

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**VALUTAZIONE DELLA SOLUBILITÀ DI  
POLIBUTADIENE AD ALTO CIS IN  
SOLVENTI ALIFATICI**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

**Riccardo Pausini**

**RELATORE**

**Prof.ssa Elisabetta Salatelli**

**CORRELATORE**

**Dott. Giacomo Gagliardi**

(Versalis S.p.A.)

## Indice

Introduzione	1
1 Il polibutadiene	3
1.1 Cos'è il polibutadiene	3
1.2 Impianto di produzione	4
2 Conformazione della catena polimerica	7
2.1 Segmento di Kuhn	7
2.2 Dimensioni della catena polimerica	8
2.3 Catena reale	9
2.4 Regimi di concentrazione	10
3 Termodinamica delle miscele	12
3.1 Generalità	12
3.2 Entropia	13
3.3 Energia interna	14
3.4 Parametro di Flory	15
3.5 Energia libera	16
3.6 Parametro di solubilità	17
3.7 Equilibrio e stabilità	21
3.8 Diagrammi di fase	23
3.9 Soluzione theta	24
4 Discussione della teoria di Flory-Huggins	26
4.1 Calcoli introduttivi	26
4.2 Comprensione del significato del parametro di Flory	27
4.3 Modifiche alla teoria di Flory-Huggins	31
5 Valutazione della miscibilità di soluzioni polimeriche	34
5.1 Preparazione delle soluzioni	34
5.2 Valutazione visiva	37
5.3 Misura della percentuale di solido	43

6 Misure reologiche	47
6.1 Reometro	47
6.2 Analisi della viscosità delle soluzioni polimeriche	50
7 Determinazione del diagramma di fase	58
8 Conclusioni	63

## INTRODUZIONE

Il presente lavoro di tesi è il risultato di una ricerca svolta presso lo stabilimento Versalis di Ravenna, dove mi sono occupato di una indagine sulla solubilità della gomma polibutadiene alto-cis.

Versalis S.p.A. è la società chimica di Eni che opera a livello internazionale nei settori della chimica di base, delle materie plastiche, delle gomme e della chimica da fonti rinnovabili. L'azienda è tra i leader mondiali nella produzione di elastomeri ed è impegnata nella ricerca di nuovi prodotti in grado di garantire alte prestazioni, in particolare nel settore degli pneumatici. Il sito di Ravenna è uno dei più grandi in Europa per la produzione di gomma sintetica.

Tra le possibili problematiche relative a un processo di polimerizzazione svolto in soluzione c'è quella della verifica della solubilità per gestire la viscosità del sistema e contemporaneamente evitare fenomeni di separazione di fase.

Il prodotto in esame è polibutadiene alto-cis denominato Europrene Neocis, caratterizzato da un contenuto cis in peso del 97%, per applicazioni come battistrada e fianchi degli pneumatici, nastri trasportatori, articoli tecnici, tubi, palline da golf. Nel dettaglio i prodotti esaminati sono Europrene Neocis BR 40 e Europrene Neocis BR 60.

Il solvente utilizzato nel processo di polimerizzazione è esano tecnico, ovvero una miscela di n-esano e suoi isomeri con una certa frazione di cicloesano.

L'utilizzo del n-esano come solvente è giustificato da una serie di motivazioni, verificate anche sperimentalmente, che spingono a prediligerlo rispetto al cicloesano che è considerato un miglior solvente per il polibutadiene. Il n-esano ha temperatura di ebollizione più bassa, per cui è più facile da separare al termine della reazione, mentre il cicloesano ha temperatura di congelamento superiore a zero gradi centigradi per cui non è comodo da utilizzare puro.

Inoltre, è stato verificato come una soluzione con solvente meno affine al polimero crei una miscela a minor viscosità e viceversa un miglior solvente porti ad avere una soluzione con viscosità più alta<sup>26</sup>. Di conseguenza, utilizzare solventi meno "solvatanti" consente di lavorare in condizioni di processo più favorevoli e meno energivore.

Lo scopo della tesi è valutare la solubilità del polibutadiene alto-cis in n-esano e cicloesano. Priorità per comprendere il problema è studiare le interazioni tra polimero e solvente e come la miscibilità sia permessa, provando a elaborare un piano predittivo del campo di solubilità e comprendere i fenomeni che possono influenzarla, come modifiche nel tipo di solvente e peso molecolare del polimero, per arrivare a costruire un diagramma di fase che sia flessibile in

funzione delle varianti di polimero e solvente e che permetta di individuare facilmente le condizioni di perfetta solubilità.

Fondamentale è trovare un metodo per distinguere la stabilità della miscela e quindi determinare un eventuale punto di passaggio dell'equilibrio delle fasi, eseguire prove a diverse concentrazioni e tracciare un diagramma di fase sperimentale.

La prima possibilità che si ha per comprendere il quadro della situazione è avvalersi di una lunga e ricca ricerca in letteratura. Sono presenti studi che spiegano la termodinamica delle miscele polimeriche e forniscono metodi per la comprensione della solubilità, ancora però lontani dal fornire previsioni affidabili per tutte le situazioni.

# 1 IL POLIBUTADIENE

## 1.1 Cos'è il polibutadiene

Il polibutadiene è una gomma sintetica, indicata come BR (Butadiene Rubber), classificata come elastomero per usi generali, con un'alta produzione e un ampio utilizzo.

Si ottiene per poliaddizione dal monomero 1,3-butadiene che è un diene coniugato prodotto industrialmente dal petrolio usando tecniche di distillazione estrattiva o deidrogenazione. In base a come si combinano le unità monomeriche sono possibili tre differenti unità ripetitive: cis-1,4 oppure trans-1,4 o 1,2 (fig.1).

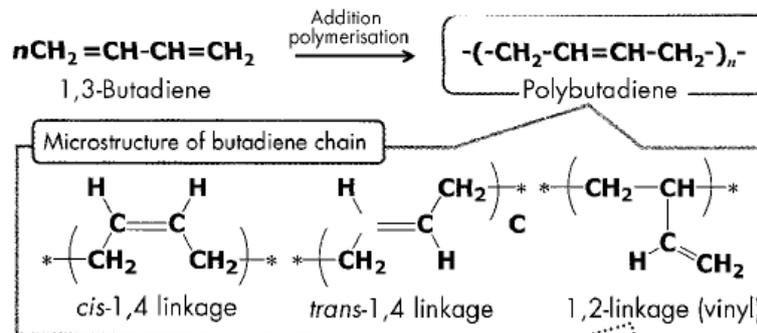


Fig.1 struttura del polibutadiene.

Il BR è normalmente classificato in base alla microstruttura, che può essere controllata selezionando il metodo opportuno di polimerizzazione. Il BR con contenuto cis maggiore del 90% è prodotto dalla polimerizzazione anionica coordinata ed è chiamato BR ad alto cis (HCBR), mentre il BR con un basso contenuto di struttura cis (inferiore al 40%) è prodotto con una reazione anionica semplice e viene chiamato BR a basso cis.

I metodi di produzione del polimero prevedono l'utilizzo di solventi organici per entrambi i tipi di polibutadiene. La polimerizzazione è esotermica e la viscosità della soluzione aumenta con l'avanzare della polimerizzazione.

Il BR ad alto cis è quello di maggiore interesse industriale e viene sintetizzato per via anionica coordinata utilizzando un catalizzatore di tipo Ziegler-Natta appositamente scelto. Questo catalizzatore viene preparato facendo reagire un composto organo alluminico con un derivato metallico.

Tab.1 processi industriali più comuni per la polimerizzazione del HCBR<sup>9</sup>.

BR	Process	Catalyst (initiator)	Microstructure (%)			Mooney viscosity* <sup>1</sup> ML <sub>1+4,100°C</sub>
			cis	trans	vinyl	
High cis BR	Anionic coordination (catalyst)	TiX <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub>	90-93	4-2	6-5	45
		Co(OCOR) <sub>2</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl	96-98	2-1	2-1	30-50
		Ni(OCOR) <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub> / BF <sub>3</sub> (OEt <sub>2</sub> )	96-98	2-1	2-1	35-50
		Nd(OCOR) <sub>3</sub> /AlR' <sub>3</sub> / Et <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	97-99	2-1	1-0	35-60
		Bu-Li	32-36	53-58	8-11	30-70

Poiché la struttura predominante nella catena è quella del polibutadiene ad alto cis, questo polimero ha una bassa temperatura di transizione vetrosa, circa -95°C. I doppi legami nella catena polimerica sono molto reattivi e permettono la reazione con agenti reticolanti ma allo stesso tempo sono suscettibili di degradazione termica e ossidativa.

Il BR ha caratteristiche di alta resilienza, bassa isteresi ed eccellente resistenza all'acqua, possiede alta resistenza all'abrasione e flessibilità a basse temperature. Purtroppo la lavorabilità è scarsa rispetto ad altre gomme e in molte applicazioni è comunemente miscelato con altri elastomeri.

Le più comuni applicazioni del polibutadiene alto cis sono negli pneumatici per diversi tipi di automezzi. Viene anche utilizzato nelle scarpe sportive, nel nucleo delle palle da golf, per tessuti gommati e per guarnizioni.

## 1.2 Impianto di produzione

Pur cambiando leggermente da un produttore all'altro, in generale un impianto di produzione per polibutadiene alto cis può essere descritto e schematizzato nella maniera di cui si parlerà di seguito.

La reazione di polimerizzazione, di tipo stereospecifico, avviene in continuo in soluzione di un solvente organico (esano, cicloesano) e sfrutta un catalizzatore di tipo Ziegler-Natta a base di un derivato di un metallo di transizione.

Il polimero prodotto, separato dal solvente e dal monomero non reagito, è poi confezionato in balle.

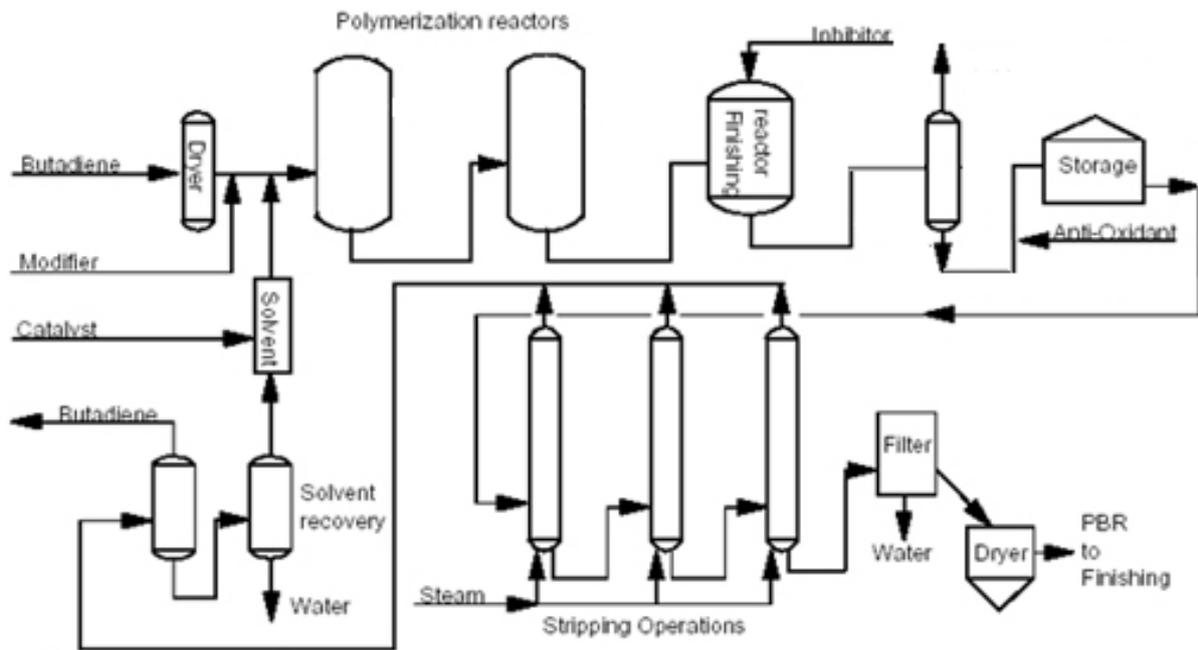


Fig.2 schema di processo del polibutadiene in soluzione<sup>8</sup>.

Il processo risulta diviso nelle seguenti sezioni:

- preparazione e dosaggio ingredienti;
- linea di polimerizzazione;
- flash e blending;
- stripping;
- purificazione solvente e monomeri;
- finitura;
- stoccaggio solvente.

Nella sezione di preparazione e dosaggio degli ingredienti vengono effettuate le operazioni di scarico, diluizione e dosaggio dei precursori del polimero e di altri agenti, del disperdente, degli antiossidanti e di formazione del precatalizzatore e del catalizzatore.

La polimerizzazione viene condotta in continuo su una linea costituita da reattori in serie coibentati ed agitati, funzionanti completamente pieni.

Nella fase di reazione avviene la trasformazione del monomero nel polimero, con una conversione elevata. Nei reattori di polimerizzazione si alimenta in continuo una miscela costituita da butadiene, solvente e catalizzatore. All'uscita dai reattori la polimerizzazione viene arrestata mediante l'aggiunta di acqua.

Parte del solvente e il monomero che non ha reagito sono separati e poi recuperati mediante una serie di flash a differenti pressioni e temperature che concentrano la soluzione polimerica fino

a un contenuto di solidi pari al 10-20%. La miscela così recuperata viene distillata: il solvente viene reintrodotta nel processo, mentre il monomero è inviato a recupero.

La soluzione polimerica uscente dallo stadio di flashing è inviata ai serbatoi di accumulo. Questi fungono da polmone tra le sezioni di reazione e di finitura, inoltre favoriscono l'omogeneizzazione del prodotto di polimerizzazione (blending).

Successivamente la soluzione polimerica viene inviata alla sezione di stripping dove il solvente viene separato dal polimero per evaporazione in corrente di vapore d'acqua. Il polimero rimane sotto forma di grumi porosi sospesi in acqua. La formazione dei grumi viene facilitata mediante l'aggiunta di additivi.

I vapori uscenti dagli strippers, costituiti da acqua, solvente ed impurezze altobollenti sono condensati. Per decantazione si separa la fase acquosa, che è reinviata agli strippers, dalla fase organica. Quest'ultima è inviata a un serbatoio e successivamente prelevata per essere purificata mediante distillazione. In questa fase si separano l'acqua residua e le impurezze altobollenti.

