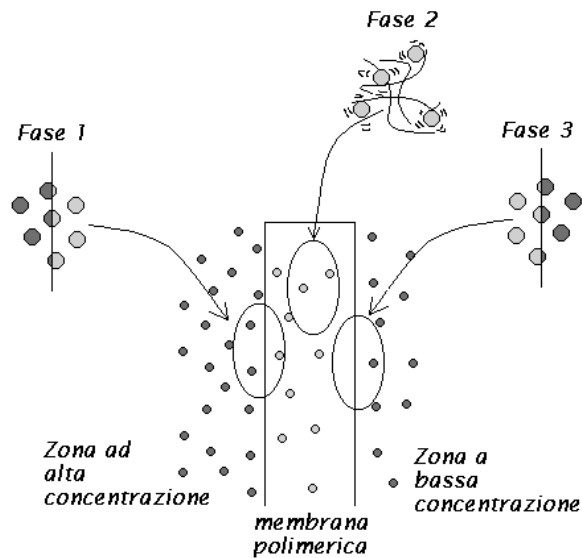


Figura 1.18. Processo di permeazione

Il flusso di penetrante attraverso la membrana è legato alla differenza di pressione dal coefficiente di permeabilità  $P$ :

$$J = P \frac{\Delta p}{\ell} \quad (1.14)$$

dove  $\ell$  è lo spessore della membrana.

Il coefficiente di permeabilità fornisce una misura diretta del flusso senza però fornire nessuna informazione sul modo secondo cui le molecole permeano attraverso la membrana.

Secondo Graham questo dipende dalla velocità con la quale le molecole diffondono all'interno della membrana e dall'affinità termodinamica tra membrana e penetrante.

Dato che il coefficiente di diffusione è indice di quanto il penetrante disciolto è abile nel muoversi attraverso le catene polimeriche e che il coefficiente di solubilizzazione, di par suo, è indice di quanto polimero e penetrante siano affini, ne consegue che per risalire al meccanismo di permeazione è necessario conoscere sia il coefficiente di diffusione sia quello di solubilizzazione.

## 1.4.2 Processo di Solubilizzazione

Il coefficiente di solubilizzazione, come si è detto in precedenza, è indice dell'affinità esistente tra polimero e diffondente ed è definito come il rapporto tra la concentrazione del diffondente all'interno del polimero e l'attività di quest'ultimo nella fase esterna, per cui in condizioni di equilibrio:

$$\mu_{est} = \mu_{int} \quad (1.15)$$

$$\mu_{est} = \mu_{est}^0 + RT \ln (a_{est}) \quad (1.16)$$

$$\mu_{int} = \mu_{int}^0 + RT \ln (a_{int}) \quad (1.17)$$

Se si sceglie il medesimo stato standard per entrambe le fasi, ovvero quello del diffondente allo stato puro alla pressione ed alla temperatura di miscelazione, si ottiene:

$$\mu_{est}^0 = \mu_{int}^0 \quad (1.18)$$

$$a_{est} = a_{int} \quad (1.19)$$

$$S = \left( \frac{C_{int}}{a_{est}} \right)_{eq} = \left( \frac{C_{int}}{a_{int}} \right)_{eq} \quad (1.20)$$

dove  $a_{est} = P_{est}$  nel caso di diffondenti gassosi.

L'interpretazione del fenomeno di solubilizzazione avviene mediante l'analisi dell'isoterma di assorbimento ovvero dell'andamento della concentrazione interna al variare, a temperatura costante, della concentrazione esterna o nel caso di diffondenti gassosi, della pressione esterna.

Gli andamenti possibili dipendono dal tipo e dall'entità delle interazioni molecolari che si instaurano tra polimero e diffondente e sono riconducibili a tre tipi fondamentali di isoterme:

✓ Isoterma lineare ( Henry ):

il diffondente si distribuisce nel polimero senza alterarne drasticamente la struttura ed interagendo debolmente con esso.

✓ Isoterma inizialmente concava verso l'alto:

le molecole di diffondente interagiscono fortemente con il polimero rigonfiandolo e facilitando così l'ingresso di altre molecole.

✓ Isoterma inizialmente convessa verso l'alto:

nel polimero esistono un limitato numero di siti d'interazione specifica con le molecole di diffondente.

Tale interazione può essere di varia natura, ad esempio di tipo fisico nel caso di adsorbimento nei microvuoti congelati nella fase vetrosa, o di tipo chimico nel caso di interazioni con legami a ponte idrogeno.

Naturalmente per valori bassi di concentrazione tutti gli andamenti devono convergere in un comportamento alla Henry poiché, a tali concentrazioni, le interazioni con il diffondente divengono trascurabili e quindi il sistema polimero-diffondente tende all'idealità (figura 1.19).

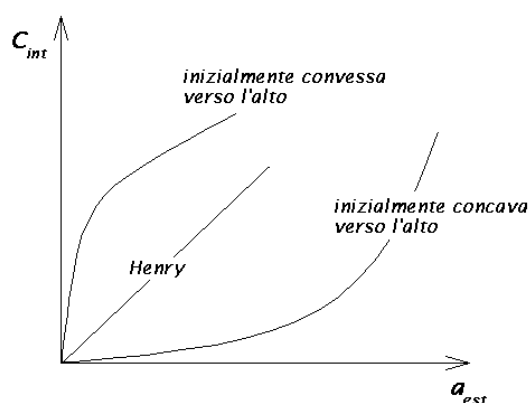


Figura.1.19

### 1.4.3 Processo di Adsorbimento

Molecole ed atomi possono legarsi alle superfici in due modi :

✓ Fisicamente (adsorbimento fisico), tra l'adsorbito e la superficie si instaura una debole attrazione a lungo raggio dovuta a interazioni tipo Van der Waals.

Anche se tale l'attrazione risulta debole, l'energia rilasciata alla superficie all'atto dell'adsorbimento è dello stesso ordine di grandezza dell'entalpia di condensazione (20 kJ/mol).

Durante il processo di adsorbimento fisico, l'identità chimica dell'adsorbito rimane intatta.

Non avendo luogo nessuna rottura di legami l'adsorbimento fisico risulta, quindi, un processo termodinamicamente spontaneo ( $\Delta G < 0$ ).

Dato che all'atto dell'adsorbimento si riducono i gradi di libertà traslazionali delle molecole gassose, la variazione d'entropia del processo risulta negativa, ne consegue che la corrispondente variazione d'entalpia deve risultare esotermica.

✓ Chimicamente (adsorbimento chimico), l'adsorbito si deposita sulla superficie formando dei veri e propri legami chimici. Sebbene nell'adsorbimento chimico entrino in gioco interazioni più forti di quelle relative all'adsorbimento fisico, esso si verifica più difficilmente richiedendo requisiti più severi di compatibilità tra adsorbito e sito di adsorbimento. In alcuni casi straordinari, i legami che si instaurano con la superficie possono essere così forti da dare luogo alla dissociazione dell'adsorbito (adsorbimento dissociativo). L'adsorbimento dissociativo è quindi caratterizzato da un  $\Delta S > 0$ , in tal senso la variazione d'entalpia relativa al processo può anche risultare endotermica.

In entrambi i casi, i contributi energetici dell'adsorbimento dipendono dall'estensione della superficie disponibile all'adsorbimento. Infatti, al ridursi di quest'ultima, non è da escludere la possibilità che le molecole adsorbite possano interagire tra di loro, quando giacciono sulla superficie in prossimità l'una dell'altra.

L'adsorbimento viene trattato nella maniera termodinamica classica assumendo che l'equilibrio si realizza quando il potenziale chimico delle molecole adsorbite, dipendente dal grado di ricoprimento della superficie, uguaglia quello delle molecole in fase gassosa dipendente dalla pressione esterna.

## 1.4.4 Processo di Diffusione

### 1.4.4.1 Diffusione di particelle

Il processo di diffusione è un fenomeno empiricamente descritto dalla legge di Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.21)$$

In tale relazione si trova condensato il concetto che l'origine microscopica del flusso è il movimento stocastico delle particelle, moto browniano, che se la concentrazione non è costante, produce un flusso dalla regione a concentrazione più alta verso quella a più bassa.

Di fatto, ipotizzando un movimento "random fly" per le molecole di diffondente si ottiene:

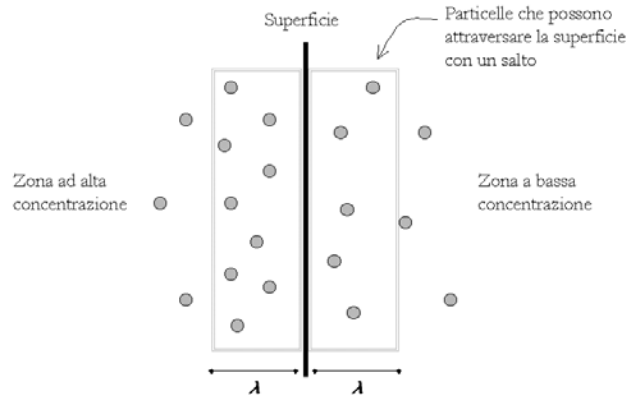


Figura 1.20.

$$J = \frac{I}{S \tau} (p_d \underbrace{S\lambda \rho_{\lambda-x}}_{\substack{\text{n}^\circ \text{ di particelle} \\ \text{presenti a} \\ \text{sinistra}}} - p_s \underbrace{S\lambda \rho_{\lambda+x}}_{\substack{\text{n}^\circ \text{ di particelle} \\ \text{presenti a} \\ \text{destra}}}) \quad (1.22)$$

dove  $p_d$  e  $p_s$  sono rispettivamente la probabilità di salto verso destra e verso sinistra,  $\lambda$  è la distanza coperta dal salto diffusivo e  $\tau$  è il tempo che intercorre tra due salti.

Dall'ipotesi di movimento alla "random fly" deriva:

$$p_d = p_s = 1/6$$

dall'equazione 2.9 dividendo e moltiplicando il secondo membro per  $2\lambda$  si ottiene:

$$J = -\frac{p_d}{\tau} 2\lambda^2 \left( \frac{\rho_{\lambda+x} - \rho_{\lambda-x}}{2\lambda} \right)$$

e assumendo:  $2\lambda \approx dx \longrightarrow 2\lambda^2 \approx \lambda^2 \frac{I}{\tau} = v$

$$J = -\frac{I}{6} v \lambda^2 \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)$$

$$D = \frac{I}{6} v \lambda^2 \quad (1.23)$$

dove  $v$  è la frequenza di salto.

Tale modello fa luce su quale sia l'effetto dei moti browniani nel processo diffusivo ma avendo ipotizzando un moto stocastico per il diffondente si è anche implicitamente ipotizzato che la velocità media delle particelle sia nulla.

Tale schematizzazione è valida solamente in assenza di un potenziale esterno poiché in presenza di quest'ultimo la velocità media di una particella qualsiasi è data dalla seguente relazione:

$$v_x = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (1.24)$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{F_x}$

dove  $\zeta$  è il coefficiente di frizione.

Il caso di un potenziale esterno diverso da zero richiede quindi un'equazione più generale di quella introdotta da 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 scrive:

$$J = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\rho}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (1.25)$$

poiché in condizioni d'equilibrio, risulta:

$$\rho_{eq}(x) \propto \exp\left[-\frac{U(x)}{k_B T}\right] \quad (1.26)$$

infine risulta

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (\text{eq. di Stokes-Einstein})$$

$$J = -\frac{\rho}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x} \underbrace{(k_B T \ln(\rho n(-U)))}_{\mu} \quad (1.27)$$

Tale legge risulta più generale di quella di Fick, mostra che in condizioni di potenziale non zero ciò che deve essere costante all'equilibrio non è la concentrazione ma il potenziale chimico.

### 1.4.4.2 Parametri che influenzano la diffusione

Sperimentalmente si osserva che al variare della temperatura, in un intervallo in cui non avvengono transizioni di fase, la dipendenza del coefficiente di diffusione dalla temperatura può essere espressa da una legge di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_D}{R T}\right] \quad (1.28)$$

Da tale evidenza sperimentale si sono sviluppate una serie di teorie tese ad esplicitare tale dipendenza in funzione dei parametri molecolari che caratterizzano il sistema.

Tali teorie possono essere suddivise in due grandi categorie:

- ✓ Teorie molecolari, nelle quali si cerca di dare una descrizione microscopica del fenomeno diffusivo basandosi sui movimenti del diffondente, dei segmenti molecolari e sulle forze agenti su di essi.
  
- ✓ Teorie del volume libero, nelle quali si deriva una relazione tra volume libero e coefficiente di diffusione dove la diffusività non avviene come risultato di un'attivazione intesa nel senso comune, bensì come il risultato di una ripartizione del volume libero all'interno del polimero.

### 1.4.5 Processo di Permeazione

Come è stato più volte ripetuto nelle sezioni precedenti, il coefficiente di permeabilità risulta intrinsecamente dipendente dai coefficienti di solubilità e diffusione, secondo il meccanismo proposto da Graham.

Una maniera semplice ed immediata per esplicitare tale dipendenza può essere dedotta da una banale osservazione sperimentale.

Si consideri una membrana polimerica soggetta ad una differenza di pressione di valore qualsiasi:

- ✓ Se la solubilità risulta nulla, il profilo di concentrazione all'interno della membrana risulterà nullo in ogni punto. Ne consegue che, qualunque sia il valore del coefficiente di diffusione, il flusso che si viene ad instaurare all'equilibrio è pari a zero.



Risultando il coefficiente di permeabilità proporzionale a tale flusso anch'esso, a sua volta, sarà nullo.

- ✓ Se risulta nullo il coefficiente di diffusione, qualsiasi profilo di concentrazione si instauri, all'equilibrio, all'interno della membrana, il flusso che ne scaturirà sarà nullo comportando anche in questo caso un coefficiente di permeabilità uguale a zero.

Ciò significa che il coefficiente di permeabilità può essere inteso come il prodotto dei parametri che caratterizzano la solubilità e la diffusività, in quanto, l'annullarsi di una di tali grandezze determina l'annullamento anche della permeabilità.

Nel caso di un polimero gommoso, solubilità e diffusività sono rispettivamente descritte da due parametri indipendenti  $S$  e  $D$ , per cui risulta:

$$P = D * S \quad (1.29)$$

Per i polimeri vetrosi e per quelli semicristallini, complicandosi sia il processo di solubilizzazione sia quello di diffusione, risulta molto più difficile esplicitare la dipendenza del coefficiente di permeabilità da tali grandezze.

Di seguito vengono riportati modelli nei quali si è tentato di prevedere la permeabilità in questi casi. Tali modelli pervengo a relazioni che differiscono dall'equazione 1.29 solo nella forma, ma non nel contenuto dovendo rispettare il principio di solubilizzazione-diffusione che è alla base del fenomeno di permeazione.

### **1.4.5.1 Permeazione e diffusione nei polimeri vetrosi**

Numerosi studiosi si sono interessati al fenomeno della permeazione in materiali polimerici nello stato vetroso, la letteratura su questa tematica risulta di fatto sconfinata.

Iniziamo col fornire un'idea del comportamento di una membrana polimerica vetrosa quando quest'ultima si trova soggetta ad un gradiente di attività ( ovvero di pressione).

Una trattazione completa del fenomeno di permeazione e diffusione in polimeri vetrosi è fornita da Koros [46].

Koros sulla base delle indicazioni fornite dalla teoria del "dual sorption", ipotizza che all'interno della membrana permeino due differenti specie di penetrante in equilibrio tra di loro:

- ✓ La prima è caratterizzata da una solubilità alla Henry (per i gas a basse attività) e da una diffusività pari a  $D_D$ .
- ✓ La seconda è caratterizzata da una solubilità alla Langmuir (adsorbimento sui siti di interazione specifici derivanti dall'eccesso di volume libero) e da una diffusività  $D_H = RD_D$ , dove  $R$  è compreso tra zero e uno.

Sulla base di tale assunzione Koros prevede i seguenti andamenti per la permeabilità (fig 1.21) e per il tempo caratteristico di durata del transitorio, denominato "time lag" (figura 1.22) in funzione dell'attività (pressione) esterna

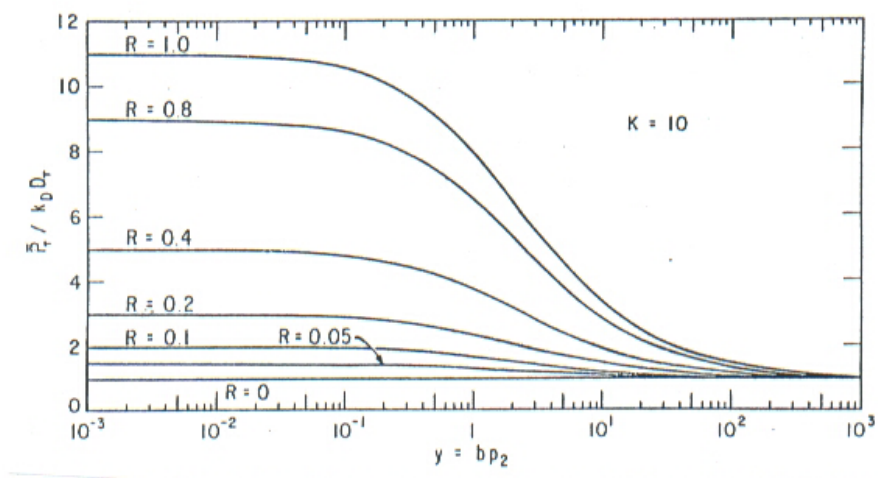


Figura.1.21.

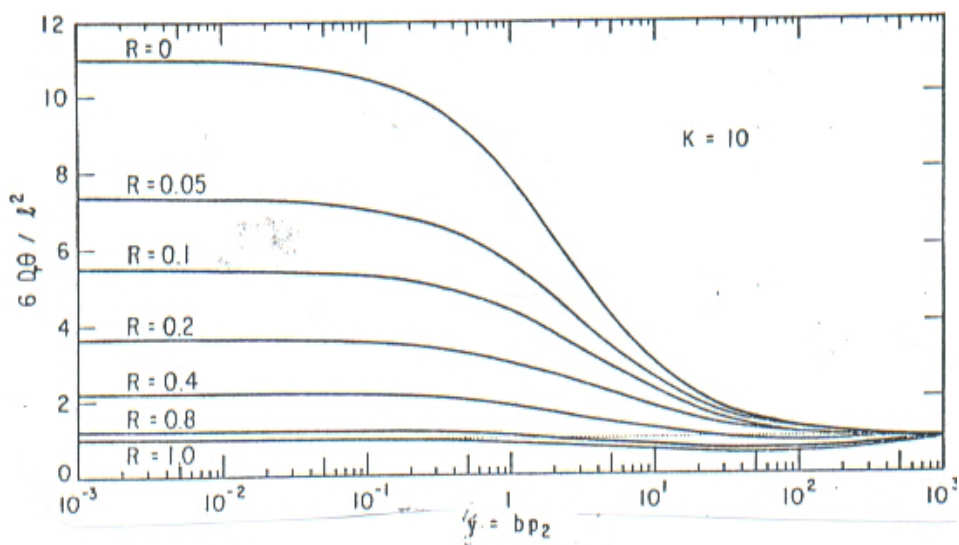


Figura 1.22.

Il modello proposto da Koros risulta molto semplice concettualmente anche se matematicamente molto complesso a causa di lunghi e tediosi calcoli.

Il senso fisico di questo andamento è molto chiaro.

Quando la mobilità della specie adsorbita nei microvuoti di non equilibrio della fase vetrosa è nulla ( $R = 0$ ), la specie adsorbita a regime (quando si raggiunge cioè lo stazionario dopo il time lag) non contribuisce più al flusso al flusso, e la permeabilità che è una misura di steady-state flux rimane costante.

Dovendo risultare entrambe le specie in equilibrio tra di loro, in ogni istante, la specie immobilizzata funge da inerzia cinetica ritardando il raggiungimento dell'equilibrio dell'altra specie.

All'aumentare della pressione, la velocità di adsorbimento aumenta, ciò comporta un più rapido riempimento dei microvuoti, facendo tendere il valore del "time lag" al valore caratteristico del polimero gommoso.

Quando le diffusività delle due specie coincidono ( $R = 1$ ), il fatto che una molecola si leghi o meno non influenza il raggiungimento dello stato stazionario ed il "time lag" non varia con la pressione, ora le molecole di penetrante contribuiscono però con il loro assorbimento alla permeazione e così la permeabilità decresce come conseguenza del contributo decrescente all'assorbimento del termine alla langmuir la cui concentrazione varia infatti meno che linearmente.

Per  $0 < R < 1$  sia il time lag che la permeabilità decrescono con la pressione

Si riporta di seguito, una trattazione semplificata che permette di ricavare l'equazione degli asintoti orizzontali previsti dall'analisi di Koros.

In base a quanto assunto in precedenza otteniamo:

$$C = \frac{S_D p}{C_D} + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (\text{dual sorption})$$

$$\underbrace{-D \frac{\partial C}{\partial x}}_J = \underbrace{-D_D \frac{\partial C_D}{\partial x}}_{J_D} + \underbrace{-D_H \frac{\partial C_H}{\partial x}}_{J_H} \quad (1.30)$$

dove  $C$  e  $J$  sono rispettivamente la concentrazione e il flusso totale.

Da cui risulta:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C_D}{\partial t} + \frac{\partial C_H}{\partial t} = D_D \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_D}{\partial x} + R \frac{\partial C_H}{\partial x} \right)$$

ciò significa che all'equilibrio,  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ , il profilo di concentrazione che risulta lineare è  $(C_D + RC_H)$ , da cui per riportarsi nelle condizioni del caso ideale:

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} + R \frac{\partial C_H}{\partial t} = \left( \frac{\partial C_D}{\partial t} + R \frac{\partial C_H}{\partial t} \right) \frac{D_D}{\left( \frac{\partial C_D}{\partial t} + \frac{\partial C_H}{\partial t} \right)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_D}{\partial x} + R \frac{\partial C_H}{\partial x} \right) \quad (1.31)$$

esplicitando la pressione nell'adsorbimento alla Langmuir come  $p = \frac{C_D}{S_D}$ , si ottiene:

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = \frac{\partial C_D}{\partial t} \frac{C'_H b}{S_D (1 + bp)^2} \quad (1.32)$$

l'equazione 1.31 si riduce a:

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} + R \frac{\partial C_H}{\partial t} = \left( 1 + R \frac{C'_H b}{S_D (1 + bp)^2} \right) \frac{D_D}{\left( 1 + \frac{C'_H b}{S_D} \right)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_D}{\partial x} + R \frac{\partial C_H}{\partial x} \right) \quad (1.33)$$

se si considera  $bp \ll 1$  per ogni  $x$  ad ogni istante  $t$ , l'equazione 1.33 si semplifica divenendo:

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} + R \frac{\partial C_H}{\partial t} = \left( 1 + R \frac{C'_H b}{S_D} \right) \frac{D_D}{\left( 1 + \frac{C'_H b}{S_D} \right)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_D}{\partial x} + R \frac{\partial C_H}{\partial x} \right) \quad (1.34)$$

dove risultando la diffusività costante e il profilo di concentrazione all'equilibrio lineare, in base alla soluzione canonica della membrana si può asserire:

$$\frac{\theta 6 D_D}{\ell^2} = \left( 1 + R \frac{C'_H b}{S_D} \right) \frac{1}{\left( 1 + \frac{C'_H b}{S_D} \right)} \quad (1.35)$$

in accordo da quanto trovato da Koros.

Inoltre risultando in base alla Langmuir:

$$C_H = \frac{C'_H b}{S_D} C_D$$

si ottiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_D \left(1 + R \frac{C'_H b}{S_D}\right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_D}{\partial x}\right)$$

per cui all'equilibrio risultano lineari i profili di concentrazione di entrambe le specie .

Inoltre è possibile esprimere il flusso attraverso la membrana mediante la seguente relazione:

$$J = D_D \left(1 + R \frac{C'_H b}{S_D}\right) \left(\frac{\partial C_D}{\partial x}\right) \quad (1.36)$$

da cui, in base all'equazione 1.36, risultando la concentrazione  $C_D \propto p$  lineare all'equilibrio, otteniamo:

$$P = \frac{J \ell}{\Delta p} = D_D S_D \left(1 + R C'_H b\right) \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)}_{\Delta p / \ell} \frac{\ell}{\Delta p}$$

$$\frac{P}{D_D S_D} = (1 + R C'_H b)$$

per  $bp \gg 1$  l'equazione 1.32 mostra che la concentrazione  $C_H$  tende a saturarsi in tempi sempre più brevi, l'equazione 1.31 si riduce ancora una volta in una forma canonica:

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = D_D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_D}{\partial x}\right)$$

da cui:

$$\frac{\theta D_D}{\ell^2} = 1$$

$$\frac{P}{S_D D_D} = 1$$

L'andamento previsto da Koros risulta ben attinente alla realtà sperimentale dei polimeri vetrosi, fermo restando che i parametri legati all'assorbimento alla Langmuir risultano di difficile determinazione.

## 1.5 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 al 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 amorpho accessibili, comprendendo anche tutte le superfici, vuoti e difetti dovuti al processo di cristallizzazione. La solubilità di un polimero semicristallino potrà essere espressa come [47]

$$S = S_a \Phi_a \quad (1.37)$$

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

$$D = \frac{D^*}{\tau} \quad (1.38)$$

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 [48], secondo

$$\tau = (1 - \phi_A)^m \quad (1.39)$$

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 [49] hanno introdotto un ulteriore parametro  $\beta$ , riscrivendo la (1.38) come

$$D = \frac{D^*}{\tau\beta} \quad (1.40)$$

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 [50], i quali hanno introdotto al posto della tortuosità il *detour ratio*  $\Psi$ , definito come

$$\Psi = \frac{1}{\tau} \quad (1.41)$$

da cui

$$D = \frac{\Psi D^*}{\beta} \quad (1.42)$$

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

$$\tau = (1 - \phi_A)^n \quad (1.43)$$

con  $n < 0$ ; tale relazione risulta in perfetto accordo con la (1.39).

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 definizione di permeabilità si ha quindi che



$$J = P_i \left( \frac{\Delta p_i}{x_i} \right) = P \cdot \left( \frac{\Delta p}{l} \right) \quad (1.44)$$

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

$$\frac{1}{P} = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i/l)}{P_i} \quad (1.45)$$

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

$$J = \sum_{i=1}^n A_i P_i \frac{\Delta p}{l} \quad (1.46)$$

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 (1.44) e (1.46) rappresentano solo gli estremi di un ampio spettro di comportamenti al trasporto di massa che può esibire un materiale eterogeneo.

### **1.5.1 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) [51]; questo descrive il coefficiente di diffusione mutua di un mezzo continuo caricato con una sospensione di sfere impermeabili, secondo la formula

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \Phi}{1 + \frac{\Phi}{2}} \quad (1.47)$$

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 (1.47),  $D$  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

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \Phi}{1 + \Phi} \quad (1.48)$$

Anche tale modello, dovuto a Lord Rayleigh (1892) [52], 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 [53] 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

$$\frac{P_C}{P_B} = 1 + (1 + H)\Phi_A \left[ \frac{\gamma + H}{\gamma - 1} - \Phi_A \right]^{-1} \quad (1.49)$$

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 (1.49) restituisce l'equazione di Maxwell (1.47) o l'equazione di Lord Raleigh (1.48), 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

$$\left( \gamma - \frac{P_C}{P_B} \right) \cdot \left( \frac{P_C}{P_B} \right)^{1/3} = (1 - \phi_A) \cdot (\gamma - 1) \quad (1.50)$$

$$\left( 1 - \frac{P_C}{P_B} \right) \cdot \left( \gamma + 2 \frac{P_C}{P_B} \right) = 3 \cdot \Phi_A \cdot (\gamma - 1) \quad (1.51)$$

$$\frac{P_C}{P_B} = 1 + 3 \cdot \Phi_A \left[ \frac{(\gamma + 2)}{(\gamma - 1)} - \Phi_A - 0.78 \frac{(1 - \Phi_A) \cdot (\gamma - 1)}{(\gamma + 2)} \right]^{-1} \quad (1.52)$$

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

$$\frac{P_C}{P_B} = 1 + 3 \cdot \Phi_A \cdot \left[ \frac{(\gamma + 2)}{(\gamma - 1)} - \Phi_A - \frac{k_1 \cdot \Phi_A^{10/3}}{\left( \frac{\gamma + 4}{3} \right) - k_2 \cdot \Phi_A^{7/3}} - \frac{k_3 \cdot (\gamma - 1) \cdot \Phi_A^{14/3}}{\left( \gamma + \frac{6}{5} \right)} + \dots \right]^{-1} \quad (1.53)$$

$$\frac{P_C}{P_B} = 1 + 2 \cdot \Phi_A \cdot \left[ \frac{(\gamma+1)}{(\gamma-1)} - \Phi_A - 0.306 \cdot \Phi_A^4 \cdot \frac{(\gamma-1)}{(\gamma+1)} - 0.0134 \cdot \Phi_A^8 \cdot \frac{(\gamma-1)}{(\gamma+1)} + \dots \right]^{-1} \quad (1.54)$$

Nella precedente, la permeabilità relativa è stata ottenuta come serie troncata, mentre nella (1.54)  $k_1 = 1.315$ ,  $k_2 = 0.409$  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 1.23 è illustrato il caso in cui  $\gamma = 0$ , quando la fase dispersa A sia un filler impermeabile o un cristallite.

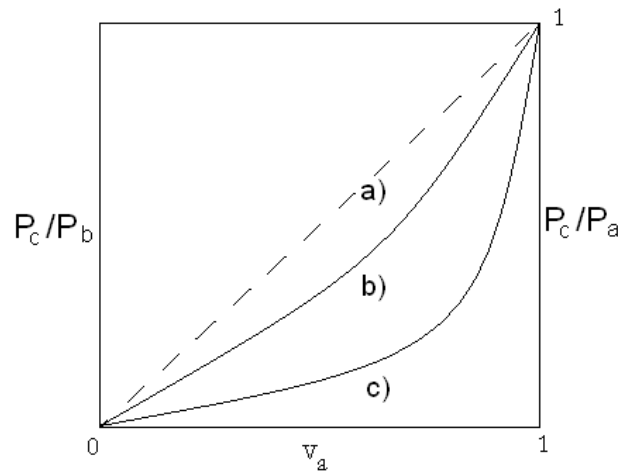


Figura 1.23. Equazione (1.49) nel caso di  $\gamma = 0$ : a)  $H \rightarrow \infty$ ; b)  $H = 2$ ; c)  $H = 0$ .

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.

## 1.5.2 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.

### 1.5.2.1 Caso ideale

I risultati cambiano notevolmente qualora il filler sia costituito da un array periodico di lamelle impermeabili. Con riferimento alla figura 1.24, 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 1.24 (a)), si ha approssimativamente

$$\frac{D}{D_0} = 1 - \Phi \quad (1.55)$$

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%.

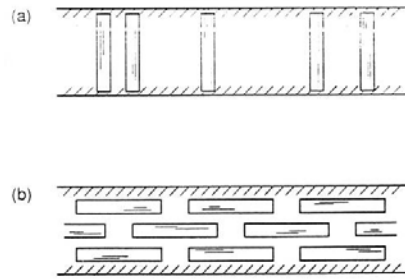


Figura 1.24. Array periodico di lamelle: (a) orientazione parallela alla direzione di diffusione; (b) orientazione perpendicolare.

Nel caso in cui gli strati impermeabili sono orientati in maniera perpendicolare alla direzione di diffusione, come mostrato in figura 1.24(b), si ottiene, invece, la massima riduzione teorica di permeabilità, ottenibile con l'aggiunta di questo tipo di filler.

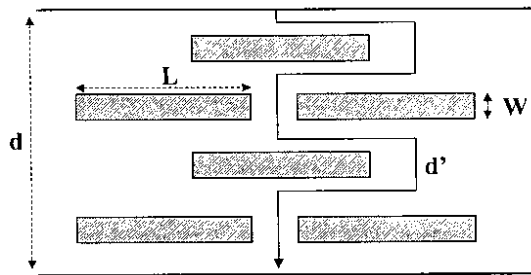


Figura 1.25. Modello di percorso diffusivo di Nielsen.

La permeabilità di questo tipo di sistema è stata studiata per la prima volta da Nielsen (1967) [54], 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

$$\frac{P_C}{P_p} = \frac{\Phi_p}{\tau} \quad (1.57)$$

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 1.25, indicando con  $L$  la larghezza del parallelepipedo, con  $W$  il suo spessore e con  $\Phi_F$  la frazione volumetrica di filler, si ha

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \left( \frac{L}{2W} \right) \cdot \Phi_F \quad (1.56)$$

Dall'equazione (1.54) e (1.55), si ottiene infine

$$\frac{P_C}{P_P} = \frac{D_C}{D_P} = \frac{1 - \Phi_F}{1 + (L/2W) \cdot \Phi_F} \quad (1.57)$$

Se il filler avesse forma cubica si otterrebbe nuovamente l'equazione (1.47).

Dall'equazione (1.56), 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 (1.56) 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.

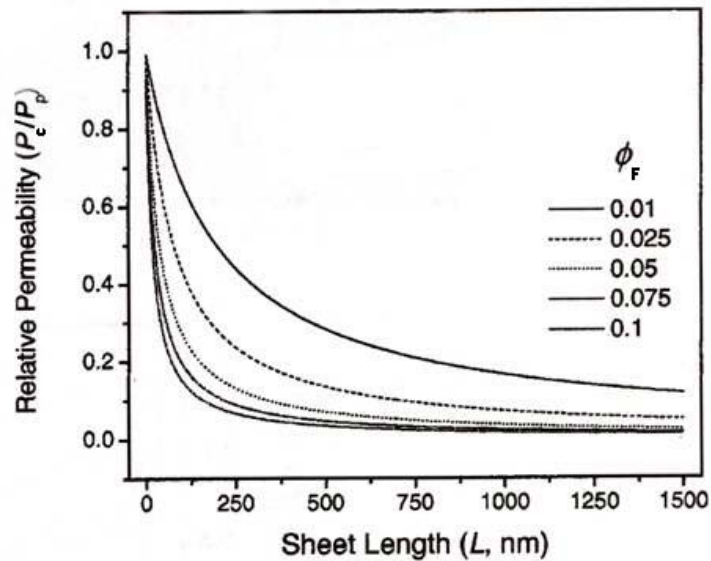


Figura 1.26. Dipendenza della permeabilità relativa dalla dimensione delle lamelle per varie frazioni volumetriche di filler.

Infatti, come si osserva dal diagramma di figura 1.26, 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 (1.56) siano state trovate in accordo con alcuni risultati sperimentali [55, 56], 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. [57-62] hanno sviluppato un modello geometrico più completo, basandosi sulle seguenti ipotesi:

- gli strati di silicato sono paralleli 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



$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} + \frac{\alpha \cdot \Phi_F}{\sigma} + \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\alpha \cdot \Phi_F}{1 - \Phi_F} \cdot \ln \left( \frac{\pi \cdot \alpha^2 \cdot \Phi_F}{\sigma \cdot (1 - \Phi_F)} \right) \quad (1.58)$$

dove, con riferimento alla figura 1.27,  $\alpha = (d/a)$  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.

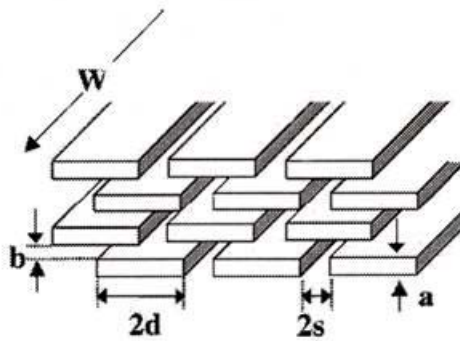


Figura 1.27. Modello per il trasporto di massa in sistemi nanocompositi caricati con filler stratiformi allineati, orientati perpendicolarmente alla direzione del flusso diffusivo.

Di seguito si esplicita l'origine fisica di ciascun termine dell'equazione (1.59). L'unità al secondo membro della (1.59) 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 1.28:

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.

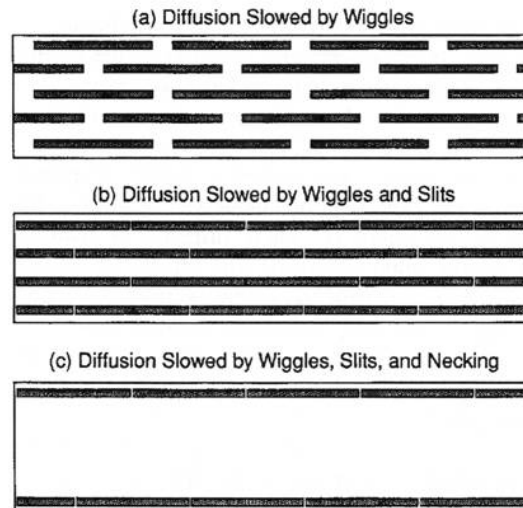


Figura 1.28. Rappresentazione schematica dei meccanismi di ritardo secondo Cussler

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 1.27, 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

$$[\text{portata}] = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{coefficiente di} \\ \text{diffusione } D_0 \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{differenza di} \\ \text{concentrazione } \Delta c \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{area} \\ \text{trasversale} \end{array} \right]}{\left[ \text{distanza di diffusione} \right]} \quad (1.60)$$

si ha

$$Q = D_p \frac{\Delta C}{(a + b + d)} \cdot 2bW \quad (1.61)$$

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 (1.61) alla portata che si ha nel caso del nanocomposito considerato omogeneo, si ottiene

$$D_P \frac{\Delta C}{(a+b+d)} \cdot 2bW = D_C \frac{\Delta C}{(a+b)} \cdot 2dW \quad (1.62)$$

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

$$\frac{D_P}{D_C} = \frac{(a+b+d)}{(a+b)} \cdot \frac{d}{b} \cong \frac{d^2}{(a+b) \cdot b} = \left(\frac{d}{a}\right)^2 \cdot \left(\frac{a}{a+b}\right)^2 \cdot \left(\frac{a+b}{b}\right)^2 = \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \quad (1.63)$$

Il terzo termine della (1.59) 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 (1.59) 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 [63], invece, ritengono che questo termine sia indipendente dal rapporto di forma  $\alpha$  e propongono la seguente forma alternativa

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} + \frac{\alpha \cdot \Phi_F}{\sigma} + 2 \cdot (1 - \Phi_F) \ln \left( \frac{1 - \Phi_F}{2 \cdot \sigma \cdot \Phi_F} \right) \quad (1.64)$$

Sebbene le equazioni (1.59) e (1.64) 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 [60], 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

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \quad (1.65)$$

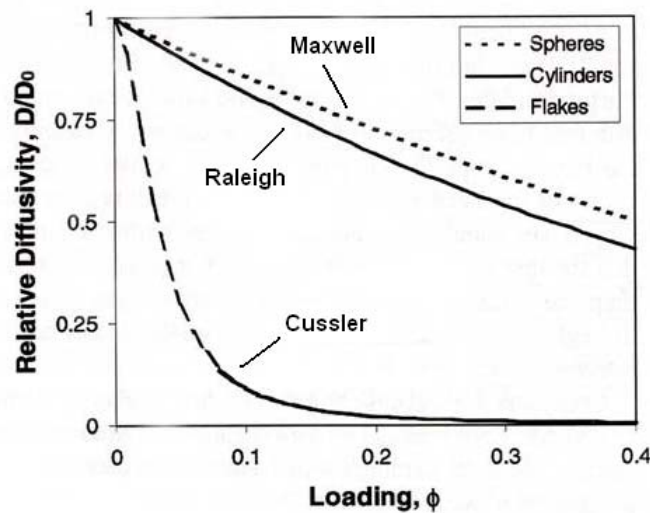


Figura 1.29. Andamento del coefficiente di diffusione mutua relativo al variare della frazione volumetrica e geometria di filler.

In figura 1.29 è proposto l'andamento dell'equazione (1.65) di Cussler a confronto con il modello di Maxwell e quello di Lord Raleigh.

Come detto, quindi, l'equazione (1.65) 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. [60] 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 1.32, o il loro disallineamento, con cui non si avrebbe wiggling, sia egualmente probabile, modificando l'equazione (1.65) in

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \quad (1.66)$$

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.

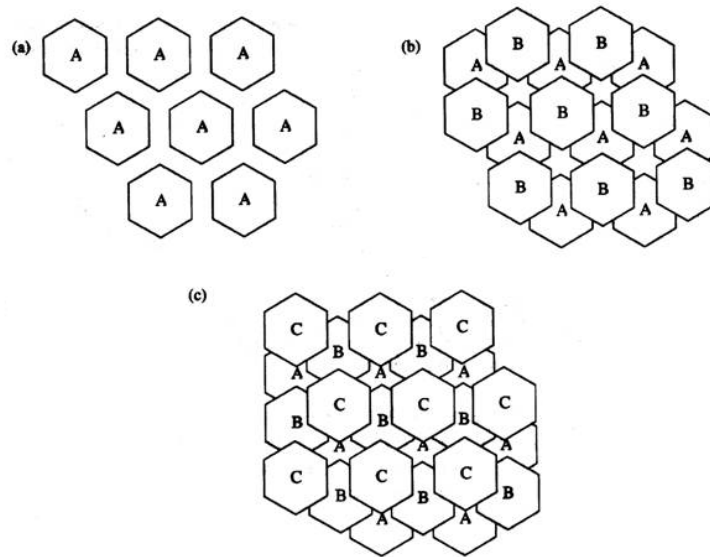


Figura 1.30. Modello tridimensionale per la tortuosità in sistemi nanocompositi; gli strati sono assunti avere forma esagonale e sono perfettamente ordinati in piani successivi.