Nella fase di finitura i grumi sono separati dall'acqua. Una prima separazione viene ottenuta per vagliatura; successivamente i grumi di gomma vengono strizzati in estrusori per allontanare tutta l'acqua. I grumi asciutti sono infine pressati in balle, rivestiti con una pellicola di polietilene e messi in cassoni per la spedizione.

In impianti successivi si procede al compounding della gomma. Il polibutadiene viene lavorato in maniera simile alle altre gomme a base di ena; a differenza della gomma naturale non subisce un processo di degradazione della catena molecolare indotto meccanicamente, per cui è necessario, in fase di polimerizzazione, ottimizzare il peso molecolare, la distribuzione e il contenuto di specie ramificate, in maniera tale da produrre un materiale facilmente lavorabile. Generalmente il polibutadiene, o le sue miscele con vari tipi di gomma, viene vulcanizzato con zolfo (1-1,5 parts per hundred rubber) insieme ad acceleranti a base di tiazoli e sulfenammidi (0,5-1 phr).

## 2 CONFORMAZIONE DELLA CATENA POLIMERICA

### 2.1 Segmento di Kuhn

Un polimero è costituito da una serie di macromolecole o catene polimeriche, formate da un numero  $n$  di unità ripetitive dove  $n$  è il grado di polimerizzazione che è molto elevato e quindi abbiamo molecole con pesi molecolari molto alti.

Le catene possono presentare diverse strutture: lineari, ramificate, reticolate, a stella, dendrimeriche; ma noi tratteremo solo catene polimeriche di tipo lineare.

Allo stato solido le molecole di polimero occupano lo spazio in maniera compatta con piccoli vuoti sia nel caso dello stato cristallino che nel caso dell'amorfo. Invece quando il polimero si trova in soluzione, le catene sono circondate dalle molecole di solvente, in una sorta di stato disperso.

Le proprietà di una soluzione polimerica sono diverse rispetto alle normali soluzioni, proprio per la caratteristica dei polimeri di avere elevata lunghezza delle catene.

La catena polimerica in soluzione cambia continuamente forma, la sua forma istantanea viene chiamata conformazione e prende la forma di gomito statistico. Si tratta di un modello nello spazio continuo.

Negli studi teorici invece sono molto utilizzati i modelli nello spazio discreto per descrivere una catena polimerica. Questo spazio discreto è chiamato lattice, nel quale la catena consiste di segmenti che vengono posizionati sulla griglia quadrata del lattice, e ogni punto della griglia è detto sito (fig.5).

Una catena polimerica flessibile lineare può essere modellata secondo la teoria del cammino casuale, che ci aiuta a spiegare la conformazione della catena polimerica. Questa teoria prevede che ogni segmento si possa muovere in una qualsiasi direzione con la stessa probabilità, indipendentemente dal segmento precedente: è ovviamente un modo ideale di visualizzare la catena.

Questo cammino casuale si verifica grazie alla flessibilità della catena polimerica, però è difficile pensare che tra ogni legame e il successivo non ci sia nessun vincolo. È più corretto pensare che la correlazione tra un legame e i successivi svanisca man mano.

È per questo che Werner Kuhn propose di introdurre dei segmenti rigidi che presero il suo nome, i quali sono di lunghezza pari al numero di legami dopo i quali, a causa dei gradi di libertà di orientazione di ogni legame, si perde la correlazione nell'orientazione. Si può considerare quindi ogni segmento di Kuhn essere rigido e indipendente e applicare la teoria del cammino casuale per ogni segmento.

## 2.2 Dimensioni della catena polimerica

L'obiettivo della modellazione della catena polimerica, cioè assumerla come un gomito statistico, è quello di poter calcolare le dimensioni della macromolecola. Per farlo assumiamo la catena essere costituita da tanti segmenti in numero  $N$  di lunghezza  $b$ . La lunghezza  $b$  del segmento di Kuhn dipende dalla natura chimica della macromolecola, per esempio in caso di minor flessibilità aumenta  $b$ , invece  $N$  è proporzionale alla lunghezza totale cioè al peso molecolare del polimero.

La lunghezza di contorno  $L_c$  o  $R_{max}$  è la lunghezza della catena nella massima estensione possibile ed è calcolata come  $N \times b$ .

Una buona maniera per stimare le dimensioni della macromolecola è la misura del vettore testa-coda, che viene misurato correttamente tramite la media aritmetica dei vettori che collegano la testa del primo monomero con la coda dell'ultimo monomero per ogni macromolecola, così da ottenere quella che viene chiamata distanza testa-coda  $R$ .

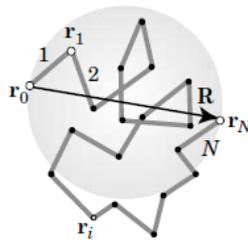


Fig.3 esempio di misura del vettore testa-coda.

Per catene lineari questa distanza è sicuramente utile per stabilire le dimensioni, ma per polimeri ramificati, che hanno quindi più di una fine della catena, bisogna introdurre un nuovo parametro che è chiamato raggio di girazione  $R_g$ , che ci permette di definire le dimensioni di un polimero di qualsiasi struttura. Il quadrato di questo raggio è definito come la media dei quadrati delle distanze di ogni segmento con il centro di massa del polimero:

$$R_g^2 = \frac{\sum (R_i - R_{cm})^2}{(N+1)}$$

Per misurare questi valori si è considerata una catena ideale con  $N$  molto elevato e si è trovato<sup>19</sup> che si può calcolare il quadrato della distanza testa-coda come:

$$R^2 = N \cdot b^2$$

E nel caso di catene lineari ideali, la relazione tra la distanza testa-coda e il raggio di girazione è:

$$\langle R_g^2 \rangle = R^2/6$$

Questi due valori possono essere misurati sperimentalmente.

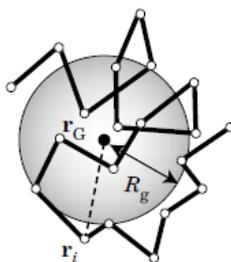


Fig.4 distanza  $r_i$  tra il centro di massa e un segmento per la stima di  $R_g$ .

### 2.3 Catena reale

La dimensione di una catena reale è differente da quella di una catena ideale.

È evidente come due segmenti di catena non possano occupare lo stesso spazio, fatto che comporta dei vincoli di geometria di legame e degli effetti di impedimento di rotazioni che vengono detti effetti a corta distanza. Questo viene detto effetto del volume escluso e porta ad un aumento della distanza testa-coda della catena.

Inoltre sono presenti interazioni a lunga distanza tra monomeri all'interno della catena o tra catene. All'interno della macromolecola è presente tantissimo spazio che è occupato dal solvente, se consideriamo una soluzione polimerica. In questo caso potremmo avere un annullamento di queste interazioni a lunga distanza ma saranno presenti numerose interazioni, per esempio di van der Waals, tra monomeri e il solvente. Tutto ciò ha un forte effetto sulle dimensioni della macromolecola. Si tratta quindi di valutare il bilancio tra le forze attrattive tra monomeri e quelle con il solvente.

Nel caso di una soluzione polimerica è facile aspettarsi un rigonfiamento della catena dovuto all'effetto del volume escluso e del solvente. Quando abbiamo parlato delle dimensioni testa-coda abbiamo scritto essere:  $R=N^{0.5} \times b$ , l'esponente ora viene chiamato esponente di Flory  $\nu$  e nei casi di soluzioni polimeriche reali gli è stato attribuito il valore di 0,588. Una verifica di questa equazione è stata fatta con esperimenti che hanno accertato che le dimensioni della catena dipendono dal peso molecolare di essa ( $N$  è diretta conseguenza di PM) secondo una legge con esponente circa 0,59.

Una catena polimerica reale deve essere modellata secondo la teoria del self-avoiding walk, invece del cammino casuale; questo cammino non permette di occupare un sito già occupato nel lattice. Se eseguiamo una traiettoria della catena modellata secondo questo cammino, ne risulterebbe una traiettoria simile a quella considerando il volume escluso. Le due teorie sono due modi di vedere la stessa cosa e le dimensioni reali della macromolecola subiscono quindi questi effetti che causano un rigonfiamento del polimero.

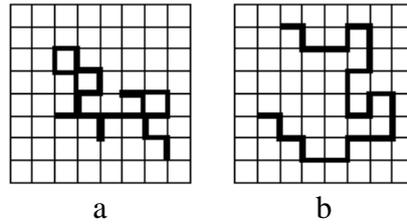


Fig.5 modello della catena polimerica nel caso di random walk (a) o di self-avoiding walk (b).

## 2.4 Regimi di concentrazione

All'interno di ogni macromolecola, la frazione di volume occupata dai monomeri è estremamente bassa. Il volume occupato da ogni monomero (di Kuhn) è circa la lunghezza  $b$  di esso al cubo, il volume occupato da tutti i monomeri è ovviamente il volume di ognuno per il numero totale di essi. Il volume occupato dalla macromolecola è  $R$  al cubo.

Quindi la frazione di volume occupata è:

$$\frac{Nb^3}{R^3} = \frac{Nb^3}{(bN^\nu)^3} = N^{1-3\nu}$$

Per esempio, nel caso di  $\nu=0,588$  e  $N=1000$ , abbiamo una frazione di volume occupato di 0,49% all'interno della "sfera" della catena polimerica.

A basse concentrazioni, le macromolecole in soluzione sono separate tra di loro. Come la concentrazione aumenta, queste sfere si avvicinano fino a toccarsi. È chiamata concentrazione di overlap  $c^*$  la concentrazione di polimero per cui il volume della soluzione è occupato interamente dalle sfere delle macromolecole. La concentrazione corrisponde a quella di overlap quando è circa uguale a  $N^{1-3\nu}$ .

Abbiamo quindi tre range di concentrazione possibili:  $c \ll c^*$ ,  $c \approx c^*$ ,  $c \gg c^*$ . Quando la concentrazione è molto minore di quella di overlap siamo nel caso di soluzione diluita, le catene sono separate tra loro e non interagiscono. Nel caso di concentrazioni molto maggiori rispetto a  $c^*$  le catene sono sovrapposte e incastrate tra loro; si parla di regime semidiluito e la mobilità delle catene è ridotta. Ne consegue una netta modifica delle proprietà termodinamiche rispetto alla situazione ideale. A concentrazioni ancora superiori siamo nel caso di regime concentrato e le catene non hanno sufficiente spazio disponibile. Il regime semidiluito è chiamato così perché siamo a frazioni volumetriche comunque nettamente inferiori a 1.

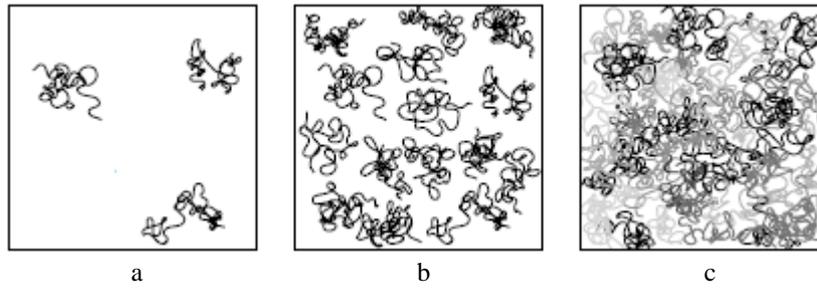


Fig.6 soluzione diluita (a), soluzione alla concentrazione di overlap (b), soluzione semidiluita.

### 3 TERMODINAMICA DELLE MISCELE

#### 3.1 Generalità

Le miscele sono sistemi che consistono di due o più specie chimiche differenti. Le miscele binarie sono costituite da solo due specie differenti, se invece le specie sono tre si dice miscela ternaria. Esempi di questi casi sono una miscela di un polimero nel solvente oppure due differenti polimeri in un solvente.

Se il polimero si scioglie la miscela sarà omogenea, se la miscela sarà composta da differenti fasi allora sarà eterogenea.

Lo stato di equilibrio di una miscela dipenderà dalla variazione di entropia e di energia di questa, conseguenza della nota equazione dell'energia libera. Visto che assumiamo nulla la variazione di volume, viene utilizzata la variazione di energia interna  $\Delta U$  al posto della variazione di entalpia e la variazione di energia libera di Helmholtz  $\Delta F$  invece di quella di Gibbs.

$$\Delta F_{\text{mix}} = \Delta U_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$$

Consideriamo una miscela di due specie A (polimero) e B (solvente), assumendo che si formi una singola fase liquida omogenea, senza aumento di volume, e allo scopo di illustrare la situazione utilizziamo un lattice quadrato.

$$V_{\text{TOT}} = V_A + V_B$$

La frazione volumetrica  $\phi$  di ogni specie nella miscela si trova come:

$$\Phi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad \text{e} \quad \Phi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} = 1 - \Phi_A$$

Ogni sito di lattice ha volume  $v_0$  che è definito come il volume dell'unità più piccola, quindi nel caso di soluzione polimerica, il volume di una molecola di solvente. Le macromolecole polimeriche occupano invece numerosi siti di lattice connessi. Possiamo definire il volume occupato da una molecola come il prodotto tra il volume di un sito  $v_0$  e il numero di siti  $N$  occupati da una molecola. Per soluzione polimeriche quindi  $N_B=1$ , mentre  $N_A \gg 1$  e per comodità scritto come  $N$ , mentre il numero di siti  $n$  sarà dato dal volume totale diviso il volume di un sito.

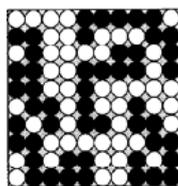


Fig.7 esempio di lattice quadrato di una soluzione polimerica di un generico solvente B (palline bianche) e polimero A (palline nere): in figura è mostrato, a scopo illustrativo, una soluzione con  $n=100$ ,  $N_B=1$ ,  $N_A=10$ ,

$$\Phi_A=0,5.$$

### 3.2 Entropia

L'entropia si determina come il prodotto della costante di Boltzmann  $k_B$  per il logaritmo naturale del numero di arrangiamenti possibili  $\Omega$  delle molecole nel lattice. Il numero di arrangiamenti è dato dal numero di tutte le posizioni indipendenti che ogni molecola può avere nel lattice.

Nella miscela il numero di possibili posizioni che ogni molecola di solvente può prendere è dato dal numero di siti  $n$  totali ( $\Omega_{AB}=n$ ), quindi  $S=k_B*\ln(n)$ . Se consideriamo prima della miscela ogni molecola di solvente poteva essere disposta in un numero di posizioni pari al numero di siti disponibili solo per il solvente, ovvero  $n*\Phi_B$ , quindi  $S=k_B*\ln(n*\Phi_B)$ .

Il cambiamento di entropia per una molecola di solvente è quindi calcolabile così:

$$\Delta S_B = k_B*\ln(n) - k_B*\ln(n*\Phi_B) = k_B*\ln\left(\frac{1}{\Phi_B}\right) = -k*\ln(\Phi_B)$$

Se vogliamo calcolare la differenza di entropia totale, sommiamo i contributi di ogni molecola del sistema:

$$\Delta S'_{mix} = n_A*\Delta S_A + n_B*\Delta S_B = -k_B[n_A*\ln(\Phi_A) + n_B*\ln(\Phi_B)]$$

dove  $n_A$  e  $n_B$  (numero di molecole di polimero e di solvente) sono dati dal numero di siti occupati da una specie diviso il numero di siti occupati da ogni molecola di quella specie:

$$n_A = n*\Phi_A/N_A, n_B = n*\Phi_B/N_B.$$

L'entropia di miscelazione per sito di lattice  $\Delta S_{mix}=\Delta S'_{mix}/n$  diventa quindi:

$$\Delta S_{mix} = -k_B[(\Phi_A/N_A)*\ln(\Phi_A) + (\Phi_B/N_B)*\ln(\Phi_B)]$$

Questa equazione prevede una notevole differenza tra i  $\Delta S_{mix}$  nei casi di soluzioni regolari, soluzioni polimeriche o miscele polimeriche. Il contributo dell'entropia in una miscela è sempre quello di favorire la solubilizzazione, perché si ha sempre un maggiore "disordine" espresso come maggior numero di arrangiamenti possibili delle molecole. Però nel caso di soluzione regolare ( $N_A=N_B=1$ ), il termine entropico è molto elevato. Nel caso di soluzione polimeriche ( $N_A \gg 1, N_B=1$ ), la prima parte dell'equazione diventa trascurabile comparata alla seconda. Invece nel caso di miscela polimerica ( $N_A \gg 1, N_B \gg 1$ ), entrambi i fattori dell'equazione diventano piccoli rendendo l'entropia di miscelazione molto bassa.

Quello che succede era prevedibile, perché le connessioni tra i monomeri nella catena riducono drasticamente i possibili arrangiamenti del sistema.

Rimane comunque che il contributo entropico è sempre positivo, per cui nel caso di miscela dove non c'è differenza tra le energie delle interazioni prima e dopo (miscela ideale), questa sarà sempre una miscela omogenea.

### 3.3 Energia interna

Visto che la variazione di entropia per le soluzioni polimeriche è bassa, diventa fondamentale la variazione di energia interna per governare la miscibilità. L'energia di miscelazione può essere o negativa (promuove la miscelazione) o positiva (si oppone alla miscelazione). Le interazioni energetiche tra le specie devono essere analizzate per valutare il cambiamento di energia libera della miscela, le interazioni che consideriamo sono quelle a corto raggio, tipicamente forze di van der Waals.

L'energia di miscelazione è scritta in termini di energie delle interazioni tra coppie di specie, ovvero interazioni tra due siti di lattice adiacenti. Queste energie possono essere  $u_{AA}$ ,  $u_{BB}$ ,  $u_{AB}$ . L'energia media dell'interazione di un monomero A con una delle specie vicine dipenderà dalla probabilità di avere accanto un altro monomero o una molecola di solvente e questo viene espresso con la frazione volumetrica. Quindi posso scrivere l'interazione di coppia media di un sito di polimero come la somma pesata per la frazione volumetrica delle energie delle interazioni tra coppie:

$$U_A = u_{AA} * \Phi_A + u_{AB} * \Phi_B$$

Allo stesso modo posso scrivere l'energia dell'interazione media per un sito di solvente:

$$U_B = u_{AB} * \Phi_A + u_{BB} * \Phi_B$$

Ogni sito di lattice avrà tante interazioni pari al numero di coordinazione  $z$ , nel caso di lattice quadrato  $z=4$ . Però ogni energia di interazione di coppia viene contata due volte, sia per il sito in questione che per il suo vicino. Per cui l'energia delle interazioni media di un sito con tutti i suoi vicini è  $z * U_i / 2$ . L'energia di ogni sito va moltiplicata per tutti i siti di quella specie, quindi la somma di tutte le interazioni fornisce l'energia totale delle interazioni che viene scritta come:

$$U = \frac{z * n}{2} (U_A * \Phi_A + U_B * \Phi_B)$$

Per comodità possiamo scrivere  $\Phi_A = \Phi$  e  $\Phi_B = 1 - \Phi$ .

Possiamo ora scrivere l'equazione in maniera completa e definire l'energia totale delle interazioni della miscela:

$$U = \frac{z * n}{2} \{ [u_{AA} * \Phi + u_{AB} * (1 - \Phi)] * \Phi + [u_{AB} * \Phi + u_{BB} * (1 - \Phi)] * (1 - \Phi) \}$$

$$U = \frac{z * n}{2} [u_{AA} * \Phi^2 + 2u_{AB} * (1 - \Phi) * \Phi + u_{BB} * (1 - \Phi)^2]$$

Per valutare la differenza di energia dobbiamo ora calcolare le interazioni prima della miscelazione. In questa situazione il monomero è circondato solo da se stesso, e lo stesso vale per il solvente. Ogni sito ha  $z$  interazioni, che vanno divise per due per lo stesso motivo del caso precedente. Il numero totali di siti di ogni specie è lo stesso della miscela, cioè  $n$  per la propria

frazione volumetrica. Diventa quindi semplice calcolare l'energia totale delle interazioni  $U_0$  prima della miscelazione:

$$U_{A0} = \frac{z*n}{2} u_{AA} * \Phi$$

$$U_{B0} = \frac{z*n}{2} u_{BB} * (1-\Phi)$$

$$U_0 = \frac{z*n}{2} [u_{AA} * \Phi + u_{BB} * (1-\Phi)]$$

La variazione di energia dovuta alla miscelazione è  $U-U_0$  e dopo qualche semplice passaggio otteniamo:

$$\Delta U'_{\text{mix}} = \frac{z*n}{2} * \Phi * (1-\Phi) * (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})$$

Come anche già fatto per l'entropia, è più conveniente usare la variazione di energia per sito e quindi scriviamo:

$$\Delta U_{\text{mix}} = \frac{z}{2} * \Phi * (1-\Phi) * (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})$$

### 3.4 Parametro di Flory

A questo punto viene introdotto un parametro molto importante, utile a comprendere le interazioni tra le due specie e per semplificare l'equazione. Il parametro  $\chi$ , detto parametro di interazione o parametro di Flory, viene definito come quantità adimensionale per caratterizzare la differenza di energia delle interazioni tra le molecole di solvente e polimero nella miscela rispetto a esse da sole.

$$\chi = \frac{z}{2 * k_B * T} * (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})$$

Si ottiene un parametro adimensionale che misura la differenza di forza delle interazioni del polimero e del solvente in miscela rispetto alle interazioni delle due specie nel loro stato puro. Ricordando che un sistema è stabile quando ha bassa energia e che allo stesso modo la miscelazione è favorita quando l'energia libera è negativa, è facile capire come il valore di  $\chi$  influenzi la miscelazione. Un valore positivo del parametro  $\chi$  significa che le interazioni polimero-solvente sono meno favorite rispetto al contatto polimero-polimero e solvente-solvente; viceversa un valore di  $\chi$  negativo è sintomo che le interazioni polimero-solvente sono favorite, promuovendo la solubilizzazione del polimero.

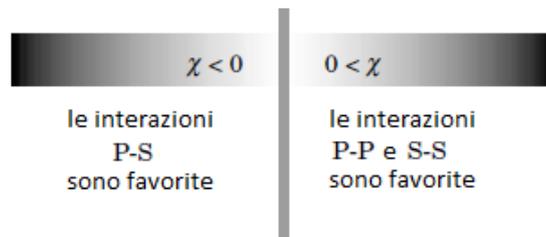


Fig.8 valori di  $\chi$  negativi promuovono la solubilizzazione del polimero nel solvente, invece valori positivi indicano che le molecole di polimero e di solvente preferiscono stare a contatto con loro stesse.

In generale, un aumento della temperatura fa diminuire il valore assoluto di  $\chi$ , visto che  $T$  si trova al denominatore, ma anche le interazioni di coppia dipendono dalla temperatura in maniera caratteristica e lo vedremo più avanti.

Usando la definizione del parametro di Flory possiamo riscrivere l'equazione dell'energia di miscelazione per sito come:

$$\Delta U_{\text{mix}} = \chi^* \Phi^* (1-\Phi)^* k_B^* T$$

### 3.5 Energia libera

Combinando l'equazione dell'energia interna di miscelazione con quella dell'entropia di miscelazione, otteniamo l'equazione dell'energia libera di Helmholtz per sito di lattice.

$$\Delta F_{\text{mix}} = \Delta U_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} = \chi^* \Phi^* (1-\Phi)^* k_B^* T - T^* \{-k_B [(\Phi/N_A)^* \ln(\Phi) + ((1-\Phi)/N_B)^* \ln(1-\Phi)]\} =$$

$$\chi^* \Phi^* (1-\Phi)^* k_B^* T + T^* k_B [(\Phi/N_A)^* \ln(\Phi) + ((1-\Phi)/N_B)^* \ln(1-\Phi)] \rightarrow$$

$$\Delta F_{\text{mix}} = k_B^* T^* \left[ \frac{\Phi}{N_A}^* \ln(\Phi) + \frac{1-\Phi}{N_B}^* \ln(1-\Phi) + \chi^* \Phi^* (1-\Phi) \right]$$

La miscelazione dipende quindi da  $\chi$  ma anche da  $T$ ,  $\Phi$ ,  $N_A$  e  $N_B$ .

Questa equazione è stata calcolata da Huggins e successivamente sviluppata da Flory e per questo viene chiamata equazione di Flory-Huggins.

Nel caso di soluzioni polimeriche, dove come già detto vale che  $N_A=N$  e  $N_B=1$ , possiamo semplificare l'equazione dell'energia libera di miscelazione:

$$\Delta F_{\text{mix}} = k_B^* T^* \left[ \frac{\Phi}{N}^* \ln(\Phi) + (1-\Phi)^* \ln(1-\Phi) + \chi^* \Phi^* (1-\Phi) \right]$$

Nell'equazione dell'energia libera compaiono quindi due termini, quello entropico che favorisce sempre la miscelazione, sebbene nel caso di catene lunghe come quelle polimeriche il valore è molto basso, e il termine dell'energia. Il valore dell'energia interna di miscelazione può essere negativo (fase omogenea stabile a qualsiasi composizione), uguale a zero (fase omogenea ancora favorita perché c'è il fattore entropico) e positivo (si oppone alla

miscelazione, ma per capire lo stato di equilibrio della miscela bisogna valutare l'energia libera).

### 3.6 Parametro di solubilità

Per ampliare la conoscenza di questo equilibrio, Hildebrand ha provato a correlare la solubilità con le proprietà di coesione del solvente. È stato possibile esprimere le energie di interazione attraverso la densità di energia coesiva  $e_i$ , definita come l'energia necessaria per separare le molecole e portarle allo stato gassoso. Da tale definizione, è stato introdotto il parametro di solubilità  $\delta$  che è definito come la radice quadrata di  $e_i$ , ovvero:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$$

dove  $V$  è il volume molare della sostanza e  $\Delta E$  è l'energia di vaporizzazione.

Hildebrand e Scott svilupparono un metodo per determinare il valore di  $\chi$  tramite il parametro di solubilità, visto che  $\delta$  è legato all'energia delle interazioni tra le molecole e quindi anche a  $\chi$ . Hildebrand propose una relazione tra entalpia di miscelazione e la differenza tra i parametri di solubilità delle due specie<sup>22</sup>:

$$\Delta H_{\text{mix}} = V_S \cdot \Phi_A \cdot \Phi_B \cdot (\delta_A - \delta_B)^2$$

Inoltre negli scritti di Flory viene mostrato il legame tra entalpia di miscelazione e parametro di interazione:

$$\Delta H_{\text{mix}} = nRT \cdot \Phi_A \cdot \Phi_B \cdot \chi$$

Il parametro di interazione viene considerato essere la somma di una componente entalpica e una entropica:  $\chi = \chi_H + \chi_S$

Il valore di  $\chi_H$  può essere determinato dal parametro di solubilità, tramite le equazioni precedenti che riguardano l'entalpia di miscelazione.

$$nRT \cdot \Phi_A \cdot \Phi_B \cdot \chi_H = V_S \cdot \Phi_A \cdot \Phi_B \cdot (\delta_A - \delta_B)^2 \rightarrow \chi_H = \frac{V_S}{nRT} (\delta_A - \delta_B)^2$$

dove per una mole diventa:

$$\chi_H = \frac{V_S}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2$$

dove  $V_S$  rappresenta il volume molare del solvente in  $\text{m}^3/\text{mol}$ ,  $R$  la costante dei gas (8,31 J/molK) e  $\delta_A$  è il parametro di solubilità del polimero e  $\delta_B$  quello del solvente espressi in  $(\text{J}/\text{m}^3)^{0,5}$ .

Un'altra maniera<sup>18</sup> più intuitiva per visualizzare la stessa equazione viene fatta pensando alle energie di interazione per sito come funzione del parametro di solubilità:

$$-\frac{z}{2}u_{AA} = v_0^* \delta_A^2$$

$$-\frac{z}{2}u_{BB} = v_0^* \delta_B^2$$

$$-\frac{z}{2}u_{AB} = v_0^* \delta_A \delta_B$$

dove  $v_0$  è il volume di un sito quindi il volume di una molecola di solvente. Il segno meno è dovuto al fatto che l'energia di interazione è negativa invece l'energia di vaporizzazione è positiva. Sostituendo queste equazioni alla definizione del parametro di Flory troviamo la relazione tra la componente entalpica del parametro di interazione e i parametri di solubilità delle due specie della miscela.

$$\chi_H = v_0 \frac{\delta_A^2 \delta_B^2 + \delta_A \delta_B}{kT} = \frac{v_0}{kT} (\delta_A - \delta_B)^2 = \frac{V_S}{N_A kT} (\delta_A - \delta_B)^2 \rightarrow \chi_H = \frac{V_S}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2$$

dove  $V_S$  è il volume molare del solvente e  $N_A$  è il numero di Avogadro.