Ogni piano di esagoni è assunto essere perfettamente ordinato, come mostrato in figura 1.30 (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 31.30 (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 (1.65) 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 (1.65) 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

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left(\frac{2}{9}\right) \cdot \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} = 1 + \left(\frac{2}{27}\right) \cdot \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \quad (1.67)$$

Un'ulteriore estensione dell'approccio geometrico iniziale di Cussler è stata proposta da Lape et al. [62] per il caso di un array casuale di strati semiinfiniti, dimensionalmente polidispersi (figura 1.31 (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 1.31 (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 (1.65), ottenendo

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = \frac{\left[1 + \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \alpha \cdot \Phi_F\right]^2}{1 - \Phi_F} \quad (1.68)$$

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

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} = \frac{1}{1 - \Phi_F} \cdot \left[1 + \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\Phi_{TOT}}{a \cdot \sum_i n_i R_i}\right) \cdot \sum_i n_i R_i^2\right]^2 \quad (1.69)$$

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.

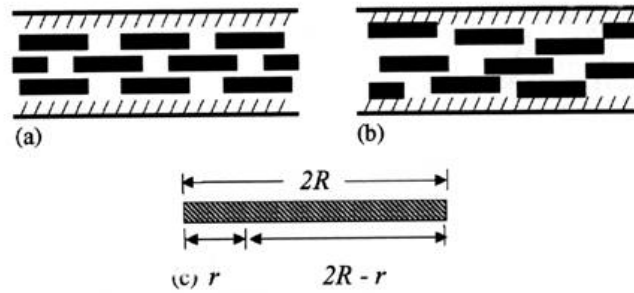


Figura 1.31. Possibile modello geometrico per membrane caricate con filler stratiforme: (a) caso ideale; (b) piani allineati in maniera casuale; (c) dettaglio geometrico.

Fredrickson e Bicerano [64] 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 1.32, 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 1.32). 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

$$\underline{\underline{D}} = D_{\parallel} \underline{\underline{uu}} + D_{\perp} (\underline{\underline{\delta}} - \underline{\underline{uu}}) \quad (1.70)$$

dove  $D_{\parallel}$  e  $D_{\perp}$  sono i coefficienti di diffusione parallelo e normale a  $\underline{u}$  e  $\underline{\underline{\delta}}$  è il tensore unitario. L'ipotesi fatta di ordine posizionale è tale che  $D_{\perp}$  risulti invariato rispetto al coefficiente di

diffusione del polimero  $D_p$ , cosicché 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

$$\frac{D_C}{D_p} = F_2(x) = \frac{1}{4} \cdot \left( \frac{1}{1+a_1 \cdot x} + \frac{1}{1+a_2 \cdot x} \right)^2 \quad (1.71)$$

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 (1.71) si riduce all'equazione di "Nielsen modificata" dalla presenza del fattore  $k$ , ovvero

$$\frac{D_C}{D_p} = F_2(x) \rightarrow F_N(x) = \frac{1}{1+k \cdot \alpha \cdot \Phi} \quad (1.72)$$

mentre per regime semi-diluito, l'equazione (1.72) 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

$$\frac{D_C}{D_p} = F_2(x) \rightarrow F_C(x) = \frac{16}{(k \cdot \alpha \cdot \Phi)^2} \quad (1.73)$$

In figura 1.33, è mostrato l'andamento delle equazioni (1.72), (1.73) e (1.74): 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  $x = k \cdot \alpha \cdot \Phi > 12$ .



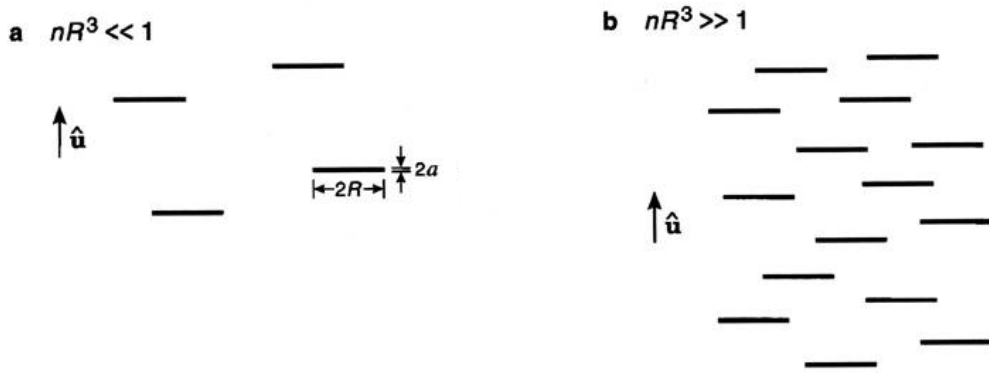


Figura 1.32. (a) regime diluito di concentrazione di dischetti orientati; (b) regime semidiluito di concentrazione.

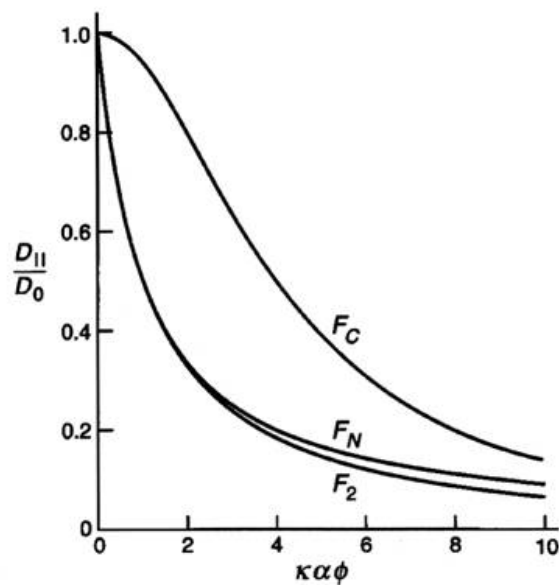


Figura 1.33. Confronto tra i modelli di Nielsen modificato ( $F_N$ ), Cussler-Aris ( $F_C$ ) e Fredrickson-Bicerano ( $F_2$ ).

Infine, Gusev e Lusti [65] 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 1.34, sono approssimabili dall'equazione

$$\frac{P_C}{P_P} = \exp\left[-\left(\frac{x}{x_0}\right)^\beta\right] \quad (1.74)$$

dove  $x = \alpha \cdot \Phi$ ,  $x_0 = 3.47$  e  $\beta = 0.71$ . In tabella 1.2, 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.

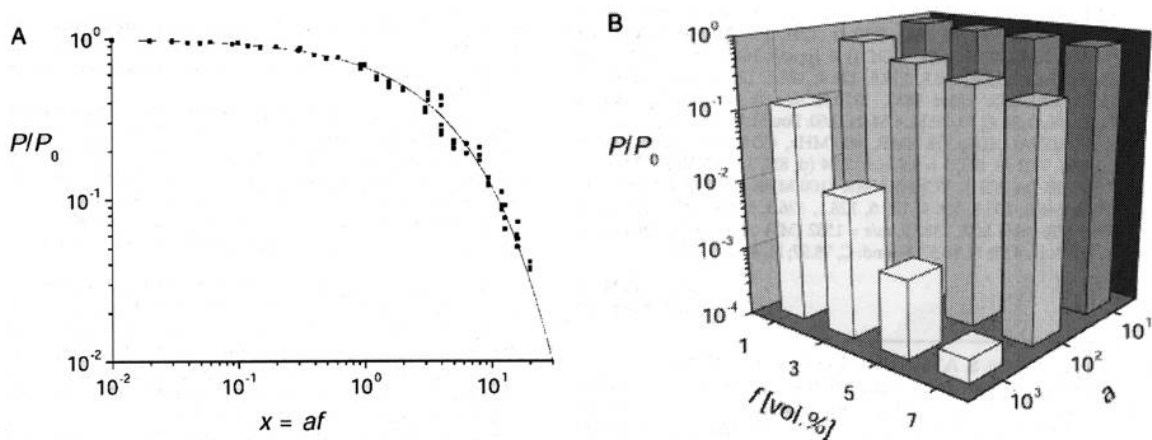


Figura 1.34. Riduzione di permeabilità prevista dall'equazione (1.74); B: diagramma dei risultati della simulazione.

$f$	$a$	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 1.2. 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.

### 1.5.2.2. 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. [57], se si indica con  $\theta$  è l'angolo formato dalla normale alla superficie del film e le normali alla superfici delle lamelle, l'equazione (1.65) si modifica in

$$\frac{P_P}{P_C} = \frac{D_P}{D_C} \propto \frac{\alpha^2 \cdot \Phi_F^2}{1 - \Phi_F} \cdot \cos^2 \theta \quad (1.75)$$

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. [66], 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 1.35, 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 interdispersi 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.

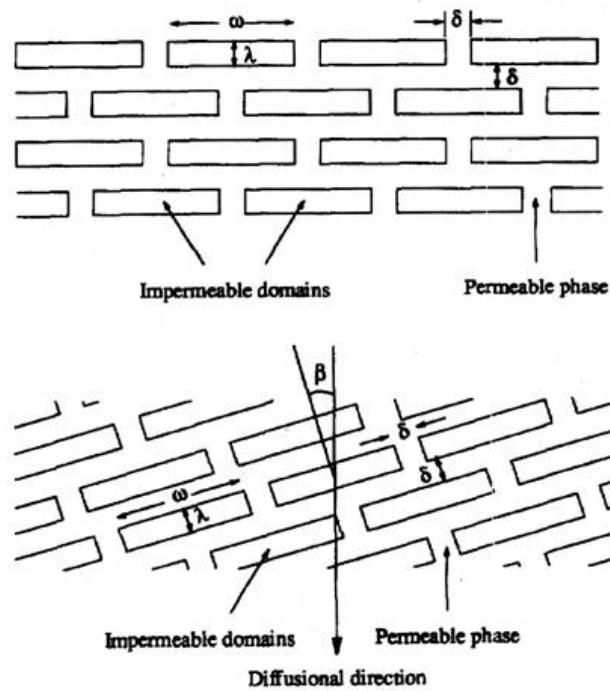


Figura 1.35. Modello di Ly per gli effetti orientazionali .

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

$$D_{eff} = F \cdot D_p \quad (1.76)$$

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

$$F = \frac{1}{6} \cdot \left[ \frac{16 \cdot (1 + \sigma)^2}{(\alpha + 3\sigma + 2)^2} + \frac{4 \cdot (\alpha + \sigma)^2 - 8 \cdot (1 - \sigma)^2 + 8 \cdot (\alpha + \sigma) \cdot (1 + \sigma)}{(\alpha + 3\sigma + 2)^2} \cdot \text{sen}^2 \beta \right] \quad (1.77)$$

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 [67] ha invece esteso il modello di Nielsen, introducendovi un parametro d'ordine  $S$ , definito come

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.78)$$

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 1.36. Questa funzione, mediata su tutte le lamelle costituenti il sistema, può variare da  $-1/2$  ( $\theta = \pi/2$ ), 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.

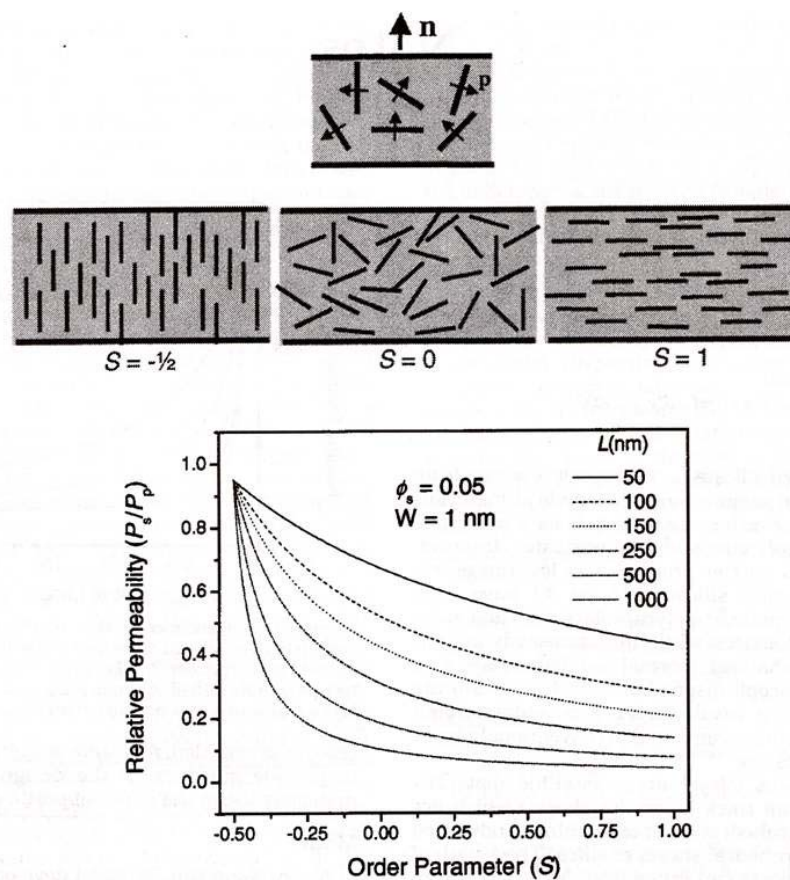


Figura 1.36. Definizione dell'orientazione delle normali agli strati di silicato ( $\underline{p}$ ) rispetto alla normale al piano ( $\underline{n}$ ) della membrana polimerica; effetto dell'orientazione delle lamelle di silicato sulla permeabilità relativa nei nanocompositi, fissati  $\Phi_F = 0.05$  e  $W = 1$  nm.

La tortuosità e quindi la permeabilità relativa data dall'equazione (1.65) vengono così ad essere modificate nella seguente equazione

$$\frac{P_C}{P_P} = \frac{D_C}{D_P} = \frac{1 - \Phi_F}{1 + \left(\frac{L}{2W}\right) \cdot \Phi_F \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (1.79)$$

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 1.36, 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 (1.79) coincide con la soluzione data da Nielsen (equazione 1.58) 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 1.36, 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.

### 1.5.2.3 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 1.37, 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 1.38, e la presenza di possibili interfasi.

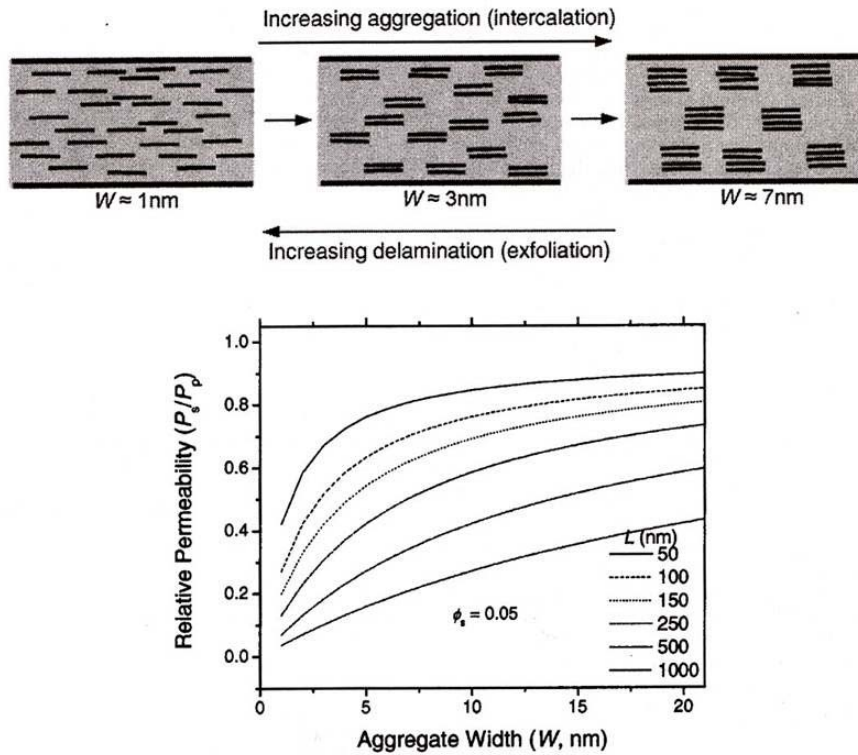


Figura 1.37. Effetto dell'incompleta esfoliazione sulla permeabilità relativa; il diagramma mostra la permeabilità relativa in funzione dello spessore degli aggregati al variare di  $L$  e per  $\phi_F = 0.05$ .

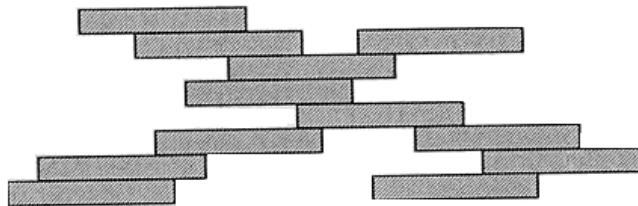


Figura 1.38. Formazione di aggregati a scala.

#### **1.5.2.4 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 [68, 69]. 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 [70, 71]. 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) [72].

#### **1.6. Selettività di nanocompositi a matrice polimerica**

Un 'obiettivo di notevole rilievo tecnologico per l'industria chimica cui i nanocompositi a matrice polimerica possono dare un significativo contributo risiede nella possibilità di incrementare la selettività di membrane polimeriche ai gas ed i vapori senza ridurre la permeabilità. L'utilizzo di membrane polimeriche per la separazione di gas e vapori (si pensi ad esempio all'industria dell'idrogeno ed a quella dedicata all'estrazione di idrocarburi) ha certamente consentito una riduzione dei costi, tuttavia come mostrato da Robeson [73] i materiali polimerici presentano un intrinseco limite tecnologico che nasce dal meccanismo stesso che è alla base della permeazione di penetranti nel bulk polimerico. Si osservi la figura 1.39



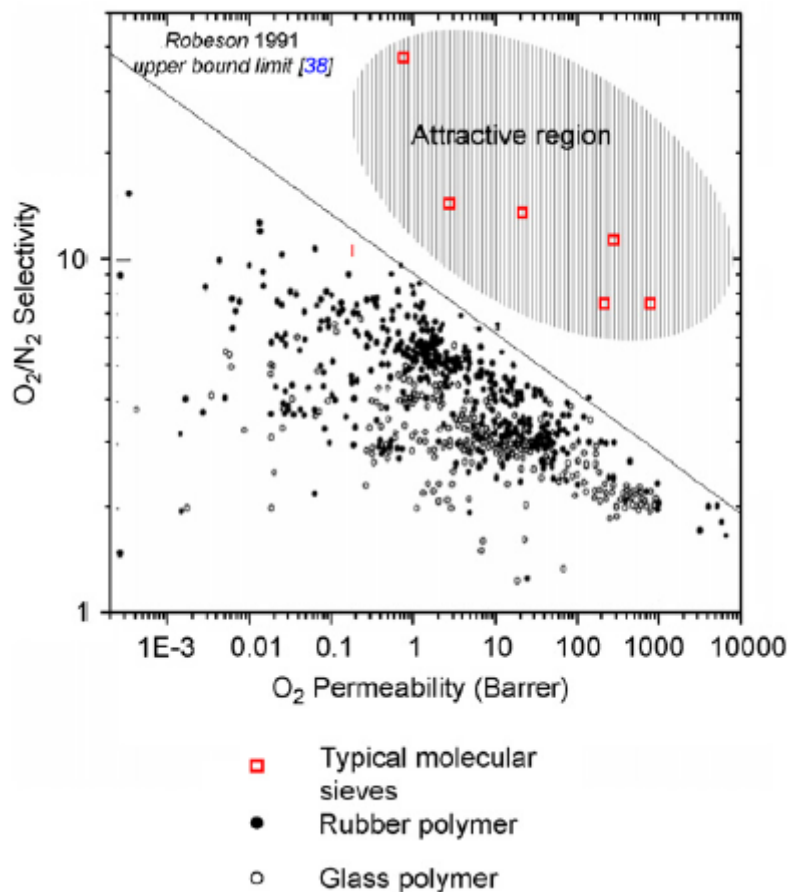


Figura. 1.39.

Infatti in tal caso il trasporto di massa avviene mediante un meccanismo in serie di assorbimento e diffusione come ampiamente illustrato nella sezione specifica di questo lavoro. In particolare come descritto nell'appendice I il salto diffusivo elementare è regolato in accordo con la teoria del volume libero dalla possibilità per una molecola di penetrante che si crei un vuoto in prossimità della stessa di dimensioni almeno pari a quelle minime richieste per il suo accomodamento nella nuova posizione assunta dopo il salto elementare.

In quest'ottica la teoria del volume libero (si veda appendice I) prevede che la diffusività dipenda attraverso una funzione esponenziale dal rapporto tra il volume minimo critico richiesto dal penetrante (molto vicino al volume caratteristico della molecola) ed il volume libero medio presente nel mezzo polimerico. È quindi chiaro che se il volume libero medio nel mezzo polimerico diviene estremamente elevato la capacità di selettività in termini di diffusività del bulk polimerico si riduce estremamente. In termini più strettamente fisici se il sistema ha una distribuzione di volume libero sufficientemente elevata da creare un elevatissimo numero di cammini percolativi per la diffusione del penetrante più piccolo un incremento ulteriore del volume libero non comporta un significativo

effetto sulla mobilità del penetrante più piccolo, ma può innescare un significativo incremento della mobilità del penetrante più grande.

Poiché questo non si riflette tipicamente in un significativo effetto opposto in termini di assorbimento si ha che in genere un incremento della selettività avviene a spese di un decremento della permeabilità e viceversa. Una minore permeabilità si riflette ovviamente in un incremento dei tempi e/o delle dimensioni delle membrane richieste per la separazione.

Come si vede dalla figura per le convenzionali matrici polimeriche esiste un upper-bound nelle prestazioni, che possono tuttavia essere raggiunte da classici setacci molecolari di tipo inorganico come le zeoliti.

In particolare i nanocompositi a matrice polimerica consentono di combinare la flessibilità tipica delle membrane polimeriche ed i ridotti costi con i più costosi setacci inorganici che necessitano inoltre di un supporto poroso. Una soluzione particolarmente promettente può essere ottenuta combinando matrici polimeriche che ricadono in prossimità della curva di upper-bound per specifiche miscele di gas con zeoliti ad elevata selettività per le stesse miscele, realizzando membrane miste organico-inorganiche ad elevate prestazioni [74].

Tali sistemi presentano tuttavia un limite tecnologico che nasce dalla difficoltà di realizzare una buona dispersione della carica inorganica e soprattutto dalla difficoltà di realizzare una buona adesione tra le due fasi. In particolare in un sistema polimero-zeolite si possono avere formazioni di microvuoti tra le fasi, irrigidimento delle catene polimeriche nella regione di interfase, parziale o totale ostruzione dei pori della zeolite. Questo può finire per compromettere significativamente le prestazioni del sistema ibrido filler-polimero. Si veda la figura 1.40

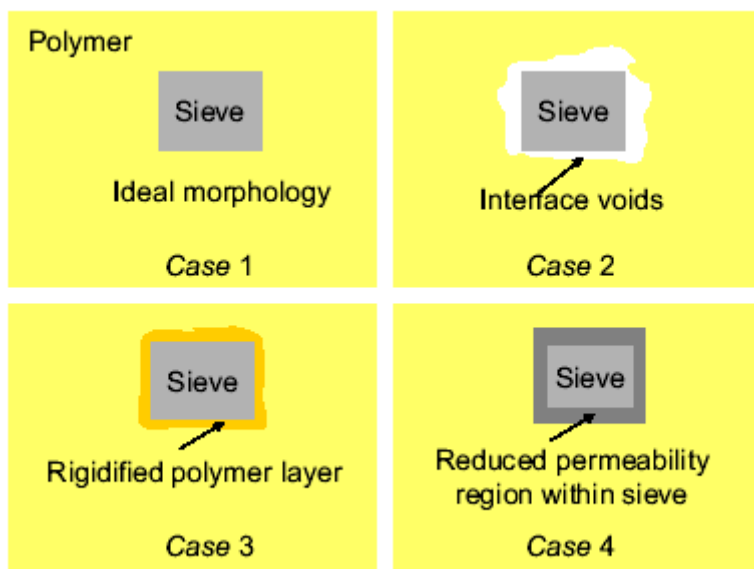


Figura 1.40

I sistemi polimero-filler possono essere trattati nel caso ideale assumendo validi modelli geometrici come quello di Maxwell (si veda sezione apposita della tesi). Tali modelli assumono tuttavia che il filler agisca esclusivamente geometricamente, senza alterare il bulk polimerico. Per ovviare a tale estrema semplificazione sono stati proposti in letteratura diversi modelli [75] che assumono che il sistema sia trifasico, in quanto la regione di interfase rappresenta a tutti gli effetti una terza fase.

Ad esempio la presenza del filler più che una semplice riduzione locale del bulk polimerico, può portare alla formazione di microvuoti intorno all'inclusione di dimensioni tali da rendere il meccanismo di trasporto locale del tipo alla Knudsen, piuttosto che un meccanismo basato sul processo di assorbimento-diffusione. In tal caso il sistema può essere modellato assumendo dapprima un modello di Maxwell per descrivere il sistema locale filler+microvuoto. Successivamente il sistema mediato così ottenuto può essere descritto come un nuovo tipo di filler. Il sistema finale viene poi descritto attraverso un modello di Maxwell tra il filler calcolato dal primo modello di Maxwell ed il bulk polimerico.

Le proprietà di trasporto di massa possono essere modificate anche additivando un polimero con filler impermeabili, come le particelle di nanosilice. È questo il caso dei nanocompositi a matrice poliimidica analizzati in questo lavoro di tesi. In tal caso è proprio l'effetto che queste nanocariche hanno sulla capacità di impacchettamento delle catene polimeriche a giocare un ruolo significativo, per rendere tale effetto macroscopico nasce pertanto l'esigenza di avere una dispersione ad alta superficie specifica (necessità di avere nanocariche).

Merkel et [76,77] al hanno notato che nel caso di polimeri altamente vetrosi (come il PMP) e quindi caratterizzati da un elevatissimo volume libero derivante dallo stato di out-of equilibrium in perfetto accordo con la teoria del volume libero la permeabilità è elevata ed inoltre la selettività in termini di diffusività di tali sistemi tra molecole gassose estremamente piccole e molecole organiche più grandi è estremamente bassa. Tuttavia poiché le seconde sono tipicamente più affini al polimero, il loro assorbimento risulta significativamente maggiore. Ciò si riflette in una elevata selettività effettiva in termini di permeabilità ed in particolare si ha una selettività inversa, nel senso che in tali sistemi le molecole più grandi presentano una maggiore permeabilità.

Tali effetti possono essere ulteriormente incrementati inserendo nel sistema nanocariche che localmente riducono ulteriormente la densità del bulk polimerico. Tuttavia come evidenziato dallo stesso Merkel et. al [78] nel caso di un 'altro polimero super vetroso PTMSP è opportuno che l'aggiunta di tali nanocariche non porti alla formazione di veri e propri microvuoti di dimensioni tali da avere un meccanismo di trasporto alla Knudsen. In tali microvuoti infatti il trasporto è regolato essenzialmente dall'urto tra le molecole di penetrante e le pareti del poro e la diffusività risulta

essere una funzione crescente dello spessore del poro e decrescente con il peso molecolare del penetrante, mentre l'assorbimento non gioca alcun ruolo. In particolare questo effetto diviene significativo al crescere della frazione di filler in quanto questo può portare al raggiungimento della soglia percolativi di tali microvuoti il che rende il meccanismo di trasporto alla Knudsen in parallelo al meccanismo di trasporto di tipo assorbimento e diffusione, piuttosto che in serie ( In questo senso la morfologia del sistema gioca un ruolo significativo).

Pertanto in tal caso si ha un'effetto sulla selettività in termini di diffusività che finisce per compensare l'effetto della selettività in termini di assorbimento e la selettività finale (in termino di permeabilità) si riduce.

Si ricordi infatti che la permeabilità relativa ideale è data da :

$$P_A / P_B = (S_A / S_B)(D_A / D_B)$$

Dove  $P$ ,  $S$  e  $D$  rappresentano le permeabilità, gli assorbimenti e le diffusività e i pedici si riferiscono alle specie.

È bene sottolineare che a rigore poiché si è in presenza di trasporto multicomponente è opportuno misurare le selettività sul sistema multicomponente effettivo, piuttosto che come rapporto tra le permeabilità dei sistemi binari polimero-penetrante. Questo è importante in particolare per i sistemi vetrosi in cui anche l'assorbimento è competitivo essendo basato sul meccanismo di assorbimento alla Langmuir sui siti di interazione specifica derivanti dall'eccesso di volume libero. Ciò può essere fatto utilizzando ad esempio un permeabilmetro in serie con un gas cromatografo.

In ogni caso il rapporto tra le permeabilità dei sistemi binari rappresenta in prima approssimazione un parametro di riferimento semplice ed efficace per analizzare il comportamento del sistema multicomponente reale.

Recentemente sono stati pubblicati studi che stanno investigando l'effetto di nanocariche impermeabili in polimeri vetrosi convenzionali come l'Ultem [79,80]. Fig 1.41

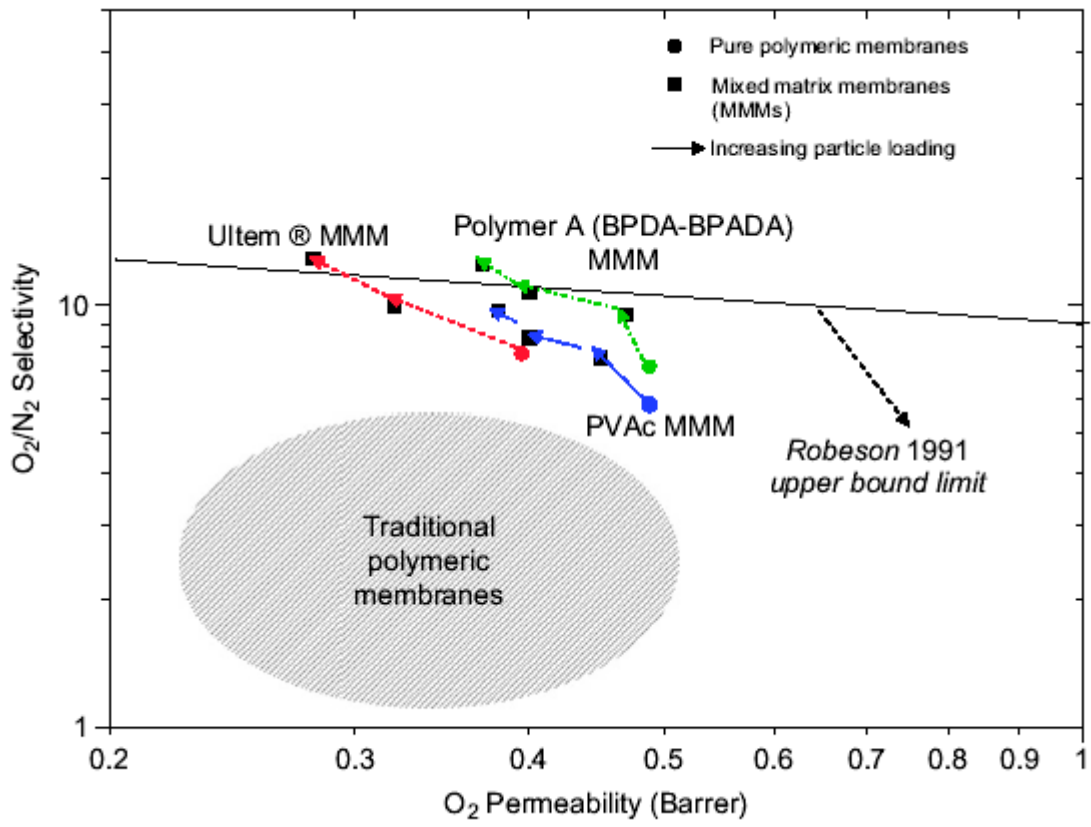


Figura. 1.41

## **Bibliografia Capitolo I**

- [1] AA. VV.; T.J.Pinnavia, G.W.Bell; J.Wiley ed.
- [2] M. Alexandre, P. Dubois; *Mat. Sc. Eng.*, 28, 1-63 (2000)
- [3] E. P. Giannelis; *Advanced materials*, vol.8, 29-35 (1996)
- [4] R. Dagani; *Chemical and Engineering News*, 7/6/1999
- [5] B. B. Miller, *Plastics Formulating and Compounding*, vol.3
- [6] P. C. LeBaron, T. J. Pinnavia, Z. Wang; *Applied Clay Science* 15, 11-29 (1999)
- [7] M. Zanetti, G. Camino; *Macromol. Mater. Eng.*, 279 1(2000)
- [8] H. Schmidt; *Journal of Non Crystalline Solids*; 73, 681-691 (1985)
- [9] B. M. Novak; *Advanced Materials*; 5, 422-433 (1983)
- [10] E. Hackett, E. Manias, E. P. Giannelis; *J. Chem. Phys.*; 108, 7410-7415 (1998)
- [11] A. Okada, A. Usuki; *Material Science and Engineering*; C3, 109 (1995)
- [12] Pinnavaia, T. J. *Science*, 220, 365, (1983).
- [13] Okada, A., Kawasumi, M., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *Polymer Prepr.*, 28,447, (1981).
- [14] Mehrotra, E. P. Giannelis. *Solid State Commun.*, 77, 155, (1991).
- [15] Kurauchi, T., Okada, A., Nomura, T., Nishio T., Saegusa, S., Deguchi, R., *SAE Technical Paper Ser*, 910584, (1991).
- [16] Giannelis, E. P, Mehrotra, V., Tse, O., Vaia, R. A., Sung, T, in *Synthesis and Processing of Ceramics: Scientific Issues MRS Proc.*, Pittsburgh, PA 1992.
- [17] E. P. Giannelis, *J. Met.*, 44, 28, (1992).
- [18] Mehrotra, V., Giannelis, E. P., *Solid State Ionics*, 51, 115, (1992).
- [19] Messersmith, P. B., Giannelis, E. P., *Chem. Mater*, 5, 1064, (1993).
- [20] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 2493, (1993).
- [21] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *J. Mater. Res.*, 8, 1185-1189, (1993).
- [22] Wang, M. S., Pinnavaia, T. J., *Chem. Mater*, 6, 468, (1994).
- [23] Messersmith, P. B., Giannelis, E. P., *Chem. Mater.*, 6, 1719, (1994).
- [24] Lan, T., Pinnavaia, T. J., *Chem. Mater.*, 6, 2216, (1994).
- [25] Biasci, L., Aglietto, M., Ruggeri, G., Ciardelli, F., *Polymer*, 35, 3296-3304, (1994).
- [26] Messersmith, P. B., Giannelis, E. P., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 33, 1047; (1995).
- [27] Biasci, L., Aglietto, M., Ruggeri, G., D'Alessio, A., *Polym. For Advanced Technologies*, 6, 662-670, (1995).

- [28] Akeiah, A., Moet, A., J. Mat, Sci., 31, 3589-3596, (1996).
- [29] Reichert, P., Kreswier, J., Tomann, R., Mülhaupt, R., Stoppelmann, G., Acta Polymer, 49,116-123, (1998)
- [30] K.A.Mauritz, Materials Science and engineering C 6 (1998) 121-133.
- [31] Balasz et.al, Macromolecules 1998, 31, 8370-8381
- [32] A. Balasz, V. Ginzburg, Macromolecules ,1999, 32, 5681-5688
- [33] Balasz et.al , Macromolecules 1998, 31, 6676-6680
- [34] J.M. Dealey, Melt Rheology and its role in plastic processing, 1990, Van Nostrand Reinhold Editor, New York.
- [35] T.J. Pinnavaia and G.W.Beall (editors): Polymer-Clay Nanocomposites, 2001, N.Y. John Wiley & Sons Ltd.
- [36] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, Chem. Mater., 1993, 5, 1064.
- [37] A. Y. Malkin, Adv. Polym. Sci., 1990, 96, 69.
- [38] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2001, **6**, 464.
- [39] Q. Zhang, L. A. Archer, *Langmuir*, 2002, 18, 10435-10442.
- [40] J. Ren, B. F. Casanueva, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, Macromolecules, 2003, **36**, 4188-4194
- [41] T.J. Pinnavaia, Science, 1983, 220, 365.
- [42] A. Ranade, A.N. D'Souza, B. Gnade, Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite, Polymer, 2002, **43**, 3759-3766.
- [43] M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Vardan, Macromolecules, 2001, **34**, 1864-1872.
- [44] J.Crank, Clarendon Press, Oxford, (1975)
- [45] H. F. Mark et al "Encyclopedia of Polymers Science andEngineering".
- [46] D.R: Paul e W. J. Koros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 675 (1976)
- [47] C. E. Rogers, Permeation of Gases and Vapours in Polymers, in Polymer Permeability, Chap.2, Comyn, J., ed., Elsevier Appl. Sci. Publ., London, 1985.
- [48] A. Peterlin, Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers, Macromolecules, B11(1), 1975, 57-58.
- [49] A. S. Michaels, R. B. Parker, J. Polymer Science, 1959, **41**, 53.
- [50] A. S. Michaels, H. B. Bixler, Solubility of gas in Polyethylene, J. Polymer Science, 1961, **50**, 413.
- [51] J. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1881.

- [52] Lord Raleigh, On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium, *Philos. Mag.*, 1892, **34**, 691-697.
- [53] J. H. Petropoulos, A Comparative Study of Approaches Applied to the Permeability of Binary Composite Polymeric Materials, *J. Polymer Science*, 1985, **23**, 1309-1324.
- [54] L. E. Nielsen, Models for the Permeability of Filled Polymer System, *J. Macromol. Science (Chem.)* A1(5), 1967, 929-942.
- [55] 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.
- [56] K.Yano, A.Usuky, A.Okada, T. Kuruachi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sc. Parte A*, 1993, **31**, 2493.
- [57] D. M. Eitzman, R. R. Melkote, E. L. Cussler, *AIChE Journal*, 1996, **42**, 1.
- [58] W. R. Falla, M. Mulski, E. L. Cussler, *Journal of Membrane Science*, 1996, **119**, 129-138.
- [59] C. Yang, E. E. Nuxoll, E. L. Cussler, *AIChE Journal*, 2001, 47(2), 295-302.
- [60] G.D. Moggridge, N. K. Lape, C. Yang, E. L. Cussler, *Progress in Organic Coating*, 2003, **46**, 231-240.
- [61] C. Yang, W. H. Smyrl, E. L. Cussler, *Journal of Membrane Science*, 2004, 231, 1-12.
- [62] N. K. Lape, E. E. Nuxoll, E. L. Cussler, *Journal of Membrane Science*, 2004, 236, 29-37.
- [63] W. A. Wakeham, E. A. Mason, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979, 18(4).
- [64] G. H. Fredrickson, J. Bicerano, *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(4), 2181-2188.
- [65] A. A. Gusev, H. R. Lusti, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 21, 1641-1643.
- [66] Y. P. Ly, Y. Cheng, *Journal of Membrane Science*, 1997, 133, 207-215.
- [67] R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, 2001, 34, 9189-9192.
- [68] P. Winberg, M. Eldrup, N. J. Pedersen, M. A. van Es, F. H. J. Maurer, *Polymer*, 2005, 46, 8239-8249.
- [69] Z. F. Wang, B. Wang, N. Qi, H. F. Zhang, L. Q. Zhang, *Polymer*, 2005, 46, 719-724.
- [70] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, C. Chung, Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3516-3523.
- [71] Y. Liang, J. Quian, J.W. Cho, V. Psihogios, T. Lan, Applications of Plastics Nanocomposites, *Technical Papers*, marzo 2002, [www.nanocor.com](http://www.nanocor.com).
- [72] K.E. Strawhecker, E. Manias, Structure and properties of Poly(vinyl alcohol)Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2943-2949.
- [73] L. Robeson, *J. Membrane Sci.*, 62 (1991) 165
- [74] T.S Chung et.al, *Prog. In Pol.Sci*, 32 (2007) 483



- [75] R. Mahajan, J. Appl. Pol. Sci., 86 (2002) 881
- [76] Merkel et. al., Science, 296 (2002) 519
- [77] Merkel et. al., Chem, Mater.,15 (2003) 109
- [78] Merkel et. al., Macromolecules, 36 (2003) 6844
- [79] Paul et. al., Polymer, 47 (2006) 7519
- [80] Paul et. al., Polymer 47, (2006) 7535

## Capitolo 2: Tecniche sperimentali

### 2.1 Caratterizzazione reologica dei campioni a matrice polipropilenica

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 % (dalle prove di strain sweep è stato verificato che tali ampiezze di deformazione ricadono 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 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 matrice di PP+Polibond stati analizzati alle temperature di 220°C. Prima di ogni test, 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 2.1 ), utilizzando una geometria a piatti paralleli (diametro dei piatti 25mm, gap 0.5mm).



Figura 2.1 Reometro rotazionale ARES (Rheometrics, Inc.)

## 2.2 Introduzione alla spettroscopia infrarossa

In questo paragrafo vengono presentati i principi fondamentali che stanno alla base della spettroscopia infrarossa.

Inoltre, una breve descrizione dei principi di funzionamento degli spettrometri, e una approfondita descrizione dell'elaborazione dei dati sperimentali è stata trattata.

Lo studio dettagliato dell'interazione di una radiazione elettromagnetica con la materia permette di ricavare una grande quantità di informazioni sulle caratteristiche della materia stessa; su tale principio si basa la spettroscopia IR, che rappresenta una tecnica di analisi sia di tipo qualitativo che quantitativo utilizzata per studio della composizione e della struttura molecolare.

Gli atomi costituenti una molecola vibrano intorno alla loro posizione di equilibrio secondo determinate frequenze caratteristiche; per il principio della quantizzazione dell'energia, quando una radiazione urta una molecola verranno assorbite solo le frequenze corrispondenti ai modi di vibrare caratteristici.

L'analisi delle frequenze assorbite e la misura dell'energia corrispondente permette di identificare rispettivamente la molecola e la sua forma (simmetria).

Premettiamo innanzitutto alcuni concetti fondamentali di dinamica molecolare e di spettroscopia vibrazionale.

Una molecola costituita da  $N$  atomi possiede  $3N$  gradi di libertà di movimento, di cui 3 rotazionali, 3 traslazionali e  $3N-6$  vibrazionali ( $3N-5$  se la molecola è lineare).