Questo approccio è corretto solo per interazioni non polari, cioè specie che hanno solo forze di van der Waals e invece non funziona correttamente per specie con interazioni tra gruppi polari o legami idrogeno.

Il contributo entropico del parametro di interazione viene invece considerato costante, prendendo in considerazione un sistema con un solvente e una specie ad altissimo peso molecolare, e viene attribuito<sup>22</sup> a  $\chi_S$  il valore di 0,34.

$$\chi \approx 0,34 + \frac{V_S}{RT} (\delta_P - \delta_S)^2$$

Assume una fondamentale importanza questa equazione perché si presenta come una maniera per calcolare il parametro  $\chi$  conoscendo i parametri di solubilità del solvente e del polimero, che sono più facilmente reperibili in bibliografia, rispetto al parametro di interazione.

Dall'equazione appena scritta si evidenzia la relazione che esiste tra  $\chi$  e T, spesso infatti viene fornita un'equazione che lega questi due valori scritta come  $\chi = A + B/T$  dove A è la parte entropica e B/T il contributo entalpico del parametro di interazione. Per alcune coppie polimero-solvente questi due valori A e B sono tabulati perché trovati empiricamente.

Tornando all'equazione di  $\chi$  in funzione dei parametri di solubilità, il valore del parametro di Flory risulta poter essere solo positivo. In base a quanto scritto nel paragrafo precedente, dove si indicava il parametro  $\chi$  poter essere anche negativo, adesso questo parametro risulta solo positivo e cioè che una molecola di polimero stia meno volentieri accanto a una di solvente rispetto a un'altra di polimero, e viceversa per quella di solvente.

La maniera per avere un'unica fase è quella di avere un valore di  $\chi$  al di sotto di un certo numero, anche se positivo, avvalendosi del contributo entropico per rendere l'energia libera di

miscelazione minore di zero. Il valore critico di  $\chi$ , ovvero al di sotto del quale la soluzione è stabile, lo si può intuire dalla seguente equazione<sup>18</sup>:

$$\chi_{\text{crit}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x}$$

dove  $x$  esprime il grado di polimerizzazione.

Si evince che per molecole a basso peso molecolare, è più facile la solubilizzazione. Per esempio, se  $x=1$  allora  $\chi_{\text{crit}}=2$ , cioè anche con scarsa interazione tra molecola A e solvente B è permessa la solubilità. Nel caso di macromolecola polimerica, con ipotesi di  $x=\infty$  risulta  $\chi_{\text{crit}}=0,5$  che determina essere necessaria una buona affinità tra polimero e solvente per avere un'unica fase.

Al di sotto di questo valore di  $\chi$  avrò un'unica fase su tutto l'intervallo di concentrazioni, invece sopra avviene la separazione di fase all'interno di un certo intervallo di concentrazione.

Seguendo l'equazione di  $\chi=f(\delta_p-\delta_s)^2$  la conclusione è che la differenza tra il parametro di solubilità del polimero e quello del solvente deve essere piccola per avere completa solubilità. Diventa quindi ora fondamentale comprendere al meglio il concetto di parametro di solubilità, perché questo è un valore molto importante per studiare le interazioni polimero-solvente e prevedere il loro equilibrio in miscela.

Sebbene la prima richiesta per una solubilità tra una coppia di specie sia che la loro differenza dei parametri di solubilità sia minima, questo non è sufficiente se sono coinvolte specie con diversa polarità o con legami idrogeno in numero diverso. Per questo è stata proposta una divisione dei solventi in tre classi, scarsamente, moderatamente e fortemente tendenti al legame idrogeno.

In precedenza il parametro di solubilità era stato valutato considerando l'energia di coesione dovuta solo alle forze di dispersione, ma bisogna considerare anche le interazioni tra gruppi polari e legami idrogeno. In questo caso il parametro di solubilità sarà calcolato con l'energia di coesione totale.

$$e = e_d + e_p + e_h$$

dove  $e_d$  è il contributo delle forze dispersive,  $e_p$  è il contributo delle forze polari,  $e_h$  è il contributo dei legami idrogeno.

La corrispondente equazione per il parametro di solubilità è:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Questi parametri di solubilità si trovano in bibliografia e sono stati calcolati con determinazioni indirette.

Un altro appunto da fare è che i parametri di solubilità non sono costanti ma variano con la temperatura. Questa dipendenza è mostrata di seguito<sup>22</sup>:

$$\frac{d\delta_d}{dT} = -1,25\alpha\delta_d$$

$$\frac{d\delta_p}{dT} = -0,5\alpha\delta_p$$

$$\frac{d\delta_h}{dT} = -\delta_h (1,22 \cdot 10^{-3} + 0,5\alpha)$$

con  $\alpha$  ( $K^{-1}$ ) che è il coefficiente volumetrico di espansione termica.

Questa legge si spiega perché con l'aumentare della temperatura le molecole si allontanano e di conseguenza cala l'energia di coesione che è espressa tramite il parametro di solubilità.

Molto utile è spiegare che il parametro di solubilità di una miscela di solventi può essere determinato tramite la media dei rispettivi parametri di solubilità moltiplicati per la loro frazione volumetrica<sup>22</sup>.

Il risultato più interessante di questa assunzione è che la miscela di due non solventi può essere un buon solvente, perché il parametro di solubilità della miscela di essi può essere più vicino al parametro di solubilità del polimero di quanto fosse per le due specie singole. Visivamente possiamo vedere questa situazione su una linea che esprime i valori dei parametri di solubilità per rendere più intuitivo il concetto.

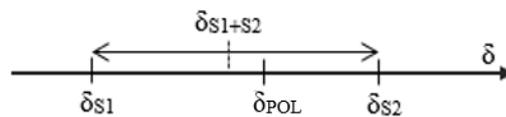


Fig.9 effetto dell'utilizzo di una miscela di solventi sul parametro di solubilità.

Non tutti i parametri di solubilità dei solventi sono disponibili in letteratura. Allora diventa importante escogitare una maniera per poter prevedere i loro valori. Esiste un metodo sviluppato da Van Krevelen che permette di calcolare  $\delta$  tramite i contributi di gruppo. I tre componenti del parametro di solubilità vengono calcolati tramite le seguenti equazioni:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}}$$

con  $V$  che corrisponde al volume molare del solvente.

I contributi di gruppo  $F_{di}$  di ogni gruppo strutturale della molecola vengono sommati per ottenere la componente delle forze di dispersione  $F_d$  che permette di calcolare il rispettivo

parametro di solubilità. Stessa cosa viene fatta per la componente dei gruppi polari, però per considerare gruppi polari posti in posizione simmetrica, è necessario moltiplicare per un fattore di simmetria. Per la componente dei legami idrogeno, si considera l'energia di legame  $E_{hi}$  che si assume costante per ogni gruppo strutturale. I valori dei componenti di gruppo di ogni gruppo strutturale si trovano in bibliografia.

### 3.7 Equilibrio e stabilità

Equilibrio termodinamico è definito come lo stato del sistema con l'energia libera minore ed è questo il modo per valutare in quale situazione si trovi una miscela in esame. Gli stati possibili sono tre: stabile, instabile e metastabile. Stabile significa che ogni perturbazione del sistema porta a una condizione a energia maggiore quindi sfavorevole, instabile vuol dire che ogni piccola perturbazione porta a un cambiamento. Riferendoci a una soluzione polimerica, è la soluzione a essere nella condizione stabile, quindi favorita, oppure instabile con conseguente separazione delle fasi. Per piccole perturbazioni si intendono piccole variazioni di concentrazioni locali, dovute anche a semplici moti browniani, quindi sempre presenti, perché le molecole di polimero non sono mai ferme.

Lo stato metastabile è una via di mezzo tra gli altri due; significa che piccole perturbazioni non portano alla perdita dell'omogeneità, però forti variazioni della composizione locale, dovute per esempio all'agitazione, portano all'ottenimento di una situazione favorita e quindi alla separazione di fase.

Per separazione di fase si intende ottenere due fasi, una molto povera di polimero e una più ricca, mantenendo la composizione totale presente inizialmente.

La stabilità locale di una miscela omogenea con composizione  $\phi_0$  è determinata dalla sua energia libera in confronto a quella nello stato con le fasi separate. Ovvero le fasi separate che chiamiamo  $\alpha$  e  $\beta$  costituite da due diverse composizioni di polimero, avranno due valori di energia libera che contribuiscono all'energia libera totale dello stato costituito da due fasi.

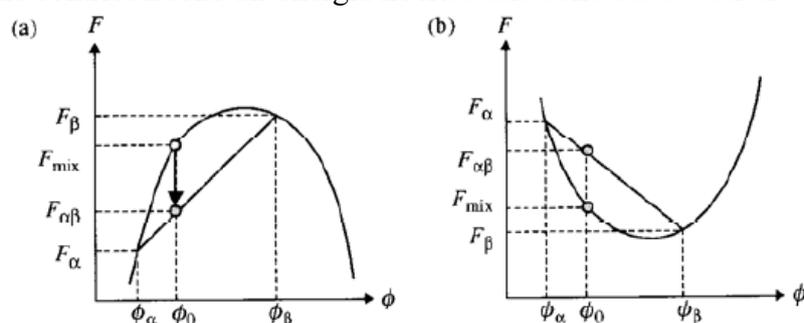


Fig.10 dipendenza dell'energia libera dalla composizione, con esempi due sistemi, uno localmente instabile (a) e uno stabile (b).

Se l'energia libera della miscela omogenea  $F_{mix}$  è superiore all'energia libera dello stato bifasico  $F_{\alpha\beta}$  allora la miscela omogenea è instabile, viceversa se  $F_{mix}$  è minore di  $F_{\alpha\beta}$  allora la miscela omogenea è stabile.

Come si vede graficamente in fig.10, è l'aspetto della curva dell'energia libera che determina la stabilità locale. Se la curva è concava, il sistema abbassa spontaneamente la sua energia libera tramite la separazione in due fasi, se la curva è convessa il sistema miscelato rimane stabile.

Questo concetto possiamo esprimerlo tramite la derivata seconda.

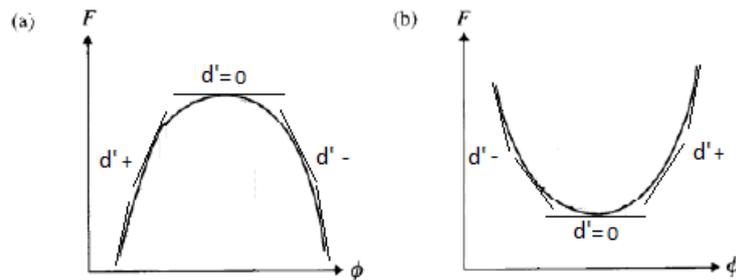


Fig.11 andamento del segno della derivata prima nel caso di curva concava (a) e convessa (b); significa che le derivate seconde sono rispettivamente minore di zero (a) e maggiore di zero (b).

In caso di derivata prima decrescente lungo la curva dell'energia libera, allora la derivata seconda è negativa, nel caso opposto invece è positiva. Questo significa che il criterio per determinare la stabilità locale è possibile esprimerlo in funzione della derivata seconda:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} < 0 \text{ instabile}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} > 0 \text{ localmente stabile}$$

Per comprendere quando la miscela è stabile o no possiamo calcolare la derivata seconda dell'equazione dell'energia libera di miscelazione:

$$\frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2 \Delta U_{mix}}{\partial \phi^2} - T \frac{\partial^2 \Delta S_{mix}}{\partial \phi^2} = k_B T \left[ \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} \right] - 2\chi k_B T = k_B T \left[ \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1-\phi)} - 2\chi \right]$$

Quando il risultato di questa equazione è positivo allora la miscela è stabile, se è negativo invece è instabile quindi separa.

Il risultato è dipendente principalmente dal valore di  $\chi$ , per far venire il risultato maggiore di zero è necessario un valore del parametro di Flory basso. Gli altri parametri che influenzano il risultato sono la composizione  $\Phi$ ,  $N_A$  e  $N_B$ , mentre la  $T$  influenza il valore assoluto del risultato, ma non il segno.

### 3.8 Diagrammi di fase

Quando il valore della derivata seconda dell'energia libera di miscelazione è pari a zero ci troviamo nel punto che delimita la zona stabile da quella instabile, ovvero rispettivamente miscela omogenea e fasi separate. È possibile costruire dei diagrammi che illustrino la relazione tra alcuni parametri e la stabilità della miscela.

Costruendo una curva con i punti per cui  $\frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \phi^2} = 0$  delimitiamo la zona oltre la quale anche la minima perturbazione porta alla separazione delle fasi: questa linea è detta curva spinodale. Oltre a questa curva, c'è una zona dove la miscela è metastabile e solo al di là di questa curva, detta curva binodale o di coesistenza, abbiamo un regime a una sola fase.

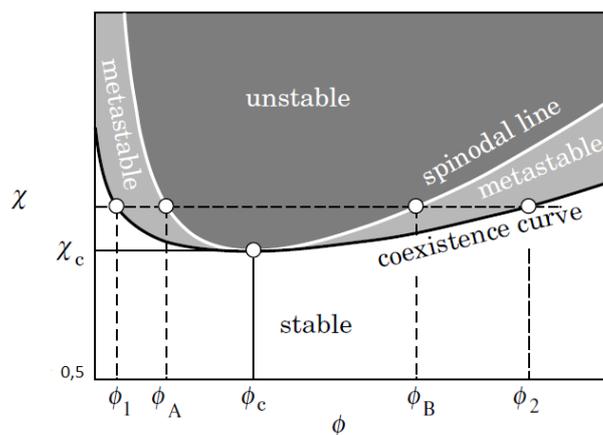


Fig.12 curva spinodale e curva binodale, con relative zone di stabilità, metastabilità e instabilità. Sono indicati la zona di miscibilità ( $\Phi < \Phi_A$  o  $\Phi > \Phi_B$ ) e le composizioni delle due fasi separate ( $\Phi_1$  e  $\Phi_2$ ).

Sopra la curva spinodale la miscela si separa in due fasi spontaneamente. Sopra la curva binodale lo stato separato è termodinamicamente favorito rispetto a una sola fase, ma senza forti perturbazioni non si ha la separazione.

Quando  $\chi$  è al di sotto di un certo valore, allora la soluzione polimerica è stabile sempre, cioè in tutto il range di concentrazioni; questo valore di parametro di Flory è chiamato  $\chi_c$  (chi critico). Al contrario, al di sopra di  $\chi_c$  la miscela ha una zona di solubilità, più o meno ampia a seconda del valore stesso di parametro di Flory.