Tra i  $3N-6$  modi vibrazionali possiamo distinguere i più importanti, quali lo *stretching*, ossia lo "stiramento" dei legami chimici, il *bending*, relativo alla deformazione nel piano o fuori degli angoli di valenza della molecola, e il *torsion*, relativo alla variazione degli angoli torsionali (figura 2.2).

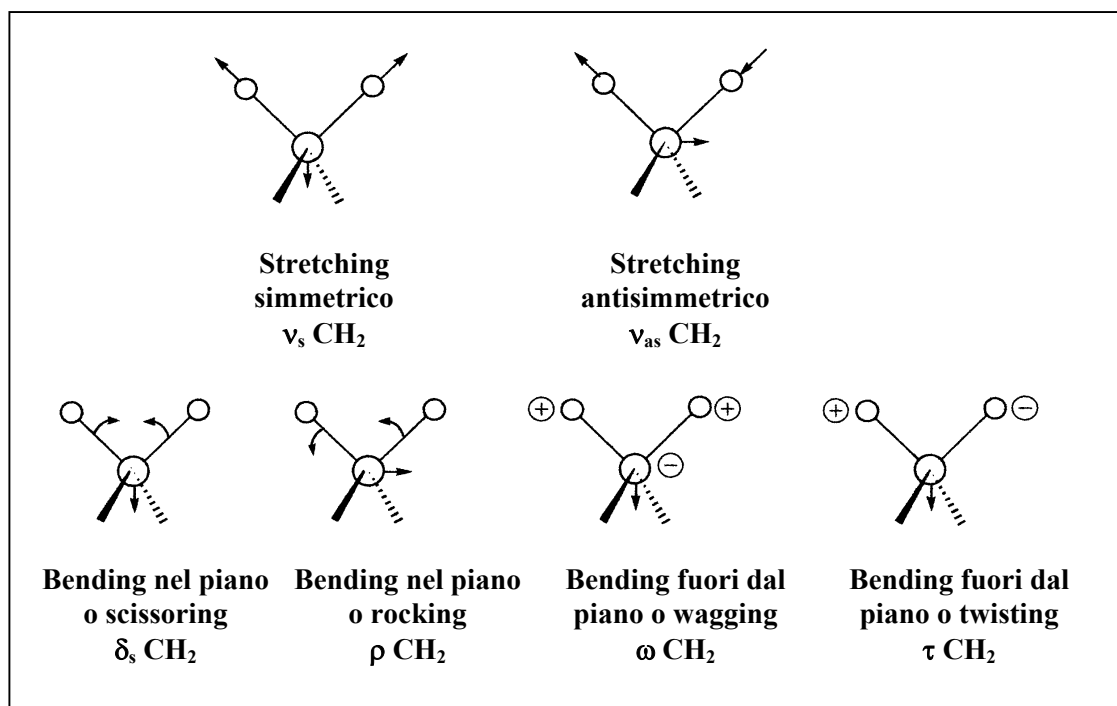


Figura 2.2. Modi vibrazionali della molecola CH<sub>2</sub>

Per la descrizione dei moti vibrazionali è necessario risolvere un problema di dinamica classica che considera la molecola come costituita da N masse, disposte nello spazio con una certa geometria e unite da molle a peso trascurabile; nell'ipotesi di piccole oscillazioni intorno alla posizione di equilibrio, ogni coppia di atomi può essere considerata come un oscillatore armonico.

Fissate tali ipotesi, dalle leggi della dinamica classica è possibile ricavare le frequenze di vibrazione degli atomi per ogni modo vibrazionale, utilizzando parametri come la rigidità di legame, la massa atomica, la geometria, e l'interazione con gli atomi vicini. Note le frequenze vibrazionali, dalla meccanica quantistica è possibile ottenere l'energia associata ad ogni modo, mediante una tecnica detta *analisi in coordinate normali*.

Nell'ipotesi di considerare ogni coppia di atomi un oscillatore armonico, i modi vibrazionali in esame espressi in termini di stiramento, di deformazione dell'angolo di legame nel piano e fuori piano e di torsione vengono legati ai livelli quantizzati di energia attraverso la seguente relazione:

$$E_{\nu_k} = (n_k + \frac{1}{2})h\nu_k \quad (2.1.)$$

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

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

$$E_p = h\nu \quad (2.2)$$

L'energia fotonica può essere assorbita o emessa dalla molecola causando una variazione di energia  $\Delta E_k$  (energia elettronica, rotazionale, vibrazionale). In accordo con il principio di conservazione dell'energia si ha:

$$\Delta E_k = E_p = h\nu \quad (2.3)$$

<i>Regione</i>	$\lambda$ (cm)	$\nu$ (Hz)	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
Infrared			
near	$7.8 \cdot 10^{-5} \div 2.5 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{14} \div 1.2 \cdot 10^{14}$	12800 ÷ 4000
middle	$2.5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{14} \div 6 \cdot 10^{12}$	4000 ÷ 200
far	$5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{12} \div 3 \cdot 10^{11}$	200 ÷ 10

Tabella 2.1. Valori di  $\lambda$ ,  $\bar{\nu}$ ,  $\nu$  per la regione dell'infrarosso.

Illuminando con una radiazione infrarossa (compresa da 12800 a 10 cm<sup>-1</sup>) (tabella 2.1) la molecola assorbe la radiazione che provoca la transizione dal livello vibrazionale  $\nu_k$  al livello ( $\nu_k+1$ ). L'intensità di assorbimento invece dipende dalla variazione del momento elettrico in funzione della direzione  $Q_k$  (coordinata normale) in cui avviene il moto:

$$I_k = C \left[ \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right]^2 \quad (2.4)$$

Siccome ogni molecola ha delle proprietà chimico-fisiche diverse dalle altre, le frequenze di assorbimento e le intensità dei modi vibrazionali sono caratteristici della singola molecola; lo spettro rappresenta quindi la “carta d'identità” o “l'impronta digitale” di una molecola. Evidentemente, la presenza di impurezze nel campione soggetto ad analisi infrarossa comporta la presenza nello spettro di assorbimento di picchi estranei al materiale in esame che possono sovrapporsi o modificare lo spettro, rendendo così più complessa l'identificazione. Questo aspetto

risulta di particolare importanza nell'analisi di polimeri per uso commerciale, nei quali sono spesso presenti riempitivi e additivi di varia natura.

La frequenza di assorbimento IR si calcola semplicemente sviluppando la (2.3); nel caso di transizione unitaria passando dal livello vibrazionale  $n_k$  al livello  $(n_k+1)$  per la (2.1) si ha che:

$$\Delta E_k = \left[ \left(1 + n_k\right) + \frac{1}{2} \right] h\nu_k - \left( n_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad (2.5)$$

sostituendo nella (2.3) si ottiene:

$$\nu_k = \nu_p \quad (2.6)$$

La frequenza di vibrazione della molecola è uguale a quella del fotone con un'energia tale da aumentare di una unità il numero quantico vibrazionale.

Per definire le frequenze di assorbimento è necessario conoscere le transizioni dai vari livelli per le singole molecole definibili attraverso la funzione di distribuzione di Boltzmann; in particolare la frequenza di assorbimento è determinata dalla frequenza di assorbimento del passaggio dal livello vibrazionale nullo a quello unitario ( $n_0 \rightarrow n_1$ ) essendo quest'ultimo assorbimento molto maggiore rispetto agli altri.

Di seguito è riportata la frequenza vibrazionale di una molecola diatomica schematizzata da due masse  $m_1$  e  $m_2$  legate da una molla di costante di forza  $k_f$ :

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_f}{u_r}} \quad (2.7)$$

dove:

$$u_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.8)$$

rappresenta la massa ridotta, e  $\bar{\nu}$  il numero d'onda (numero di onde per unità di lunghezza).

La frequenza di assorbimento IR dipende dalla frequenza a cui vibra il legame e quindi direttamente proporzionale alla costante di forza di legame e inversamente alla massa ridotta; poiché le costanti di forza per lo stretching sono in generale maggiori di quelle per il bending e aumentano con l'ordine del legame, le frequenze di assorbimento relative allo stretching sono funzioni crescenti dell'ordine

del legame e si trovano nello spettro a frequenze più alte. Invece l'intensità di assorbimento dipende dalla variazione del momento dipolare provocata dalla vibrazione; se la vibrazione è simmetrica, il momento dipolare non varia e l'assorbimento è debole o assente.

Sono invece intensi gli assorbimenti relativi a vibrazioni di legami polarizzati (p.e. C=O).

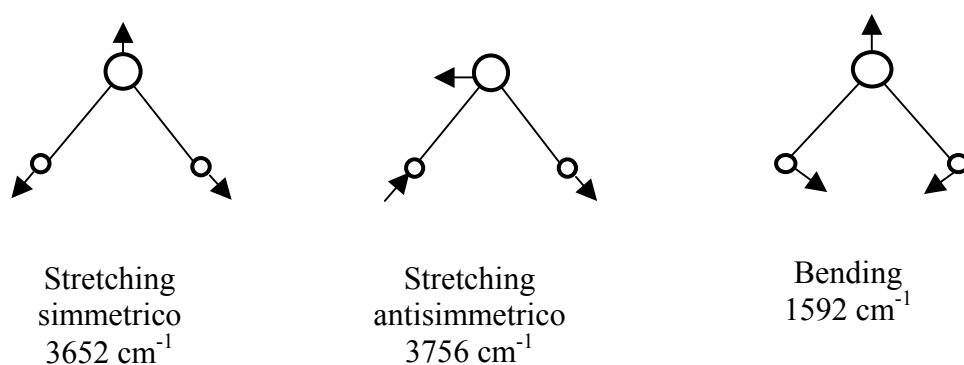


Figura 2.3. Modi vibrazionali e relative frequenze di assorbimento per la molecola d'acqua.

Nella figura 2.3 sono rappresentati i modi vibrazionali e le frequenze di assorbimento della molecola d'acqua.

Per molecole polimeriche, la cui catena è costituita da atomi di carbonio, si evidenzia che l'assorbimento IR della catena è debole, mentre quello dei gruppi ad essa legati (p.e. C-H, C-F, C=O) è alto a causa della forte polarità dei loro legami.

In definitiva, gli spettri infrarosso di assorbimento forniscono utili informazioni sulle frequenze vibrazionali e le costanti di forza delle molecole. Per molecole complesse, gli spettri vibrazionali sono utili nell'identificazione dei composti, poiché ogni gruppo funzionale presenta una sua frequenza caratteristica nello spettro, indipendente dalla massa, dalla geometria e dalle altre proprietà della molecola in cui esso si trova.

## 2.2.1 Principio di funzionamento di uno spettrometro

Prima dell'avvento della spettroscopia a trasformata di Fourier si può immaginare quali fossero la lunghezza e complessità dell'analisi IR; utilizzando infatti un prisma o un sistema di reticoli si ottenevano delle radiazioni infrarosse geometricamente disperse che andavano a cadere sul rivelatore.

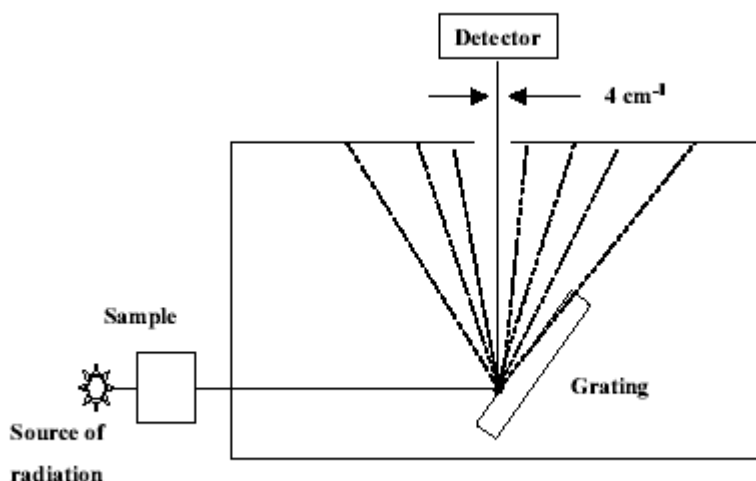


Figura 2.4. Principio di funzionamento di uno spettrometro IR [1].

In realtà come si può intuire dalla figura 2.4, la maggior parte della radiazione non poteva essere registrata dal rivelatore in quanto bloccata dalla fenditura e solo un piccolo intervallo di frequenze poteva essere percepito. In questo modo si perdevano una grande quantità di informazioni dissipando la maggior parte di energia associata al fascio infrarosso.

Con lo Spettrometro IR a trasformata di Fourier, invece, è possibile cogliere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro nel rivelatore, il che rende superflua la scansione della lunghezza d'onda; con tali spettrometri, che rappresentano un progresso nella spettroscopia IR, si è in grado di ottenere un intero spettro senza nessuna perdita di informazioni e con una singola scansione. Il principio su cui si basano spettrometri IR, sia a scansione che a trasformata di Fourier, è lo stesso; una sorgente di luce IR emette una radiazione, la cui intensità, nel passaggio attraverso il campione, viene attenuata alle frequenze corrispondenti all'eccitazione di stati vibrazionali della molecola.



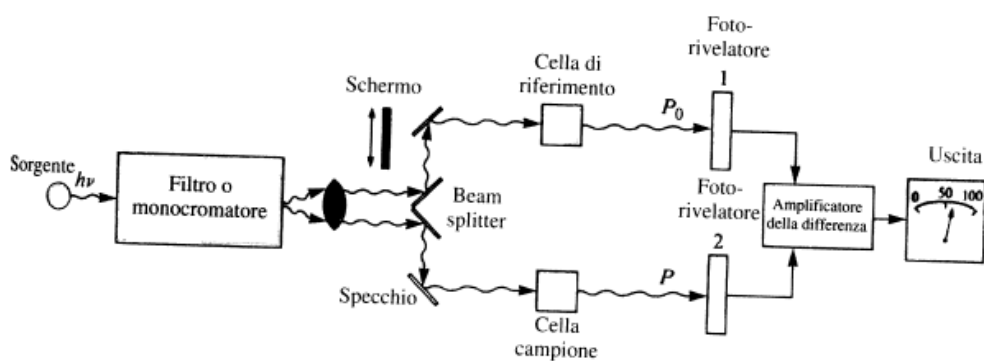


Figura 2.5. Schema di funzionamento di uno spettrometro IR.

La radiazione residua è registrata da un rilevatore e trasformata in uno spettro. Tuttavia, mentre la sorgente di radiazione e il rilevatore sono uguali in entrambi i tipi di strumenti, la misura dell'assorbimento della radiazione in funzione della frequenza e l'elaborazione del segnale sono nettamente differenti.

Lo spettrometro IR classico a scansione lavora per lo più nella configurazione a doppio raggio (figura 2.5): un dispositivo (chopper) ripartisce la radiazione continua emessa dalla sorgente in due fasci di uguale intensità. In modo tale, uno dei fasci viene fatto passare attraverso il campione, e l'altro viene utilizzato come riferimento facendolo attraversare di solito l'aria e, nel caso di soluzioni, una cella contenente il solvente puro. Dopo l'azzeramento ottico, i due fasci sono nuovamente riuniti. Il monocromatore (prisma o reticolo) scompone la radiazione risultante nelle sue componenti spettrali che possono quindi essere analizzate, secondo le varie lunghezze d'onda, dal rilevatore, che registra istante per istante la radiazione monocromatica (scansione). Dopo un'amplificazione i segnali sono espressi, mediante un registratore, sotto forma di spettro. La registrazione di uno spettro richiede mediamente circa 10 minuti.

In figura 2.6 è possibile analizzare il principio di funzionamento di un moderno spettrometro a trasformata di Fourier; il dispositivo, detto interferometro di Meerwall, è

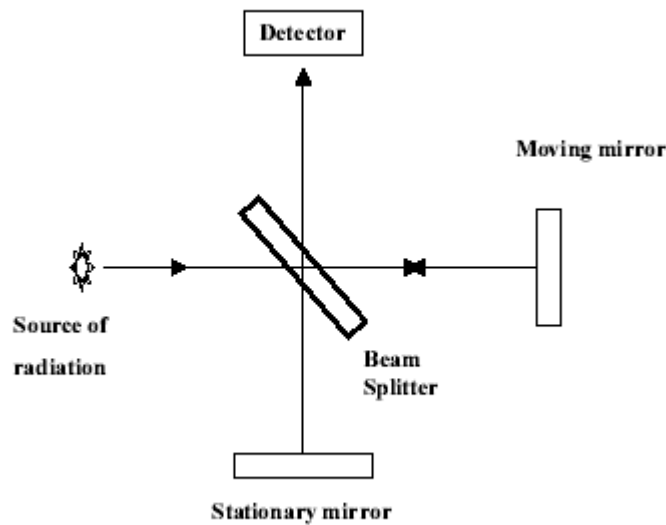


Figura 2.6. Principio di funzionamento di un moderno spettrometro FTIR [2].

costituito da due bracci perpendicolari che sostengono rispettivamente uno specchio posto su di un piano fisso e uno specchio mobile che si muove con velocità costante. La radiazione emessa dalla sorgente viene suddivisa in due parti uguali dal beam splitter e successivamente viene riflessa dagli specchi. Prima di arrivare al rivelatore si ricompone, in modo costruttivo o distruttivo in funzione del cammino ottico seguito dai raggi. Essendo nota la velocità del braccio mobile è possibile calcolare l'intensità della luce riflessa. Ad esempio nel caso di una sorgente monocromatica si ha:

$$I(x) = 2RTI(\bar{\nu})(1 + \cos(2\pi\bar{\nu}x)) \quad (2.9)$$

dove  $R$  rappresenta la riflettanza del beam-splitter,  $T$  la trasmittanza della radiazione,  $I(\bar{\nu})$  l'intensità in ingresso alla frequenza  $\bar{\nu}$  e  $x$  la differenza della traiettoria dei due raggi. Infine un rivelatore IR ed un amplificatore AC/DC convertono il flusso in una tensione, forma utile per le successive elaborazioni numeriche.

Con tale funzionamento è possibile cogliere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR nel rivelatore, il che rende superflua la scansione della lunghezza d'onda. Infatti, è possibile trasformare per mezzo dell'interferometro la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente, istante per istante con la medesima intensità, in un interferogramma, che non è più funzione della frequenza, ma del tempo; si passa cioè dal dominio delle frequenze al dominio dei tempi. Dopo il

passaggio della radiazione così "trattata" attraverso il campione, l'interferogramma viene ritrasformato con un'operazione matematica, detta trasformata di Fourier, in uno spettro.

Siccome la radiazione IR è policromatica, l'interferogramma ottenuto dà una sovrapposizione e rispettivamente una sommatoria degli interferogrammi di tutte le frequenze.

La sorgente di radiazione deve fornire un'emissione rigorosamente stabile entro l'intero intervallo di frequenze impiegate. Si usano per tale scopo solidi riscaldati all'incandescenza attraverso una corrente elettrica; esempi ne sono il filamento di Nerst ad incandescenza (ossido di zirconio con l'aggiunta di ossidi di terre rare riscaldati a 1500 – 2000 °C) o il cosiddetto Globar al carburo di silicio (temperatura di lavoro 1500 °K).

I vantaggi offerti dalla spettroscopia FTIR rispetto alla tecnica convenzionale a parità di risoluzione e tempo di scansione, sono dovuti ad un notevole risparmio di tempo essendo la radiazione di tutte le lunghezze d'onda contemporaneamente registrata dal rilevatore, ad un rapporto segnale/rumore più grande di  $N^{1/2}$  volte, dove  $N$  rappresenta il numero di dati campionati [1] e ad una maggiore precisione dei numeri d'onda.

### 2.2.2 Analisi quantitativa

Se  $I_o$  è l'intensità di una radiazione monocromatica che attraversa un mezzo omogeneo e  $I$  l'intensità trasmessa dal mezzo, il rapporto tra le due intensità definisce una grandezza detta trasmittanza [11]:

$$T = \frac{I}{I_o} = 10^{-kl} \quad (2.10)$$

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

$$k = \varepsilon c \quad (2.11)$$

dove la costante  $\varepsilon$  è chiamata assorbività molare ed è caratteristica per il campione ad una specifica lunghezza d'onda.

Passando ai logaritmi e sostituendo il valore di  $k$  per la (2.11) si ha che :

$$\log \frac{I_o}{I} = \varepsilon cl \quad (2.12)$$

dove il termine al primo membro definisce una grandezza detta assorbanza. In definitiva si ha la seguente legge di assorbimento detta legge di Lambert-Beer:

$$A = \epsilon cl \quad (2.13)$$

La presenza di luce parassita, fenomeni di associazione e dissociazione nel campione, la distribuzione non omogenea del materiale assorbente, causano la non linearità della relazione precedente e limitano l'effettiva applicabilità.

Per ottenere valori più accurati si può integrare su un range di frequenze intorno a quella fondamentale, in modo da limitare gli errori dovuti alle variazioni di forma dello spettro causate da forze intermolecolari, interazioni deboli o anche reazioni chimiche, secondo l'equazione:

$$A_{\text{int}} = \frac{1}{cl} \int \log\left(\frac{I_0}{I}\right) d\nu \quad (2.14)$$

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

$$A = \sum_i \epsilon_i l c_i \quad (2.15)$$

Nei capitoli precedenti sono state descritte le numerose potenzialità dell'analisi spettroscopica per il riconoscimento di una sostanza incognita mediante l'identificazione spettrale di determinate frequenze di assorbimento delle molecole costituenti. Tuttavia sfruttare tale l'analisi per ottenere solo risultati di tipo qualitativo sarebbe riduttivo; l'applicazione delle leggi precedenti, in particolare la legge di Lambert-Beer, ci permette di utilizzare tale tecnica per effettuare misure anche di tipo quantitativo.

Nel caso dei materiali polimerici questo tipo di analisi risulta di fondamentale importanza per determinazione di piccole quantità di additivi e/o riempitivi, determinazione della regolarità configurazionale e conformazionale, della distribuzione e dell'orientazione delle catene.

In particolare, in questo lavoro di tesi la spettroscopia FTIR è stata utilizzata per realizzare misure di concentrazione dei solventi in materiali polimerici "in situ" e in tempo reale in funzione dell'attività esterna al fine di ricavare la mutual diffusion.

### 2.2.3 Elaborazione dei dati sperimentali: differenza spettrale

Uno degli obiettivi di questo lavoro di tesi è stato valutare la quantità di solventi assorbiti nella matrice polimerica. Come vedremo nel paragrafo successivo, quando il raggio IR attraversa la cella di misura, questo attraversa sia il campione che i vapori/gas contenuti intorno ad esso; ciò comporta che il valore della quantità del solvente ottenuto tramite la 2.13 comprende, oltre a quello contenuta nel campione, anche quello presente nella cella sotto forma di gas.

Utilizzando la tecnica delle "differenze spettrali" è possibile risolvere il problema; infatti si può pensare di scrivere:

$$A_{tot}(\bar{\nu}) = A_{dry}(\bar{\nu}) + A_{solvente(s)}(\bar{\nu}) + A_{solvente(g)}(\bar{\nu}) \quad (2.16)$$

dove  $A_{dry}(\bar{\nu})$ ,  $A_{solvente(s)}(\bar{\nu})$ ,  $A_{solvente(g)}(\bar{\nu})$ , rappresentano rispettivamente l'assorbanza del polimero secco, l'assorbanza del solvente condensato nel polimero e l'assorbanza del solvente presente nella cella nello stato gassoso. Dallo spettro di assorbimento risultante si evidenzierà che il penetrante sarà presente sotto due forme, la prima relativa al penetrante in fase gassosa e l'altra relativa alla fase presente all'interno del campione, che a seconda delle interazioni con la matrice polimerica, può presentare una banda di assorbimento diversa.

Per ricavare il contributo totale del solvente basta eseguire la seguente differenza spettrale:

$$A_{solvente}(\bar{\nu}) = A_{tot}(\bar{\nu}) - kA_{dry}(\bar{\nu}) \quad (2.17)$$

dove  $k$  rappresenta un fattore di correlazione. Per la classe di materiali utilizzata in questo lavoro di tesi si è dimostrato che tale fattore può essere considerato pari ad 1 [2].

In generale il precedente fattore di correzione può essere calcolato risolvendo la seguente relazione per un intervallo in cui assorba il solo polimero:

$$A_{p,mix}(\bar{\nu}) - kA_{p,puro}(\bar{\nu}) = 0 \quad (2.18)$$

dove  $A_p$  rappresenta l'assorbanza del polimero.

Il contributo del solvente all'interno della matrice polimerica, eliminando quello presente intorno ad esso, può essere determinato dalla seguente relazione ottenuta applicando ancora una volta il metodo delle sottrazioni spettrali:

$$A_{solvente(s)}(\bar{\nu}) = A(\bar{\nu}) - A_{dry}(\bar{\nu}) = \log\left(\frac{I_o}{I}\right) - \log\left(\frac{I_{cv}}{I_{dry}}\right) \quad (2.19)$$

dove  $I_{cv}$ ,  $I_o$  rappresentano l'intensità della radiazione con la cella senza campione rispettivamente nel vuoto ed ad attività di lavoro (background ad attività nulla e di lavoro),  $I_{dry}$  l'intensità sul campione secco e  $I$  l'intensità ottenuta istante per istante sul campione che assorbe.

Tuttavia, data la complessità del protocollo sperimentale, per l'acquisizione dei background si può impiegare un tempo sufficientemente lungo tale da modificare le condizioni operative (temperatura, umidità relativa) dell'apparato di acquisizione FTIR. Nel caso dell'assorbimento del vapor d'acqua, si può seguire un altro procedimento di elaborazione dei dati IR. Infatti, l'errore commesso trascurando l'effetto dell'acqua presente nella cella è molto piccolo poiché il cammino ottico del raggio IR all'interno della cella è molto più piccolo del cammino ottico all'interno dello spettrometro (6 mm all'interno della cella 3 metri circa all'interno dello spettrometro). Tale considerazione implica:

$$I_{cv} \approx I_o \quad (2.20)$$

Utilizzando l'approssimazione precedente, sviluppando i logaritmi nella (2.19), si ha:

$$A_{H_2O(s)} = \log \frac{I_{dry}}{I} \quad (2.21)$$

Naturalmente questa approssimazione non può essere sempre utilizzata per l'elaborazione dei dati di assorbimento di altri solventi.

## 2.2.4 Deconvoluzione dei picchi di assorbimento

Per quanto elevata sia la risoluzione spaziale dello spettrometro IR, molto spesso bande di assorbimento larghe si sovrappongono con quelle vicine diventando una spalle di esse; in questa situazione l'IR non è in grado di risolvere picchi parzialmente sovrapposti tra loro. Tuttavia, come si vedrà nel capitolo riguardante i risultati sperimentali, è molto importante distinguere i vari picchi per comprendere i fenomeni della diffusione e la natura delle diverse interazioni che si stabiliscono tra solvente e matrice polimerica. In tale ottica risulta importante ricavare i picchi parzialmente sovrapposti e ciò si ottiene con un processo di deconvoluzione del picco non risolto.

La deconvoluzione dei picchi è stata realizzata attraverso GRAMS32, un software che implementa un algoritmo basato sul metodo di Levenberg-Marquardt [3] e che è in grado di

simulare i picchi di assorbimento mediante una combinazione lineare di un profilo lorentziano e uno gaussiano.

L'assorbanza  $A_i(\bar{\nu})$  del picco  $i$ -esimo è data dalla relazione:

$$A_i(\bar{\nu}) = \zeta A_i^{\max} \frac{\gamma_i^2}{\gamma_i^2 + (\bar{\nu} - \bar{\nu}_i^o)^2} + (1 + \zeta) A_i^{\max} \exp\left[-\frac{\gamma_i}{|\bar{\nu} - \bar{\nu}_i^o|}\right]^2 \quad (2.22)$$

dove  $A_i^{\max}$  rappresenta l'assorbanza massima dell' $i$ -esimo picco,  $2\gamma_i$  rappresenta la larghezza a mezza altezza del picco,  $\bar{\nu}_i^o$  la frequenza del picco e  $\zeta$  la frazione di carattere lorentziano.

Allo scopo di ridurre il numero di parametri e per assicurare una bontà del risultato, la linea di base, la "shape" della banda e il numero di componenti sono preventivamente fissati. In particolare il numero di componenti è valutato visivamente, osservando le zone di massimo o di variazioni della "shape" della banda di cui si vuole effettuare una deconvoluzione.

Il programma è in grado di fornire la posizione delle componenti individuate, la loro altezza, larghezza a mezza altezza (FWHM), l'area e la frazione a carattere lorentziano.

## 2.2.5 Interazioni molecolari

Uno dei fattori chiave del comportamento diffusivo nei polimeri e, più specificatamente, nei network cross-linked, è l'esistenza di interazioni molecolari tra il diffondente ed il substrato polimerico.

Nel caso di sistemi polimero-penetrante interagenti si possono stabilire delle interazioni molecolari che producono nello spettro del campione alcune differenze rispetto a quello imperturbato. In particolare si possono presentare shifts nelle frequenze di assorbimento e/o variazioni nel valore di assorbività molare di alcune specie.

Per mettere in evidenza queste variazioni risulta utile la differenza spettrale. Effettuando una sottrazione spettrale fra un campione in esame ed uno dello stesso materiale, in cui non sono avvenute interazioni molecolari, si verifica che le frequenze non affette da shift si annullano perfettamente, diversamente da quelle affette da shift nella frequenza. Si ottiene in questa situazione una banda di assorbimento, la cui forma è molto simile all'andamento della derivata prima di una normale banda di assorbimento con la presenza di un massimo e un minimo.

In termini fenomenologici, lo shift nelle frequenze di assorbimento può essere spiegato ritornando alle assunzioni fatte all'inizio di questo capitolo in cui si considerava l'intera struttura molecolare come un complesso sistema di molle in moto armonico fra loro. L'istaurarsi di nuove interazioni

molecolari, porta alla variazione di alcuni parametri chimico-fisici, come la costante di forza, che modificano la frequenza di oscillazione della molecola; per tale motivo lo spettro di un campione che ha assorbito può presentare uno shift nelle frequenze di assorbimento del solvente.

Un analogo discorso può essere fatto per le variazioni di assorbività molare; in tale situazione, la differenza spettrale evidenzia un'assorbanza residua, in corrispondenza delle frequenze interessate, negativa o positiva a seconda se l'assorbività molare sarà aumentata o diminuita.

## **2.2.6 Analisi quantitativa mediante tecnica FT-IR: un esempio di procedura sperimentale per prove di assorbimento**

In questa sezione si descriverà come possono essere condotte prove di assorbimento mediante analisi FT-IR e in particolare si discuterà la possibilità di studiare le cinetiche di assorbimento e desorbimento di penetranti in film polimerici mediante l'analisi dell'andamento temporale dei picchi dell'assorbanza tipici del penetrante in fase condensata. Vediamo qui in dettaglio un esempio di detta metodologia per il caso della CO<sub>2</sub> nella matrice polimerica. Si ricordi che tutte le prove sono state eseguite seguendo l'altezza del picco di assorbanza piuttosto che l'area sottesa ad esso. Tuttavia analisi preliminari condotte seguendo l'area sottesa non hanno mostrato significative differenze.

L'analisi delle prove di assorbimento viene condotta secondo questo tipico protocollo:

- 1) Acquisizione dello spettro IR del background della cella vuota (dry) senza campione alla T di prova.
- 2) acquisizione dello spettro IR del background della cella senza campione ma alla P di CO<sub>2</sub> di prova ed alla T di prova
- 3) drying del campione con ausilio della pompa e acquisizione di spettri IR fino a che scompare il segnale della CO<sub>2</sub> in fase condensata (polimero).
- 4) dopo aver portato il polmone alla P di CO<sub>2</sub> di prova si apre la valvola di collegamento tra il polmone ed il campione e si procede in simultanea all'acquisizione degli spettri IR dell'assorbimento. In particolare onde evitare la perdita della prima fase dell'assorbimento è preferibile lanciare l'acquisizione un pò prima di aprire la valvola del collegamento tra il polmone ed il campione. L'analisi degli spettri consente di eliminare i file acquisiti prima dell'apertura della valvola in quanto mostrano assenza di picchi caratteristici del gas in fase condensata e presenza di quelli ulteriori tipici del gas in fase aeriforme. Si continua l'acquisizione fino a che lo spettro del sistema polimero-gas non si porta a valori stazionari. Ad esempio fino a che l'altezza del picco del gas in fase polimero rimane costante



5) si elabora la serie acquisita in singol beam (intensità) trasformandola in una serie in assorbanza. Si utilizza come background la prima acquisizione significativa (ottenuta cioè subito dopo aver aperto la valvola). Tale acquisizione corrisponde al polimero secco +cella piena di gas eliminando così da ciascun file della serie in assorbanza il contributo scatterato del polimero e quello della cella piena di gas. Si calcola l'altezza del picco del gas in fase polimero nel tempo e utilizzando la legge di Lambert-Beer si converte tale funzione in concentrazione.

6) si analizza l'andamento temporale della cinetica di assorbimento

Procedendo in tal modo si commette un errore (che risulta essere lieve in virtù dell'alta frequenza temporale di acquisizione) in quanto si è assunto nullo l'assorbimento in corrispondenza della prima acquisizione utile. In realtà l'assorbimento fisicamente potrebbe essere partito un qualsiasi istante prima di quello scelto  $t$  fino ad un  $t-dt$  con  $dt$  pari alla frequenza di campionamento temporale. Per ovviare a questo problema si procede così:

- 1) si converte in assorbanza il single beam assunto come background utilizzando come background il polimero secco. Il file ottenuto porta ancora dentro lo spettro della cella piena di gas alla pressione di prova. Per eliminare tale contributo si sottrae a tale file l'assorbanza della cella piena alla pressione di prova della  $CO_2$  convertendo il singol beam di detta cella piena in assorbanza utilizzando come background la cella vuota.
- 2) si ottiene il picco di assorbanza del gas in fase condensata (polimero) dal file ottenuto per sottrazione delle assorbanze e si aggiunge tale valore a tutte le altezze dei picchi calcolati precedentemente.

L'analisi in desorbimento è invece più semplice. In tal caso una volta portato il polimero in equilibrio con la fase esterna (raggiungimento del plateau del picco di assorbimento) ed una volta fatto il prevuoto nel polmone si può procedere ad aprire la valvola di collegamento tra il campione ed il polmone. Parallelamente all'apertura di detta valvola si parte con l'acquisizione dello spettro IR. Anche in tal caso è preferibile procedere ad acquisire un po prima per evitare di perdere le prime fasi del desorbimento. I file relativi a tempi precedenti l'apertura della valvola sono facilmente individuati dal fatto che presentano ancora i picchi caratteristici della  $CO_2$  in fase gas. Si segue il desorbimento fino a che il picco caratteristico della  $CO_2$  in fase polimero non scompare del tutto.

Nel caso del desorbimento la conversione della serie di single beam in serie in assorbanza è fatta utilizzando come background proprio un file di desorbimento completamente terminato. In tal modo si elimina il contributo del polimero e della cella vuota. Poiché in desorbimento la cella vuota rappresenta la fase esterna tale correzione è sufficiente a visualizzare il solo contributo della  $CO_2$  in

fase polimero. Si ricordi che la necessità di eliminare il background del polimero e della fase esterna nasce dall'esigenza di avere una vaselina chiara per il calcolo delle altezze del picco della CO<sub>2</sub> in fase polimero.

Sia in assorbimento che in desorbimento poiché il tempo di acquisizione risulta essere discreto c'è sempre un'incertezza di ordine  $\Delta t$  (periodo di campionamento) sull'origine dei tempi. Ipotizzando un comportamento Fickiano non ideale (confermato dall'intera casistica sperimentale) sia IR che gravimetrica si può estrapolare l'origine dei tempi attraverso un fitting lineare dell'andamento delle concentrazioni ottenute dalle assorbanze contro la radice del tempo nei primi istanti del desorbimento o dell'assorbimento. In particolare l'origine dei tempi sarà data dall'intercetta sulle ascisse di detta estrapolazione. Si tratterà quindi di shiftare l'asse dei tempi di acquisizione sottraendo tale valore. Tale correzione è tuttavia minima se si utilizza un  $\Delta t$  di acquisizione sufficientemente basso. In figura 2.7 è riportato l'andamento dei picchi di assorbanza relativi all'anidride carbonica a diversi tempi a partire dall'inizio dell'esperimento di assorbimento. L'altezza dei picchi, come previsto dalla legge di Lambert-Beer, è crescente nel tempo.

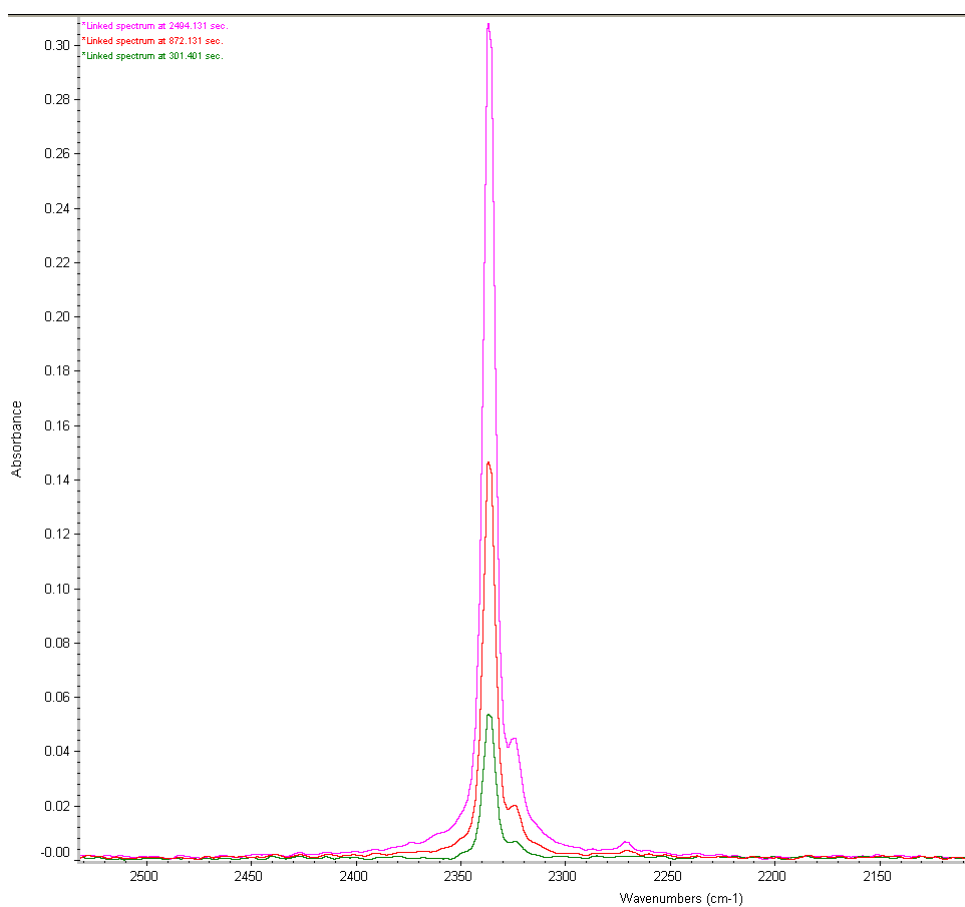


Figura 2.7.

## 2.3 Prove IR: apparato sperimentale

Le misure sono state condotte con un apparato sperimentale che è costituito dai seguenti componenti fondamentali:

- spettrometro IR a trasformata di Fourier;
- circuito di condizionamento delle celle di misura;
- cella di misura per diffusione in assenza di sforzi

**Spettrometro IR a trasformata di Fourier.** Lo strumento utilizzato è un spettrometro System 2000 Spectrum Gx della Perkin-Elmer equipaggiato con un beam-splitter Germanio/KBr ed un rivelatore in solfato di triglicerina deuterata. Come parametri strumentali, per tutte le prove, si è utilizzata una risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$ , un *optical path difference (OPD) velocity* di  $0.2\text{ cm/s}$  e uno spectral range di  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

**Circuito di condizionamento delle celle di misura.** Si tratta di un sistema di valvole e condotti di vetro (figura 2.8) progettato per realizzare sia un grado di vuoto ( $2 \cdot 10^{-2}$  torr con azoto liquido) e sia un determinato valore di attività di gas o vapore. Il circuito è composto da una trappola da vuoto, da un polmone, da un trasduttore di pressione e da un vacuometro. La trappola da vuoto è immersa in azoto liquido, e permette di catturare solventi particolarmente aggressivi che non possono essere aspirati dalla pompa a vuoto, collegata alle estremità del circuito. Il polmone, invece, viene utilizzato per compensare le variazioni di pressione nel circuito causate da cambiamenti aleatori delle condizioni di temperatura e pressione dell'ambiente esterno. Per misurare la quantità di gas da immettere nella cella di misura ed il grado di vuoto realizzato nella stessa, sono utilizzati rispettivamente un trasduttore di pressione MKS Baratron 121 con fondo scala pari a 100 torr, sensibilità di 0.01 torr e accuratezza di  $\pm 0.5\%$  e un vacuometro Pirani (vacuometro a termoconducibilità).

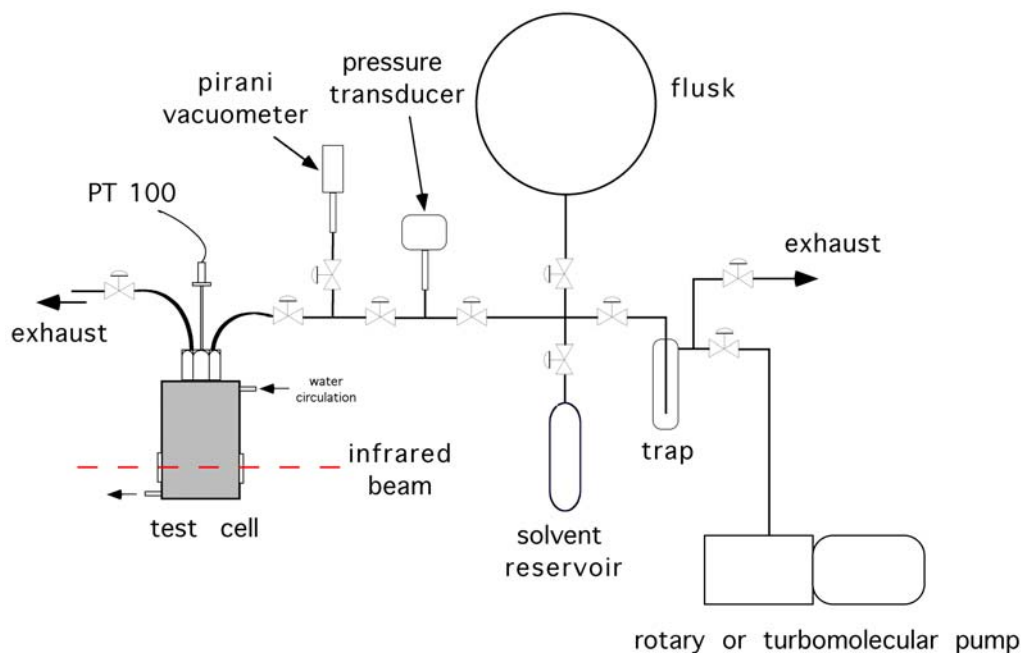


Figura 2.8. Schema del circuito di condizionamento. Il solvent reservoir è collegato ad una bombola nel caso di gas

**Cella di misura per diffusione in assenza di sforzi.** Nel caso di assenza di stress, la cella utilizzata è stata progettata per effettuare misure IR in trasmissione “in situ” a temperatura e a pressione controllata. È una cella a tenuta di vuoto, realizzata in acciaio inossidabile ed equipaggiata con una camicia ad acqua per il controllo della temperatura; la tenuta del tappo, anch’esso in acciaio inossidabile, è garantita da guarnizioni in nichel. La cella è inoltre collegata allo spettrometro mediante due bracci telescopici, nei quali è stato previsto un circuito di condizionamento ad aria secca per preservare le finestre di KBr (sale altamente igroscopico trasparente alla radiazione IR); la tenuta fra le finestre di KBr e la cella stessa è garantita per mezzo di o-rings.



Figura 2.9. Cella di misura nel vano dello spettrometro FTIR.



Figura 2.10. Componenti della cella di misura.

### 2.3.1 Protocollo sperimentale

Il protocollo sperimentale per il tipo di prove effettuate è rappresentato dalle seguenti fasi:

- preparazione del penetrante: degasaggio;
- produzione, taglio e misura dello spessore del campione;
- montaggio della cella e collegamento al circuito di alimentazione;
- “creazione” del vuoto spinto;
- acquisizione background cella vuota ( $I_{cv}$ );
- condizionamento ad attività di lavoro e misura del background della cella senza campione alla data attività ( $I_o$ );
- smontaggio cella e inserimento campione;
- essiccazione del campione nella cella ed acquisizione del dry ( $I_{dry}$ );
- condizionamento ad attività predefinita e inizio acquisizione assorbimento;
- acquisizione desorbimento;
- smontaggio campione.

### 2.4 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 2.10):

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 2.12). 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.

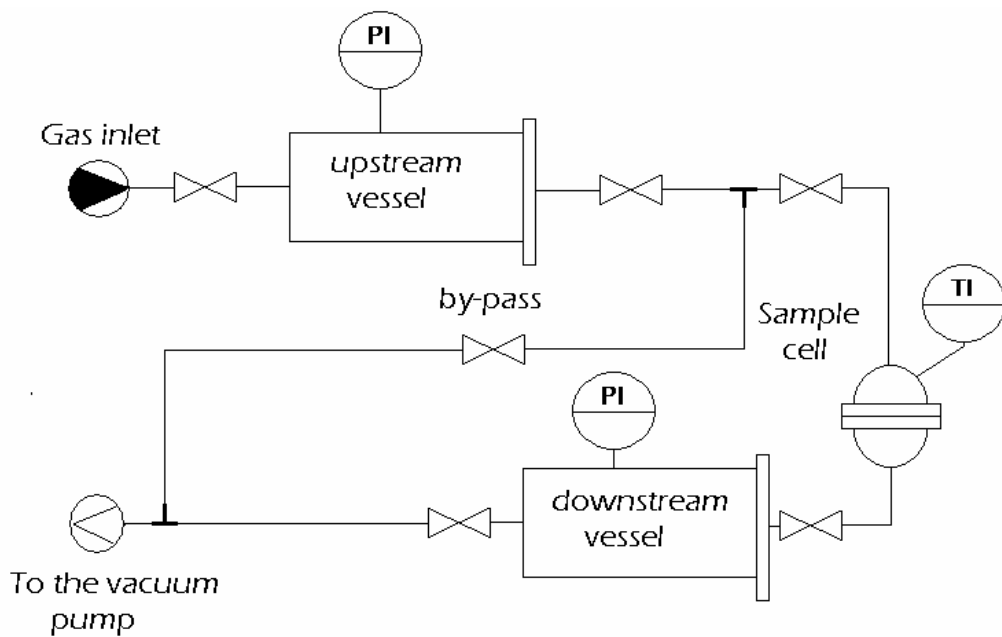


Figura 2.11. Schema dell'apparecchiatura utilizzata per effettuare prove di permeabilità.



Figura 2.12. 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 mutua  $D$  e di assorbimento  $S$  dalla concentrazione di penetrante.



## **Bibliografia Capitolo II**

- [1] Stannett, V.T.; Ranade G. R.; Koros, W.J. J. Membrane Sci., 1982, 10, 219
- [2] E. D. Meerwall, C. W. Frank, S. N. Semerak and J. L. Hoenig, “Advances in Polymer Science”, Springer-Verlag (1984)
- [3] Siesler H. W., Holland-Moritz K., “Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers”, Dekker: New York, 1980
- [4] G. Mensitieri, S. Cotugno, P. Musto, G. Ragosta and L. Nicolais, “Transport of water in high Tg polymers: a comparison between interacting and non-interacting systems”, collana Polyimides edita da K. L. Mittal (2003).
- [5] D. W. Marquardt. J. Soc. Ind. Appl. Math., 11:441, 1963

## Capitolo 3: Materiali e metodi

### 3.1 Materiali e metodi per i nanocompositi a matrice polipropilenica

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

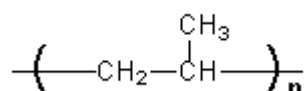


Figura 3.1. Unità ripetitiva del PP

Al fine di rendere il PP polare e quindi favorire una migliore interazione con l'argilla (si veda la sezione relativa alla teoria di Balasz nel capitolo I), 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 (PP-g-MA dall'acronimo inglese), 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.

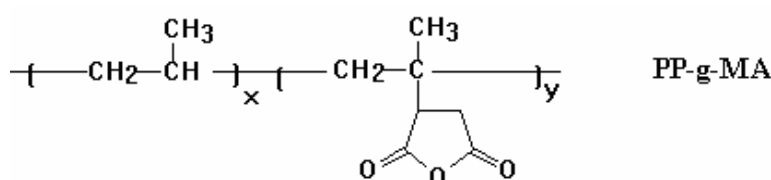


Figura 3.2. Unità ripetitiva del PP-g-MA

Per quanto concerne i nanofiller impiegati in tabella 3.1 sono riportate le caratteristiche chimiche delle due argille organicamente modificate adoperate.

Nome commerciale	Modificante organico	Concentrazione di modificante	Gap interstratico
Cloisite 20A	dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium	95 meq/100g clay	d <sub>001</sub> =24.2 Å

Tabella 3.1

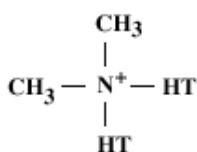


Figura 3.3. Formula chimica del modificante organico

I campioni a matrice di PP 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 3.4), utilizzato alla velocità di 100 rpm. In tabella 3.2 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 3.2. Campioni a matrice di PP analizzati.

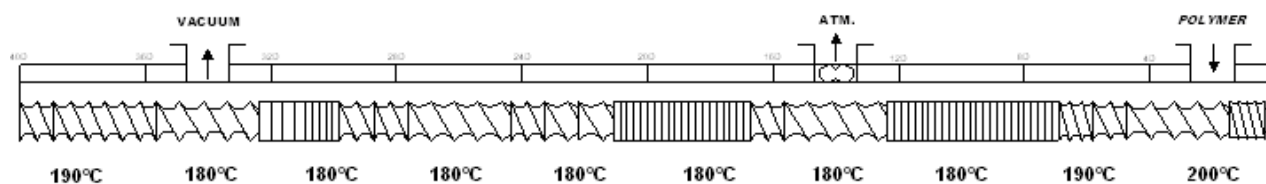


Figura 3.4. Profilo di vite e temperatura adottato per i campioni a matrice di PP.

### 3.2 Ibridi poliimmide-silice.

Le poliimmidi sono materiali largamente conosciuti in termini di stabilità termo-ossidativa, proprietà meccaniche, alta temperatura di transizione vetrosa e buona resistenza ai solventi. Queste proprietà rendono le poliimmidi idonee in diverse applicazioni elettriche ed elettroniche. Queste proprietà dipendono dal particolare monomero impiegato nella sintesi e che è ovviamente funzione della particolare applicazione cui la resina è destinata.

In generale le poliimmidi vengono ottenute da acidi carbossilici difunzionali e diammine primarie. Nel caso dei materiali prodotti nel presente lavoro di tesi la poliimmide è prodotta dalla polimerizzazione di anidride piromellitica PMDA e ossidianilina (ODA). La reazione di sintesi ha come prodotto primario acido poliammico (PAA). In generale tutte le poliimmidi possono dar luogo a cristallizzazione, salvo sistemi altamente reticolati: nel caso del PAA il sistema risultante è generalmente amorfo a causa del notevole grado di disordine della molecola e della bassa mobilità delle catene polimeriche [1]. La reazione è condotta a temperatura ambiente in solventi aprotici dipolari come il N-metil-2-pirrolidone (NMP). Le poliimmidi non cristalline mostrano diversi gradi di solubilità anche in N,N-dimetilformamide (DMF) o dimetilacetamide (DMA). Durante la sintesi di tale sostanza, si può avere formazione di isomeri strutturali, in quanto il gruppo di amminico può attaccare un gruppo carbonilico o l'altro. L'ultima fase del processo di sintesi è la fase di riscaldamento a 300°C per convertire l'acido poliammico in poliimmide.

Il precursore di poliimmide utilizzato per la preparazione dei materiali è Pyre- ML RK 692 fornito dal I. S. T (Indian Orchard, Ma), disponibile commercialmente come miscela di N-metil-2-pirrolidone (NMP) e xilene in rapporto in peso 5/1. Il precursore è un acido poliammico formato dalla condensazione di (PMDA) e ossidianilina (ODA) avente  $M_w = 1.0 \cdot 10^5$  e  $M_n = 4.6 \cdot 10^4$ .

Per la produzione del nanocomposito poliimmide-silice il precursore della silice ottenuto tramite sol-gel è il tetraetossisilano (TEOS).

Una tipica formulazione è costituita da 3.46 gr di TEOS, 0.86 gr di EtOH, 1.20 gr di GOTMS, 0.82 gr di H<sub>2</sub>O e 0.12 gr di una soluzione acquosa di HCl al 2% in peso sono aggiunti in sequenza in un becker. Il GOTMS o  $\gamma$ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano è l'agente compatibilizzante la cui funzione è legare chimicamente la fase inorganica a quella polimerica.

Sia il TEOS che il GOTMS sono ricevuti dalla Aldrich (Milwaukee, WI) e le loro formule sono mostrate in figura 3.5

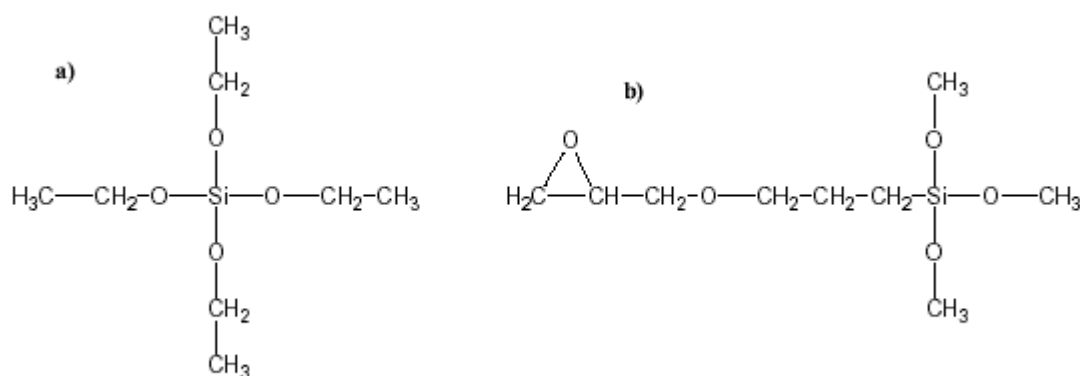


Figura. 3.5. Struttura chimica di: a)TEOS; b)GOTMS

Per l'idrolisi dei gruppi alcossidi del TEOS e degli agenti compatibilizzanti si è utilizzata acqua distillata. Prima del processo di idrolisi però è stato utilizzato etanolo per rendere miscibili acqua e TEOS.

La miscela viene agitata a temperatura ambiente fino ad ottenere una soluzione trasparente. Il calore prodotto durante la miscelazione è il segnale dell'inizio della reazione di idrolisi esotermica che dopo circa 10 minuti può considerarsi completata. La soluzione ibrida è ottenuta aggiungendo a gocce la soluzione alcoxisilano idrolizzata così ottenuta alla soluzione di acido poliammico, sotto agitazione per 10 minuti.

Film sottili da 20 a 30  $\mu$ m sono preparati distribuendo con un coltello la soluzione ibrida su un piatto di vetro. Successivamente i film vengono tenuti per un'ora a temperatura ambiente e per un'ora a 80°C. I film di poliimmide o di ibrido che vengono ottenuti sono totalmente trasparenti, mentre se il GOTMS non viene inserito nella formulazione si ottiene un film di microcomposito opaco.

Finalmente questi campioni possono essere curati a 100, 150, 200, 250 e 300°C, per un'ora a ciascuna temperatura. Durante questo trattamento avviene la completa imidizzazione dell'acido poliammico [2] e la rimozione sia del solvente NMP proveniente dalla soluzione di acido

poliammico, sia dell'acqua, etanolo e acido cloridrico, provenienti invece dalla soluzione di alcossisilano.

I film curati vengono staccati dal loro substrato di vetro immergendoli in acqua distillata a 80°C.

### **3.2.1 Proprietà dei campioni di poliimmide e ibridi poliimide-silice.**

In questo paragrafo illustreremo le proprietà dei materiali ibridi poliimide-silice, utilizzati in questo lavoro di tesi: una caratterizzazione completa si può trovare in un recentissimo lavoro di Musto et al. [3]. Si possono apprezzare i notevoli vantaggi che il nanocomposito presenta rispetto alla sola poliimmide sia dal punto di vista delle proprietà meccaniche che a livello di sintesi. Inoltre, da una analisi spettroscopica si può notare che la presenza del precursore della silice all'interno della soluzione di pre-polimero facilita la rimozione del solvente dalle superfici del film durante la cura e al contempo accelera l'imidizzazione dell'acido poliammico.

Dal punto di vista meccanico La poliimmide esibisce una graduale transizione dal comportamento elastico a quello plastico senza un ben preciso punto di snervamento. La presenza della fase inorganica riduce il flusso plastico della fase poliimidica e al contempo la deformazione a rottura avviene a valori sempre più bassi all'aumentare del contenuto di silice. Rispetto poi alla sola poliimmide il modulo elastico e il carico a rottura mostrati dal nanocomposito a 250°C sono gli stessi che la matrice mostra a temperatura ambiente con il risultato di poter estendere le applicazioni della poliimmide anche a quelle che richiedono alte temperature.

### **3.2.2 Analisi morfologica e strutturale**

Da un punto di vista meccanico, grosse sono le variazioni di proprietà apportate dall' introduzione di silice nel network poliimidico.

I parametri valutati a temperatura ambiente per la poliimmide pura e per due sistemi ibridi poliimide-silice sono riportati nelle figure 3.6-3.8. Il modulo incrementa linearmente con la concentrazione di fase inorganica contenuta (figura 3.6); in particolare esso raggiunge un massimo in corrispondenza di una concentrazione pari al 28.4 %.

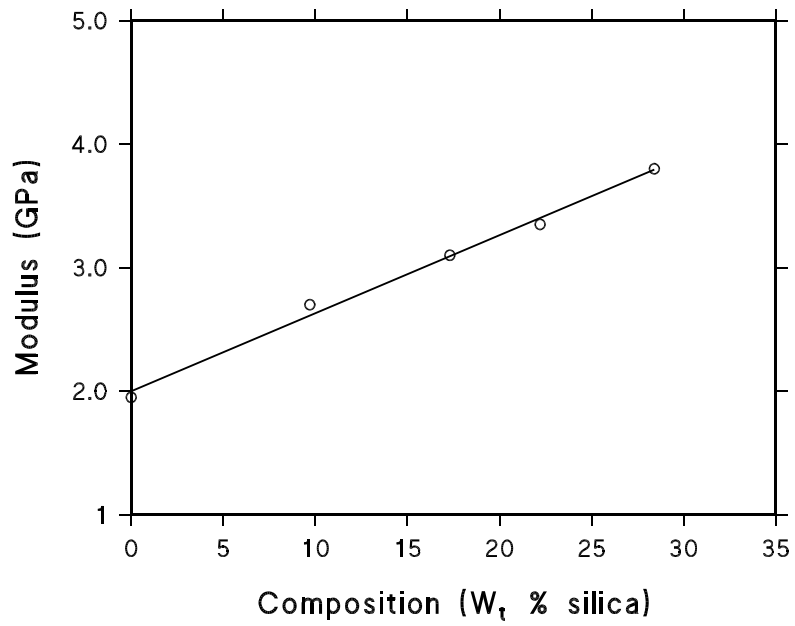


Figura 3.6. Modulo elastico del sistema nanocomposito in funzione del contenuto di silice.

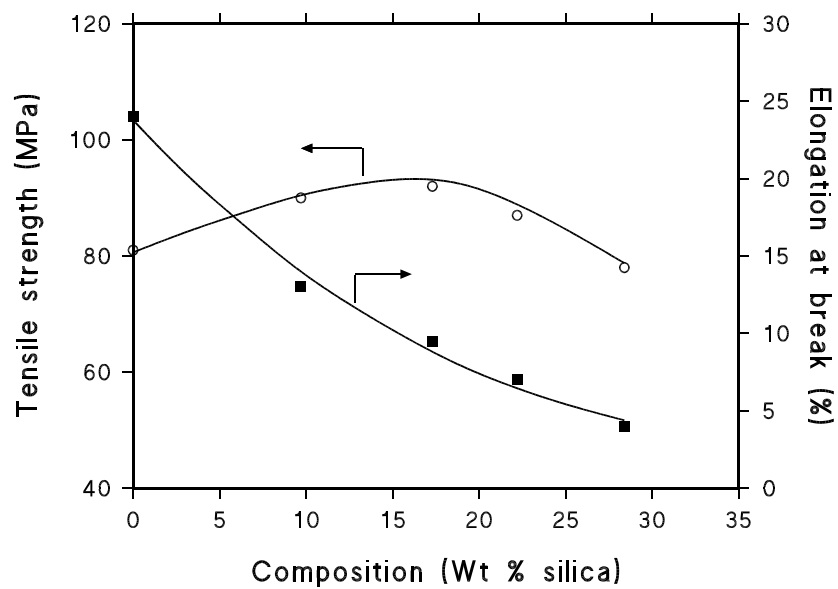


Figura 3.7. Strength ed elongazione a rottura per il sistema nanocomposito in funzione del contenuto di silice.

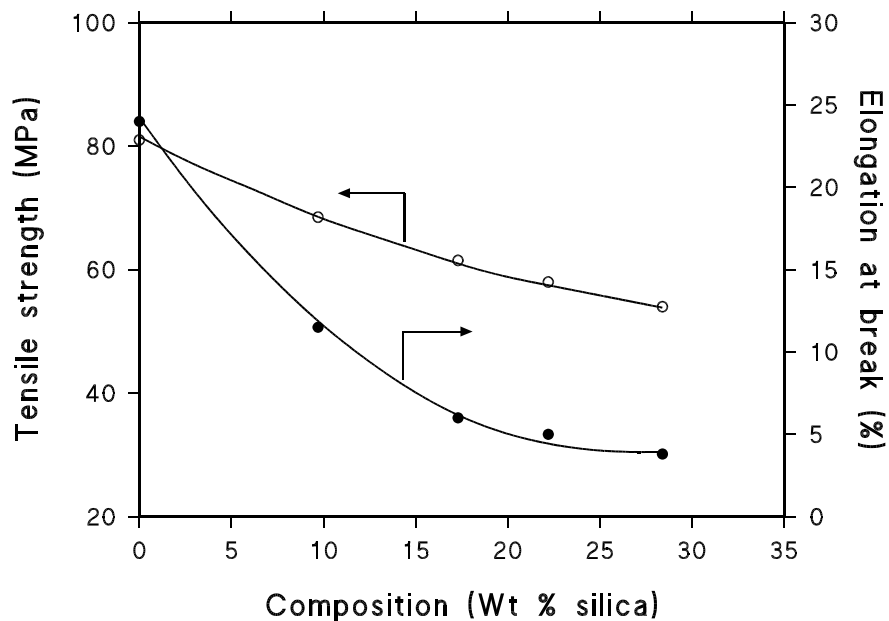


Figura 3.8. Strength ed elongazione a rottura per il sistema microcomposito in funzione del contenuto di silice.

Il plot della resistenza a rottura in funzione della concentrazione di fase silicatica (Figura 3.7), mostra un graduale aumento fino ad un valore di percentuale di silice pari al 20 wt %, seguito da una debole riduzione per concentrazioni più alte. L' elongazione a rottura, riportata nella stessa figura, esibisce una diminuzione monotona. In figura 3.8 sono mostrate le proprietà meccaniche espresse in termini di resistenza ed elongazione a rottura, per il sistema ibrido ottenuto senza l' utilizzo di un agente compatibilizzante (GOTMS). Mentre l' andamento dell' elongazione a rottura è simile a quello ricavato per il nanocomposito, la resistenza diminuisce con il contenuto di silice in tutto il range di concentrazioni esaminate. Difatti la presenza della fase inorganica, riduce l' estensione della zona di flusso plastico della poliimmide e il comportamento passa da plastico ad elastico e privo di un punto di snervamento per i sistemi ibridi. Pertanto la fase silicatica ha l' effetto di provocare una frattura per elongazioni sempre più basse, all' aumentare del suo contenuto nel sistema.

In un composito a matrice polimerica lo stress applicato si trasferisce dalla matrice alla fase di rinforzo, pertanto, le proprietà meccaniche ultime sono legate all' estensione del legame tra le due fasi, alla capacità di trasferire i carichi applicati, così come all' area superficiale ed alla geometria del rinforzo.



Nelle figure 3.9 sono mostrate immagini del sistema poliimmide-silice ottenuto con e senza l'aggiunta di GOTMS. Queste micrografie dei campioni sono ottenute utilizzando un Philip SEM mod. XL20 e le superfici di frattura dei campioni ottenute dopo raffreddamento in azoto liquido sono state ricoperte con un layer oro-palladio mediante vacuum sputtering. Le immagini mostrano chiaramente l'effetto del compatibilizzante, che conduce ad una transizione morfologica da una struttura con fasi particellari disperse (figura 3.9A) nel caso del microcomposito ad una con fasi finemente interconnesse o co-continue (figura 3.9B) nel caso del nanocomposito. Per i sistemi compatibilizzati la grandezza dei domini silicei interconnessi varia da 40 a 100 nm, mentre per sistemi non compatibilizzati il diametro medio delle particelle di silice varia da 1 a 2  $\mu\text{m}$ .

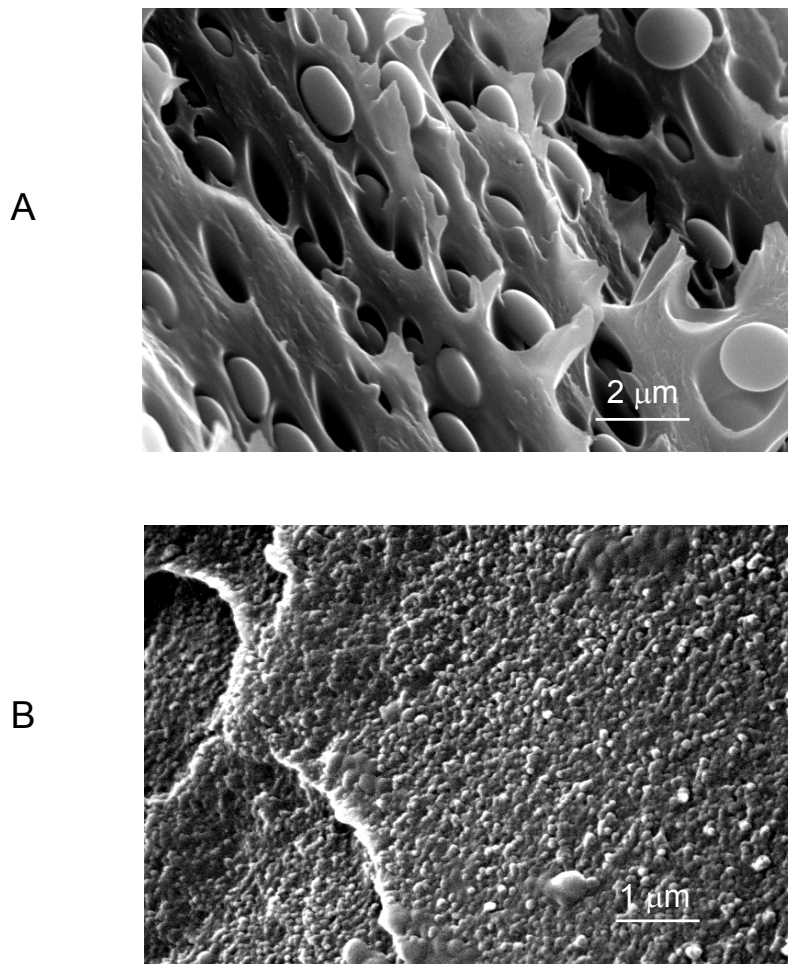


Figura 3.9. Micrografie per il microcomposito (A) e per il nanocomposito (B) contenenti 22.2 wt % di silice.

La micrografia 3.9A rileva che le particelle di silice sono scarsamente legate alla matrice polimerica per cui le particelle di silice possono agire come difetti e quindi zone di concentrazioni locali degli sforzi, piuttosto che come effettivi rinforzi. Al contrario per i sistemi compatibilizzati, l'incremento

della resistenza è il risultato di una migliore adesione interfacciale e la morfologia co-continua che ne risulta, produce un miglioramento del meccanismo di trasferimento dello stress tra i due componenti.

### **Bibliografia Capitolo III**

- [1] C. E. Sroog. Polyimides. *Prog. Polym. Sci.*, 16, 561-694, (1991)
- [2] P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, L. Mascia, Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigations, *Polymer*, 45, 1697 (2004).
- [3] Ronald S. Bauer, Epoxy resin chemistry II, ACS symposium series 221, Washington (1983)

# Capitolo 4: Risultati sperimentali

## 4.1 Nanocompositi a matrice di polipropilene

### 4.1.1 Caratterizzazione strutturale

Per tutti i campioni caricati a matrice di PP, analizzati ai raggi X, è stato 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 4.1 è riportato lo spettro di diffrazione ai raggi X, di alcuni campioni a matrice di PP.

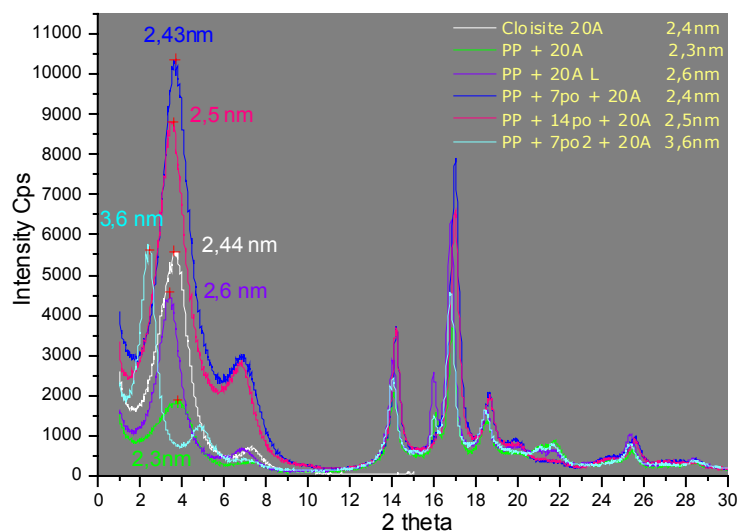


Figura 4.1. Spettro ai raggi X dei campioni PP, PP+C20A, PP+6,7P01+5C20A, PP+13,4P01+5C20A e PP+6,7P02+5C20A.

## 4.1.2 Materiali

I nanocompositi a matrice polipropilenica consistono in una blend PP/PP- Anidride Maleica (AM) aggraffata (polibond) e additivato con Cloisite 20°. In funzione del conyenuto di AM aggraffata distinguiamo :

Il campione P01, che contiene 1% AM aggraffata al polibond e che è additivato con 1.5, 5 e 10 % di cloisite C20A rispetto al peso totale della matrice

Il campione P02, che contiene 8% AM aggraffata al polibond e che è additivato con il 5% di cloisite C20A rispetto al peso totale della matrice

Il campione P03, che contiene 0,6% AM aggraffata al polibond e che è additivato con il 5% di cloisite C20A rispetto al peso totale della matrice

## 4.1.3 Risultati delle prove reologiche sui nanocompositi a base di polipropilene

Da prove reologiche per la determinazione del range di comportamento lineare è stato estrapolato che un valore di deformazione pari a  $\gamma_0 = 0.8\%$  è sufficiente ad assicurare tale linearità. Il limite di linearità risulta minore di quello tipico della matrice polimerica, caratteristica questa propria dei nanocompositi che sono più sensibili alla deformazione per effetto della orientazione dei clays.

Sono state condotte prove di time sweep in regime di linearità sui pellets e su membrane ottenute mediante pressatura al fine di valutare eventuali effetti di evoluzione strutturale e chimica nel materiale.

Analisi preliminari effettuate con test di time sweep hanno dimostrato che aumentare la percentuale di polibond dal 6.7% al 13.4% produce un lieve abbassamento del modulo  $G'$  e della viscosità coerentemente con l'aumentare della percentuale del componente a minor peso molecolare.

Per tale motivo, essendo poco significative le diversità reologiche tra le due tipologie di materiali, si è preferito concentrare i successivi test solo sul tipo PP+6.7P01+C20A, PP+6.7P02+C20A, PP+6.7P03+C20A.

I valori del modulo elastico  $G'$ , parametro reologico più significativo per la caratterizzazione degli effetti di aging, risultano sulle membrane inferiori a quelli riscontrati sui corrispondenti pellets.

Questo effetto è dovuto ad una parziale orientazione dei clays avvenuta in fase di pressatura similmente a quanto riscontrato successivamente sui pellets sottoposti ad un preshear durante le prove di time sweep come mostreremo nel seguito.

In figura 4.2 è riportato il confronto dei time sweep tra membrane e pellets del P01; risultati analoghi sono stati riscontrati anche per il P02 e P03.

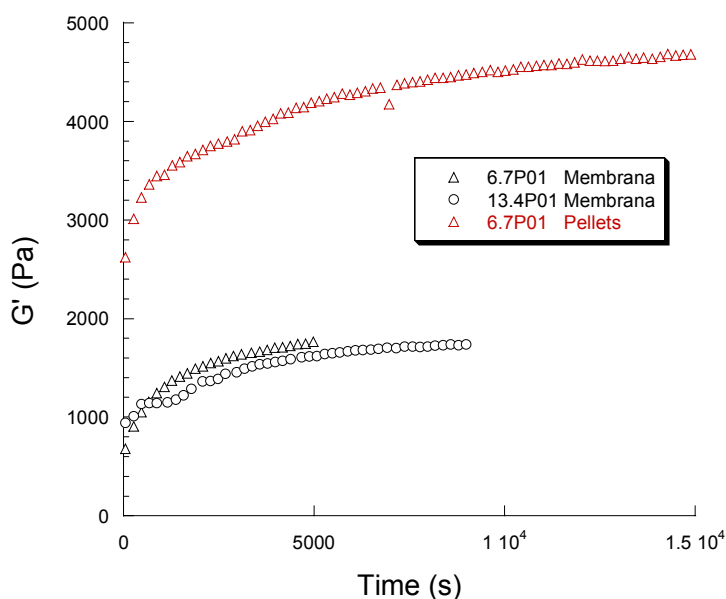


Figura.4.2. confronto tra i moduli  $G'$  ottenuti da prove di time sweep su pellets e membrane a diverse percentuali di polibond nel sistema P01

Per comprendere effetti di orientazione dei clay nella matrice polipropilenica sono state condotte tre tipologie di prove:

- 1) prove di time sweep
- 2) prove di preshear seguite da time sweep
- 3) prove di time sweep seguite da un preshear e da un successivo time sweep

Tutte le prove sono state effettuate ad una  $T=220^{\circ}\text{C}$  e alla frequenza  $f=0.0628$  rad/s (0.01 Hz). Come è noto a frequenze più elevate il rilassamento del polimero tal quale non ha luogo e pertanto non si evidenzia l'effetto "networkante" del clay. In particolare la frequenza scelta è sufficientemente bassa da consentire di rilevare significativi effetti del clay sul comportamento reologico del sistema come mostrato in Figura4.3. Si noti che sono state condotte preliminarmente prove termogravimetriche isoterme in azoto a  $220^{\circ}\text{C}$  della durata pari a quella tipica delle prove reologiche di invecchiamento (condotte ovviamente in azoto). Tali prove (non mostrate per brevità) confermano la stabilità chimica dei materiali testati nelle condizioni adottate per le prove reologiche.

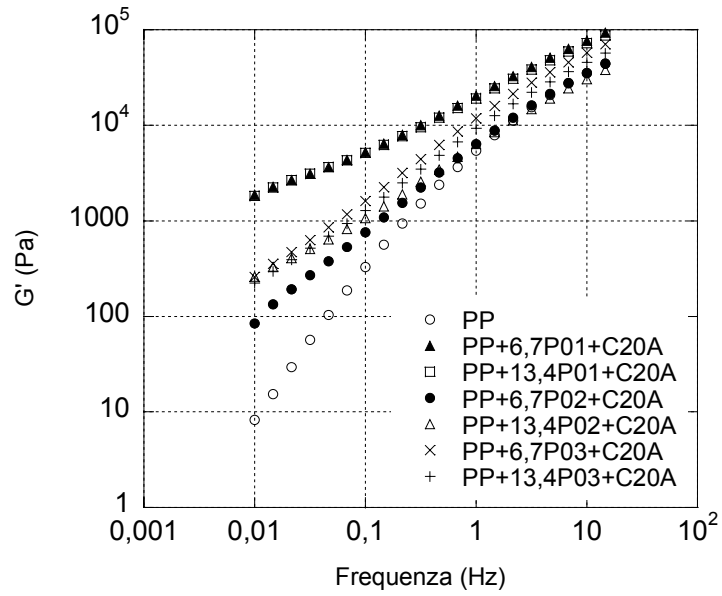


Figura 4.3. Confronti tra i frequency sweep per i diversi sistemi considerati

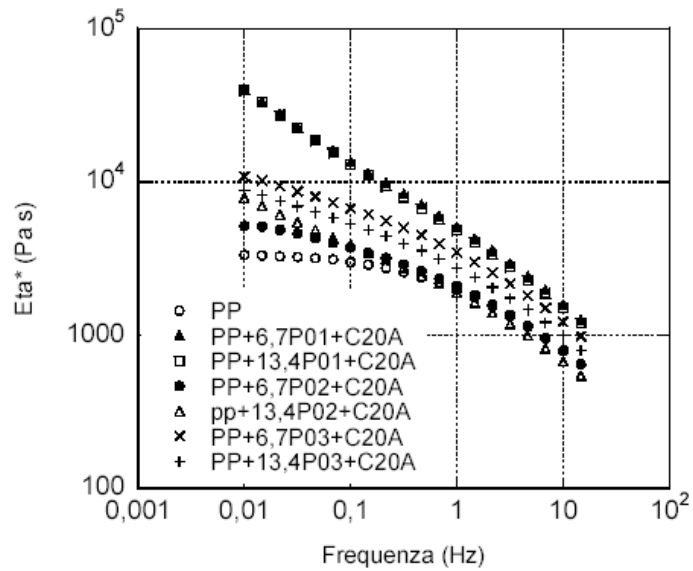


Figura 4.4. Confronti tra le viscosità complesse per i diversi sistemi considerati

In figura 4.5 sono riportati i confronti tra i time sweep dei tre materiali esaminati. Da tutti i tipi di prove precedentemente elencate emerge che il P02 ed il P03 danno risultati reologici poco soddisfacenti, perché hanno comportamento più simile al polimero (la qual cosa è confermata anche dai frequency sweep di figura 4.3 e dalle analisi di viscosità di figura 4.4).

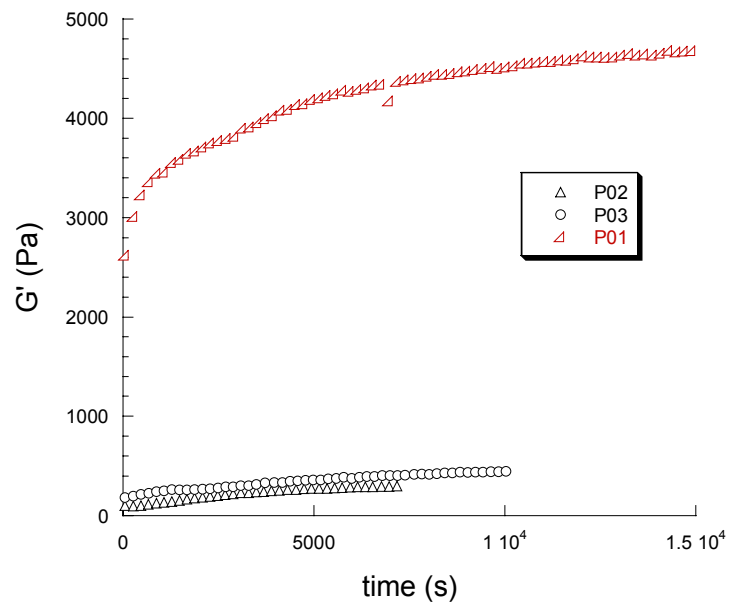


Figura 4.5. Confronto tra i time sweep dei tre sistemi indagati.



La ragione per cui esistono queste diversità di comportamento risiede nel fatto che il P03 presenta una percentuale di AM troppo bassa che non garantisce una completa esfoliazione e/o intercalazione dei clay mentre nel P02 la percentuale è troppo alta e tale da indurre un'eccessiva separazione tra i clay che riduce le interazioni geometriche e gli effetti di bridging polimero-clay. Il P01 invece sembra contenere una percentuale di anidride maleica prossima all'optimum, e pertanto è stato scelto come principale oggetto delle successive indagini. In particolare per questo nanocomposito si è proceduto allo studio dell'effetto della percentuale di carica, utilizzando rispettivamente l'1.5, il 5 ed il 10%. Ciò al fine di determinare effetti della percentuale del clay sulle proprietà networkanti dello stesso. In figura 4.6 è riportato l'andamento della viscosità per il sistema P01 al variare della percentuale di clay

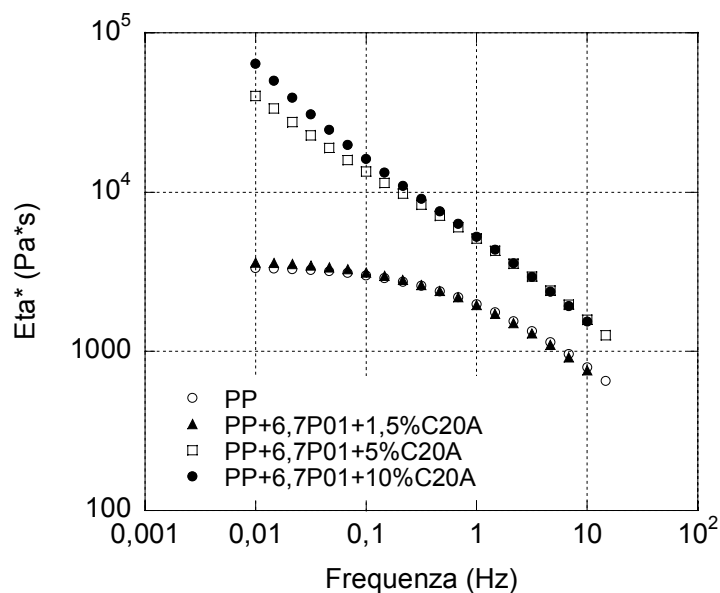


Figura 4.6. Confronti tra le viscosità complesse per i diversi sistemi di P01 considerati

Il grafico di figura 4.6 mostra come all'aumentare della percentuale di carica il sistema mostra una maggiore opposizione allo scorrimento, dovuto ad effetti di confinamento, di interazione e di natura idrodinamica. Inoltre i sistemi ad alta percentuale di carica mostrano una sensibilità molto significativa all'orientazione indotta dal  $\dot{\gamma}$  come evidenziato dall'assenza di un plateau newtoniano a basso shear. Dal grafico è inoltre evidente come la percentuale di carica del 1.5 % non è in grado di determinare effetti significativi di tipo reologico come confermato anche dalle altre analisi effettuate. Il grafico di figura 6 conferma che l'effetto della crescente percentuale di carica sulle proprietà elastiche del sistema è analogo a quello trovato per la viscosità. In particolare una

maggiore percentuale di clay induce un aumento del modulo  $G'$  (così come di quello  $G''$  non mostrato qui per motivi di leggibilità del grafico) a seguito di un maggiore effetto networkante dovuto alle interazione di bridging e/o di interazione geometrica tra i clay. È chiaro come questo sia vero fintanto che la percentuale di clay rapportata alla percentuale di AM ed alle condizioni di processo non è tale da pervenire ad una saturazione del suo effetto a seguito di una separazione di fase di tipo microcomposito e/o di una saturata capacità di bridging.