L'unico punto in comune tra le due curve è il punto critico; è possibile calcolare per una soluzione polimerica le coordinate del punto come<sup>19</sup>:

$$\chi_c = \frac{1}{2} + N^{-1/2}$$

$$\Phi_c = N^{-1/2}$$

Come  $N$  aumenta, la curva spinodale si avvicina all'ascissa e si riduce la zona di stabilità; questo è conseguenza dell'effetto degli alti pesi molecolari sull'entropia di miscelazione, come già visto.

Un altro tipo di diagramma di fase comunemente osservato è quello  $T$  vs  $\Phi$ . Si osserva una curva spinodale parabolica che delimita la miscibilità. Nei testi che seguono la teoria di Flory-Huggins vengono descritti i casi dove la zona di stabilità è sopra la curva e per questi aumentare  $T$  fa diminuire  $\chi$  e quindi favorire la miscibilità. La temperatura alle condizioni del punto critico è chiamata temperatura critica  $T_C$ , questo diagramma di fase (fig.13a) ha la  $T_C$  nel punto più alto della curva ed essa viene definita temperatura critica di soluzione superiore UCST. Ad alte temperature la soluzione è uniforme e trasparente. A  $T < T_C$  la soluzione ha un intervallo di miscibilità, quando raffreddiamo sotto la curva di coesistenza abbiamo una separazione di fase. Viceversa esistono diagrammi di fase con una curva invertita per alcuni casi di sistemi polimero-solvente. Per tali casi la  $T_C$  è il punto più basso della curva e il diagramma è detto di tipo LCST (fig.13b). Al di sotto di tale temperatura la soluzione è stabile e omogenea, oltre tale temperatura il sistema si smiscela.

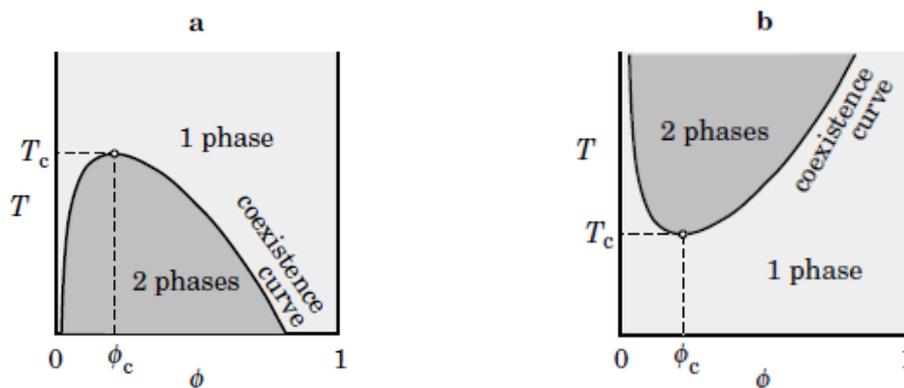


Fig.13 diagramma di fase del tipo UCST (a) e diagramma di fase del tipo LCST (b) di una soluzione polimerica in un piano temperatura su composizione.

### 3.9 Soluzioni theta

La condizione  $\theta$  (theta) è definita come lo stato per cui l'energia libera di miscelazione reale è uguale a quella ideale. Infatti è uno stato pseudo-ideale, cioè di condizione imperturbata, per la quale l'espansione volumetrica delle macromolecole dovuta al solvente è nulla. Per ogni sistema polimero-solvente questa condizione è data per una certa temperatura detta temperatura  $\theta$  e il solvente a queste condizioni è chiamato solvente  $\theta$ . Il volume escluso a questa temperatura  $\theta$  è zero perché le interazioni a lungo raggio tra i monomeri sono perfettamente bilanciate dalle

interazioni tra il solvente e il polimero, in questa maniera l'effetto di un solvente  $\theta$  è quello di rendere le dimensioni della macromolecola pari a quelle ideali, definite come  $R=b\sqrt{N}$ .

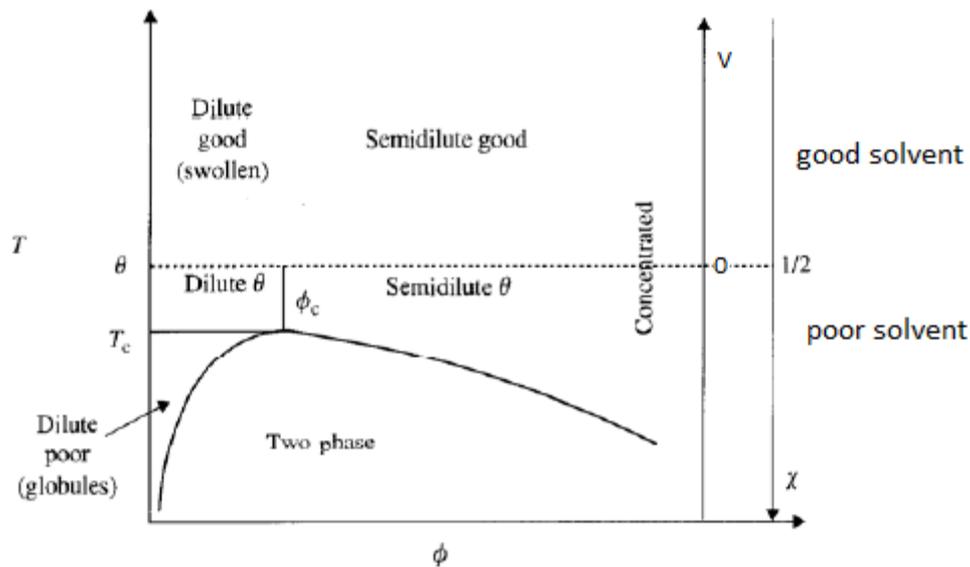


Fig.14 diagramma di fase con curva binodale e linea tratteggiata che definisce la condizione theta.

A questa condizione particolare il parametro di interazione  $\chi = 1/2$ .

A  $T > T_\theta$  oppure  $\chi < 1/2$  siamo nelle condizioni di buon solvente, le interazioni polimero-solvente sono più favorite rispetto a quelle polimero-polimero e solvente-solvente e la macromolecola si espande allo scopo di minimizzare il contatto tra monomeri del polimero; la dimensione della catena si dice essere perturbata.

In maniera opposta, a  $T < T_\theta$  ci troviamo con un solvente debole e le dimensioni della catena si riducono perché le interazioni tra monomeri del polimero sono preferite rispetto al contatto con il solvente.

Ricapitolando, la qualità del solvente è definita dal  $\chi$ , nei casi di solvente debole ovvero  $T < T_\theta$  e  $\chi > 1/2$  l'equilibrio delle fasi è influenzato dalla composizione.

## 4 DISCUSSIONE DELLA TEORIA DI FLORY-HUGGINS

### 4.1 Calcoli introduttivi

La teoria di Flory–Huggins è un modello matematico della termodinamica di soluzioni polimeriche il cui risultato è un'equazione per la variazione dell'energia libera nella miscela di un polimero con un solvente. Anche se semplifica alcune ipotesi, genera risultati utili per l'interpretazione degli esperimenti.

Fondamentale per la comprensione dell'equilibrio delle fasi è la derivata seconda dell'equazione che riprendiamo dal paragrafo 3.7:

$$\frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \Phi^2} = k_B T \left[ \frac{1}{N_A \Phi} + \frac{1}{N_B (1-\Phi)} - 2\chi \right]$$

dove il risultato di questa espressione indica la condizione della miscela:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \Phi^2} < 0 \text{ instabile}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \Phi^2} > 0 \text{ localmente stabile}$$

Quindi è possibile costruire una curva costituita dai punti per i quali il risultato dell'equazione sia uguale a 0 e che permetta di valutare le condizioni per cui avviene il passaggio di fase, in maniera del tutto teorica.

È necessario definire ogni termine dell'equazione. Il valore di  $k_B$  corrisponde alla costante di Boltzmann ed è  $1,38064852 \times 10^{-23}$  J/K, invece  $T$  è la temperatura espressa in K. Del parametro di interazione  $\chi$  abbiamo parlato sufficientemente in precedenza.

Con  $\Phi$  si intende la frazione in volume di polimero sul totale, facilmente correlabile, sotto alcune ipotesi semplificative, con la frazione in peso  $\frac{m}{m}$ , la quale esprime il rapporto tra la massa del polimero e la massa totale della miscela:

$$\Phi = \frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{\frac{m_A}{\rho_A}}{\frac{m_A}{\rho_A} + \frac{m_B}{\rho_B}} = \frac{\frac{m_A}{m_A + m_B} \frac{1}{\rho_A}}{\frac{m_A}{m_A + m_B} \frac{1}{\rho_A} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \frac{1}{\rho_B}} = \frac{\left(\frac{m}{m}\right) \frac{1}{\rho_A}}{\left(\frac{m}{m}\right) \frac{1}{\rho_A} + \left(1 - \left(\frac{m}{m}\right)\right) \frac{1}{\rho_B}}$$

Rimane da chiarire che valore assume il termine  $N$ ; esso corrisponde al numero di siti occupati dalla molecola. La dimensione di un sito viene considerata come la dimensione della molecola più piccola, cioè il solvente, e quindi al termine  $N_B$  viene assegnato il valore di 1. Per calcolare  $N_A$  allora è sufficiente considerare il rapporto tra il volume di una molecola di polimero e una molecola di solvente ed esprimerlo attraverso dati noti:

$$\langle N_A \rangle = \frac{V_{\text{molecola polimero}}}{V_{\text{molecola solvente}}} = \frac{\frac{V_{\text{mole pol}}}{N_{\text{Avogadro}}}}{\frac{V_{\text{mol sol}}}{N_{\text{Avogadro}}}} = \frac{V_{\text{molare pol}}}{V_{\text{molare sol}}} = \frac{\frac{V_{\text{pol}}}{n_{\text{pol}}}}{\frac{V_{\text{sol}}}{n_{\text{sol}}}} = \frac{\frac{m_{\text{pol}}/\rho_{\text{pol}}}{n_{\text{pol}}}}{\frac{m_{\text{sol}}/\rho_{\text{sol}}}{n_{\text{sol}}}} = \frac{PM_{\text{pol}}}{\rho_{\text{pol}}} \frac{n_{\text{sol}}}{PM_{\text{sol}}} \rightarrow$$

$$\langle N_A \rangle = PM_{\text{pol}} \frac{1}{\rho_{\text{pol}} PM_{\text{sol}}} = M_n \frac{1}{m_{\text{sito}}}$$

Con  $M_n$  si intende il peso molecolare medio numerale, è chiaro che quindi le singole macromolecole di un polimero avranno una distribuzione del peso molecolare, per cui pure  $N_A$  sarà un valore medio con una sua distribuzione.

Nel caso dei campioni esaminati nella presente tesi i pesi molecolari medi numerali sono rispettivamente circa 100000 g/mol e 125000 g/mol (fig.15) e i conseguenti valori di  $N_A$  per i due polimeri, nel caso il solvente sia n-esano puro, sono di 855 e 1070.

Sample Name: BR40				Sample Name: BR60			
MW Averages				MW Averages			
Mp: 153125	Mn: 103771	Mw: 375168	PD: 3.62	Mp: 179399	Mn: 127465	Mw: 446633	PD: 3.50
Mv: 309813	Mz: 1138206	Mz + 1: 2263848		Mv: 371058	Mz: 1270252	Mz + 1: 2347308	

Fig.15 valori pesi molecolari BR40 e BR60 ricavati tramite GPC.

#### 4.2 Comprensione del significato del parametro di Flory

Nei paragrafi 3.4 e 3.6 è stato già descritto il parametro di Flory  $\chi$  e di conseguenza spiegato il significato del suo valore. Si ritiene utile ora studiare ulteriormente questo parametro per comprendere al meglio come si possa stimare la solubilità di un polimero.

Seguendo le espressioni illustrate nella teoria di Flory-Huggins, il suo valore risulta poter essere solo positivo, ovvero si ritiene che le interazioni favorite per una molecola A siano sempre con un'altra molecola A piuttosto che con B.

Visto però l'effetto sempre a favore della solubilità dell'entropia, la miscelazione risulta favorita anche per valori di  $\chi$  positivi se questi sono il più possibile vicini a 0.

Indicativamente si usa il valore di  $\chi=0,5$  per indicare la soglia tra buon solvente e cattivo solvente.

Conoscere il valore del parametro di Flory è materia complicata e ancora non del tutto chiara. Il parametro può essere definito comunemente come  $\chi=A+B/T$  e questa equazione permette di conoscere il valore di  $\chi$  conoscendo i valori di A e B. Questi possono essere trovati sperimentalmente per avere un valore di  $\chi$  che sia valido per il sistema in studio con buona esattezza, coscienti però di quanto sia variabile un sistema polimerico.

La maniera teorica per conoscere il parametro  $\chi$  prevede di attribuire alla componente entropica A del parametro di interazione il valore di 0,34 mentre per la componente entalpica B è stata studiata una relazione con i parametri di solubilità, espressa nella maniera seguente:

$$B = \frac{V_S}{RT} (\delta_P - \delta_S)^2$$

dove:

$V_S$  è il volume molare del solvente espresso in  $m^3/mol$ :  $V_S = v_S/n = \frac{m/\rho}{n} = \frac{PM*n/\rho}{n} = PM/\rho$ ;

$R$  è la costante dei gas 8,31 J/molK;

$T$  è la temperatura espressa in K.

Invece più complessa è la questione dei parametri di solubilità  $\delta$ . Per molte specie il valore esatto si trova facilmente in letteratura, per altre è necessario calcolarlo sperimentalmente o con il metodo dei contributi di gruppo; è poi da valutare la loro dipendenza con la temperatura, come spiegato nel paragrafo 3.6.

Per il caso polibutadiene e n-esano non ci sono fonti in letteratura che indicano il valore dei due coefficienti A e B.

Si rende quindi necessario utilizzare l'equazione che permette di calcolare B per determinare  $\chi$  in maniera teorica.

È utile evidenziare che il criterio per stimare la completa solubilità si basa sulla differenza tra i parametri di solubilità e che questa deve essere il minimo possibile. Ovvero due specie con simili valori di  $\delta$  saranno facilmente miscibili, in linea con la regola generale che sostanze strutturalmente e chimicamente simili si sciolgano.

Per ipotizzare un valore a  $\chi(T)$  per il presente caso studio, cioè per la miscela HCBR/n-esano, si rende necessario trovare i dati dei parametri di solubilità.