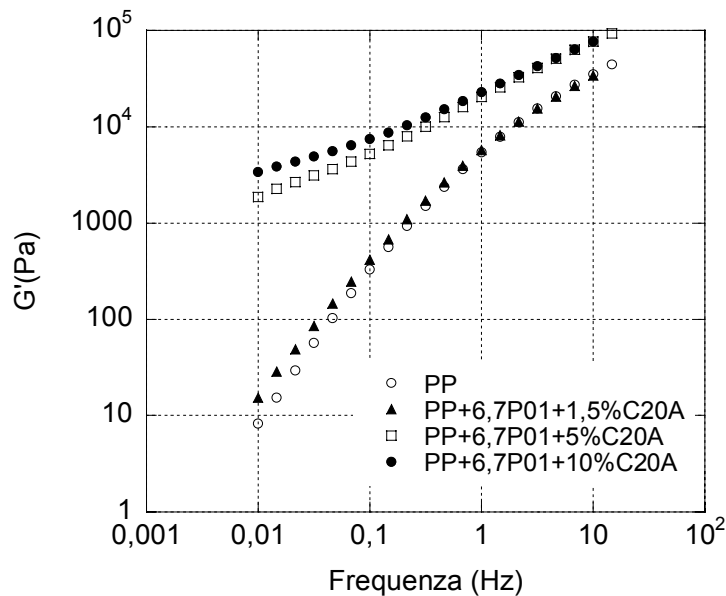


Figura 4.7. Confronti tra i frequency sweep per i diversi di P01 sistemi considerati

In figura 4.8 e 4.9 sono riportati i confronti tra le tre tipologie di prova elencate ai punti 1), 2), 3) relative al P01 (5 e 10% di cloisite)

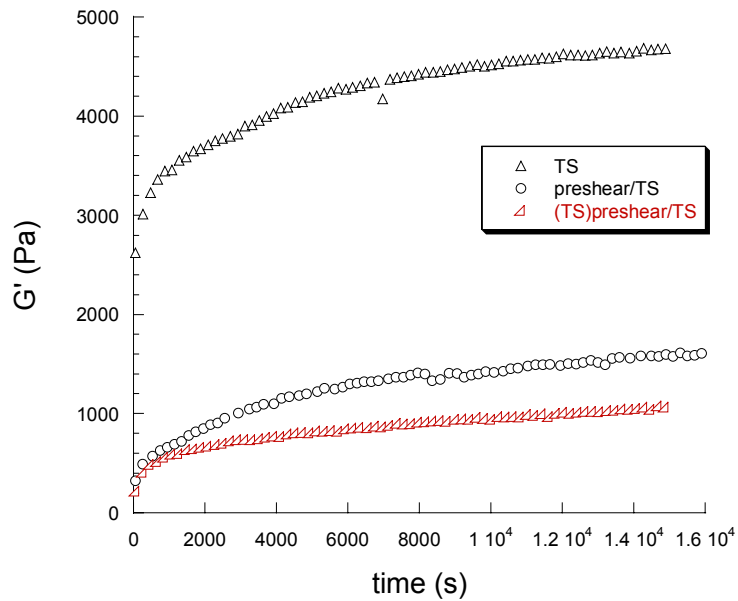


Figura 4.8. Andamenti del modulo  $G'$  nel tempo per le tre diverse tipologie di prove adottate relative al P01 al 5% di cloisite

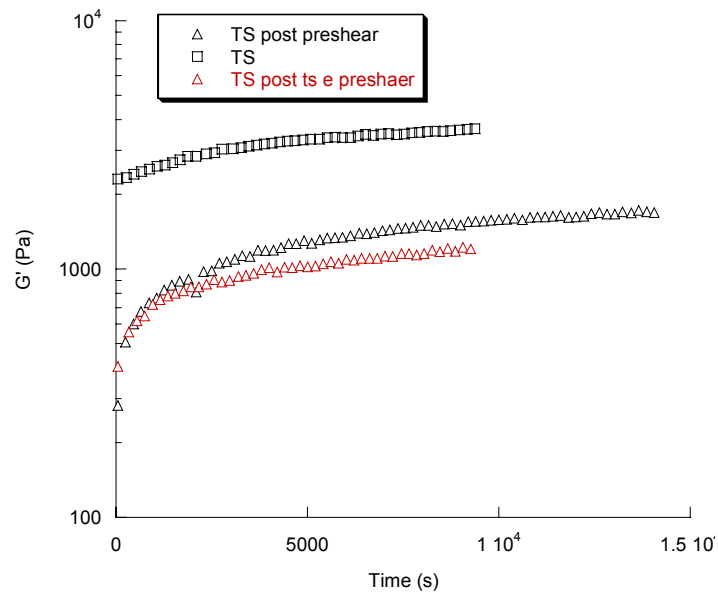


Figura 4.9. Andamenti del modulo  $G'$  nel tempo per le tre diverse tipologie di prove adottate relative al P01 al 10% di cloisite

E' evidente che il preshear rompe i legami polimero-clay e orienta i fillers riducendone l'interazione geometrica. Pertanto esso produce come effetto una diminuzione del modulo elastico. Inoltre un successivo time sweep non riesce a riportare  $G'$  ai valori riscontrati in assenza di preshear benché le

cinetiche abbiano scale temporali confrontabili. Probabilmente questo effetto è dovuto al solo recupero delle interazioni chimiche, ma non di quelle geometriche (effetti di volume escluso) poiché le elevate viscosità della matrice e dimensioni del clay impediscono un rilassamento di tipo browniano delle orientazioni nei tempi di nostra osservazione. Inoltre la maggiore separazione (volume escluso minore in 2D) a seguito dello shear riduce l'entità del contributo dato dal bridging. E' da notare che una singola prova di preshear/time sweep porta  $G'$  a valori più alti di quanto non facciano prove di preshear/time sweep a seguito di un precedente time sweep, pur risultando le cinetiche ancora una volta confrontabili.

Probabilmente il time sweep antecedente al preshear/ts consente una maggiore esfoliazione e quindi separazione del clay favorendo l'orientazione che avviene col successivo shear.

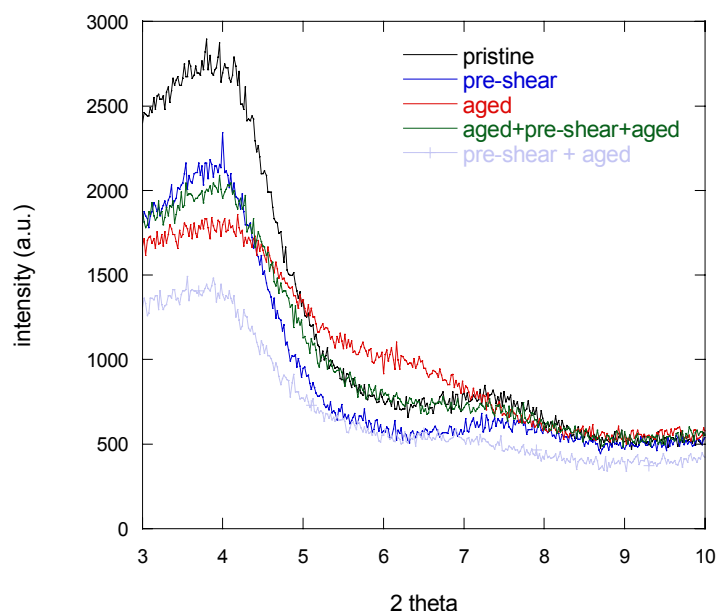


Figura 4.10. Raggi x per le tre diverse tipologie di prove adottate relative al P01 al 5% di cloisite

L'analisi condotta sui raggi X riportata in figura 4.10 per le tre diverse tipologie di prova adottate evidenzia che tali sistemi non presentano significative alterazioni dallo stato di intercalazione. Tuttavia lo shear determina una parziale delaminazione dei tattoidi. Questo fenomeno sembra essere più significativo per il preshearizzato senza invecchiamento. Tale effetto non è di semplice interpretazione se associato ai risultati sui TS. Probabilmente a determinare in tal caso una risposta più bassa per il sistema preaged è l'inizio di processi degradativi del bulk polimerico.

Si noti inoltre che l'evoluzione strutturale del P01 con 10% di cloisite è più rapida rispetto ai sistemi con il 5% di cloisite C20A (Si vedano i TS) Infatti all'aumentare della carica prima di raggiungere situazioni di saturazione, il Polybond deve diffondere su distanze caratteristiche minori in quanto la probabilità di incontrare un clay è maggiore. In figura 4.11 sono riportati i frequency sweep relativi al P01 ottenuti a seguito delle prove 1), 2), 3) che confermano i risultati suddetti.

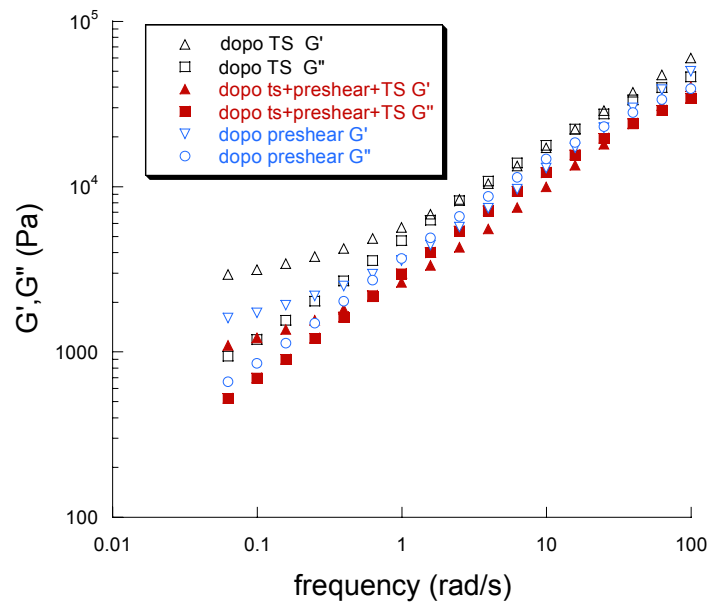


Figura 4.11. Andamenti del modulo  $G'$  nel tempo per le tre diverse tipologie di prove adottate relative al P01.

In figura 4.12 sono riportati i frequency sweep del P02 ottenuti nelle stesse modalità di figura 4.8-4.9

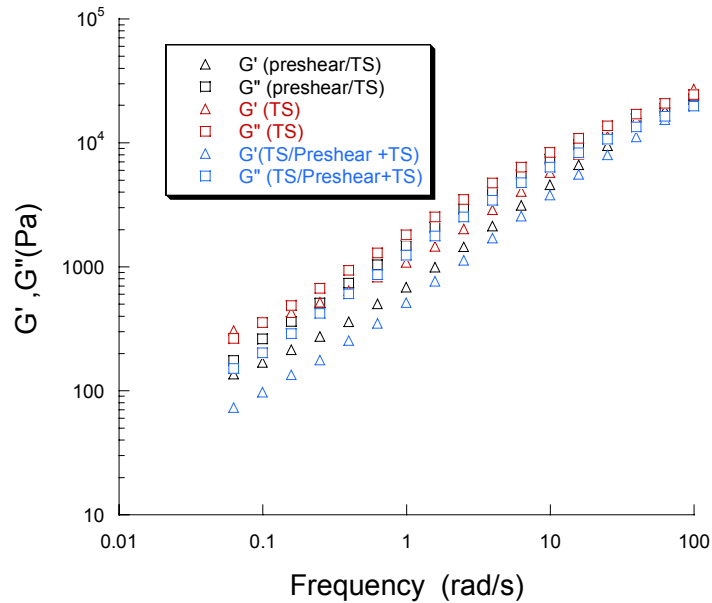


Figura 4.12. Andamenti del modulo  $G'$  nel tempo per le tre diverse tipologie di prove adottate relative al P02.

I confronti di questi frequency sweep con quelli relativi al P01 confermano gli effetti del preshear sui moduli  $G'$  e  $G''$ . Si noti inoltre che nel P02 il comportamento reologico è di liquid-like e questo è più evidente a seguito dell'azione dello shear. Per brevità sono stati omessi analoghi risultati ottenuti per il P03.

Per evidenziare la transizione liquid- solid like a seguito del processo di aging dal quale si attende la formazione di un network percolativo sono stati effettuati dei test in multifrequenza a intervalli di tempo regolari sui campioni P02 (figura 4.13) e P03 (omissis). Il P01 non è stato monitorato in quanto dalle prove di figura 4.14 mostra un comportamento solid-like prima ancora del processo di aging.

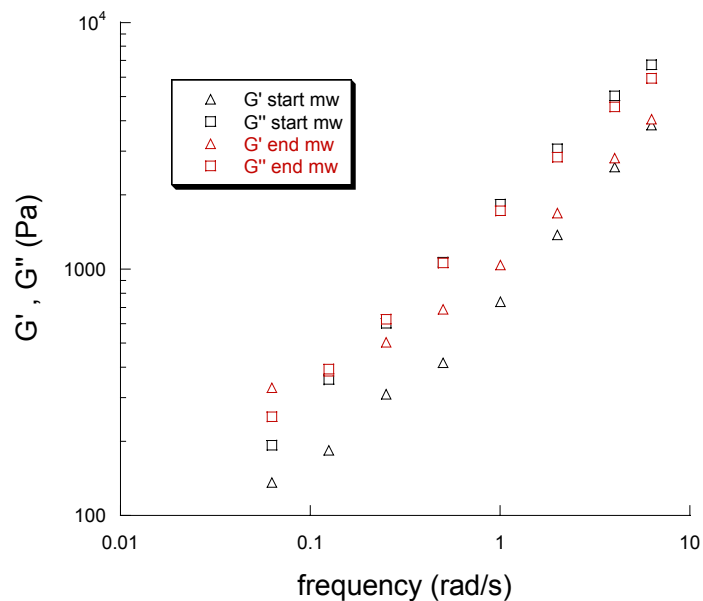


Figura 4.13. Confronto tra due frequency sweep ottenuti sullo stesso campione P02 eseguiti rispettivamente sul materiale appena fuso (mw start) e su quello invecchiato in 15000 s (mw end).

6.7P01 FS

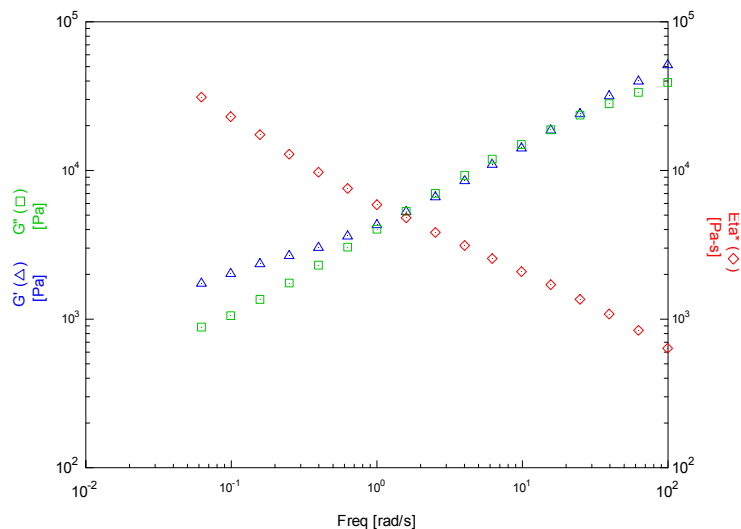


Figura 4.14. Prova di frequency sweep sul P01 appena fuso. Dall'andamento di  $G'$  rispetto a  $G''$  è evidente che a basse frequenze il materiale è già di tipo solid-like.

Il sistema P02 passa da un comportamento liquid-like ad uno solid-like senza manifestare la fenomenologia prevista dalla teoria di Winter[1,2] secondo la quale  $G''$  e  $G'$  sono paralleli in scala log-log in corrispondenza del punto di gelificazione. Il diverso comportamento di P02 rispetto a quello previsto dalla suddetta teoria è probabilmente dovuto al fatto che il meccanismo di reazione che porta alla formazione del network si sovrappone ad una variazione della mobilità delle catene polimeriche causata dal procedere di meccanismi intercalativi ed esfoliativi durante l'invecchiamento. Questo comportamento è escluso dalla fenomenologia per cui risulta valida la teoria di Winter.

In figura 4.15 è riportata una classica curva di stress relaxation in regime lineare per il P01 con il 5% di Cloisite C20A condotta a tempi caratteristici più lunghi di quelli associati alle frequenze minime adottate per i precedenti frequency sweep e multiwave. La curva di stress relaxation mostra come il network caratteristico del sistema polimero-clay è in grado di “aprirsi” a tempi lunghi. Infatti dopo un primo rapido rilassamento del sistema dovuto alla matrice polimerica che avviene in circa un secondo, il sistema inizia a rilassare l’energia elastica accumulata nelle catene di bridging e in quelle confinate deformate a seguito dello strain applicato istantaneamente. (Si veda in tal senso il valore più alto del nanocomposito rispetto al il polimero puro in figura 4.18) Ciò avviene a seguito di continue rotture e formazioni di legami e diffusione che risulta il fattore controllante del fenomeno. Si ha pertanto una progressiva caduta del modulo che è fittata da un set di curve di rilassamento di tipo Boltzmann corrispondente al rilassamento delle catene a diverso grado di confinamento e numero di meri. Infine a tempi più lunghi si ha una ulteriore netta caduta del modulo intorno ai mille secondi. In corrispondenza di questo tempo si ha la completa riformazione dei legami di bridging polimero-clay (ponti idrogeno tra l’anidride maleica e i gruppi ossidrilici dei silicati) ricreati in una configurazione isotropa ed indeformata.

In figura 4.16-4.17 sono rappresentate schematicamente una catena di bridging “stretchata” per effetto dello strain applicato all’istante iniziale e la situazione della stessa dopo che ha aperto un legame e si appresta a formarne uno nuovo “scarico”.

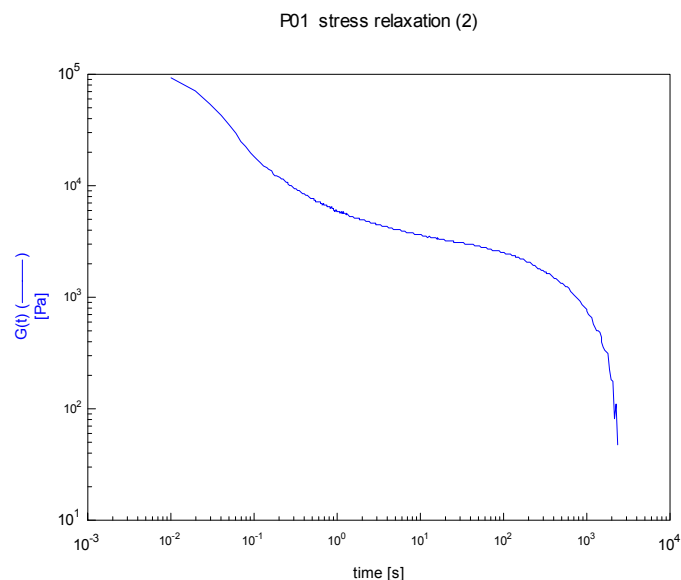


Figura 4.15. Stress relaxation del P01 5% clay per effetto di un  $\gamma_0=0.8\%$ .



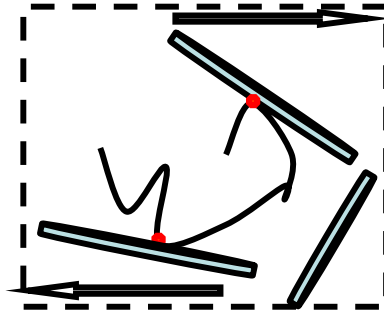


Figura 4.16. Rappresentazione schematica della deformazione elastica accumulata nelle catene di bridging deformate

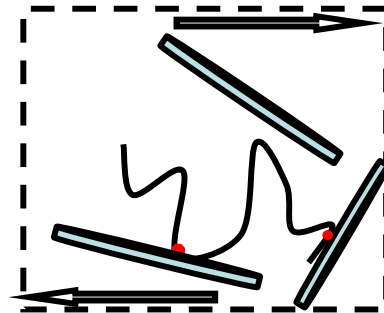


Figura 4.17. Rappresentazione schematica della formazione di catene di bridging scariche

In figura 4.18 è riportata la stessa curva di rilassamento corredata da un fitting di tipo Boltzman con 10 tempi caratteristici di rilassamento.

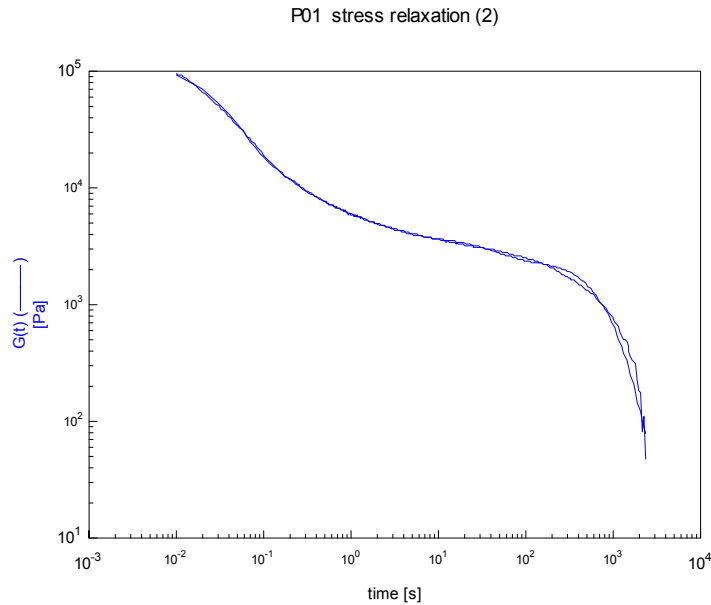


Figura 4.18. Stress relaxation del P01 5% clay per effetto di un  $\gamma_0=0.8\%$ . La curva è fittata con un modello di rilassamento lineare di tipo Boltzmann con 10 tempi caratteristici di rilassamento.

È evidente come il fitting risulti estremamente preciso. I dati sperimentali risultando leggermente scatterati solo a tempi molto lunghi. Questo conferma che il processo di rilassamento è controllato da una distribuzione di tempi caratteristici associati a fenomeni che avvengono su scale differenti.

Tuttavia è chiaro come la fenomenologia in gioco sia più complessa di quella derivante da un classico modello di tipo Rouse con una distribuzione di tempi di rilassamento derivanti dai tempi caratteristici di diffusione di sottocatene delle catene principali, che si traduce in termini matematici macroscopici in modelli lineari tipo Boltzmann. Infatti tali modelli fittano molto bene i dati sperimentali solo con un numero elevato di tempi caratteristici, ma questo diventa una mera forzatura matematica allorquando (a partire da 7-8 esponenziali) taluni parametri di fitting perdono senso fisico (tempi negativi)

In figura 4.19 sono riportati i confronti tra le stress relaxation del P01 ottenute a seguito di differenti processi di aging al fine di studiare come l'evoluzione strutturale del network incide sul processo di rilassamento.

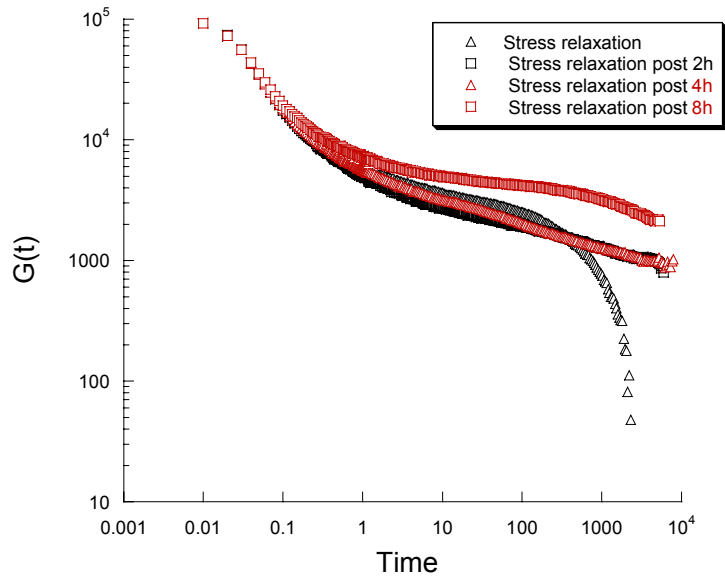


Figura 4.19. Stress relaxation del P01 5% clay al variare del tempo di aging per effetto di un  $\gamma_0=0.8\%$

È evidente che il processo di invecchiamento consente al polybond disperso nella matrice di diffondere verso i clay aumentando la concentrazione dei punti di reticolazione fisica tra AM e filler ed aumentando anche il contributo di polimero confinato. Pertanto aumenta il plateau elastico solid-like e si shifta verso tempi più lunghi il tempo necessario alla ricreazione di un network scaricato. In figura 4.20 sono riportati i confronto tra le stress relaxation del P01 al variare della percentuale di clay, sempre eseguite in regime viscoelastico lineare.

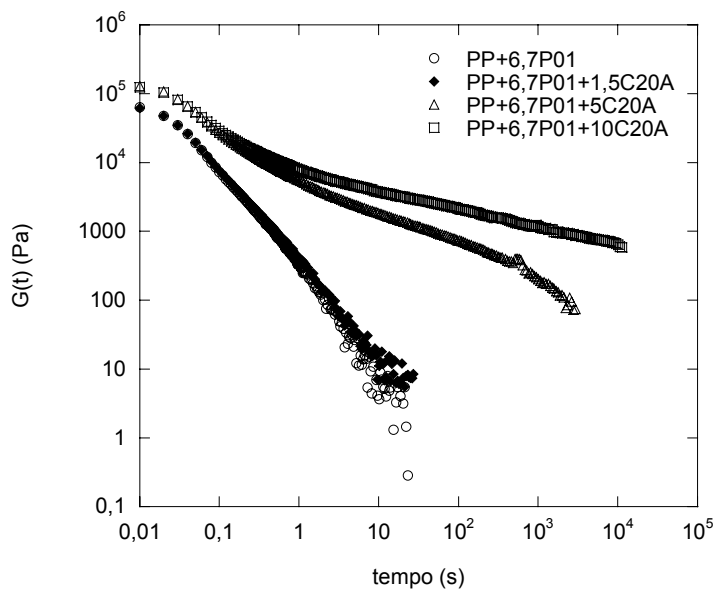


Figura 4.20. Stress relaxation del P01 al variare del contenuto di clay per effetto di un  $\gamma_0=0.8\%$

È evidente come la blend non caricata ed il sistema con solo l'1.5 % di clay si comportino in maniera sostanzialmente analoga. Inoltre è chiaro che la prima fase del rilassamento del nanocomposito è dominata da quella del polimero di bulk. Al crescere della percentuale di clay l'effetto networkante dovuto al bridging polimero-clay e l'aumento del peso della famiglie di sottocatene confinate sono maggiori. Pertanto il plateau solid-like è caratterizzato da valori più elevati inoltre il tempo necessario alla riformazione del network scarico isotropo è maggiore e perché vi è un maggior numero di legami di bridge coinvolti e perché la mobilità associata alle sottocatene interessate alla ricreazione di nuovi legami scarichi è minore. Risultati ottenuti in letteratura su cloisiti chimicamente simili a quelle testate in questo lavoro, ma presenti in percentuali diverse nella matrice polimerica hanno mostrato come il tempo caratteristico di rilassamento del network è molto simile a quello qui riscontrato per il nanocomposito al 5% di filler. Inoltre esso è indipendente al crescere della percentuale di cloisite pur esibendo  $G(T)$  un plateau più alto, ciò è giustificabile col fatto che il network è associato ad interazioni chimiche piuttosto che ad interazioni geometriche, ma anche al fatto che in tali sistemi a differenza di quelli qui esaminati gli effetti di confinamento giocano un ruolo meno significativo in quanto sono sostanzialmente esfoliati piuttosto che intercalati.

In figura 4.21 sono riportati il confronto tra il  $G'$  ottenuto da un frequency sweep sperimentale sul P01 al 5% di clay dopo 2h ore di aging e quello ricavato teoricamente eseguendo la trasformata di Fourier del rilassamento del medesimo sistema nanocomposito. L'andamento teorico consente un'estrapolazione a frequenze di ordini di grandezza minori di quelle acquisibili in tempi ragionevoli direttamente per via sperimentale attraverso una prova sperimentale la cui durata è significativamente minore (dell'ordine dell'ora). Questo consente di evidenziare l'andamento liquid-like atteso a basse frequenze alla luce delle stress relaxation determinate. Si noti come visto il processo di aging in atto eseguire una prova di frequency sweep estremamente lunga rischia inoltre di perdere di significatività, se il sistema permane per troppo tempo alle frequenze basse su cui si manifesta il processo di aging. È chiaro come la curva ottenuta teoricamente sia coerente con i dati sperimentali nell'intervallo comune di frequenze. (Le differenze nascono dal fatto che la stress relaxation avviene in un arco temporale minore di quello di aging del frequency oltre che da errori numerici della procedura di Fourier). Si noti che per limitare l'errore numerico è preferibile eseguire prima la determinazione dello spettro discreto dei tempi di rilassamento e poi risolvere l'integrale analitico di Fourier della funzione smoothata  $G(t)$  ottenuta dallo spettro dei tempi di rilassamento.

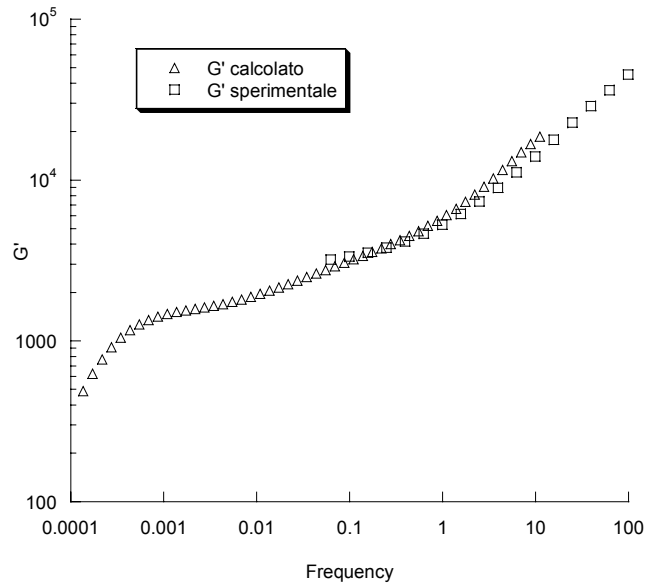


Figura 4.21. Confronto tra  $G'(\omega)$  sperimentali dopo invecchiamento di 2 ore e i  $G'(\omega)$  calcolati dati dalla stress relaxation per P01 5% C20A.

In figura 4.22 è riportato il confronto tra i  $G'(\omega)$  ottenuti prima della stress relaxation (dell'ordine dei 2000s) ed uno dopo. Si evidenzia una classica transizione liquid-like solid-like dovuta al processo di aging che avviene durante la prova di stress relaxation. Questa conferma come il processo di aging complichino l'analisi quantitativa delle curve di stress relaxation. Tuttavia il processo di aging sembra essere non annullato dal processo di stress relaxation a conferma che imponendo una deformazione in regime lineare non si altera significativamente la struttura. L'analisi dei time sweep mostra come comunque gli effetti di aging sono meno significativi nella parte terminale delle prove di stress relaxation e soprattutto sulle prove di stress relaxation eseguite dopo invecchiamenti lunghi. (In particolare dell'ordine di 4h per il P01 con il 5% di clay).

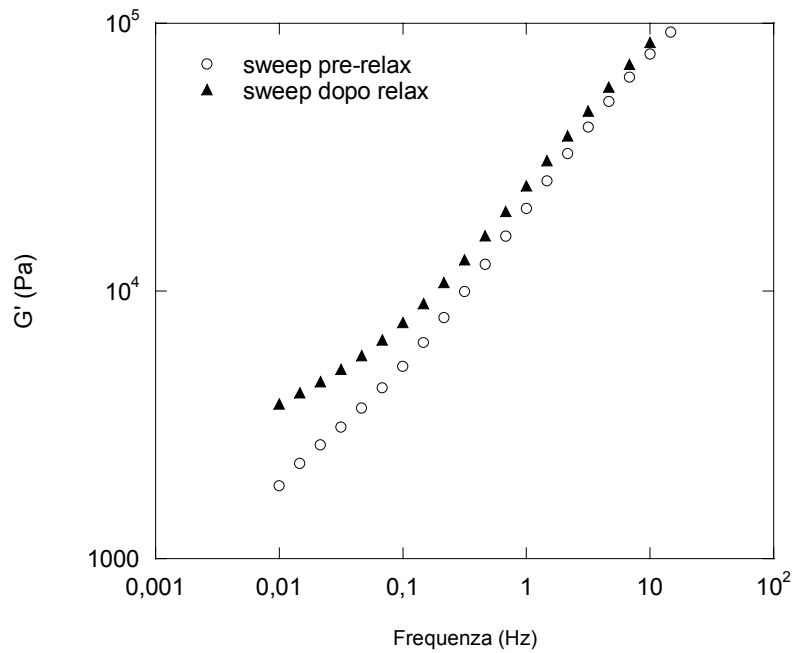


Figura 4.22. Confronto tra i  $G(\omega)$  del P01 con 5% di clay determinati prima e dopo una stress relaxation dell'ordine di 2000 s.

In figura 4.23 è riportata la stress relaxation del P01 al 10% di clay dopo un preshear ed invecchiamento di 4h sufficiente dai TS riportati a portarsi prossimo allo stato di equilibrio. Tale stress relaxation risulta pertanto più interessante da un punto di vista quantitativo perché meno dipendente da un aging che agisce in parallelo.

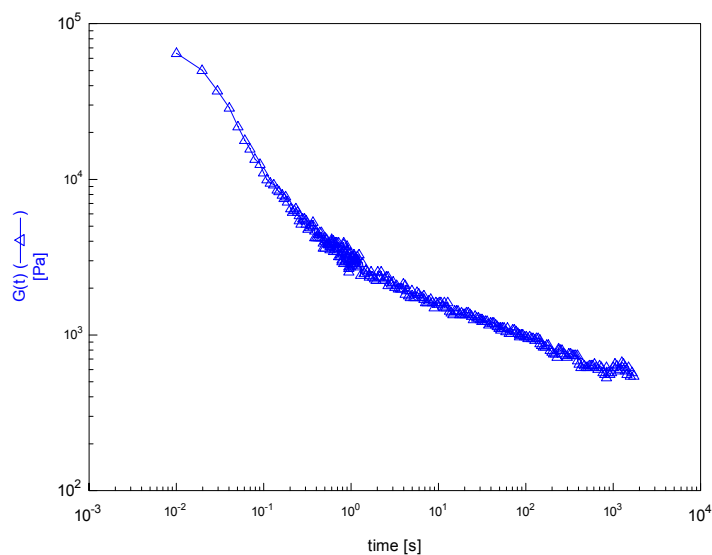


Figura 4.23. Stress relaxation di P01 al 10% di clay dopo preshear ed aging 4h

In figura 4.24 è riportato il confronto tra il  $F_{sweep}$  calcolato con la trasformata di Fourier ed il  $F_s$  in corrispondenza dello stesso aging a seguito del preshear

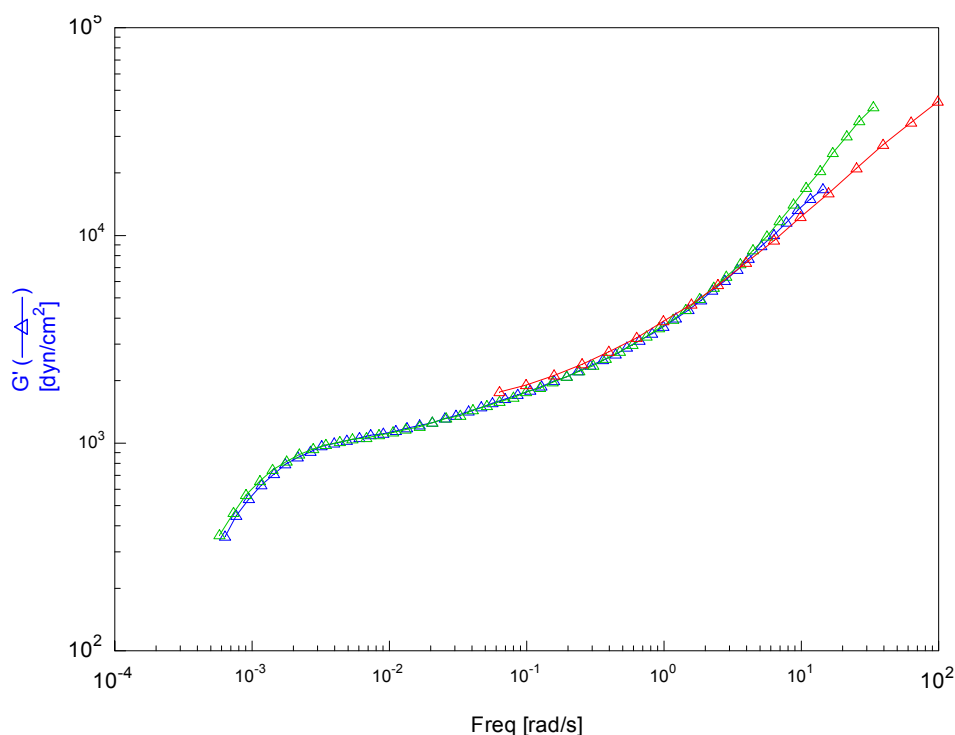


Figura 4.24. Confronto tra  $G'(\omega)$  sperimentali dopo preshear ed invecchiamento di 4 ore e  $G'(\omega)$  calcolati dalla stress relaxation mediante trasformata Fourier per P01 10% C20A dopo preshear ed aging di 4 ore.

#### 4.1.4 Prove di permeabilità sui nanocompositi a matrice polipropilenica

Le prove di permeabilità sono state condotte su membrane ottenute per pressatura a partire dai lotti di pellets caratterizzati reologicamente. Sono state condotte prove di permeabilità sul materiale reologicamente di maggior rilievo P01 alla  $CO_2$  alla percentuale di clay del 5% (sufficiente da garantire significativi effetti reologici) e queste non hanno dato valori diversi da quelli della matrice polimerica tal quale (Tabella 4.1) e dalla blend polipropilene/polybond corrispondente al nanocomposito caratterizzato (dati omessi per brevità). Probabilmente l'effetto "networkante" essendo fortemente correlato al bridging del polimero con il clay piuttosto che ad effetti geometrici non interferisce significativamente con la tortuosità del percorso diffusivo del penetrante. Anche se effetti di riduzione della mobilità del sistema dovrebbero avere effetti sulla diffusione del penetrante in sistemi polimerici gommosi. In altri termini è possibile che le percentuali di clay adoperate non sono sufficienti per riscontrare significativi effetti barriera nonostante possano presentare effetti

reologici significativi attraverso interazioni polimero-clay piuttosto che effetti di volume escluso in quanto i fenomeni reologici si manifestano su scale geometriche molto più grandi di quelle che controllano i processi di diffusione.

Per questo motivo si è pensato poi di caratterizzare i campioni di tipo P02 in cui l'eccesso di anidride maleica potrebbe favorire una maggiore dispersione del clay favorendo l'aumento della tortuosità per il penetrante gassoso.

Tuttavia anche in questo caso non si sono avuti effetti del clay sulla permeabilità come mostrato in figura 4.25 dove la diffusività  $D$  è in  $\text{cm}^2/\text{s}$  e la permeabilità  $P$  è in  $\text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{cm}/\text{atm} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2$ . Tali valori sono coincidenti come detto con quelli del polipropilene e del polipropilene additivato con il solo clay come mostra la Tabella I. Si ricorda che il sistema polimero-clay privo di polibond dà luogo come è noto ad una separazione di fase tipica di un microcomposito non in grado di interferire significativamente con il comportamento reologico (e di barriera) del polimero puro come riscontrato da dati reologici omessi per brevità. Si ricorda che la scelta dell'anidride carbonica come penetrante è dovuta alla sua presumibile maggiore dipendenza da effetti di tortuosità essendo una molecola più grande dell'ossigeno.

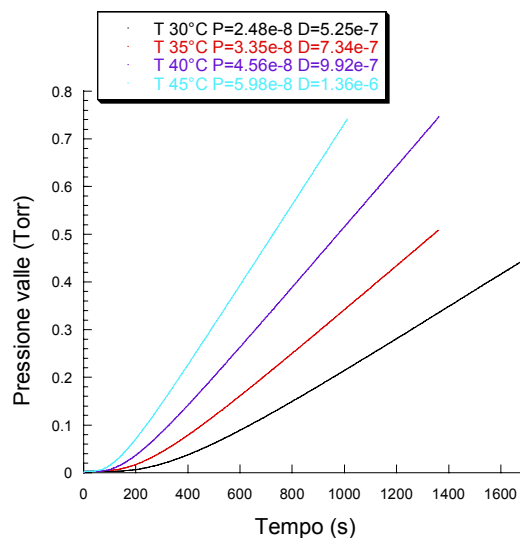


Figura 4.25. Curve di permeazione per il P02 a diverse temperature ( $D = \text{cm}^2/\text{s}$ ;  $P = \text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{cm}/\text{atm} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2$ )



T (°C)	PP	PP+5%C20A	PP	PP+C20A
	Permeabilità (cm <sup>3</sup> (STP)*cm/(cm <sup>2</sup> *s*atm))	Permeabilità (cm <sup>3</sup> (STP)*cm/(cm <sup>2</sup> *s*atm))	D(cm <sup>2</sup> /s)	D(cm <sup>2</sup> /s)
30	2.67 e-8	3.30e-8	-	1.45e-7
35	3.24e-8	4.13e-8	1.18e-7	1.97e-7
40	4.54e-8	5.57e-8	1.72e-7	2.47e-7
45	5.81e-8	7.30e-8	2.23e-7	3.55e-7

Tabella 4.1. Dati di permeabilità e di mutual diffusion per il PP, il nanocomposito P01 al 5% di cloisite C20A e per il microcomposito PP+C20A

In tabella non sono riportati per brevità i risultati per i sistemi di P01 con il 10% di cloisite C20A in quanto sono esattamente analoghi a quelli dell'altro nanocomposito.