Tab.2 parametri di solubilità di Hansen di alcuni idrocarburi liquidi e del poli(cis-butadiene) a 25°C.<sup>16</sup>

	$\delta_d$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta$ [(J/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]
n-esano	14,9	0	0	14,9	14900
cicloesano	16,8	0	0,2	16,8	16800
n-pentano	14,5	0	0	14,5	14500
n-eptano	15,3	0	0	15,3	15300
poli(cis-butadiene)	17,53	2,25	3,42	18	18000

In letteratura i valori dei parametri di solubilità del polibutadiene variano da 16,6 a 18,0 (rendendo non semplice l'attribuzione di un valore univoco) variando metodo di misura e soprattutto tipologia di polimero a diverso grado di isomero cis. Si attribuisce al parametro di solubilità del polimero in esame il valore di 17,53 MPa<sup>1/2</sup> dopo aver consultato più fonti.

I parametri di solubilità dipendono dalla temperatura, in particolare il valore del parametro di solubilità legato alle forze dispersive  $\delta_d$  è legato alla T tramite il coefficiente volumetrico di espansione termica:

$$\frac{d\delta_d}{dT} = -1,25\alpha\delta_d \rightarrow \delta_d(T_i) = \delta_d(T=298K) \times e^{-1,25\alpha(T_i-298)}$$

$$\alpha_{n\text{-esano}}^9 = 0,00052K^{-1}$$

$$\alpha_{\text{polibutadiene}}^5 = 0,00054K^{-1}$$

Purtroppo pure i coefficienti di espansione termica variano con la temperatura rendendo impossibile effettuare una previsione accurata, in quanto i valori forniti in letteratura sono a temperatura ambiente.

La previsione dell'andamento del parametro di Flory in funzione della temperatura è visualizzabile tramite l'equazione:

$$\chi \approx 0,34 + \frac{V_S}{RT}(\delta_P - \delta_S)^2 \text{ con } \delta(T_i) = \delta(T=298K) \times e^{-1,25\alpha(T_i-298)}$$

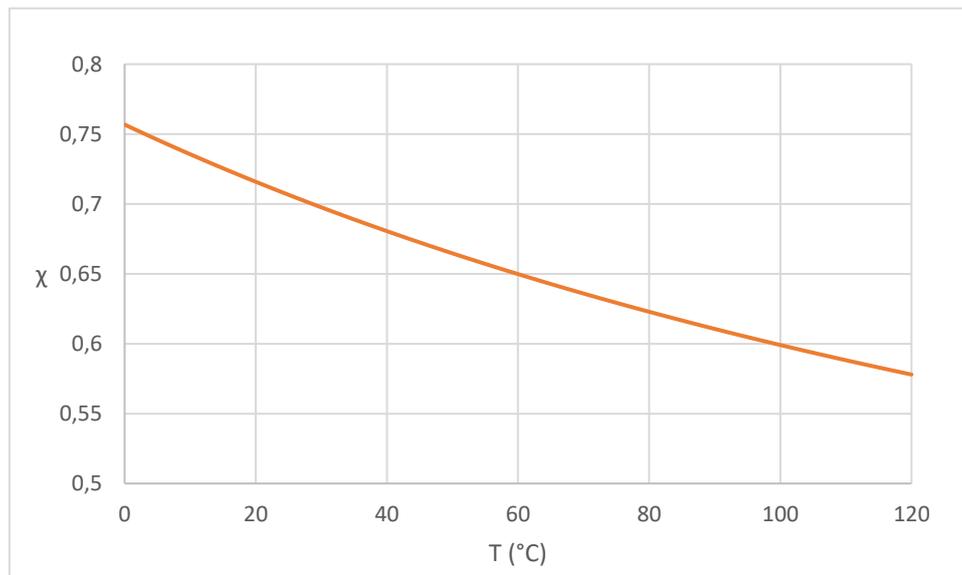


Fig.16 previsione andamento del parametro  $\chi$  in funzione della T, per la miscela polibutadiene alto-cis e n-esano.

Le previsioni di Flory per il sistema polimero-solvente composto da polibutadiene e n-esano forniscono un andamento di  $\chi$  che decresce con l'aumentare della temperatura.

Secondo questi modelli di Flory è possibile trovare il grafico  $\chi$  in funzione di  $\Phi$ . Dalla derivata seconda dell'equazione di miscelazione possiamo ricavare il grafico per una soluzione polimerica che esprime  $\chi = f(\Phi)$  esplicitando  $\chi$  per  $\frac{\partial^2 \Delta F_{mix}}{\partial \Phi^2} = 0$  ed ottenere:

$$\chi = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N_A \Phi} + \frac{1}{(1-\Phi)} \right)$$

Questa previsione fornisce il valore del parametro di Flory al punto di equilibrio tra le due fasi, ovvero quando la derivata seconda è uguale a zero: la curva in funzione della composizione

delimiterà la zona di miscela stabile da quella instabile. Solo il valore di  $N_A$  sposta la curva, perché un aumento delle dimensioni della molecola rende più difficile la miscelazione dal punto di vista entropico, quindi si rende necessario un parametro di Flory più vicino a zero e viceversa.

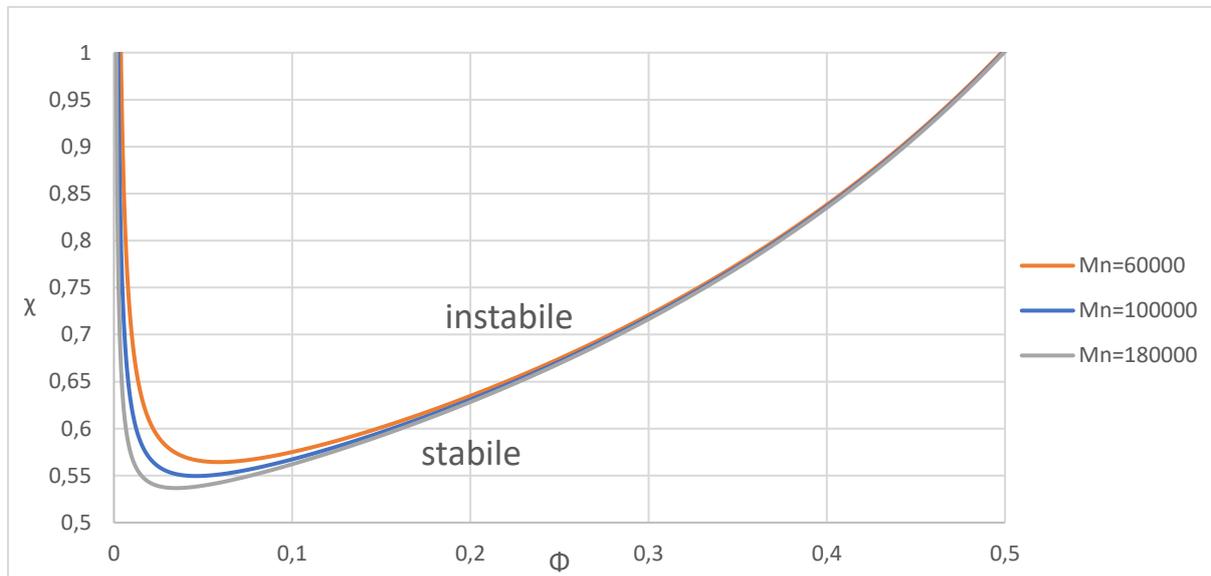


Fig.17 previsione del diagramma  $\chi$  vs  $\Phi$  per macromolecole polimeriche a diverso peso molecolare.

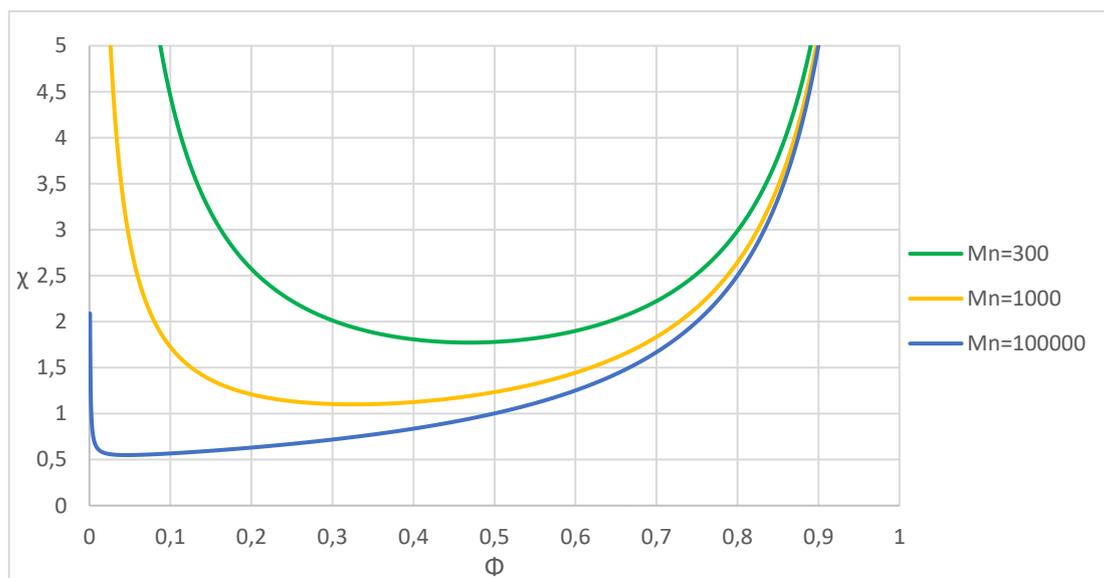


Fig.18 confronto tra le previsioni dei diagrammi  $\chi$  vs  $\Phi$  per molecole di piccole o grandi dimensioni.

Con l'aumentare del peso molecolare della molecola di soluto, si ha l'aumento delle dimensioni, che viene espressa con  $N_A$  cioè come numero di siti occupati dalla molecola, e quindi il mescolamento ha un minor effetto sull'aumento dell'entropia. Il valore del parametro di Flory che esprime le interazioni tra le due molecole deve essere basso per favorire la miscelazione e quindi la curva si sposta. Passando da molecole di soluto piccole a polimeri la curva si abbassa e sposta il punto critico verso sinistra.

Queste sono assunzioni e derivano dall'equazione di Flory-Huggins ma ci permettono di capire come, nel caso di una soluzione polimerica, il parametro di Flory deve avere un valore vicino a 0,5 per avere solubilità in tutto il range di composizione.

#### 4.3 Modifiche alla teoria di Flory-Huggins

I diagrammi di fase possono essere usati per descrivere la separazione di fase liquido-liquido in una soluzione polimerica. Il dominio della fase stabile è definito dalla curva di coesistenza, mentre la curva spinodale definisce il confine tra la miscela metastabile e instabile. Termodinamicamente la curva spinodale è definita ponendo la derivata seconda dell'equazione di miscelazione uguale a zero.

Senza dubbio la teoria meglio conosciuta sulla termodinamica di miscelazione e separazione di fase nei sistemi polimerici è la teoria di Flory-Huggins (modello FH). Però una delle maggiori semplificazioni di questa teoria è che il parametro di interazione utilizzato è considerato essere indipendente dalla concentrazione di polimero e inversamente proporzionale alla temperatura. Nel nostro caso il modello FH risulta essere eccessivamente semplificativo e non descrive in modo adeguato la realtà del sistema polibutadiene/n-esano.

Sperimentalmente si è capito che questa è una semplificazione eccessiva e che il parametro di interazione è una funzione ben più complicata sia della concentrazione che della temperatura per la maggior parte dei sistemi polimerici.

Altre teorie sono state introdotte per tenere conto degli effetti e delle proprietà dei componenti puri nel parametro di interazione. Mentre queste teorie spiegavano con successo i fenomeni per alcuni sistemi polimerici con diagrammi di fase di tipo *lower critical solution temperature* e *upper critical solution temperature*, esse sono di difficile applicazione perché la maggior parte delle proprietà caratteristiche dei componenti puri richieste sono sconosciute, specialmente per i sistemi polimerici.

I diagrammi osservati sperimentalmente più di frequente per le soluzioni o miscele polimeriche sono di cinque diverse forme. Questi sono di tipo LCST, UCST, UCST e LCST combinati, clessidra e circolare.

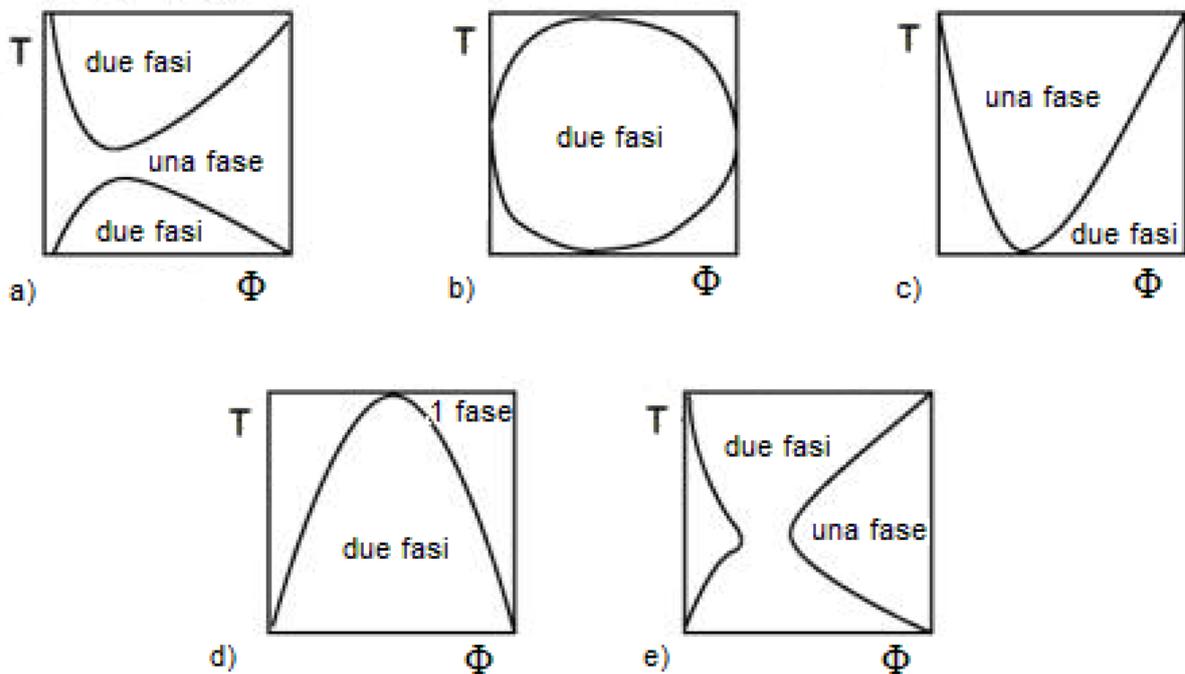


Fig.19 diagrammi di fase di ipotetici sistemi polimerici. I diagrammi sono del tipo a) UCST e LCST combinati, b) circolare, c) LCST, d) UCST, e) a clessidra.