La mancanza di effetti significativi del clay sulle proprietà di trasporto potrebbe essere addebitata alle modalità di ottenimento della membrana in quanto l'operazione di pressatura avviene esponendo il materiale all'aria per circa 5 minuti a T 200°C. Questo potrebbe pregiudicare la resistenza chimica del modificante organico e/o dell'anidride maleica riducendo fortemente le interazioni polimero-clay. Come è noto dalla teoria di Balasz descritta nella specifica sezione del primo capitolo e dalla casistica sperimentale riportata in letteratura il processo di miscelazione polimero-clay è molto difficoltoso e minime variazioni sulle interazioni specifiche e sulla entropia di miscelazione polimero-modificante organico possono avere effetti molto deleteri sulla riuscita del processo di intercalazione e/o esfoliazione. Pertanto sono state condotte prove termogravimetriche in aria al fine di studiare se nei tempi tipici della pressatura si osservano variazioni significative della massa del sistema. Ovviamente prima di portare il sistema a T 200°C si è condotta un isoterma a 120°C al fine di eliminare l'acqua libera e chimicamente legata che interferirebbe con i dati di perdita di peso a 200°C.

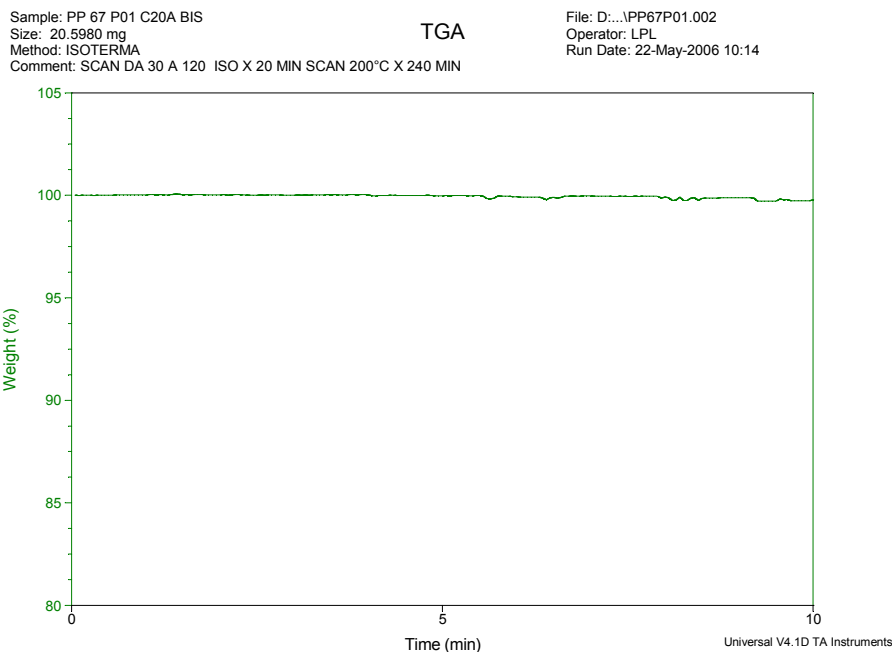


Figura 4.26. TGA isoterma a 200 °C in aria del P01

Come si vede dalla figura 4.26 non si hanno significative variazioni di peso nei tempi di interesse. Tuttavia questo non consente di escludere che ci sono variazioni dell'efficacia delle interazioni connesse a processi di degradazione. Si proverà in futuro ad ottenere le membrane direttamente dal processo di estrusione in azoto provvedendo poi a microtomarle per ottenere spessori dell'ordine dei 100 micron. In parallelo si è pensato di realizzare membrane nanocomposite ottenute variando il modificante organico. In particolare si è pensato di usare la cloisite 15A poiché sulla base di informazioni provenienti dalla letteratura si è visto che tale modificante organico ha raggio di girazione maggiore e che pertanto sulla base della teoria di Balasz dovrebbe favorire l'esfoliazione. Si è utilizzata una percentuale del 5% in peso di cloisite 15A. Tuttavia i risultati di permeabilità riportati nella tabella 4.2 confermano che anche in questo caso non si sono ottenuti effetti di miglioramento sulle proprietà barriera rispetto alla matrice pura.

T (°C)	PP	PP+C15A	PP	PP+C15A
	Permeabilità (cm <sup>3</sup> (STP)*cm/(cm <sup>2</sup> *s*atm))	Permeabilità (cm <sup>3</sup> (STP)*cm/(cm <sup>2</sup> *s*atm))	D(cm <sup>2</sup> /s)	D(cm <sup>2</sup> /s)
30	2.67 e-8	2.5800e-08	-	9.9500e-08
35	3.24e-8	3.4500e-08	1.18e-7	1.2700e-07
40	4.54e-8	4.6800e-08	1.72e-7	1.7200e-07
45	5.81e-8	6.2700e-08	2.23e-7	2.4500e-07

Tabella 4.2. Dati di permeabilità e di mutual diffusion per il PP, il nanocomposito P01 al 5% di cloisite C15A e per il microcomposito PP+C15A

## 4.2 Misure IR e di permeabilità su ibridi a matrice polimmidica

In questo paragrafo vengono analizzati i risultati delle prove di assorbimento sui sistemi ibridi polimide-silice descritti nella corrispondente sezione di materiali e metodi. In particolare sono stati studiati due sistemi ibridi al 23% in peso di silice e sono stati raffrontati con la poliimide pura. Il primo caratterizzato da una scarsa adesione filler-matrice (microcomposito) in cui il filler non è disperso su scala nanometrica, ed un secondo (nanocomposito) compatibilizzato con il GTMOS in cui il filler risulta disperso su scala nanometrica ed in cui le immagini SEM non mostrano evidenti microvuoti all'interfaccia filler polimero (si vedano le micrografie riportate nella sezione di materiali e metodi). I risultati ottenuti hanno mostrato che sia la diffusione che l'assorbimento di tali sistemi riflettono chiaramente la non idealità del sistema filler-polimero, in quanto la presenza di microvuoti nel caso del microcomposito o l'effetto del filler sul volume libero della matrice polimerica nel caso del nanocomposito determinano una deviazione dal comportamento puramente geometrico alla Maxwell di tali sistemi in cui ci si attende un'abbassamento della diffusività nei sistemi nanocaricati dovuti all'incremento di tortuosità per il path diffusivo del penetrante. Alla luce della non idealità di tale comportamento si è proceduto ad analizzare la permeabilità relativa a diversi gas di tali ibridi. ( Si rimanda al paragrafo relativo alla selettività degli ibridi polimero-filler nel capitolo 1 per un approfondimento della questione). Prove preliminari, non mostrate per brevità, sono state condotte su ibridi alla stessa percentuale in peso ed hanno dato risultati qualitativamente consistenti con quelli derivanti dall'analisi IR, tuttavia tali ibridi sono stati ottenuti a partire da una poliimide con un diverso spessore rispetto a quella utilizzata per ottenere i campioni analizzati all'IR ed è noto che lo spessore nelle poliimidi influenza il grado e l'orientazione della cristallinità che a sua volta influenza le proprietà di trasporto di massa, pertanto questo ha reso il confronto non sempre di semplice interpretazione. La procedura per l'ottenimento di membrane ibride al 23% a partire da una poliimide con spessore confrontabile con quella utilizzata per le prove IR in peso di silice di dimensioni sufficienti per la cella del permeabilmetro non è stata al momento ottimizzata. Per tale motivo si è proceduto ad analizzare per le prove di permeabilità membrane al 10% in peso di silice. Il confronto tra le prove IR e quelle di permeabilità pur risultando puramente qualitativo ha consentito tuttavia di confermare i risultati fondamentali delle prove IR, visto che la morfologia dei sistemi microcomposito e nanocomposito al 10% in peso di silice è in accordo con i corrispondenti sistemi al 23%.

<b>Pressione (Torr)</b>	<b>Diffusività (cm<sup>2</sup>/s)</b>
5 (assorbimento)	5.78e-10
5 (desorbimento)	5.60e-10
15 (assorbimento)	9.24e-10 (fitting a 2 par)
15 (desorbimento)	5.24 e-10 (fitting a 2 par)
30 (assorbimento)	7.49 e-10
30 (desorbimento)	-
60 (assorbimento)	9.89 e-10
60 (desorbimento)	6.12e-10

Tabella 4.3 poliimmide (spessore 32.5 micron)

<b>Pressione (Torr)</b>	<b>Diffusività (cm<sup>2</sup>/s)</b>
5 (assorbimento)	1.18e-9
5 (desorbimento)	8.06 e-10
15 (assorbimento)	1.26e-9
15 (desorbimento)	8.69e-10
30 (assorbimento)	1.29e-9
30 (desorbimento)	-
60 (assorbimento)	1.76e-9
60 (desorbimento)	-

Tabella 4.4 nanocomposito (spessore 30.5 micron)

<b>Pressione(Torr)</b>	<b>Diffusività (cm<sup>2</sup>/s)</b>
5 (assorbimento)	5.04e-10
5 (desorbimento)	4.31e-10
15 (assorbimento)	5.70e-10
15 (desorbimento)	4.35e-10
30 (assorbimento)	7.28e-10
30 (desorbimento)	-
60 (assorbimento)	7.38e-10
60 (desorbimento)	5.17e-10

Tabella 4.5 microcomposito (spessore 26.5 micron)

Nelle tabelle 4.3, 4.4 e 4.5 sono riportati i dati del coefficiente di “mutual diffusion” della CO<sub>2</sub> alla temperatura di 30°C relativi alla poliimmide ed ai corrispondenti nanocompositi e microcompositi ottenuti introducendo in essa la carica inorganica di silice, come descritto nella specifica sottosezione di materiali e metodi. I due sistemi polimero-silice presentano la stessa percentuale di silice pari al 23% in peso.

I confronti tra i dati di diffusività ottenuti dalle prove di assorbimento in funzione della pressione sono anche riportati in figura 4.27.

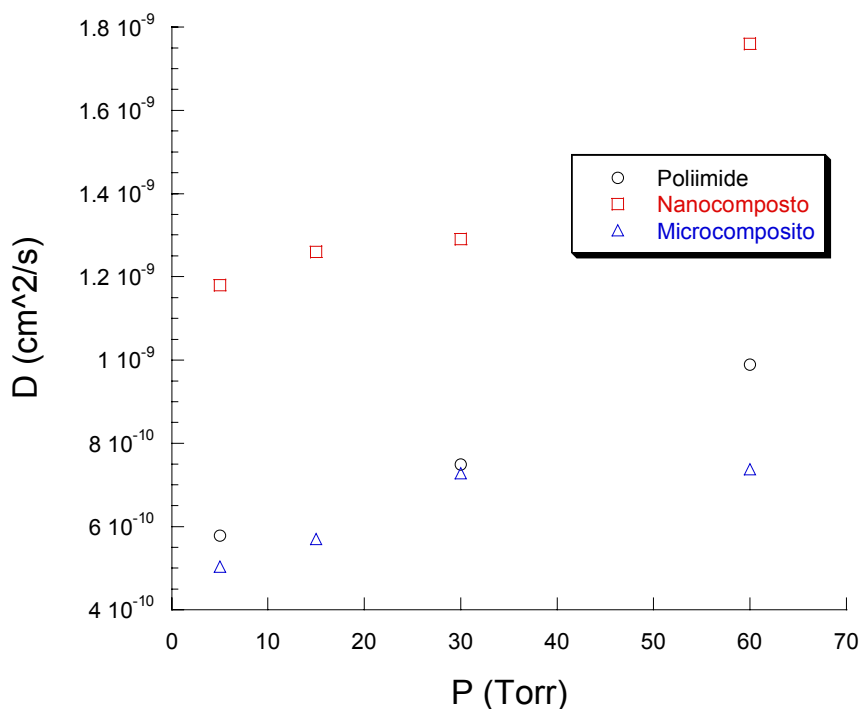


Figura 4.27. Confronto tra i dati di diffusività alla CO<sub>2</sub> del nanocomposito al 23% in peso di silice, del microcomposito al 23% in peso di silice, e della poliimide ottenuti da prove di assorbimento.

In particolare le tabelle riportano i valori del coefficiente di diffusività  $D$  in funzione dell'attività esterna del gas espressa in termini di pressione. Sono state condotte sia prove di assorbimento che di desorbimento in corrispondenza dello stesso range di pressione. Queste ultime sono state condotte in serie alla corrispondente prova di assorbimento in modo che il campione partisse dalle condizioni di equilibrio ottenute durante la prova di assorbimento relativa allo stesso range di pressione. Tutte le prove di assorbimento sono state inoltre condotte in maniera integrale. (si veda la sezione di tecniche sperimentale per una dettagliata descrizione di tale tecnica) ma visto il basso range di pressione relativo a ciascuna prova i valori di diffusività ottenuti in ciascuna prova rappresentano ancora una valida stima del coefficiente di diffusività in corrispondenza del valore medio di pressione nel range di pressione di detta prova.

Come si vede in tutti i campioni i coefficienti di diffusione relativi sia alle prove di assorbimento sia a quelle di desorbimento incrementano se pur leggermente con la pressione. L'unico risultato che fa eccezione è quello relativo alla poliimide a 15 Torr, tuttavia in tal caso la prova non è stata condotta sino al raggiungimento del plateau di equilibrio e pertanto si è dovuto operare un fitting due parametri ( $D$  e valori di assorbimento di equilibrio), tale maggior grado di libertà nella determinazione dei parametri di fitting si riflette in un aumento dell'incertezza sulla determinazione della diffusività. Tutte le altre prove sono state condotte operando un fitting ad un

solo parametro (D) utilizzando come anche nel caso del fitting a due parametri la soluzione esplicita del Crank descritta nella sezione delle tecniche sperimentali ( figure 4.28 e 4.29).

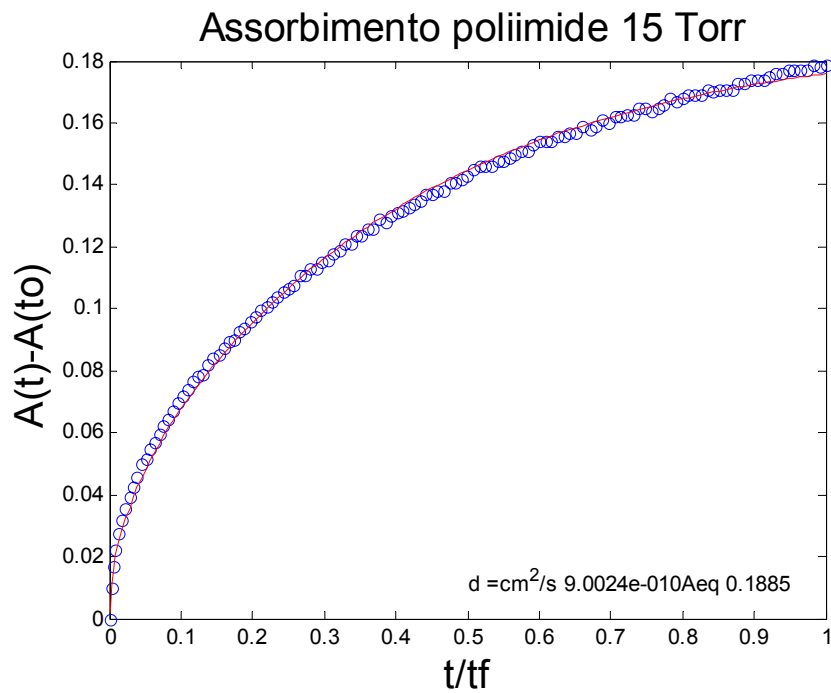


Figura 4.28. Esempio di fitting a due parametri (D e  $A_{eq}$ ) della curva di assorbimento adimensionalizzata.  $A(t_0)=0$  per il caso di misure integrali.

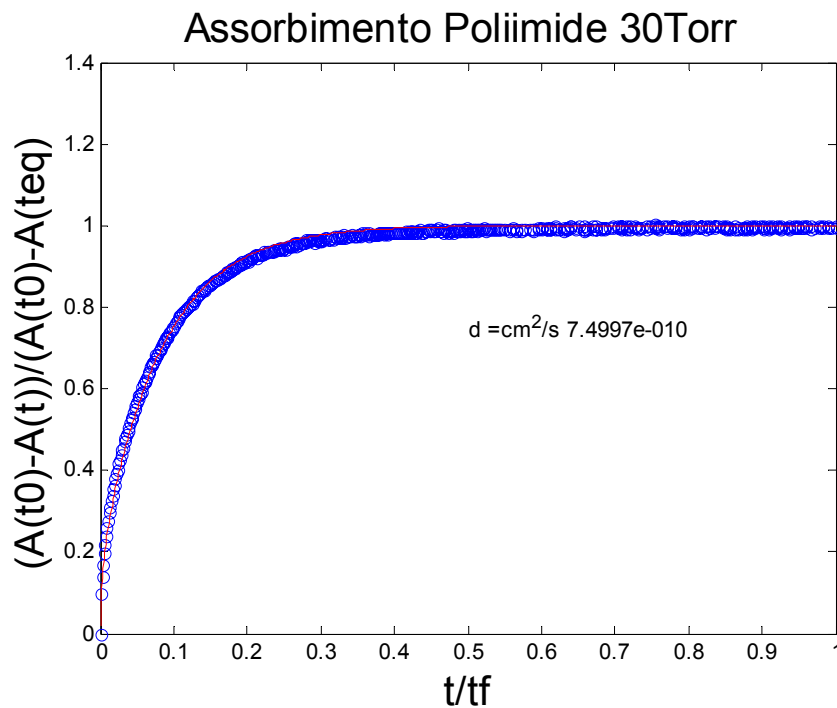


Figura 4.29. Esempio di fitting ad un parametro (D) della curva di assorbimento adimensionalizzata. ( $A(t_0)=0$  per il caso di misure integrali).

Poiché i campioni sono allo stato vetroso questo risultato è perfettamente in linea con quanto previsto dalla teoria di dual sorption-dual diffusion di Coros descritta brevemente nella sezione relativa alle teorie sulla diffusione. Il coefficiente di diffusività così determinato è infatti un coefficiente di diffusività apparente in quanto si basa su un'analisi quantitativa globale che non tiene conto della presenza di molecole di penetrante legate sui siti di interazione specifica derivanti dall'eccesso di volume libero della struttura vetrosa. Tali molecole danno un contributo ridotto alla mobilità delle molecole di CO<sub>2</sub>, riducendo il coefficiente di diffusione misurato rispetto a quello intrinseco del penetrante nella matrice polimerica, tuttavia il processo di assorbimento sui siti di interazione specifica è caratterizzato da una curva di saturazione, per cui il contributo relativo delle molecole di penetrante legate va a diminuire con la pressione ed il coefficiente di diffusività misurato tende ad aumentare per approssimare il valore intrinseco nella matrice polimerica.

Inoltre poiché il coefficiente di diffusione aumenta con la pressione il coefficiente di diffusione ottenuto relativo alla prova di desorbimento duale (condotta nello stesso range di pressione) risulta minore. In altri termini la curva della prova di assorbimento giace sempre al di sopra di quella relativa al corrispondente desorbimento come previsto matematicamente da Crank.

Dal confronto tra i tre campioni si osserva che la diffusività del nanocomposito è sempre nettamente più elevata di quella della poliimide e inoltre la diffusività della poliimide è sempre leggermente superiore rispetto a quella del microcomposito (figure 4.30-4.31-4.32).

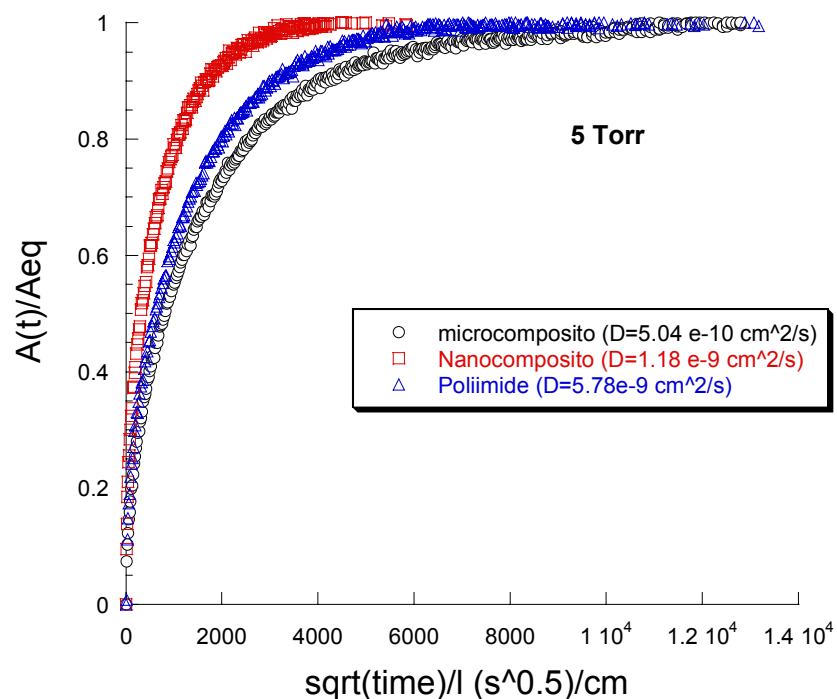


Figura 4.30. Confronto della cinetica di assorbimento per i tre campioni a 5 Torr



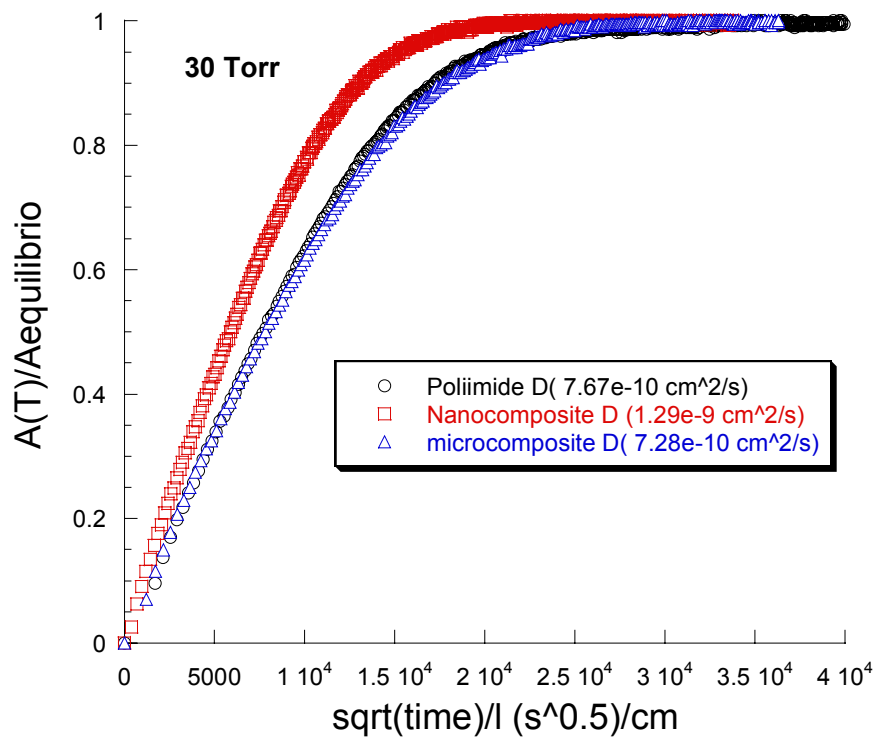


Figura 4.31. Confronto della cinetica di assorbimento per i tre campioni a 30 Torr

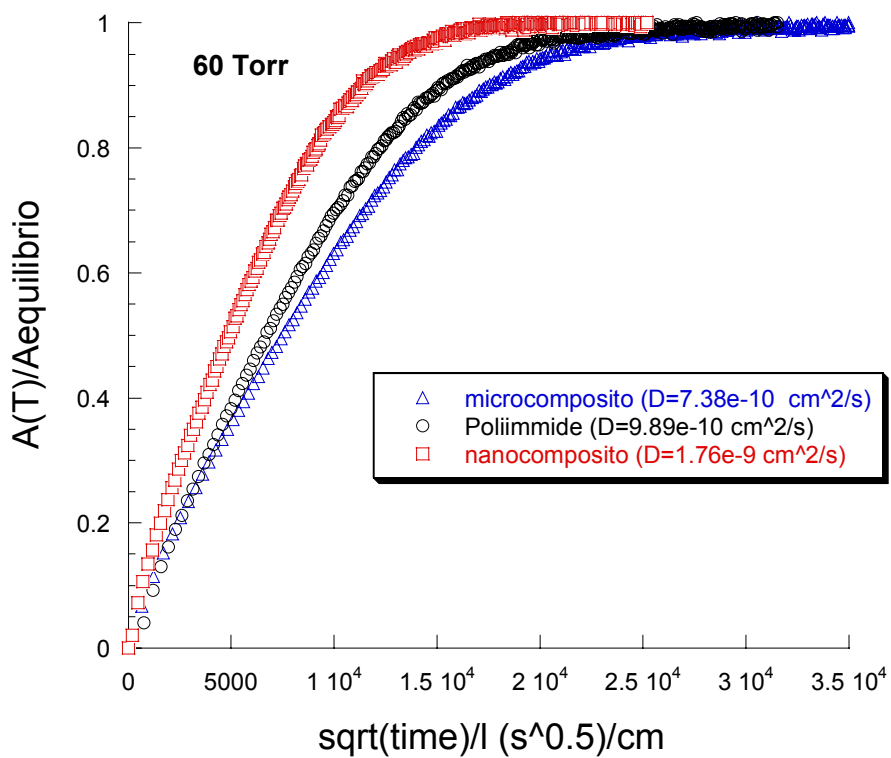


Figura 4.32 .Confronto della cinetica di assorbimento per i tre campioni a 60 Torr

Come è stato descritto nella sezione relativa alle tecniche sperimentali, basandosi sulla sola tecnica FT-IR è possibile determinare l'andamento della massa assorbita adimensionizzata sulla massa assorbita all'equilibrio in quanto la costante di assorbività molare in questo modo viene semplificata. Tuttavia in assenza di informazioni dirette (da dinamica molecolare) o indirette mediante prove di assorbimento gravimetriche non è possibile determinare il valore dell'assorbimento. Tuttavia scalando il valore dell'assorbanza per lo spessore è possibile fare confronti relativi dell'assorbimento stesso per uno stesso penetrante. Pertanto le figure 4.33-4.34-4.35-4.36 riportano un confronto relativo dei valori di assorbimento per i tre campioni in esame.

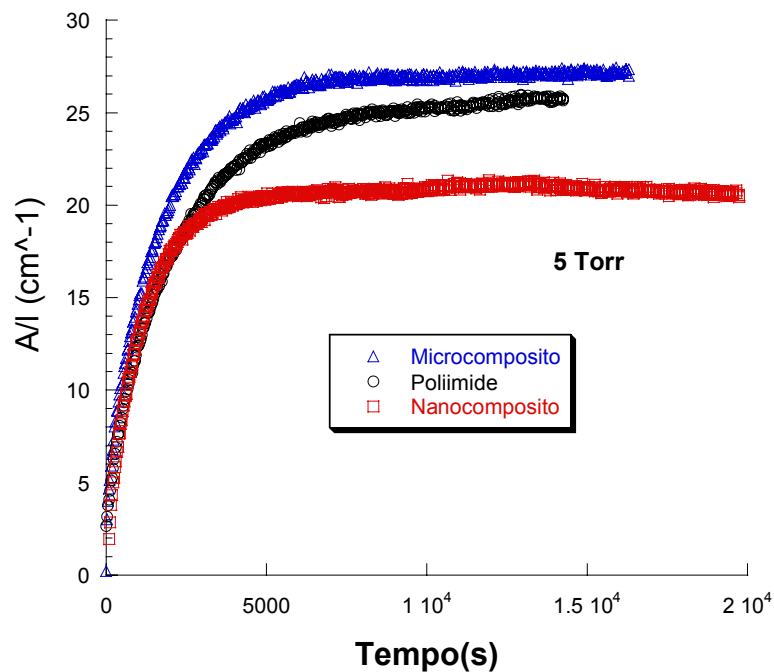


Figura 4.33. Confronto dell'assorbimento per i tre campioni a 5 Torr

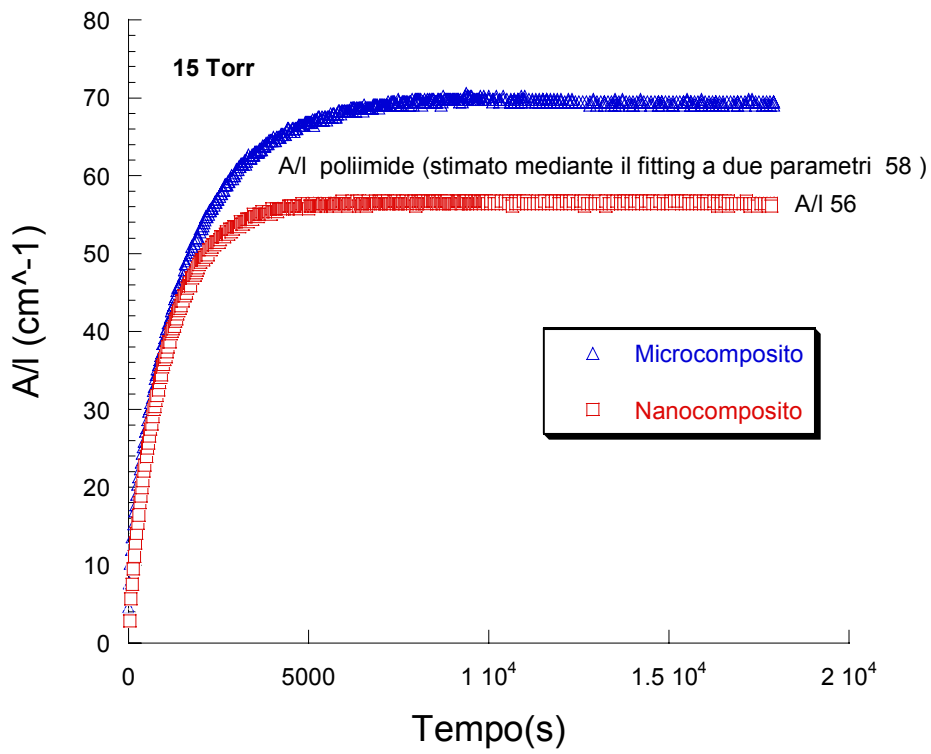


Figura 4.34. Confronto dell'assorbimento per i tre campioni a 15 Torr

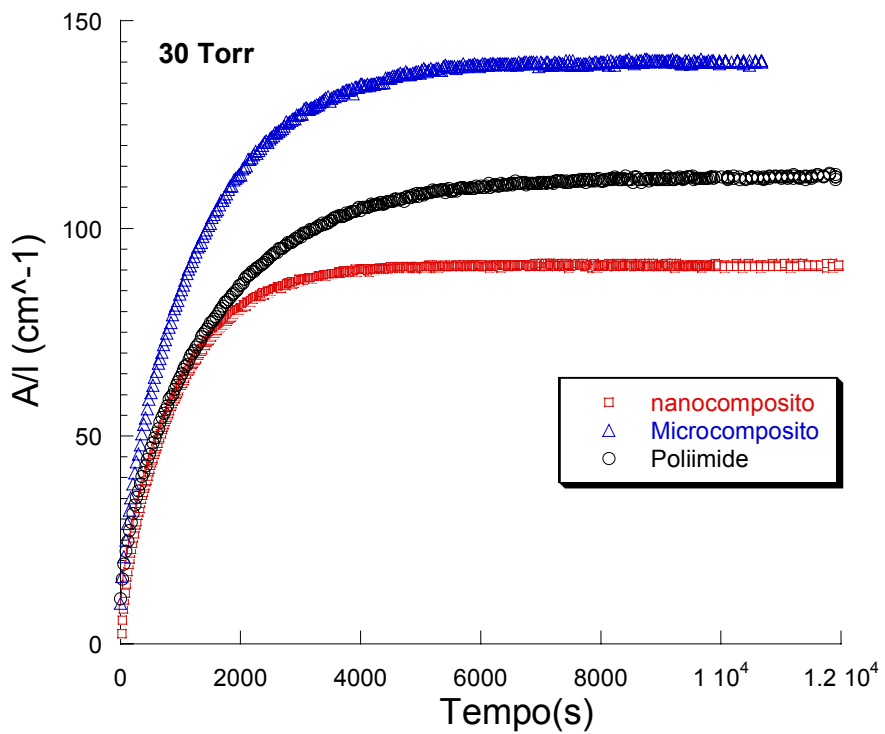


Figura 4.35. Confronto dell'assorbimento per i tre campioni a 30 Torr

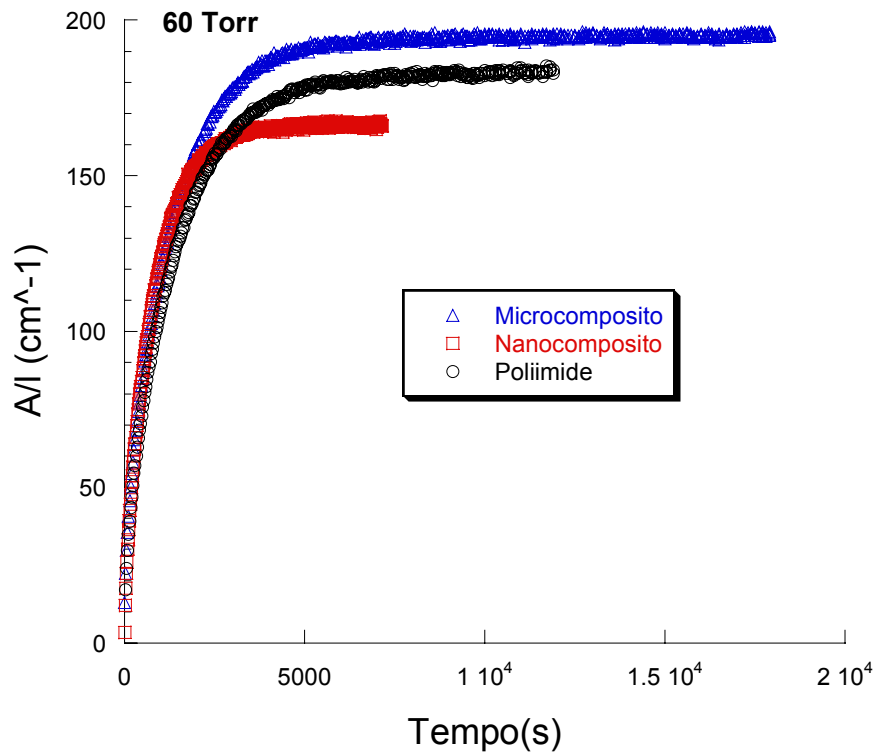


Figura 4.36. Confronto dell'assorbimento per i tre campioni a 60 Torr

Come si vede i risultati possono essere così sintetizzati :

- 1)  $D$  cresce con la pressione (tipico di polimeri vetrosi)
- 2)  $D$  microcomposito  $<$   $D$  poliimide  $<$   $D$  nanocomposito
- 3) Assorbimento nanocomposito  $<$  Assorbimento poliimide  $<$  Assorbimento microcomposito

I risultati possono essere così interpretati. La presenza di silice può avere un effetto diretto sulla formazione di microvuoti all'interno del sistema ed uno indiretto sulla diminuzione di densità del bulk polimerico con connessa formazione di microvuoti al suo interno dovuti all'eccesso locale di volume libero. I primi microvuoti sono derivanti da una scarsa adesione filler-matrice ed i secondi da una riduzione della mobilità del sistema polimero-nanocomposito rispetto alla sola matrice polimerica. Questa ridotta mobilità determina a parità di trattamento adottato per l'ottenimento delle membrane una struttura a più alto eccesso di volume libero. Tali microvuoti addizionali promuovono un aumento dell'assorbimento dovuto all'adsorbimento di molecole di penetrante sulla loro superficie. Nel caso del microcomposito come evidenziato da analisi ottiche mostrate nella sezione di materiali e metodi la silice è dispersa in aggregati di dimensioni maggiori ma più isolati ed inoltre essa è caratterizzata da una scarsa adesione con la matrice polimerica per cui nella regione di interfase si ha un significativo sviluppo di microvuoti aggiuntivi rispetto a quelli derivanti dalla struttura di out-equilibrium del sistema. È bene ricordare che l'effetto della silice sull'assorbimento è in realtà più complesso perché se da un lato può promuovere la formazione di

microvuoti,, dall'altro tende ad avere un effetto di diluizione sull'assorbimento totale in quanto il contributo all'assorbimento dovuto al bulk di carica è trascurabile rispetto a quello della fase organica, come è ben noto in letteratura [3]. I risultati del microcomposito mostrano che l'effetto derivante dalla formazione di microvuoti dovuti alla bassa adesione interfacciale è dominante sull'effetto di diluizione. Questo giustifica il più alto assorbimento mostrato dal microcomposito rispetto alla poliiimide. Nel caso del nanocomposito si è adottato l'uso di un compatibilizzante che ha determinato un adesione polimero-filler molto più efficace. Pertanto la morfologia di tale sistema mostra una dispersione della silice molto più fine ed una quasi totale assenza di microvuoti in corrispondenza della regione di interfase. Questo giustifica il più basso assorbimento del nanocomposito rispetto alla poliiimide.

La presenza della silice determina due effetti contrapposti anche sulla diffusione poiché da un lato aumenta la tortuosità del cammino diffusivo del penetrante (è noto che la diffusività della CO<sub>2</sub> nella fase inorganica è praticamente nulla)[3], dall'altro può favorire il processo diffusivo determinando la presenza addizionale di microvuoti interconnessi all'interno del composito. Nel caso del microcomposito l'interazione polimero-silice è bassa e questo determina la formazione di microvuoti isolati in corrispondenza della superficie di separazione di interfase che è confinata attorno ad inclusioni mediamente separate. Nel contempo la bassa interazione polimero-silice dovuta ad una morfologia essenzialmente bifasica giustifica anche un ridotto effetto della silice sulla mobilità del polimero. Pertanto la fase percolante polimerica non presenta un significativo effetto di incremento di volume libero.

Pertanto il contributo dominante della silice è in tal caso quello derivante dall'incremento di tortuosità che risulta tuttavia blando vista la limitata interconnessione della carica. Infatti la diffusività del microcomposito è solo leggermente minore di quella del polimero puro.

Nel caso del nanocomposito vi è una forte interazione polimero-silice dovuta ad una morfologia più interconnessa. Questo risulta in una riduzione più significativa della mobilità della matrice polimerica che svilupperà pertanto durante il processo di ottenimento della membrana, una struttura a maggior volume libero rispetto a quello della poliammide pura. Poiché questo effetto è distribuito all'interno della matrice percolativa polimerica determina un incremento significativo della diffusività rispetto alla poliiimide. Si noti come la struttura a più alto volume libero tipica del nanocomposito è caratterizzata da una distribuzione dello stesso maggiormente regolare rispetto a quella discontinua di sistemi a bassa adesione interfacciale polimero-filler in cui i microvuoti sono fortemente localizzati. Questo sembra rendere meno efficace l'eccesso di volume libero nel nanocomposito nel promuovere un incremento dell'assorbimento di penetrante, giustificando il suo più basso assorbimento rispetto a quello del microcomposito. Inoltre ricordando anche l'effetto di

diluizione della silice questo giustifica anche il minore assorbimento mostrato dal nanocomposito rispetto alla poliimide.

Poiché la maggiore diffusività del nanocomposito rispetto a quella della matrice sembra derivare dal congelamento di una struttura maggiormente out-of equilibrium della fase organica rispetto al polimero tal quale per effetto delle interazioni chimiche e topologiche con la silice si è pensato di operare un annealing dei sistemi analizzati.

<b>Pressione CO<sub>2</sub> (Torr)</b>	<b>Poliimide diffusività (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Poliimide Annealed diffusività (cm<sup>2</sup>/s)</b>
7	3.6 e-10	-
15	6.04 e-10	3.82 e-10
30	6.63 e-10	4.26 e-10
60	8.27 e-10	5.72 e-10
	Microcomposito diffusività (cm <sup>2</sup> /s)	Microcomposito annealed diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
60	7.38e-10	4.73 e-10
	Nanocomposito diffusività (cm <sup>2</sup> /s)	Nanocomposito annealed diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
60	1.76e-9	4.27 e-10

Table 4.6. Confronto diffusività poliimide , poliimide annealed, microcomposito, microcomposito annealed, nanocomposito e nanocomposito annealed. I dati sono relativi alla temperatura di 30°C

Il trattamento di annealing è stato ottenuto tenendo i campioni analizzati per 3 ore a 350°C in N<sub>2</sub> ed è stato realizzato allo scopo di conferire un rilassamento del sistema verso il suo stadio di equilibrio che è caratterizzato da una riduzione di volume specifico a cui è associata una riduzione di volume libero.

Tale temperatura è stata scelta in quanto sufficientemente prossima alla T<sub>g</sub> della poliimide, che risulta pari a 370°C, da innescare una mobilità sufficientemente elevata da rendere i tempi di rilassamento confrontabili con la scala di tempo del processo di aging stesso adottato (3h). La diminuzione di volume è confermata ad esempio nel caso della poliimide dalla riduzione di spessore che passa per il campione esaminato da 32µm a 27.5 µm. Più in generale per tutti i campioni esaminati la riduzione di volume libero è indirettamente confermata dalla diminuzione del coefficiente di diffusività al seguito del processo di annealing ad una fissata attività. Si vedano le figure 4.37-4.41 per comprendere l'effetto dell'annealing sulle diffusività dei campioni in esame. In tabella 4.6 sono riportati i dati relativi alla poliimide ed alla poliimide annealed a diverse attività. In entrambi i campioni si osserva che la diffusività aumenta con l'attività del gas in linea come detto con la teoria di dual sorption-dual diffusion. In tabella 4.6 sono inoltre riportati i coefficienti di

diffusione del campione microcomposito e del nanocomposito soggetti ad annealing alla pressione di 60 Torr. Si osserva che il processo di annealing ha anche in questo caso un significativo effetto sul volume libero e quindi sul coefficiente di diffusività. In particolare la diffusività del microcomposito annealed rimane ancora un po' più bassa di quella della matrice annealed, come avviene per i due campioni non annealed. Nel caso del nanocomposito la riduzione della diffusività è molto più significativa e porta il campione ad avere valori di diffusività leggermente più bassi del microcomposito e quindi più bassi della poliimide. Ciò sembra confermare che le diffusività più elevate mostrate dal nanocomposito rispetto alla poliimide sono dovute ad un'eccesso di volume libero connesso alla struttura di out of equilibrium di tale sistema. Si noti che una volta densificati il microcomposito ed il nanocomposito il confronto tra gli stessi mostra che il sistema con una morfologia più dispersa e quindi più efficace nel conferire maggiore tortuosità al percorso diffusivo del penetrante gassoso presenta coerentemente una diffusività minore.

La riduzione del volume libero con il trattamento di aging è confermata dalla ridotta solubilità mostrata dai campioni soggetti ad annealing rispetto a quelli non trattati (figure 4.42 e 4.43). Questo è infatti imputabile al ridotto contributo derivante dall'adsorbimento sui siti di interazione specifici derivanti dall'eccesso di volume libero tipici dell'out-equilibrium struttura dei sistemi vetrosi. Si noti che le curve riportano esclusivamente un confronto relativo delle curve di assorbimento in quanto sono state ottenute dividendo l'altezza del picco di assorbanza derivante dalla CO<sub>2</sub> in fase polimero per lo spessore del campione. Per ottenere le curve assolute di assorbimento tale valore andrebbe diviso per l'assorbività molare che tuttavia risulta essere una semplice costante moltiplicativa nell'ambito dell'indagine qui effettuata in quanto funzione del solo penetrante (legge di Lambert-Beer).

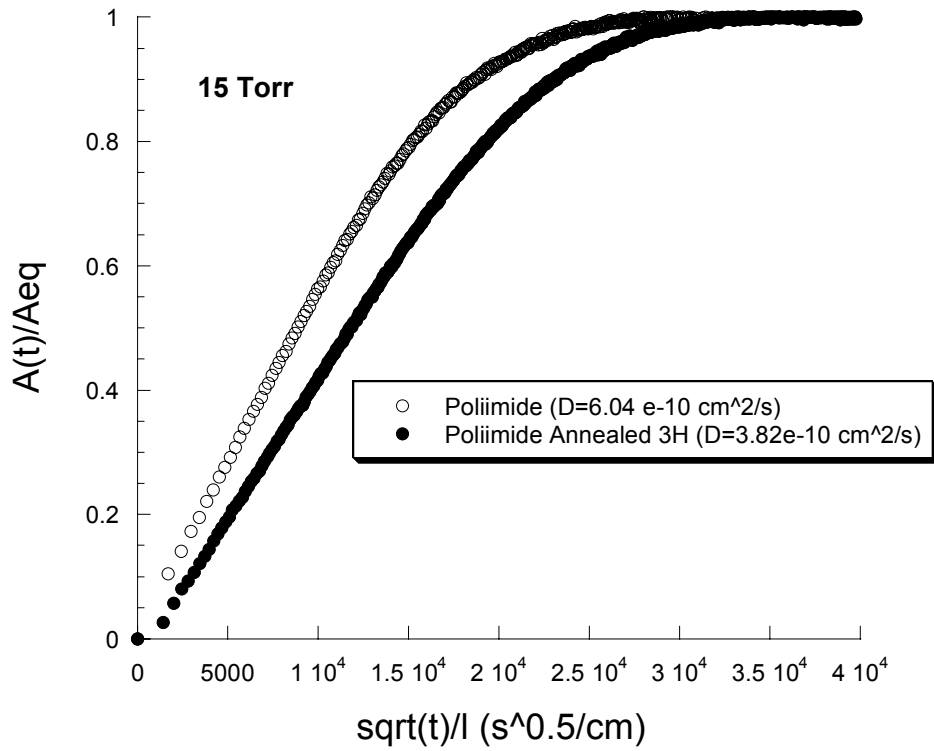


Figura 4.37 .Confronto della cinetica di assorbimento per la poliammide a 15 Torr

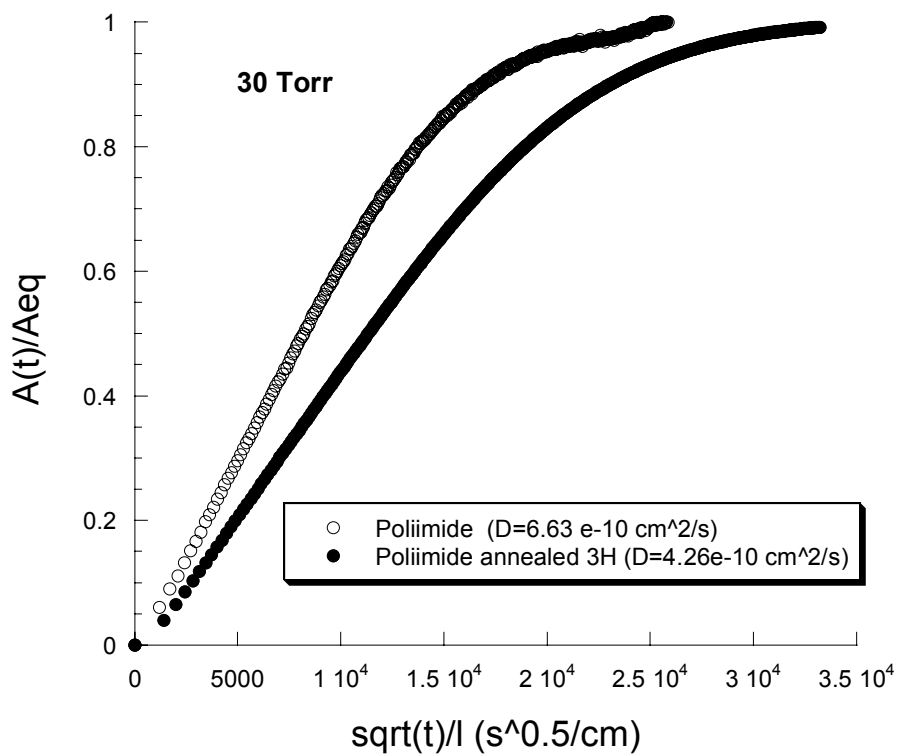


Figura 4.38. Confronto della cinetica di assorbimento per la poliiimide a 30 Torr



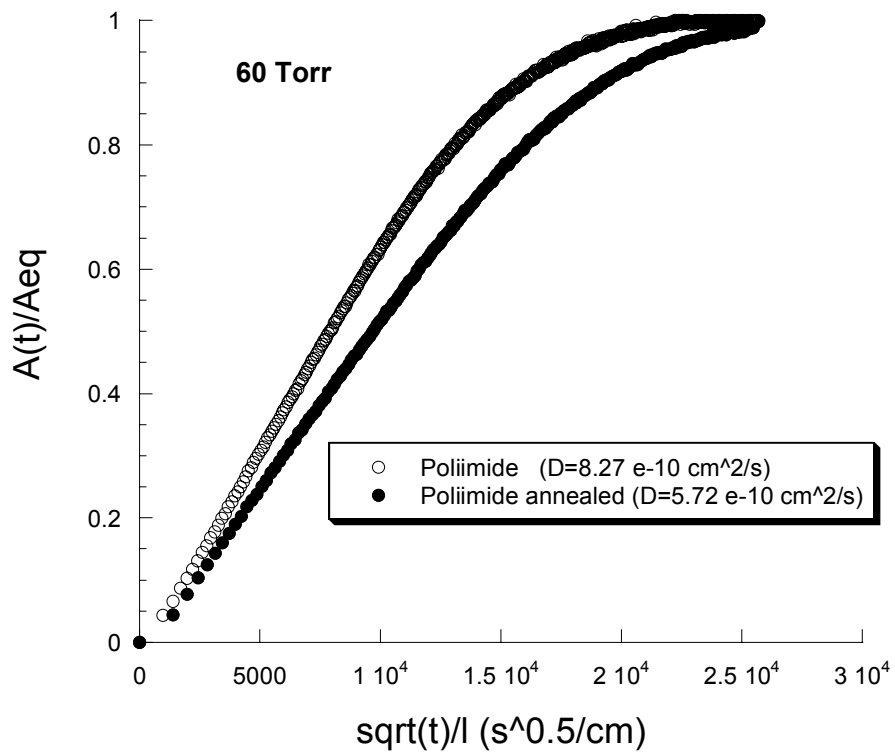


Figura 4.39. Confronto della cinetica di assorbimento per la poliimide a 60 Torr

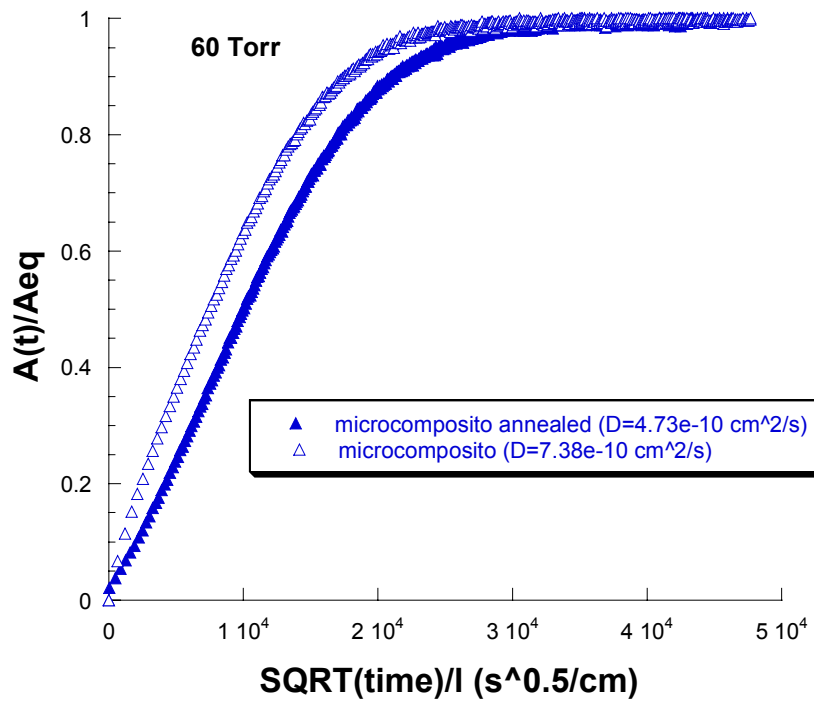


Figura 4.40. Confronto della cinetica di assorbimento per il microcomposito a 60 Torr

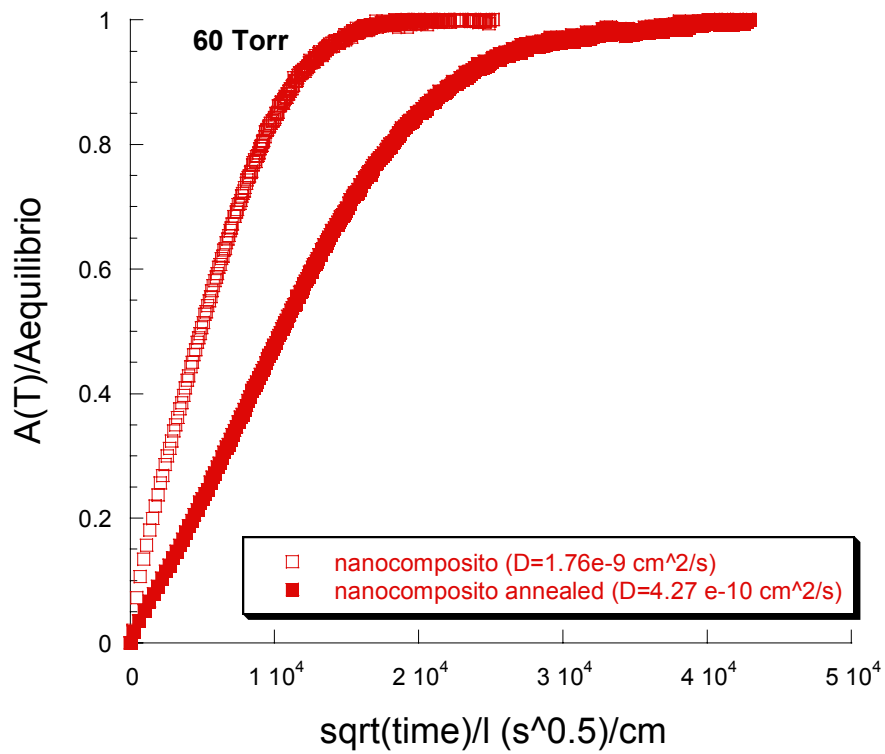


Figura 4.41. Confronto della cinetica di assorbimento per il nanocomposito a 60 Torr

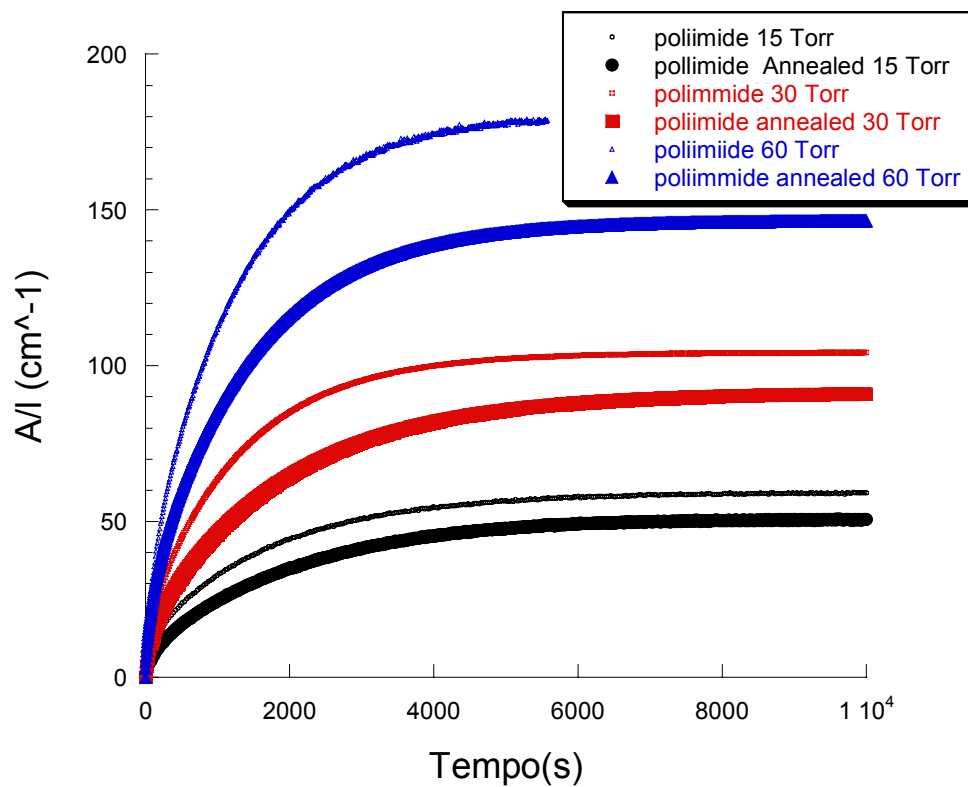


Figura 4.42. Confronto dell'assorbimento per la poliimide a differenti pressioni

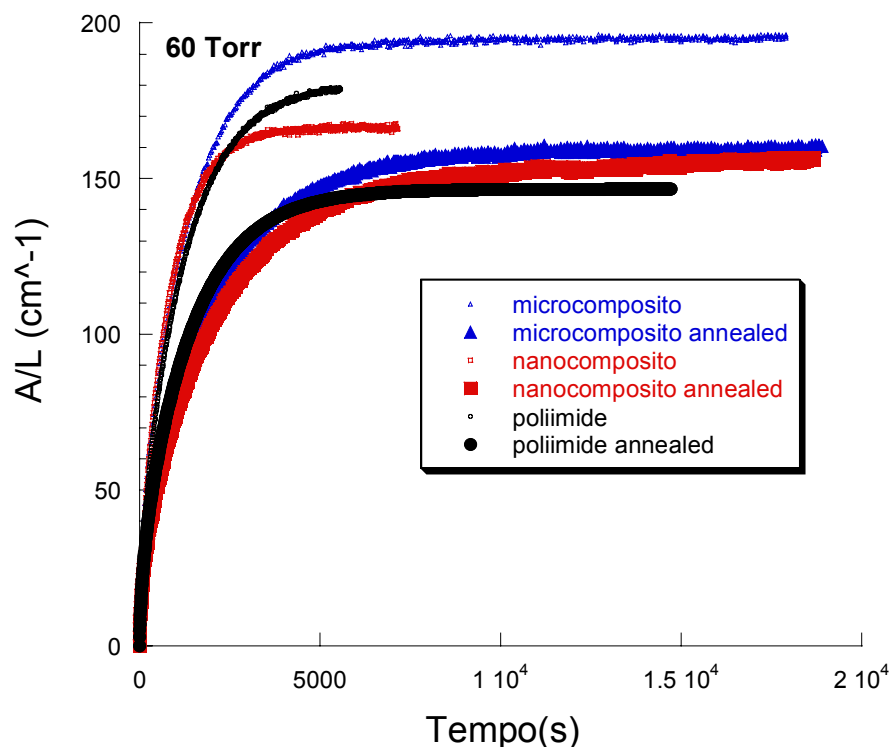


Figura 4.43. Confronto dell'assorbimento per i tre campioni analizzati a 60 Torr

Temperatura (°C)	Spessore (µm)	Solubilità [(cm <sup>3</sup> (STP))/(cm <sup>3</sup> *atm)]	Permeabilità [(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
30	29.5	12.47	1.7252e-08	1.3834e-09
35	29.5	11.15	1.8800e-08	1.6864e-09
40	29.5	9.54	2.0309e-08	2.1278e-09
45	29.5	8.91	2.2497e-08	2.5240e-09

Tabella 4.7. Nanocomposito

Temperatura (°C)	Spessore (µm)	Solubilità [(cm <sup>3</sup> (STP))/(cm <sup>3</sup> *atm)]	Permeabilità [(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
30	17.5	16.55	1.7027e-08	1.0291e-09
35	17.5	13.85	1.8464e-08	1.3335e-09
40	17.5	11.30	1.9364e-08	1.7136e-09
45	17.5	8.92	1.9908e-08	2.2327e-09

Tabella 4.8. Poliimide

Temperatura (°C)	Spessore (µm)	Solubilità [(cm <sup>3</sup> (STP))/(cm <sup>3</sup> *atm)]	Permeabilità [(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
30	29.5	21.28	1.9109e-08	8.9794e-10
35	29.5	19.56	2.1168e-08	1.0820e-09
40	29.5	16.81	2.2323e-08	1.3277e-09
45	29.5	13.62	2.3541e-08	1.7286e-09

Tabella 4.9. Microcomposito

Nelle tabelle 4.7, 4.8, 4.9 sono riportati i dati di permeabilità e di diffusività ottenuti sul nanocomposito, sulla poliimide e sul microcomposito utilizzando come gas la CO<sub>2</sub> con gradiente di pressione monte-valle di 760Torr. (0 Torr a valle). Assumendo inoltre un tipico comportamento Fickiano ideale (approssimazione plausibile per i sistemi vetrosi analizzati in un range di pressione non troppo ampio) si è anche stimato l'assorbimento come rapporto tra la permeabilità e l'assorbimento. Si noti che in tutti i campioni esaminati le isoterme di assorbimento della CO<sub>2</sub> sono decrescenti con la temperatura e questo è consistente con un comportamento caratterizzato da interazioni specifiche. I dati di diffusività sono stati ricavati dal time lag delle prove di permeabilità nell'ipotesi di comportamento Fickiano non ideale e sono da intendersi come valori medi integrale del coefficiente di "mutual diffusion" D nell'intervallo 0-760 torr. Tale ipotesi è coerente con i risultati riscontrati dalle prove IR se pur condotte a differenti range di attività, temperature ed è un risultato tipico dei polimeri vetrosi per cui si è ipotizzato che valga ragionevolmente anche nei range di pressione e temperatura qui esaminati. Si noti che tali valori di diffusività sono più elevati di quelli ottenuti dalle prove IR, e questo è dovuto sia al fatto che le prove di permeabilità sono state condotte a temperature maggiori, sia al fatto che il sistema in esame nelle prove di permeabilità è meno caricato (10% in peso di silice), sia al fatto che le prove IR sono state condotte ad attività più basse e come è noto in sistemi vetrosi come quelli analizzati il coefficiente di mutual diffusion risulta essere una funzione crescente dell'attività. Si veda a tal proposito il modello di dual sorption-dual diffusion descritto nella sezione di modellazione del trasporto di penetranti in polimeri.

In tutti e tre i campioni la permeabilità e la diffusività sono funzioni crescenti della temperatura. Questo è un risultato ragionevole considerando che la temperatura dovrebbe favorire la mobilità del penetrante. Risultati diversi per la permeabilità sono tuttavia possibili in sistemi in cui l'assorbimento è decrescente con la temperatura e tale effetto è dominante sull'aumento di mobilità. Questo è tipico di sistemi penetrante-polimero fortemente interagenti con interazioni specifiche esotermiche. Analogamente in sistemi che presentano effetti forti di plasticizzazione indotti dal penetrante che portano ad una significativa riduzione della Tg del sistema polimero-penetrante e quindi ad una riduzione del volume libero l'aumento di temperatura può favorire una riduzione del volume libero e quindi giustificare una riduzione della diffusività. Tuttavia nel caso di penetranti gassosi di dimensioni piuttosto ridotte è ragionevole assumere che il diffondente utilizza i cammini interconnessi formati dai microvuoti derivanti dall'eccesso di volume libero. Per range di temperatura non troppo elevati rispetto alla distanza dalla Tg la distribuzione dimensionale di detti cammini non cambia in maniera significativa e le molecole di penetrante trovano ancora sostanzialmente un numero sufficientemente elevato di microvuoti interconnessi. In tal caso è ragionevole che D aumenti con la temperatura per effetto dell'aumento di mobilità. In conclusione

l'andamento trovato per la permeabilità P e la diffusività D con la temperatura è plausibile per sistemi gas-polimero non significativamente interagenti ed in cui la matrice si trovi allo stato vetroso. Questa situazione è riconducibile al sistema in esame. In particolare la debole interazione tra diffondente e polimero trova conferma nell'assenza di shift significativi del picco di assorbimento della CO<sub>2</sub> in fase polimero. ( risultato non riportato per brevità)

Dalle tabelle si nota che  $P_{\text{microcomposito}} > P_{\text{Poliimide}} > P_{\text{nanocomposito}}$  ad ogni T e che  $D_{\text{nanocomposito}} > D_{\text{Poliimide}} > D_{\text{microcomposito}}$ . Il secondo risultato è coerente con quanto trovato a 30°C ed al variare dell'attività con le prove IR.

L'inversione nel comportamento riscontrato per le permeabilità è giustificabile da un andamento del tipo: assorbimento nanocomposito < assorbimento poliimide < assorbimento microcomposito. Tale andamento è stato riscontrato a 30°C in range di attività 0-60 Torr come si è visto dalle prove IR. Tuttavia poiché il comportamento di questi sistemi in termini di assorbimento sembra derivare da differenze di tipo morfologiche è plausibile che simili disuguaglianze riscontrate siano ancora rispettate nelle condizioni operative delle prove di permeazione.

(Il fatto che tale andamento degli assorbimenti è confermato dai dati riportati in tabella 4.7, 4.8, 4.9 nei range di pressione qui esaminati è ovviamente un puro risultato matematico "a posteriori e non rappresenta pertanto una prova dell'effetto dell'assorbimento).

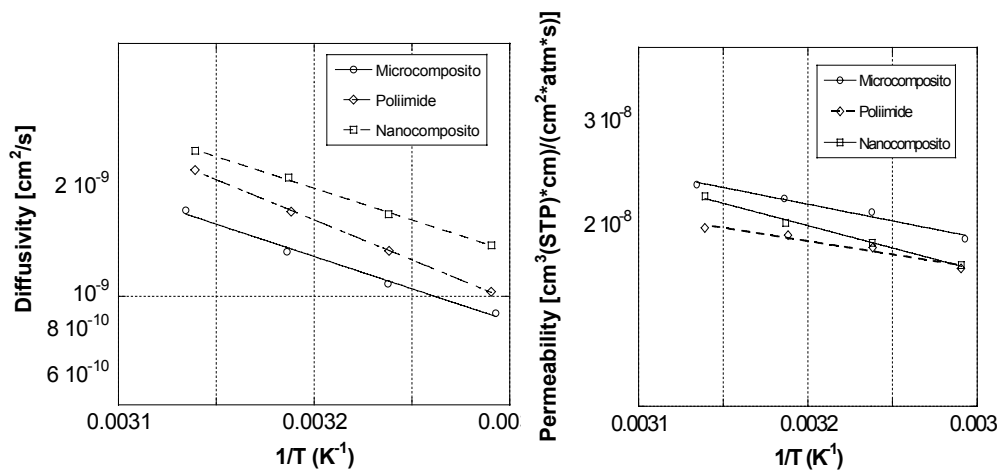


Figura 4.44. Diffusività e permeabilità dei tre campioni in esame

Al fine di analizzare la selettività di tali campioni al 10% in peso di silice state condotte prove di permeabilità all'N<sub>2</sub> (tale molecola apolare non consente come è noto una sua analisi all' IR).

Temperatura (°C)	Spessore (µm)	Solubilità [(cm <sup>3</sup> (STP))/(cm <sup>3</sup> *atm)]	Permeabilità [(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
30	29.5	0.275	3.1771e-10	1.1566e-09
35	29.5	0.440	5.3111e-10	1.2060e-09
40	29.5	0.359	5.5457e-10	1.5458e-09
45	29.5	0.410	7.3116e-10	1.7830e-09

Tabella. 4.10. Nanocomposito

Temperatura (°C)	Spessore (µm)	Solubilità [(cm <sup>3</sup> (STP))/(cm <sup>3</sup> *atm)]	Permeabilità [(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
30	17.5	0.303	7.4365e-10	2.4513e-09
35	17.5	0.222	7.6081e-10	3.4332e-09
40	17.5	0.191	8.2238e-10	4.3050e-09
45	17.5	0.222	9.9403e-10	4.4600e-09

Tabella. 4.11. Poliidimide

Temperatura (°C)	Spessore (µm)	Solubilità [(cm <sup>3</sup> (STP))/(cm <sup>3</sup> *atm)]	Permeabilità [(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
30	29.5	0.393	4.0381e-10	1.0275e-09
35	29.5	0.423	5.0550e-10	1.1952e-09
40	29.5	0.379	5.6725e-10	1.4970e-09
45	29.5	0.435	7.2924e-10	1.6781e-09

Tabella. 4.12. Microcomposito

Nelle tabelle 4.10-4.11-4.12 sono riportati i dati di permeabilità e di diffusività ottenuti sul nanocomposito, sulla poliidimide e sul microcomposito utilizzando come gas la N<sub>2</sub>. Assumendo inoltre un tipico comportamento Fickiano (approssimazione plausibile per sistemi vetrosi analizzati in un range di pressione non troppo ampio) si è anche stimato l'assorbimento come rapporto tra la permeabilità e l'assorbimento (Pressione valle 0 e Pressione monte 760 Torr). Si osserva ancora una volta che D e P crescono con la temperatura. Si noti che la P dell'N<sub>2</sub> è minore di due ordini di grandezza rispetto a quella della CO<sub>2</sub> in tutti i campioni mentre l'ordine di grandezza delle diffusività è simile. Questo fa ipotizzare che l' N<sub>2</sub> presenta isoterme di assorbimento molto più basse rispetto a quelle della CO<sub>2</sub> il che è plausibile vista che le isoterme di assorbimento dell'N<sub>2</sub> sono tipicamente basse in molti sistemi polimerici data la bassa capacità dell'N<sub>2</sub> di interagire con essi. Inoltre per lo stesso motivo tali isoterme sono sostanzialmente costanti con la temperatura (si vedano le tabelle) e questo è tipico di sistemi debolmente interagenti. Inoltre si osserva che il microcomposito ed il nanocomposito presentano valori di permeabilità all'N<sub>2</sub> simili tra loro e minori rispetto alla poliidimide. La diffusività all' N<sub>2</sub> del microcomposito è leggermente minore di quella del nanocomposito. La diffusività della poliidimide è inoltre significativamente maggiore

rispetto a quella degli ibridi. In conclusione i due ibridi presentano un aumento delle proprietà barriera alla N<sub>2</sub> rispetto alla matrice. Il diverso comportamento rispetto alla CO<sub>2</sub> del microcomposito (dove P è maggiore rispetto alla poliimide) può essere ascritto al maggiore assorbimento di detto gas. Inoltre si osservi che la D alla CO<sub>2</sub> del nanocomposito non annealed risulta maggiore di quella della poliimide non annealed, mentre il contrario avviene per quanto concerne l'azoto. Questo secondo risultato può essere giustificato osservando che le dimensioni caratteristiche dei microvuoti percolativi distribuiti nel bulk polimerico dovuti alla struttura di out-of equilibrium, che nel nanocomposito consentono un aumento della diffusività alla CO<sub>2</sub> rispetto alla poliimide non sono tali da risultare utilizzabili per le molecole di N<sub>2</sub>.

Questo risultato non deve sorprendere perché la molecola di CO<sub>2</sub> è come è noto caratterizzata da una forma oblunga, per cui pur presentando un diametro di Van Der Waals maggiore rispetto all'azoto, che presenta una forma più sferica, presenta un diametro cinetico (quello misurato con opportuni setacci molecolari inorganici) minore, come si vede in tabella 4.13.

In definitiva i campioni ibridi presentano una minore diffusività e permeabilità all'N<sub>2</sub> rispetto alla poliimide perché in essi prevale l'effetto di tortuosità.

Gas	Kinetic diameter (Å)	Volume di Van der Waals (nm <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	3.30	0.0711
N <sub>2</sub>	3.64	0.0642

Tabella 4.13

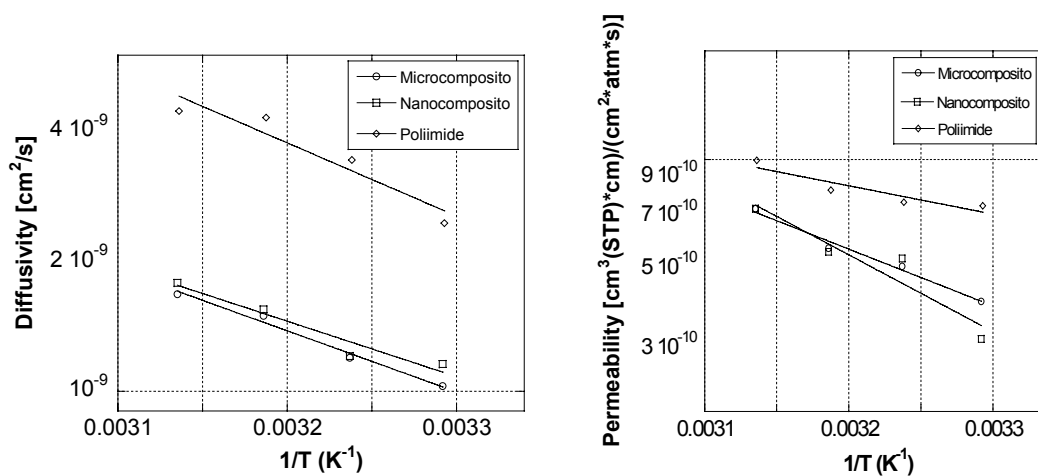


Figura 4.45. Diffusività e permeabilità alla N<sub>2</sub> dei tre campioni in esame

Per i sistemi in cui si è riscontrata una diffusività ai penetranti minore rispetto alla poliimide, si è proceduto ad analizzare la deviazione di questo comportamento da un andamento classico di sistemi ideali filler- polimero con carica non permeabile. Si è proceduto pertanto a convertire la percentuale in massa di carica in termini di frazione volumetrica e si è quindi applicata la legge di Maxwell, vista la morfologia sferica di tali campioni.

Va detto che tale calcolo può risultare tuttavia di difficile interpretazione perché non si dispone di dati rigorosi per la densità della silice, visto che è ottenuta da reazione sol-gel. In particolare tale densità può essere stimata indirettamente da misure di densità sull'ibrido e sulla poliimide assumendo l'additività dei volumi, ma in questo modo si trascura proprio l'effetto di formazione dei microvuoti che tanto peso ha nell'analisi in questione. Da tali dati nell'ipotesi di additività dei volumi si è ricavato una densità per la poliimide di 1.409 g/cm<sup>3</sup> e per la silice di 1.974 g/cm<sup>3</sup>.

Questo comporta una frazione volumetrica di silice nel caso di una percentuale in massa del 23% pari a 0.17, ed una frazione volumetrica di silice nel caso di una percentuale in massa del 10% pari a 0.07.

Per il microcomposito non annealed caricato al 23% in peso l'equazione di Maxwell per la diffusività (si veda la sezione di trasporto in nanocompositi) fornisce una diffusività attesa alla CO<sub>2</sub> riportata in tabella 4.14

<b>Diffusività (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Diffusività teorica (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Pressione (Torr)</b>
5.78 e-9	5.3176 e-9	5
7.49 e-9	6.8908 e-9	30
9.89 e-9	9.0988 e-9	60

Tabella 4.14. Confronto tra le diffusività sperimentali e quelle teoriche previste dal modello di Maxwell per il microcomposito al 23% in peso di silice e penetrante CO<sub>2</sub>

L'incertezza sulla densità della silice e sulla morfologia che essa assume, non necessariamente sferica non consente di trarre conclusioni definitive, ma sembra plausibile che i valori sperimentali più alti siano dovuti ad un contributo dei microvuoti al trasporto che in parte compensa il pur prevalente effetto di tortuosità rispetto alla poliimide.

Nel caso del nanocomposito annealed caricato al 23% la diffusività prevista da Maxwell a partire dalla poliimide annealed a 60 Torr è 5.2624 e-10 cm<sup>2</sup>/s rispetto al dato sperimentale di 4.27e-10 cm<sup>2</sup>/s. La discrepanza significativa tra il dato sperimentale, che è ora più basso deriva dal fatto che il filler incide sul processo di annealing del polimero.



Nelle tabelle 4.15-4.16 sono riportati i confronti tra le permeabilità e le diffusività ottenute per i due ibridi utilizzando come penetrante azoto, rispetto ai dati teorici previsti dalle equazioni di Maxwell per P e D (si veda la sezione relativa al trasporto in nanocompositi).

T (°C)	Permeabilità [(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)	Permeabilità teorica[(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
30	4.0381e-10	1.028e-09	6.6067 e-10	2.304 e-9
35	5.0550e-10	1.2e-09	6.7853 e-10	3.264 e-9
40	5.6725e-10	1.5e-09	7.3210 e-10	4.128 e-9
45	7.2924e-10	1.61e-09	8.88387 e-10	4.2816 e-9

Tabella 4.15. Confronto tra le permeabilità e le diffusività sperimentali e quelle teoriche previste dal modello di Maxwell per il microcomposito al 10% in peso di silice e penetrante N<sub>2</sub>

T (°C)	Permeabilità [(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)	Permeabilità teorica[(cm <sup>3</sup> (STP)*cm)/(cm <sup>2</sup> *s*atm)]	Diffusività (cm <sup>2</sup> /s)
30	3.1771e-10	1.156e-09	6.6067 e-10	2.304 e-9
35	5.3111e-10	1.206e-09	6.7853 e-10	3.264 e-9
40	5.5457e-10	1.546e-09	7.3210 e-10	4.128 e-9
45	7.3116e-10	1.783e-09	8.88387 e-10	4.2816 e-9

Tabella 4.16. Confronto tra le permeabilità e le diffusività sperimentali e quelle teoriche previste dal modello di Maxwell per il nanocomposito al 10% in peso di silice e penetrante N<sub>2</sub>

Si osserva che i valori sperimentali sono significativamente più bassi rispetto a quelli teorici, questo fa ipotizzare, visto che in questi sistemi prevale l'effetto di tortuosità rispetto alla creazione di microvuoti, che la morfologia della silice è caratterizzata da un rapporto di forma più elevato di quello sferico, in quanto lo scaling su D e P sembra più efficace di quello previsto da Maxwell.

Il diverso comportamento mostrato dai campioni esaminati per quanto riguarda le proprietà barriera alla CO<sub>2</sub> ed all'N<sub>2</sub> ha portato ad indagare la selettività di questi campioni.

Il confronto tra le diffusività e le permeabilità per i campioni esaminati tra i due penetranti gassosi sono riportati in figura 4.46 e le selettività sono riportate in Tabella 4.17.

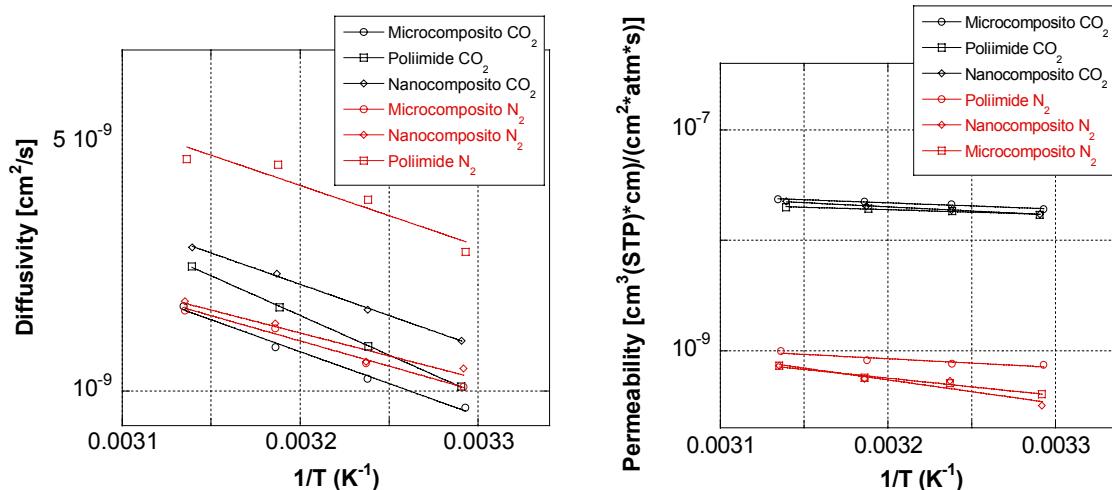


Figura 4.46. Confronto tra le diffusività e le permeabilità alla CO<sub>2</sub> ed all' N<sub>2</sub> per il microcomposito al 10%in peso di silice, per il nanocomposito al 10% in peso di silice e per la poliidide.

I valori di diffusività e permeabilità relativa sono stati così ottenuti dalle misure sui due sistemi binari studiati . Tale analisi è utile da un punto di vista qualitativo, ma va ricordato che la diffusività in sistemi multicomponente è a rigore descritta da una matrice di coefficienti di mutual diffusion che sono correlati a diffusività termodinamiche che dipendono dalle concentrazioni di tutte le specie presenti. Inoltre il meccanismo di assorbimento sui siti di interazione specifica in polimeri vetrosi è di tipo competitivo.

Campione	Temperatura (°C)	Diffusività CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Permeabilità CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
<b>Nanocomposito</b>	30	1.1961	54.301
	35	1.3983	35.398
	40	1.3765	36.621
	45	1.4156	30.769
<b>Poliimide</b>	30	0.41982	22.897
	35	0.38841	24.269
	40	0.39805	23.546
	45	0.50061	20.028
<b>Microcomposito</b>	30	0.87391	47.320
	35	0.90529	41.876
	40	0.88691	39.353
	45	1.0301	32.282

Tabella 4.17. Rapporto di selettività in termini di diffusività e di permeabilità.

Si osserva che il valore di selettività in termini di P maggiore si ottiene per il campione nanocomposito alla temperatura di 30 °C (54.301), mentre il più basso per il campione microcomposito a 45 °C (20.028).

L'analisi della tabella mostra che tutti i campioni mostrano una selettività in termini di P decrescente nel range di T 35-45°C. Questo è dovuto ad un incremento della permeabilità dell' $N_2$  con la temperatura maggiore di quanto non avvenga con la  $CO_2$ . Tali dati pur risultando interessanti da un punto di vista applicativo sono tuttavia di difficile interpretazione visto la mancanza di dati di assorbimento ottenuti da prove di assorbimento all' $N_2$ . Per questo motivo si è deciso di riportare anche i dati di selettività in termini di diffusività. In ogni caso è evidente che i due campioni microcomposito e nanocomposito presentano una selettività in termini di permeabilità maggiore rispetto alla poliimide e che il nanocomposito presenta la selettività maggiore in quanto presenta maggiore selettività anche in termini di diffusività al contrario di quanto accade per il microcomposito. Nel microcomposito i microvuoti sono di dimensioni maggiori è pertanto non sono in grado di selezionare preferenzialmente la molecola di diametro cinetico maggiore, tuttavia il suo maggiore assorbimento di  $N_2$  giustifica la maggiore permeabilità all' $N_2$  rispetto alla  $CO_2$ .