Deve essere sviluppato quindi un approccio che permetta di descrivere tutte queste tipologie di curve, comprendendo la dipendenza del parametro di interazione con temperatura e composizione. Inoltre deve essere inclusa anche la dipendenza con l'effetto della polidispersità e valutata quella con espansione termica e pressione.

A supporto di questa tesi sono presenti fonti di letteratura<sup>1,27</sup> che citano lo studio dei diagrammi di fase per il sistema polibutadiene/n-esano; vengono illustrati esempi di natura sperimentale in confronto con quelli di tipo teorico. Questi studi mostrano temperature critiche di solubilità inferiori e superiori, in alcuni casi anche curve a forma di clessidra. Le curve sperimentali sono determinate otticamente (curve del punto di annebbiamento). Esse si avvicinano una all'altra come il peso molecolare aumenta. Le curve sperimentali e calcolate sono in parte in accordo tra loro.

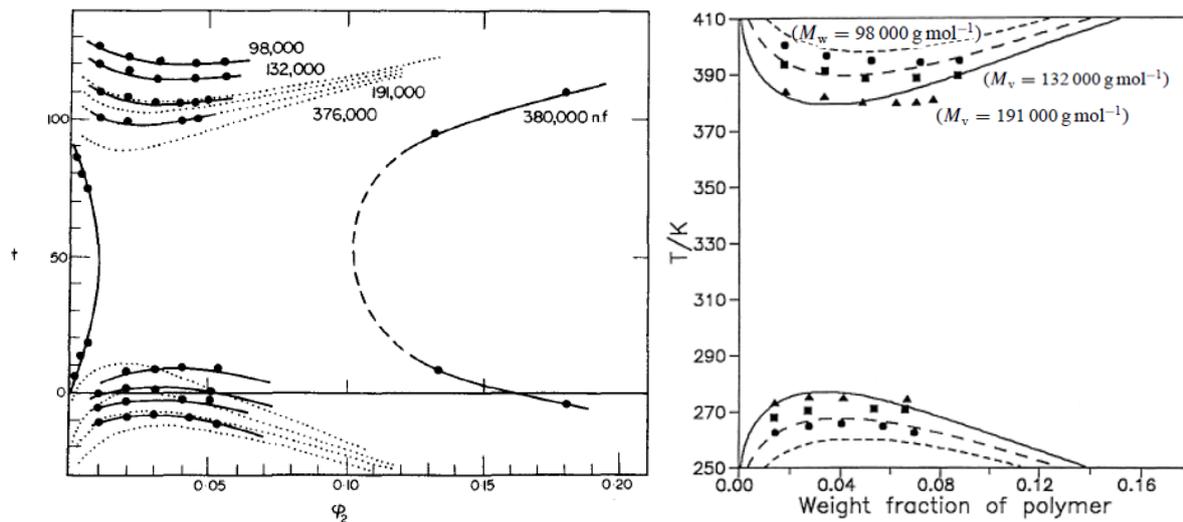


Fig.20 curve del punto di annebbiamento per il sistema polibutadiene (a diverso  $M_v$ ) in n-esano ricavate da due diversi studi.

Per queste ragioni oltre ad un'analisi teorica del problema, basata su principi fisici termodinamici, si è passati ad un'approfondita fase di sperimentazione.

## 5 VALUTAZIONE DELLA MISCIBILITÀ DI SOLUZIONI POLIMERICHE

### 5.1 Preparazione delle soluzioni

Il primo passo per il lavoro sperimentale è stato la preparazione delle soluzioni polimeriche a diversa composizione, per la valutazione della miscibilità e per la verifica delle zone di miscibilità.

I polimeri esaminati sono BR40 e BR60 forniti in balle da cui tagliare il campione.

I solventi utilizzati sono n-esano e cicloesano, con purezza >98%.

La soluzione viene preparata tagliando il campione di polimero, pesandolo e ponendolo all'interno dell'apposita bottiglia da laboratorio da 250 ml con tappo ermetico.

Le soluzioni vengono preparate sulla base della frazione in peso di polimero. La pesata viene effettuata in una comune bilancia analitica, avvalendosi di un semplice piattino in alluminio e di una forbice per tagliare il polimero. Non ci sono particolari precauzioni da tenere per la pesata. L'unica avvertenza è quella di tagliare il polimero in pezzi di piccole dimensioni per facilitare lo scioglimento, in quanto si sono avute alcune difficoltà a omogeneizzare le soluzioni nei casi in cui era stata trascurata la preparazione del campione sotto questo aspetto.



Fig.21 mancata omogeneizzazione della soluzione.

Infatti, nel caso di pezzi troppo grossi, la miscela appariva eterogenea, composta da due fasi una molto più fluida dell'altra, anche dopo diversi giorni di agitazione. Nei campioni preparati con pezzi di più piccole dimensioni invece la miscelazione è risultata efficace dopo 2/3 giorni di agitazione.

Con la seguente equazione si calcola la massa di polimero  $m_p$  da pesare per preparare una soluzione a concentrazione nota  $\frac{m}{m}$ .

$$\frac{m}{m} = \frac{m_p}{m_p+m_s} \rightarrow \frac{m}{m} (m_p+m_s) = m_p \rightarrow m_p - m_p\left(\frac{m}{m}\right) = m_s\left(\frac{m}{m}\right) \rightarrow m_p\left(1-\left(\frac{m}{m}\right)\right) = m_s\frac{m}{m} \rightarrow m_p = \frac{m_s\left(\frac{m}{m}\right)}{1-\left(\frac{m}{m}\right)} \rightarrow$$

$$m_p = \frac{\rho_s V_s \left(\frac{m}{m}\right)}{1-\left(\frac{m}{m}\right)}$$

Il calcolo viene definito considerando un volume di solvente  $V_s$  di 100 ml. Le densità dei solventi n-esano e cicloesano sono rispettivamente  $\rho_s=0,662$  g/ml e  $\rho_s=0,780$  g/ml.

Tab.3 esempi di massa pesata  $m_p$  per preparare soluzioni di BR40 con solvente n-esano. È illustrata la corrispondenza tra frazione in peso(m/m) e frazione in volume ( $\phi$ ).

m/m	$\Phi$	$V_s$ (ml)	$m_p$ (g)
0,04	0,0297	100	2,7583
0,08	0,0601	100	5,7565
0,12	0,0912	100	9,0273
0,15	0,1149	100	11,6823
0,18	0,1390	100	14,5317

Sono state preparate soluzioni di BR40 in n-esano con frazione in peso che va dal 4% al 22% e altri campioni di BR60 in n-esano e BR40 in miscela di solventi. Le soluzioni vengono tenute in agitazione su di uno scuotitore per permettere una più veloce ed efficiente solubilizzazione. Essa consiste in una prima fase di rigonfiamento del polimero, detto effetto medusa, nella quale il solvente penetra all'interno dei pezzi di polimero e poi nei "gomitoli" della catena polimerica. Una maggior massa di polimero causa una solubilizzazione più lenta.



Fig.22 scuotitore.

Il risultato è una miscela molto viscosa, a seconda della frazione di polimero, dall'aspetto bianco e opaco.



Fig.23 campioni appena preparati.

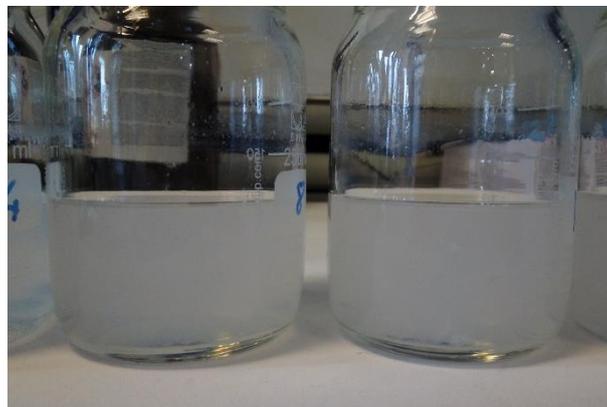


Fig.24 soluzioni polimeriche.

Dopo aver tenuto qualche notte i campioni ad agitare si vede la graduale miscelazione; nel caso non si riesca ad ottenere omogeneità allora si procede a mettere il campione sopra una piastra magnetica con ancoretta per agitare meglio la miscela.



Fig.25 presenza impurezze non definite all'interno del campione.

Nel caso dell'utilizzo di una miscela di due solventi, durante i calcoli basta considerare la massa di solvente come somma delle masse dei due solventi.

$$m_p = \frac{(\rho_{s1}V_{s1} + \rho_{s2}V_{s2})\left(\frac{m}{m}\right)}{1 - \left(\frac{m}{m}\right)}$$

## 5.2 Valutazione visiva

Il più antico e semplice modo per determinare l'entrata in una regione bifasica è osservare a occhio nudo la torbidità che sviluppa la soluzione polimerica smiscelata. Nonostante la rudimentalità di questo metodo, è possibile determinare la temperatura di annebbiamento in maniera comparabile con quello che risulterebbe da metodi più sofisticati.

L'osservazione a occhio nudo permette quindi sia la valutazione della temperatura di smiscelazione per costruire una curva di coesistenza, sia una semplice valutazione del tipo di miscela, se omogenea o no, che stiamo osservando.

È sufficiente utilizzare un qualsiasi recipiente trasparente ed ermetico per contenere la miscela e una qualsiasi maniera per variare la temperatura del sistema per poter osservare il comportamento della soluzione, sia raffreddando che riscaldando.

Dalle soluzioni preparate non risulta possibile apprezzare immediatamente la miscibilità effettiva delle due specie ad occhio nudo. La miscela appare come un impasto molto viscoso e opaco.

I tempi di solubilizzazione sono lunghi alcuni giorni in dipendenza della quantità di polimero ma ciò non interessa dal punto di vista termodinamico.

Quello che è necessario capire è se il polibutadiene si è sciolto in modo omogeneo nel n-esano. Trattando la stessa quantità di gomma ma variando il solvente, ovvero cambiando da n-esano a cicloesano, l'aspetto della miscela è leggermente diverso. Visto che il cicloesano è noto per essere un ottimo solvente per il polibutadiene alto-cis, si può sostenere che la miscela del polimero in esame con il solvente cicloesano sia omogenea. Alla stessa maniera è stata preparata la miscela con il solvente n-esano puro, non avendo però inizialmente certezza sull'efficacia della solubilizzazione. Entrambe le miscele sono state preparate con una frazione in peso dell'8% e tenute in agitazione per quattro notti.

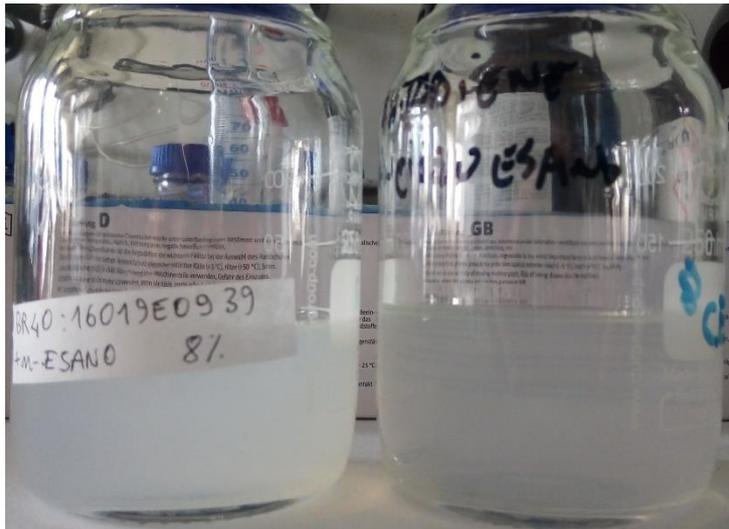


Fig.26 soluzione polibutadiene alto-cis con solvente n-esano (a sinistra) e cicloesano (a destra).

La soluzione con n-esano si presenta leggermente più opaca; in nessuna maniera possiamo ritenere questa osservazione come validante per determinare una mancata solubilizzazione, ma solo per appoggiare l'idea che il cicloesano sia un miglior solvente rispetto al n-esano, per il polimero in questione.

Per affermare se la miscela di studio sia solubilizzata o meno, è necessaria una prova evidente, in un senso o nell'altro.

La miscela PB e n-esano tenuta a riposo diversi giorni non cambia di aspetto in maniera evidente, non si nota un eventuale sistema bifasico.

Per distinguere l'omogeneità della miscela, la maniera che si è rivelata determinante e risolutiva è stata il cambiamento della temperatura.

Sono state poste alcune soluzioni di polibutadiene e n-esano a diversa frazione in peso in freezer e al termine della giornata si è cercato un eventuale cambiamento nell'aspetto. Si è verificata una netta separazione di due fasi, una sul fondo molto viscosa, e una superiore molto fluida, come fosse quasi solo solvente.



Fig.27 soluzione di PB in n-esano al 4% a temperatura ambiente (sinistra) e miscela bifasica a  $-10^{\circ}\text{C}$  (destra).

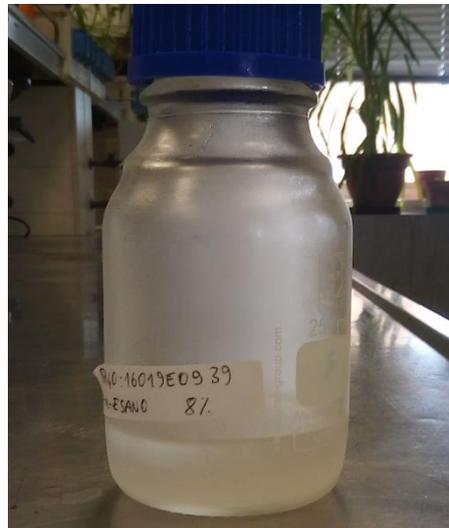


Fig.28 separazione di fase a  $-10^{\circ}\text{C}$  per miscela all'8%.

Il freezer ha una temperatura di  $-10^{\circ}\text{C}$ , a tale temperatura le soluzioni al 4% e 8% in peso hanno evidenziato una netta separazione di fase, maggiore all'aumentare della quantità di polimero.