Il diverso comportamento dei due penetranti in termini di selettività per la permeabilità è ovviamente il risultato del prodotto tra la selettività in termini di diffusività e quella in termini di assorbimento. Tutti i sistemi analizzati presentano solubilità all' $N_2$  di due ordini di grandezza inferiori rispetto alla  $CO_2$  che ha una maggiore capacità di interagire con la polare silice e con la poliimide. La diffusività all' $N_2$  del microcomposito è invece leggermente superiore rispetto a quella alla  $CO_2$ . Questo alla luce di quanto detto a proposito dell'effetto della morfologia dei microvuoti sulla mobilità dei penetranti è dovuto alla maggiore mobilità della molecola di  $N_2$  nel bulk polimerico come confermato dai dati sulla poliimide pura. La diffusività del  $N_2$  nel nanocomposito è invece leggermente inferiore rispetto quella alla  $CO_2$ . Il risultato finale in termini di selettività alla permeabilità è che il nanocomposito presenta la più elevata selettività con una permeabilità alla  $CO_2$  significativamente maggiore rispetto a quella all' $N_2$ . (Rapporto massimo a 30°C pari a 54).

Tutta l'analisi sin qui condotta, in cui l'assorbimento gioca un ruolo significativo sulla selettività in termini di permeabilità, è basata sul fatto che il meccanismo dominante nel trasporto di tali membrane è ancora quello derivante dalla serie assorbimento più diffusione, il che significa che il contributo del trasporto in microvuoti non è percolante realizzandosi in serie a quello che si manifesta nel bulk polimerico, piuttosto che in parallelo.

#### **Bibliografia Capitolo IV**

- [1] Winter et.al., Journal of Rheology, 30 367 (1986)
- [2] Winter et.al, Journal of Rheology, 31 683 (1987)
- [3] T.S Chung et.al, Prog. In Pol.Sci, 32 (2007) 483

## Conclusioni e sviluppi futuri

In questo lavoro di tesi sono state investigate le proprietà di trasporto di massa di nanocompositi inorganici a matrici polimeriche convenzionali gommose e vetrose.

In particolare il sistema a matrice gommosa polipropilenica è stato caricato con fillers ad alto rapporto di forma (clays) dispersi con la tecnica di melt compounding, mentre il sistema a matrice vetrosa poliimmidica è stato caricato con silice dispersa in seguito ad una reazione di sol-gel in soluzione.

L'esfoliazione di fillers nanometrici impermeabili ad alto rapporto di forma in membrane polimeriche è geometricamente associato ad un incremento di tortuosità per il cammino diffusivo dei penetranti gassosi il che dovrebbe idealmente comportare un incremento delle proprietà barriera rispetto alla matrice pura. Questo effetto è particolarmente rilevante in sistemi in cui il filler è opportunamente orientato con la sua superficie di dimensione maggiore ortogonale alla direzione del gradiente di attività del penetrante. La tendenza spontanea alla smiscelazione dei sistemi polimero/clay (idrofobo/polare) rende necessaria la compatibilizzazione della fase inorganica ed talvolta va opportunamente funzionalizzata anche la fase polimerica (come avviene proprio nel caso in esame del polipropilene). Gli stessi sistemi compatibilizzati presentano ancora ampie lacune di miscibilità, per cui effetti anche minimi di degradazione chimica dei gruppi funzionali impiegati per la compatibilizzazione, possono compromettere il raggiungimento di strutture intercalate o a maggior ragione esfoliate. Ragion per cui diviene fondamentale il controllo dei parametri di processo (temperatura, tempo ed atmosfera controllata). Ciò è coerente con quanto previsto dalla teoria di Balasz relativa alla termodinamica dei sistemi clay-polimero

Taluni parametri di processo (temperatura, tempo, intensità delle forze di shear,) giocano inoltre un ruolo essenziale nel raggiungimento di strutture di out-equilibrium esfoliate ed orientate, che possono tuttavia rimanere congelate in un tempo confrontabile con quello caratteristico delle applicazioni, vista la non brownianità del comportamento del filler.

In un nanocomposito reale bisogna inoltre tenere conto che lo sviluppo della regione di interfase (che in tali sistemi rappresenta una frazione volumetrica significativa) può essere caratterizzata da microvuoti e/o minore impacchettamento delle catene polimeriche. Tale regione, a più bassa densità, può pregiudicare significativamente le proprietà barriera, fornendo cammini percolativi paralleli al bulk polimerico caratterizzati da una maggiore diffusività. In quest'ottica, nel caso di polimeri altamente cristallini, come il polipropilene, è opportuno anche comprendere quali effetti la carica può avere sul meccanismo di cristallizzazione del polimero stesso, che a sua volta può avere effetti significativi sulle proprietà barriera, dal momento che le regioni cristalline inducono un

aumento di tortuosità al cammino diffusivo ed inoltre riducono la mobilità dei segmenti polimerici nelle regioni amorfe, aumentando l'energia di attivazione del meccanismo diffusivo del penetrante come descritto dalla teoria del volume libero.

Poiché il meccanismo diffusivo dei penetranti nei sistemi polimerici gommosi è fortemente correlato alla mobilità segmentale delle catene polimeriche e alla morfologia del sistema filler-polimero si è proceduto ad una dettagliata analisi reologica di tali sistemi, non solo utile per comprendere l'effetto del clay sulla processabilità del sistema quanto soprattutto per avere informazioni indirette sullo stato morfologico.

I materiali a matrice polipropilenica analizzati in questo lavoro di tesi hanno mostrato tuttavia che la sola analisi reologica non è in grado di fornirci indicazioni indirette sulle proprietà barriera di detti ibridi. Infatti anche gli ibridi che hanno evidenziato un comportamento reologico di tipo solid-like, e dai quali ci si attendeva dunque una riduzione della permeabilità, hanno invece manifestato le medesime proprietà barriera della matrice pura.

Si noti che le proprietà reologiche sono state investigate sul fuso in azoto, mentre le proprietà barriera sono state studiate su membrane ottenute per pressatura in aria. Analisi termogravimetriche non mostrano macroscopici effetti di degradazione chimica del sistema durante la pressatura.

A tal proposito negli sviluppi futuri per lo studio delle proprietà barriera si procederà a realizzare membrane direttamente in azoto.

Parallelamente si sta pensando di indagare le proprietà di trasporto del fuso con una bilancia magnetica e correlare le informazioni ottenute con misure morfologiche da fuso, utilizzando ad esempio un sistema SAXS sotto vuoto ed a controllo di temperatura.

In ogni caso il fatto che anche i sistemi in cui si è manifestata la formazione di un network non mostrano significativi effetti barriera può essere facilmente compreso già sulla base delle informazioni acquisite: l'analisi reologica delle stress relaxation e degli effetti combinati di preshear non lineari e di aging ha mostrato che tale network ha una natura filler-polimero piuttosto che filler-filler. Pertanto la soglia critica di frazione volumetrica per l'ottenimento di un gel solid-like è minore di quella necessaria al conseguimento di elevate proprietà barriera, in quanto la percentuale di filler adottata potrebbe non essere sufficiente alla formazione di un array esfoliato omogeneamente disperso nel materiale.

Inoltre è ragionevole assumere che la riduzione di mobilità dei segmenti di catena polimerica associati al network filler-polimero si esplica su una scala caratteristica più grande di quella che regola il meccanismo di trasporto del penetrante.

Questo effetto combinato con la non perfetta compatibilizzazione filler-polimero (formazione locale di microvuoti) può giustificare l'assenza di significativi effetti barriera connessi comunque alla ridotta mobilità del polimero.

Per quanto riguarda tale effetto dei microvuoti sarebbe interessante eseguire prove di assorbimento di gas su tali membrane. Al momento si sta mettendo a punto un sistema gravimetrico per la realizzazione di tali misure, poiché gli alti spessori in gioco non consentono di realizzare prove IR quantitative.

Per i nanocompositi a matrice vetrosa (sistemi poliimmide-silice) analizzati in questo lavoro di tesi, particolare attenzione è stata rivolta all'effetto che la morfologia ha sulle proprietà di trasporto di massa. Ciò è stato fatto non solo al fine di ottimizzare le proprietà barriera di questi sistemi, ma anche allo scopo di comprendere la relazione tra la morfologia e la selettività in termini di permeabilità a diversi penetranti gassosi. A tale scopo sono stati utilizzati due diversi penetranti ( $\text{CO}_2$  ed  $\text{N}_2$ ). Nel primo caso le proprietà barriera sono state studiate mediante analisi IR quantitativa e mediante misure dirette di permeabilità (e di diffusività dal time lag delle prove di permeabilità). Nel caso della molecola apolare di azoto non si possono eseguire prove IR e pertanto sono state condotte solo misure dirette di permeabilità.

Sono state selezionate due tipologie di campioni, una in cui la silice è stata dispersa senza l'utilizzo tra i suoi precursori sol-gel di un compatibilizzante, ed una in cui è stato utilizzato un compatibilizzante. Nel primo caso (microcomposito), le analisi morfologiche hanno mostrato che la regione di interfase filler-polimero è caratterizzata da scarsa adesione interfacciale con connessa formazione di microvuoti, ed inoltre la silice risulta dispersa in aggregati di dimensione micrometrica separati tra loro; nel secondo caso (nanocomposito) la dispersione della silice si realizza su scala nanometrica e porta alla formazione di un ibrido maggiormente interpenetrato e caratterizzato da una buona adesione interfacciale.

Nel caso della  $\text{CO}_2$  come penetrante si è osservato che l'assorbimento del microcomposito è maggiore di quello della poliimide che è a sua volta maggiore di quello del nanocomposito. È bene ricordare che l'introduzione di cariche impermeabili e non interagenti con il penetrante, come la silice nel sistema in esame, causa di per sé un abbassamento delle isoterme di assorbimento dovuto ad un semplice scaling della frazione di massa efficace (il solo polimero). Tuttavia questo effetto ideale può essere compensato da quelli di natura morfologica come la formazione di microvuoti. È noto infatti che in sistemi vetrosi (teoria del dual sorption) un significativo contributo all'assorbimento può venire dall'adsorbimento alla Langmuir sulle superficie di microvoids derivanti dall'eccesso di volume libero tipica di queste strutture out-of equilibrium. Pertanto il maggior assorbimento del microcomposito è dovuto al contributo addizionale dei microvuoti

sviluppatasi nella regione di interfase. Nel caso del nanocomposito sembra invece essere dominante il semplice effetto di scaling dovuto alla silice.

Se si analizzano i dati di diffusività si osserva invece che essa nel caso del nanocomposito è maggiore rispetto a quella della poliimide, che è a sua volta maggiore rispetto a quella del microcomposito.

Questo è ancora una volta facilmente attribuibile alle diverse morfologie del sistema. Nel caso del microcomposito i microvuoti sono distribuiti attorno agli aggregati silicei e risultano pertanto dispersi all'interno della matrice polimerica in maniera non percolante. Questo fa sì che il meccanismo di trasporto della CO<sub>2</sub> sia ancora dominato da quello nel bulk polimerico, e la diffusività risulterà leggermente minore di quella della matrice pura in quanto la silice induce comunque un minimo effetto di tortuosità.

Nel caso del nanocomposito la formazione di un sistema interpenetrato filler-polimero determina una significativa alterazione della struttura di bulk del polimero. Durante le fasi di raffreddamento conseguenti al processo di formazione la silice vincola topologicamente il polimero determinando in esso una struttura di out-of equilibrium a maggior volume libero rispetto a quella della poliimide pura (quest'ultima è quella che di fatto si realizza anche nel bulk del microcomposito).

In altri termini nel caso del nanocomposito piuttosto che la formazione di microvuoti di dimensione mediamente maggiori ma isolati, tipica del microcomposito, si ha una struttura polimerica più aperta e, poiché il polimero costituisce la fase percolante del sistema, tale struttura favorisce significativamente la mobilità del penetrante determinando diffusività maggiori.

Sulla base di queste considerazioni, il passo successivo è consistito nel cercare di “rilassare” l'effetto di vincolo meccanico esercitato dalla silice sulla mobilità delle catene del polimero. A tale scopo sono state messe a punto delle procedure di annealing consistenti in riscaldamenti isotermi in N<sub>2</sub> a temperature sufficientemente prossime alla T<sub>g</sub> di detti sistemi per favorire il rilassamento delle catene poliimidiche. Analisi preliminari (misure di spessori) hanno mostrato che il processo di annealing porta ad uno sperato effetto di densificazione di tutti i sistemi esaminati. Al momento si sta mettendo a punto una procedura sperimentale per misurare direttamente le densità dei sistemi annealed. A tal fine si sta ottimizzando l'uso dei sistemi di misura gravimetrici già presenti nei nostri laboratori. La densità verrà ricavata da misure di spinta archimedeica utilizzando gas ad assorbimento trascurabile (Elio) di cui è nota la densità nelle condizioni operative. Le proprietà di trasporto di massa dei sistemi annealed hanno confermato per tutti i campioni analizzati l'effetto di riduzione dell'eccesso di volume libero, in quanto si è osservata una riduzione sia dell'assorbimento sia delle diffusività. L'entità di tali riduzioni è tuttavia funzione della morfologia di partenza. In particolare l'effetto di riduzione della diffusività è molto più significativo nel caso del



nanocomposito e ciò è coerente con quanto postulato precedentemente (struttura maggiormente di out-of equilibrium). Tale sistema ha mostrato di conseguenza, una volta subito il processo di annealing, una diffusività minore sia del microcomposito annealed sia della poliimide pura annealed. Infatti una volta che la fase polimerica del nanocomposito ha recuperato buona parte dell'eccesso di volume libero indotto dall'interazione topologica con la silice, l'unico effetto significativo dovuto al filler è quello dato dall'incremento di tortuosità. E tale effetto è particolarmente significativo nel caso di strutture interpenstrate come il nanocomposito.

L'analisi delle proprietà barriera ad  $N_2$  hanno mostrato un comportamento degli ibridi significativamente diverso rispetto al caso della  $CO_2$ . In particolare le diffusività e le permeabilità dell' $N_2$  per il microcomposito e per il nanocomposito nel caso di campioni non annealed sono molto simili tra di loro e leggermente inferiori a quelle della poliimide pura non annealed. Ciò può essere spiegato ipotizzando che la distribuzione dimensionale dei microvuoti nei due ibridi non consente alle molecole di  $N_2$  di utilizzare detti microvuoti per il loro cammino diffusivo e di conseguenza l'unico effetto della silice è quello associato ad un incremento di tortuosità. In particolare tale effetto di riduzione delle proprietà di trasporto di massa dovute alla silice risultano più forti rispetto a quello previsto dalla teoria di Maxwell per sfere impermeabili. Ciò è dovuto al fatto che la morfologia degli aggregati silicei non è perfettamente sferica. Il diverso comportamento tra i due gas si spiega osservando che la molecola di  $CO_2$ , pur avendo un diametro di Van Der Waals maggiore di quella di  $N_2$ , ha una forma maggiormente oblunga caratterizzata da un diametro cinetico minore.

Il diverso comportamento dei due penetranti in termini di selettività per la permeabilità è ovviamente il risultato del prodotto tra la selettività in termini di diffusività e quella in termini di assorbimento. Tutti i sistemi analizzati presentano solubilità all' $N_2$  inferiori di circa due ordini di grandezza rispetto alla  $CO_2$  poiché quest'ultima, avendo un momento di quadrupolo non nullo, interagisce maggiormente con i dipoli della silice e della poliimide. La diffusività all' $N_2$  del microcomposito invece è leggermente superiore rispetto a quella alla  $CO_2$ . Questo risultato è dovuto alla maggiore mobilità della molecola di  $N_2$  nel bulk polimerico come confermato dai dati sulla poliimide pura. La diffusività del  $N_2$  nel nanocomposito è invece leggermente inferiore rispetto quella alla  $CO_2$  come conseguenza della struttura interpenstrata. In conclusione la selettività alla permeabilità del nanocomposito è più elevata rispetto agli altri due campioni testati; in particolare nel nanocomposito la permeabilità alla  $CO_2$  è significativamente maggiore rispetto a quella all' $N_2$ . Per poter meglio comprendere i meccanismi che correlano la morfologia alla selettività ai diversi gas, si dovrà analizzare l'effetto dell'annealing su di essa. Inoltre sarà certamente utile eseguire prove di permeabilità anche su penetranti di dimensioni maggiori (idrocarburi) per verificare se tali

sistemi mostrano effetti di selettività inversa dovuti alla diversa solubilità tra gas e vapori idrocarburici.

I valori di diffusività e permeabilità relativa sono stati ottenuti dalle misure sui sistemi binari gas-ibrido polimerico studiati. Tale analisi è utile da un punto di vista qualitativo, ma va ricordato che la diffusività in sistemi multicomponente a rigore è descritta da una matrice di coefficienti di mutual diffusion, che sono correlati a diffusività termodinamiche che dipendono dalle concentrazioni di tutte le specie presenti. Inoltre il meccanismo di assorbimento sui siti di interazione specifica in polimeri vetrosi è di tipo competitivo.

Pertanto per rendere l'analisi delle selettività più vicina alle condizioni operative di tali membrane in applicazioni nell'industria della separazione dei gas, si dovrà procedere ad analisi sul sistema multicomponente. Questa può essere eseguita per mezzo di tecnica IR quantitativa o con misure dirette di permeabilità che utilizzino sensori ai diversi gas, piuttosto che trasduttori di pressione.

# Appendice

## I coefficienti di diffusione e la teoria del volume libero di Vrentas

Introduciamo l'approccio di Bearman [1] alla mutua diffusione. Dopo che si stabilisce un gradiente di potenziale chimico, in un sistema si determina un regime quasi-stazionario in cui l'opposto del gradiente del potenziale che rappresenta la forza spingente per la diffusione è bilanciato dalla forza di natura frizionale tra il diffondente e le altre specie presenti.

Si ha pertanto considerando per semplicità il caso modimensionale la (1)

$$\frac{d\mu_\alpha}{dx} = - \sum_{\beta=1}^{\nu} c_\beta \xi_{\alpha\beta} (v_\alpha - v_\beta) \quad (1)$$

Dove a primo membro abbiamo il gradiente del potenziale chimico (energia libera parziale molare) della specie  $\alpha$ , e il secondo membro esprime l'effetto classico di una forza di tipo frizionale derivante dall'interazione risultante con tutte le specie presenti essendo ciascun contributo di interazione funzione della concentrazione della specie  $\beta$  considerata moltiplicata per la velocità relativa tra  $\alpha$  e  $\beta$  e per il coefficiente di frizione relativo  $\xi_{\alpha\beta}$ . Dalla termodinamica statistica si può dimostrare che  $\xi_{\alpha\beta}$  è uguale a  $\xi_{\beta\alpha}$ . Per fissare le idee consideriamo per il momento il caso di due specie ed introduciamo una velocità media  $v_0$ , per esempio facciamo riferimento alla velocità media volumetrica data come è noto dalla sommatoria dei prodotti delle frazioni volumetriche per le velocità delle specie presenti. O in termini equivalenti dalla sommatoria dei prodotti delle concentrazioni per i volumi molari per le velocità delle specie presenti. A questo punto definiamo il flusso diffusivo della generica specie  $\alpha$  come il prodotto

$$J_\alpha = c_\alpha (v_\alpha - v_0)$$

Nel caso di due specie possiamo partire dalla (1) sottraendo e sommando  $v_0$  e sostituendo la definizione di potenziale

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(fc)$$

dove  $f$  è il coefficiente di attività.

Se consideriamo infine che la sommatoria dei prodotti dei flussi così definiti per il volume parziale molare è zero, ovvero esplicitamente  $\sum_{i=1}^n \hat{V}_i j_i = 0$  si ottengono le due espressioni

per i componenti 1 e 2 considerati

$$j_1 = -D \frac{dc_1}{dx}$$

$$j_2 = -D \frac{dc_2}{dx}$$

Con  $D$  coefficiente di mutua diffusione dato da

$$D = \frac{RT\hat{V}_1}{\varepsilon_{12}} \left[ 1 + \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln c_2} \right] = \frac{RT\hat{V}_2}{\varepsilon_{12}} \left[ 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln c_1} \right] \quad (2)$$

Dove l'uguaglianza dei  $D$  segue dall'equazione di Gibbs-Duhem e dalla relazione tra i flussi. Il coefficiente di diffusione così introdotto coincide con quello di Fick in ipotesi di considerare  $c$  totale costante si ricordi infatti che la legge semiempirica di Fick prevede il gradiente della frazione molare.

$$j_1 = -c_{tot} D \frac{dx_1}{dx}$$

il coefficiente così introdotto fa riferimento esplicito alla presenza di un gradiente di concentrazione per le specie diffondenti. (ambiente non uniforme). Consideriamo ora la diffusività associata al moto puramente browniano delle particelle nel sistema, questo tipo di diffusività associato direttamente alla mobilità intrinseca delle particelle consente di introdurre il coefficiente di self-diffusion. Questa diffusione di una specie in una miscela può essere evidenziata seguendo una traccia della stessa teoricamente (e sperimentalmente mediante NMR e tecniche isotopiche) considerando la (1). Seguiamo una traccia della specie 1 e denotiamola con  $1^*$  ed osserviamo che  $c_1$  è praticamente inalterato e che le interazioni tra  $1^*$  e 2 sono analoghe a quelle tra 1 e 2 e che quelle tra  $1^*$  e 1 sono del tipo 1-1. Si ricordi che stiamo considerando il caso di ambiente uniforme isoterma ed isobara in assenza di moti macroscopici ed ovviamente  $1^*$  è presente in tracce che non impartiscono

un moto di bulk ad 1 e 2. (stiamo infatti analizzando la mobilità su scala non macroscopica del sistema). Pertanto la (1) diviene

$$\frac{d\mu_1^*}{dx} = -(c_1\xi_{11} + c_2\varepsilon_{12})v_1^*$$

Quindi se esplicitiamo flusso come  $c_1^*v_1^*$  ed esplicitiamo il potenziale chimico in cui il coefficiente di attività  $f$  è costante, perché l'ambiente è uniforme otteniamo la (3)

$$\begin{aligned} j_1^* &= -D_1 \frac{dc_1^*}{dx} \\ D_1 &= RT / \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 &= c_1\varepsilon_{11} + c_2\xi_{12} \end{aligned} \quad (3)$$

Dove  $D_1$  definisce il coefficienti di self-diffusion di 1. Analogamente si procede per 2. Si osservi che nel limite di  $c_1$  che tende a zero ovviamente la mutua diffusione e la self-diffusion diventano lo stesso fenomeno. Infatti 1 diventa  $1^*$  per cui la (2) e la (3) devono essere la stessa equazione. Questo matematicamente avviene se al tendere di  $c_1$  a zero  $\xi_{12}$  è finito o diverge più lentamente di quanto l'altro termine tende a zero. È questo in genere è un andamento dei coefficienti di frizione ragionevole. Si noti che  $D$  e  $D_1$  sono funzione delle concentrazioni non solo esplicitamente ma anche perché lo sono i coefficienti di frizione.

In maniera analoga a quanto fatto per la self-diffusion si può ragionare direttamente sull'intera specie 1. Infatti la velocità relativa tra 1 e 2 è data dall'opposto del gradiente del potenziale di 1 (forza spingente) diviso un coefficiente di frizione che esprime la forza media agente sulle molecole di 1 esprimibile dall'equazione di Einstein come  $RT / D_T$ . (Approccio seguito da Zielinski ed esteso al multispecie come vedremo). Se moltiplichiamo per la concentrazione  $c_1$  e sostituiamo il potenziale in funzione dell'attività  $a_1$  si ottiene

$$J_1 = -\frac{c_1 D_T}{a_1} \frac{\partial a_1}{\partial x} = -S D_T \frac{\partial a_1}{\partial x} = -P \frac{\partial a_1}{\partial x} \quad (4)$$

dove  $P$  rappresenta la permeabilità,  $S$  l'assorbimento e  $D_T$  il coefficiente di diffusività termodinamico.

Se imponiamo l'uguaglianza tra la (2) e la (4) troviamo una relazione generale che lega  $D$  (Diffusività di mutual diffusion) a  $D_T$ . Tale equazione nel caso di  $S$  costante ovvero coefficiente di attività costante si traduce nell'uguaglianza tra  $D$  e  $D_T$ .

Tipicamente  $S$  costante (legge di Henry) si ha nei limiti di  $c_1$  che tende a zero. Pertanto per  $c_1 \rightarrow 0$   $D_1 \rightarrow D \rightarrow D_T$ .

Si è cercato in letteratura di correlare  $D$  (che tipicamente compare nelle equazioni di bilancio) direttamente ed esclusivamente a  $D_1$  e  $D_2$ . In particolare Bearman ha mostrato che per legare in modo univoco tali coefficienti occorre una relazione aggiuntiva infatti imponendo tali relazioni si hanno sei parametri (3  $D$  e 3  $\xi$ ) e 5 equazioni. (quelle cercate, più quelle che legano i  $D$  agli  $\xi$ ). Se si ammette l'ipotesi di soluzione regolare di Hildebrand si ha la relazione cercata per chiudere il problema:  $\xi_{12} = \sqrt{\xi_{11} \cdot \xi_{22}}$

In tal caso si ottiene

$$D = \frac{(D_1 x_2 + D_2 x_1)}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} \quad (5)$$

ovvero per  $x_1 \rightarrow 0$

$$D = \frac{D_1 (1 - x_1)}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} \quad (6)$$

La (5) vede comparire entrambi i coefficienti di self-diffusion, ma se la frazione molare  $x_1 \rightarrow 0$  si ottiene la relazione più semplice (6) che è comunque applicabile per range di concentrazione ragionevoli come mostrato per altra via da Vrentas [4] senza fare assunzioni sulla regolarità della soluzione. In realtà questi ha mostrato che esiste sempre una relazione tra  $D$  e  $D_1$  attraverso la relazione che lega  $D$  a  $D_T$ . Ma tale relazione prevede

$$D_T = \frac{D_1}{\left(1 - \frac{D_1}{D_1^*}\right)} \quad \text{con } D_1^* \text{ funzione però di } \varepsilon_{11}. \quad \text{Si può vedere come per comportamenti}$$

ragionevoli del parametro di frizione  $\varepsilon_{11}$  (non divergente al tendere di  $c_1$  a zero) si può identificare  $D_T$  con  $D_1$  per  $x_1$  sufficientemente piccoli. Si ottiene così l'equazione prevista dalla (5) nel limite di  $c_1$  che tende a zero, mostrando la consistenza dell'assunzione di Hildebrand almeno per diffusione di sostanze in condizioni di concentrazione di diffondente non troppo elevate. Fra l'altro tipici valori per cui  $\frac{D_1}{D_1^*}$  è dell'ordine di  $10^{-3}$  in

molti sistemi polimerici con diffondenti di tipo organico sono ottenuti financo a frazioni di massa del diffondente pari a 0.4. E comunque la (6) sembra valere abbastanza bene in generale per frazioni di massa del penetrante dell'ordine di 0.2.

Diamo ora un accenno all'approccio seguito da Duda e Zielinski per trattare il caso multispecie. L'utilizzo della (1) proposta da Bearman in cui compaiono i coefficienti di

frizione funzione di  $c$  per le singole coppie, non si presta ad un facile utilizzo. Pertanto Duda [2] prevede di utilizzare un coefficiente di frizione relativo alla forza media vista dalla singola specie  $i$  scrivendo la forza (1) in questo modo

$$\nabla\mu_i = -f_i M_i (v_i - v_0) \quad (7)$$

Dove  $M_i$  è il peso molecolare di  $i$  e ovviamente facendo riferimento alla forza media, si considera il moto rispetto ad una velocità media. Nella (7) si adotta la velocità media di massa. A questo punto esplicitando  $\rho_i(v_i - v_0)$  si ottiene dalla (7) l'espressione del flusso di massa  $J_i$  per  $i$ . (dove  $\rho_i$  è la densità di  $i$ ).

Si può riformulare in tutto in termini di flussi rispetto alla velocità media volumetrica per coerenza con l'approccio di Bearman ricordando che introducendo i volumi parziali molari di  $i$  esiste la seguente relazione

$$J_i^{vol} = J_i - \rho_i \sum_{i=1}^n J_i \hat{V}_i$$

Si ricordi sempre che sussistono relazioni tra i flussi per cui solo  $n-1$  sono indipendenti. Si è visto prima quella nel caso di flussi rispetto alla velocità media volumetrica. Per fissare le idee facciamo riferimento al caso di tre componenti. Si scriveranno allora due equazioni per i flussi di 1 e 2. Dalla termodinamica (stiamo considerando diffusione in un sistema isoterma ed isobara) basta fissare  $n-1$  concentrazioni perché sia completamente descritto il sistema. Pertanto nel nostro caso nelle due equazioni scritte per i flussi di 1 e 2 in cui compaiono rispettivamente i gradienti  $\nabla\mu_1$  e  $\nabla\mu_2$  introdotti dalla (7) si tratta di esplicitare il potenziale chimico in funzione delle concentrazioni di 1 e 2. Ed è così che le equazioni divengono accoppiate. Ragionando in termini di densità  $\rho_i$  si ottiene che

$$\begin{aligned} \nabla\mu_1 &= \frac{\partial\mu_1}{\partial\rho_1} \nabla\rho_1 + \frac{\partial\mu_1}{\partial\rho_2} \nabla\rho_2 \\ \nabla\mu_2 &= \frac{\partial\mu_2}{\partial\rho_1} \nabla\rho_1 + \frac{\partial\mu_2}{\partial\rho_2} \nabla\rho_2 \end{aligned}$$

Da cui forzando una relazione del tipo

$$\begin{aligned} J_1^{vol} &= -D_{11} \nabla\rho_1 - D_{12} \nabla\rho_2 \\ J_2^{vol} &= -D_{21} \nabla\rho_1 - D_{22} \nabla\rho_2 \end{aligned}$$

Si ottengono le relazioni cercate che forniscono la matrice delle diffusività. Nelle espressioni così trovate sono però presenti i coefficienti di frizione. Assumendo la relazione di Einstein si riconducono alle self-diffusion più facilmente studiabili sperimentalmente e per cui esistono relazioni teoriche si pensi all'estensione della teoria del volume libero di Vrentas al caso multispecie ad esempio di due solventi in un polimero. In particolare si vede che se entrambe le concentrazioni di solvente sono basse  $D_{12}$  e  $D_{21}$  tendono a zero e  $D_{11} \rightarrow D_1$  e  $D_{22} \rightarrow D_2$  coerentemente con il caso binario. Inoltre se  $\rho_3 \rightarrow 0$  si ottengono le relazioni classiche binarie.

Abbiamo visto le relazioni che legano la mutua diffusione ai coefficienti di self-diffusion (equazioni (5) e (6)) pertanto ora ci interesseremo alla comprensione della dipendenza dei coefficienti di autodiffusione con la concentrazione e la temperatura. A tal proposito facciamo riferimento alla teoria del volume libero proposta da Vrentas per la diffusione di un solvente in un polimero [3]. Tale teoria è stata poi facilmente estesa dallo stesso al caso di più solventi in un polimero ed è alla base dei coefficienti di self-diffusion del trasporto multispecie. L'equazione riportata sotto esprime la self-diffusion in base alla teoria del volume libero per il penetrante non polimerico 1:

$$D_1 = D_{01} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma(\omega_1 \overset{\wedge}{V}_1 + \omega_2 \overset{\wedge}{\xi} V_2)}{\overset{\wedge}{V}_{FH}}\right) \quad (8)$$

$E$  è l'energia di interazione da vincere per il salto elementare dell'unità che diffonde ed è una funzione debole di  $T$  per  $T$  fino a  $T_g + 100$  dove il fattore limitante, vista la bassa mobilità molecolare del polimero, è la formazione per fluttuazione di densità di un volume in prossimità della molecola di penetrante sufficiente al salto elementare. (per inciso l'energia di attivazione per l'intero processo diffusivo si ottiene da una relazione di tipo Arrhenius su  $D_1$  totale). 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 caratteristico dell'unità elementare dello stesso (si ricordi che nel caso di molecole grandi l'unità elementare coincide con una parte della molecola stessa in grado di compiere un salto diffusivo elementare). Tale probabilità dipende dal rapporto tra



il volume specifico  $\bar{V}_1$  dell'unità diffondente e il  $\bar{V}_{FH}$  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  $V_{FH}$  totale diviso le moli totali di unità diffondenti del polimero e del solvente. In generale si scriverà

$$V_{FH} = n_1 \bar{V}_{FH1} + n_2 \bar{V}_{FH2} = \bar{V}_{FH1} (n_1 + n_2 \Psi) \quad \text{con} \quad \Psi = \frac{\bar{V}_{FH2}}{\bar{V}_{FH1}}$$

esprimono i volumi liberi hole specifici visti dall'unità diffondente di 1 e 2 rispettivamente. Per molecole di diffondente asimmetriche è in generale associato ad esse un maggior volume specifico in soluzione rispetto all'unità diffondente del polimero [5] e tale rapporto è minore di uno altrimenti è pari ad uno e  $\bar{V}_{FH1} = \frac{V_{FH}}{n_1 + n_2}$

Il fattore  $\gamma$  ( $0.5 < \gamma < 1$ ) tiene conto del fatto che il volume libero di molecole adiacenti è parzialmente condiviso. Passando alle medesime quantità espresse per unità di massa ed introducendo le frazioni massiche  $\omega_i$  si ottiene la (8) dove  $\xi$  è dato dal rapporto tra i volumi specifici molari per le unità diffondenti solvente-polimero moltiplicato per  $\Psi$ . Si noti per inciso che quello che conta è il volume libero specifico rispetto alle moli totali di unità diffondenti pertanto a parità di frazione massica molecole di penetrante più grandi essendo caratterizzate da meno moli vedono un maggiore volume libero specifico e l'effetto di plasticizzazione risulta quindi maggiore.

Per  $D_2$  introducendo il termine energetico nel fattore pre-esponenziale A si ha :

$$D_1 = \frac{A}{M_2} \frac{N}{N^*} \exp \left( \frac{-\gamma(\omega_1 \hat{V}_1 + \omega_2 \xi \hat{V}_2)}{V_{FH} \xi} \right)$$

Dove compare il peso molecolare del polimero ed il rapporto  $\frac{N}{N^*}$  tra il numero di segmenti liberamente orientati e quello totale ed è dato dalla teoria di Bueche.

Si tratta pertanto di specificare il volume libero del sistema. Si consideri che il volume libero specifico è la differenza tra il volume specifico occupato ad una data temperatura e quello occupato a 0°K. Quando riscaldiamo un corpo il volume aumenta sia perché aumentano le ampiezze di oscillazione dei legami sia perché si determinano per fluttuazione di densità dei microvuoti. Il primo tipo di volume libero è praticamente uniformemente distribuito nel materiale e la sua energia di distribuzione è troppo alta per cui non partecipa al processo diffusivo ed è chiamato  $V_{FI}$ , free volume interstiziale. Pertanto siamo interessati al solo free volume hole  $V_{FH}$  che infatti è quello che compare

nelle equazioni della diffusione viste sopra. Considerando la definizione di  $V_{FI}$  possiamo scrivere per i volumi specifici

$$\frac{1}{(\hat{V}_{F1} + \hat{V}_0)} \left[ \frac{\partial(\hat{V}_{F1} + \hat{V}_0)}{\partial T} \right]_P = \alpha_c$$

Dove  $\hat{V}_0$  rappresenta il volume specifico a zero Kelvin. Si ammette che il volume libero interstiziale specifico più quello specifico a zero Kelvin del sistema è la somma dei volumi specifici di 1 e 2 pesati per le loro frazioni ad esempio massicce se ci riferiamo al volume libero specifico massico. Ed integrando la relazione precedente si ottiene

$$(\hat{V}_{F1} + \hat{V}_0)_{Mix} = V_{01} \hat{\omega}_1 \exp \int_0^T \alpha_{c1} dt + V_{02} \hat{\omega}_2 \exp \int_0^T \alpha_{c2} dt$$

Da cui

$$\hat{V}_{FH} = \hat{V} - (\hat{V}_{F1} + \hat{V}_0)_{Mix}$$

Si ricava il volume specifico ed il coefficiente di dilatazione termico definito direttamente dall'equazione differenziale che lo ha introdotto dalla teoria di Flory. La teoria di Flory è inoltre considerata per la determinazione del potenziale chimico che compare nelle (5) e (6). Questo consente di esplicitare il volume libero in funzione di parametri determinabili da misure indipendenti da quelle di diffusività il che rende la teoria del volume libero proposta da Vrentas totalmente predittiva. Va da se che pertanto la teoria del volume libero vale come quella di Flory per soluzioni polimeriche concentrate in cui entrino in gioco gli entanglements. Inoltre tale teoria vale in ipotesi che il processo diffusivo non avvenga nella stessa scala di tempo del rilassamento del polimero visto che assume implicitamente una situazione di pseudoequilibrio nel trattare i termini di volume specifico e di potenziale chimico. Ciò avviene in primo luogo per il caso in esame classico di polimeri gommosi (o meglio di miscela in cui il polimero è gommoso) per cui è stata presentata inizialmente la teoria. In tal caso il processo di rilassamento avviene su scale di tempo molto minori di quelli diffusivi (diffusione viscosa). (caso fickiano non ideale con diffusività funzione di  $c$ ). In realtà nel caso di polimero vetroso (o meglio di miscela in cui il polimero è vetroso) si ha che il tempo caratteristico di rilassamento è molto maggiore di quello diffusivo (diffusione elastica) ed ancora una volta possiamo pensare di trattare il sistema in condizioni di pseudoequilibrio. In tal caso va ridefinito il volume libero del sistema. Si

ammette che il volume libero hole del sistema è la media pesata di quello del solvente (indice 1) e del polimero (indice 2) e che nel caso di polimero vetroso l'eccesso di volume del vetroso ottenuto considerando la differenza di coefficiente di espansione volumetrica tra il vetroso ed il gommoso è pari all'eccesso di volume libero hole rispetto a quello estrapolato per il gommoso alla stessa  $T < T_{gm}$ . Si ottiene così :

$$\hat{V}_{FH}^g(T < T_{gm}) = \omega_1 \hat{V}_{FH1}(T) + \omega_2 \hat{V}_{FH2}(T) + \omega_2 \hat{V}_2^0(T_{gm})(\alpha_{2g} - \alpha_{2r})(T - T_{gm})$$

In diversi casi si è visto che per penetranti caratterizzati da un volume libero specifico maggiore del polimero aumentando la concentrazione dello stesso aumenta il coefficiente di diffusione. Tuttavia l'effetto di plasticizzazione che ne deriva, diminuisce la  $T_{gm}$  del sistema e questo secondo effetto riduce l'eccesso di volume libero del polimero. Tipicamente a concentrazioni di penetrante basse prevale il primo effetto, a valori più alti prevale il secondo effetto e si ha un massimo nella curva diffusività contro concentrazione di solvente. Tale effetto può ritrovarsi direttamente sul mutual diffusion misurato che è legato alla self-diffusion dalle equazioni (5) e (6).

Effetti di questo tipo sono riscontrabili per polimeri gommosi solo nel caso di diffusione di gas ad elevatissima pressione che agiscono riducendo il volume specifico del polimero all'equilibrio.

Nel caso di un polimero gommoso è ancora possibile riscontrare andamenti della diffusività con la concentrazione caratterizzati da un massimo per capirlo riscriviamo ora l'equazione che lega la mutua diffusione alla self-diffusion per fissare le idee facciamo riferimento al caso frequente di soluzioni non molto elevate di penetrante.

$$D = \frac{D_1(1-x_1)}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P}$$

Sostituendo al potenziale chimico il valore previsto dalla Flory-Huggins introducendo il parametro di interazione intrinsecamente positivo  $\chi$  si ottiene che D è il prodotto di  $D_1$  per un fattore decrescente con la concentrazione di penetrante ad esempio passando alle frazioni volumetriche si ha

$$D = D_1(1-\phi_1)^2(1-2\chi\phi_1)$$

In tal caso a basse concentrazioni si ha un aumento di  $D$  dovuto all'aumento di  $D_1$  per effetto dell'aumento di volume libero introdotto dal penetrante, che a concentrazioni più alte viene compensato dal decremento del termine di forza spingente dovuto al potenziale chimico.

In conclusione ricordiamo che Vrentas ha esteso al caso multispecie di più solventi la teoria del volume libero generalizzando la (8). Ad esempio per il caso di due solventi in un polimero per i due solventi si ottengono le due equazioni che possono essere inserite nelle equazioni di Zielinski per il caso multispecie.

$$D_1 = D_{01} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma(\omega_1 V_1^{\wedge*} + \omega_2 \frac{\xi_{13}^{\wedge*}}{\xi_{23}^{\wedge*}} V_2^{\wedge*}) + \omega_3 V_3^{\wedge*} \xi_{13}^{\wedge*}}{V_{FH}^{\wedge g}}\right)$$

$$D_2 = D_{02} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma(\omega_1 \frac{\xi_{23}^{\wedge*}}{\xi_{13}^{\wedge*}} V_1^{\wedge*} + \omega_2 V_2^{\wedge*}) + \omega_3 V_3^{\wedge*} \xi_{23}^{\wedge*}}{V_{FH}^{\wedge g}}\right)$$

## Riferimenti bibliografici

- [1] R.J.Bearman, Journal of Phys Chem, 65, 1961 (1961)
- [2] J.M.Zielinski et al , Fluid Mechanics and Transport Phenomena, vol 45 , No1, January (1999)
- [3] J.S.Vrentas and J.L.Duda, Journal of Polym.Sci, Phys, 15, 403, 417, 441, (1977)
- [4] J.S.Vrentas and J.L.Duda, Journal Appl. Polym. Sci., 21, 1715, (1977)
- [5] J.S.Vrentas et al, Macromolecules,29,3272-3276, (1996)