Le spiegazioni di Flory-Huggins sulla separazione delle fasi di una soluzione polimerica indicano che una soluzione instabile si separa in due fasi la cui energia libera complessiva è inferiore. Dalla separazione di fase si ottengono due fasi stabili, una povera di polimero e una più ricca, mantenendo la composizione totale presente inizialmente. Ovvero, se ci troviamo all'interno della zona di instabilità, la miscela si separa formando le due fasi che sono stabili spostando la minor quantità di polimero possibile.

Da questa osservazione possiamo dedurre che la miscela polibutadiene alto-cis e n-esano in esame è una soluzione omogenea stabile a temperatura ambiente. Questo perché è evidente come alla temperatura di  $-10^{\circ}\text{C}$  la soluzione sia instabile e si abbia separazione che a temperatura ambiente non si era vista.

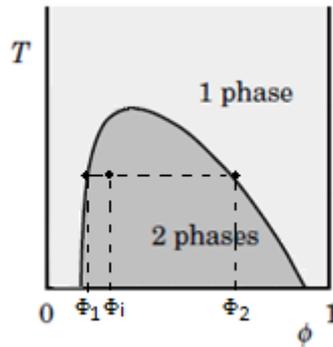


Fig.29 curva di coesistenza che mostra la separazione di fase.

Da previsione teorica, le due fasi ottenute dalla separazione sono a composizione  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  indipendentemente dalla frazione volumetrica  $\Phi_i$ , ma il loro valore dipende solo dalla temperatura.

In relazione con ciò, significa che le quantità delle due fasi sono legate alla quantità di polimero che si deve spostare.

La seguente equazione definisce il concetto:

$$\Phi_i = \Phi_1 f_1 + \Phi_2 f_2 = \Phi_1 f_1 + \Phi_2 (1 - f_1)$$

dove  $f_1$  e  $f_2$  sono rispettivamente le frazioni volumetriche della fase superiore e inferiore.

Visto che alla temperatura  $T$ , per esempio  $-10^\circ\text{C}$ , le frazioni volumetriche  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  sono fisse per ogni  $\Phi_i$ , se la frazione  $\Phi_i$  è maggiore allora dovrà esserci una quantità  $f_2$  maggiore di fase concentrata di polimero.

Le fig.27 e 28 dimostrano la veridicità del fatto in maniera qualitativa.

Si è voluto poi valutare anche l'effetto della temperatura, tenendo la soluzione all'8% in un freezer a  $-15^\circ\text{C}$ . Dopo una notte si ha smiscelazione, in teoria, con maggiore separazione del polimero tra le due fasi a causa della maggiore instabilità.

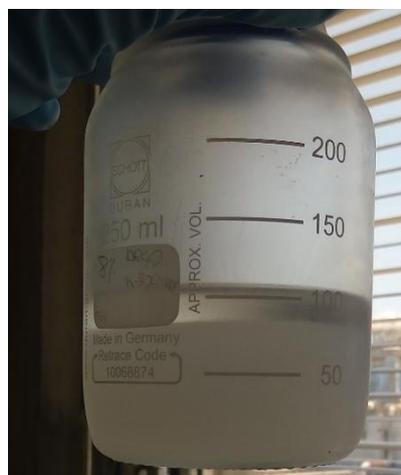


Fig.30 separazione a  $-15^\circ\text{C}$  per la miscela all'8% di BR40 e n-esano.

Si è poi voluto verificare l'effetto del cambio di solvente.

Con una soluzione all'8% in cicloesano puro non ci si aspetta separazione, perché è ritenuto un ottimo solvente e quindi la zona di stabilità deve essere molto ampia. Tuttavia il fatto che il cicloesano abbia temperatura di fusione di 6°C impedisce di valutare il comportamento in freezer.

Si è preparata una soluzione dello stesso polimero all'8% in peso in una miscela n-esano e cicloesano in rapporto 98/2. Ci si aspetta di migliorare la solubilità, per via dell'aggiunta di cicloesano, e un'espansione della zona di stabilità. Come risultato si ottiene una separazione meno evidente, ovvero lo strato inferiore è più spesso perché la concentrazione di polimero nella fase sottostante è minore e la previsione coincide con l'aspetto del campione.



Fig.31 separazione a -10°C per la miscela all'8% di BR40 in n-esano/cicloesano 98/2.

Invece per le soluzioni di polibutadiene in n-esano al 12% e 15% tenute in freezer non si riesce a notare una separazione evidente ma solo un piccolo strato povero di polimero attribuito a una minima separazione di fase.

Alzando la concentrazione dei campioni questa separazione di fase scompare ulteriormente e per miscele al 18%, 20% e 22% il campione rimane omogeneo anche dopo una notte in freezer. Ma il metodo visivo è troppo semplificato per determinare la temperatura di smiscelazione: innanzitutto non consente di individuare il momento al quale inizia il fenomeno, inoltre la stratificazione delle due fasi è sicuramente influenzata da fenomeni fluidodinamici e termodinamici di decantazione e coalescenza che dipendono fortemente da temperatura e concentrazione. Il metodo è quindi poco adatto per la determinazione delle curve di fase.

Queste semplici prove hanno fatto comprendere lo stato delle miscele a temperatura ambiente e il comportamento a temperature inferiori.

La curva di coesistenza che delimita le zone di stabilità e instabilità passa per temperature intermedie tra 20°C e -10°C per i valori di composizione tra 4% e 8% e oltre la curva scende man mano sotto i -10°C.

Per stabilire con maggiore precisione la posizione della curva di coesistenza per i punti al 4% e 8% è stato costruito un metodo per valutare la temperatura di smiscelazione.

Si tratta di porre all'interno di una camicia in vetro la bottiglia contenente il campione. La temperatura viene abbassata gradualmente con un olio che passa all'interno della camicia, raffreddato da una centralina frigorifera. La temperatura all'interno della soluzione viene misurata con una termocoppia, mentre la miscela viene tenuta in agitazione con un'ancoretta magnetica ponendo il recipiente sopra una piastra magnetica.

Lo scopo è quello di determinare visivamente la formazione di torbidità all'interno della soluzione per stabilire così la temperatura a cui la miscela diventa instabile.

È stato difficile percepire la presenza improvvisa di torbidità nella soluzione, prima perché questa opacizzazione era in parte graduale e poi a causa dell'umidità che congelava sul vetro e per lo spessore del vetro stesso che impediva una buona visuale.

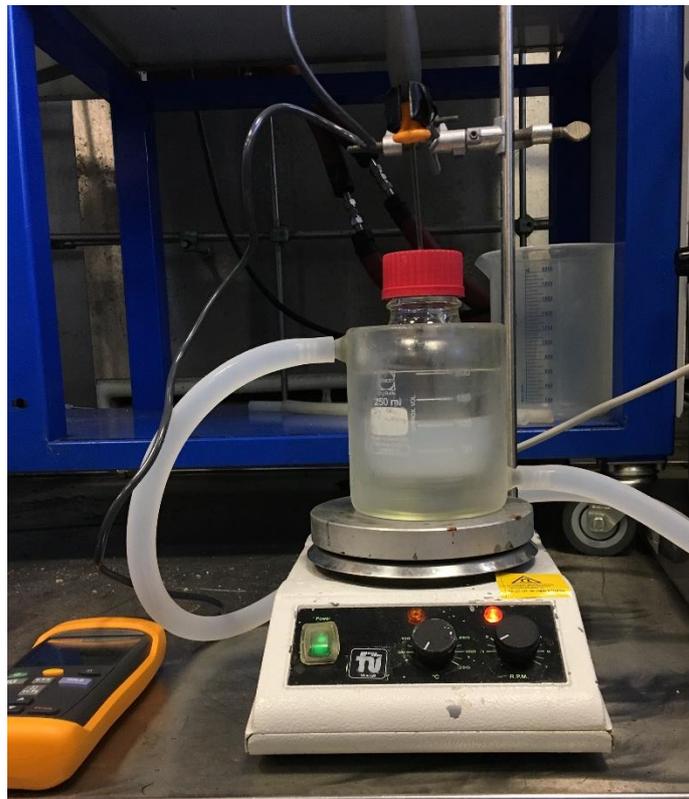


Fig.32 strumentazione per la valutazione visiva della smiscelazione della soluzione.

Le misure effettuate hanno confermato che nelle soluzioni di BR40 al 4%, 8% e 12% in n-esano si manifesta la presenza di particelle torbide alla temperatura rispettivamente di circa 2°C, 4°C e 2°C, mentre per la soluzione 8% con l'aggiunta del cicloesano in rapporto 98/2 si ha l'abbassamento della temperatura di smiscelazione tra i -3° e i -8°C. Cambiando il polimero e usando BR60 in soluzione 8% con n-esano la temperatura a cui si presenta il fenomeno è di poco superiore e cioè a circa 6°C.

Con soluzioni maggiormente concentrate è difficile percepire la variazione di torbidità per via di una maggiore opacità iniziale e a causa delle difficoltà con l'agitazione, visto che la soluzione è molto viscosa.

In generale, il metodo non è risultato affidabile per determinare la temperatura esatta ma comunque utile per percepire il fenomeno di smiscelazione nel caso di alcune soluzioni in agitazione.

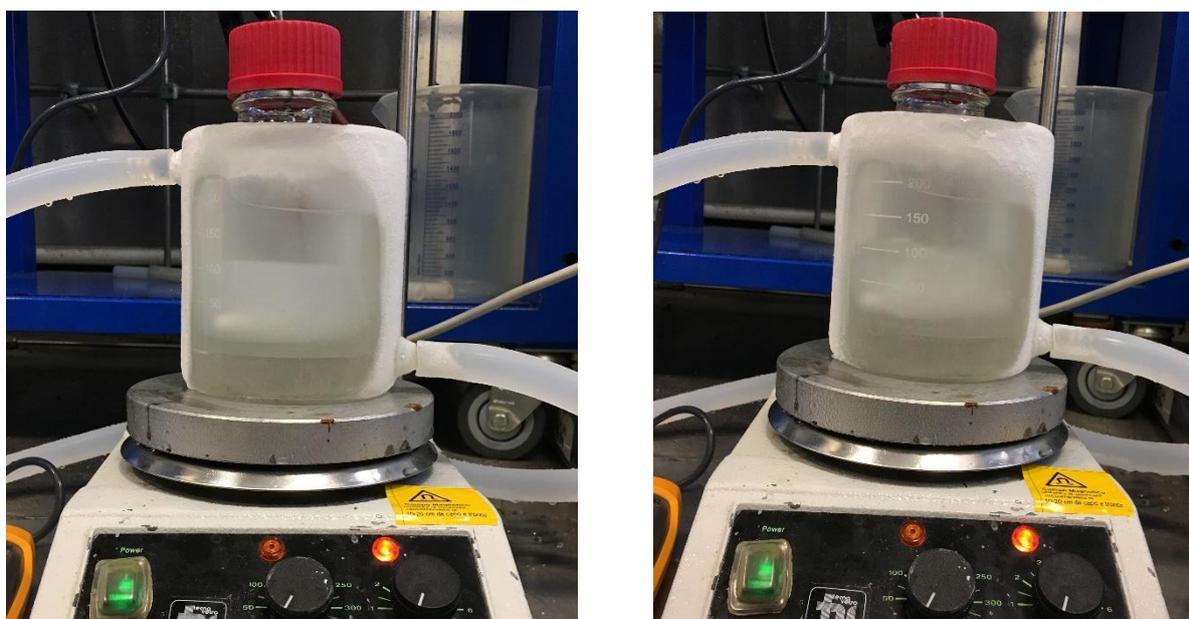


Fig.33 differenza tra soluzione omogenea a 5°C (a sinistra) e miscela eterogenea dopo smiscelazione (a destra).

### 5.3 Misura della percentuale di solido

Per comprendere meglio il fenomeno studiato è stata utilizzata una bilancia termica, che permette di conoscere la percentuale di solido in una soluzione.

Quest'ultima viene posta in una vaschetta in alluminio e il solvente viene fatto evaporare (la temperatura di ebollizione del n-esano è 69°C mentre quella del cicloesano è 81°C): la massa che rimane sulla bilancia è quella del solo polimero. Lo strumento fornisce direttamente il valore percentuale della frazione in peso del campione.



Fig.34 bilancia termica.

Il programma utilizzato nello strumento prevede un riscaldamento della soluzione a 160°C per il tempo necessario a mantenere il peso costante per alcuni secondi, al termine del quale viene fornito il risultato.

L'unica attenzione che bisogna porre con questo strumento è quella di pesare una quantità di soluzione non eccessiva in modo che durante l'evaporazione del solvente non si abbia un rigonfiamento del campione tale da toccare le pareti della bilancia.

Il primo esperimento è stato la misura della percentuale in peso per il controllo dell'omogeneità con i due diversi solventi, misurando la frazione in peso dei due campioni preparati con concentrazione all'8%, uno in n-esano puro e l'altro in cicloesano puro. Entrambi i campioni sono stati lasciati fermi per diverse notti in modo da valutare un'eventuale separazione evidente delle fasi.

I campioni preparati hanno dato i seguenti risultati:

BR40 in n-esano: 8,46% - 8,49%

BR40 in cicloesano: 8,34% - 8,36%

I risultati sono superiori ai valori attesi perché i campioni sono stati precedentemente aperti alcune volte con possibile piccola evaporazione di solvente. Il risultato importante di questa analisi è che non sono avvenute stratificazioni nei campioni, ovvero per entrambi la soluzione pare omogenea e quindi si conferma la bontà di entrambi i solventi.

L'utilizzo della bilancia termica si è rivelato particolarmente importante per studiare meglio le separazioni in freezer. La stratificazione netta che si creava lasciando alcune soluzioni in freezer permetteva di misurare la composizione delle fasi e il valore misurato può essere attribuito al

punto della curva di coesistenza che corrisponde alla temperatura del freezer, perché le composizioni delle fasi separate sono le prime due composizioni delle due fasi stabili a quella temperatura.

Per effettuare questo tipo di misura è sufficiente separare le due fasi immediatamente dopo avere prelevato la soluzione polimerica dal freezer, travasando le due fasi in due recipienti ermetici.

Sono state effettuate due misure per ogni soluzione smiscelata; sui campioni di BR40 alla concentrazione del 4% e 8% in n-esano, poi sul campione di BR60 al 8% in n-esano e su quello di BR40 al 8% in n-esano/cicloesano 98/2, tutti in freezer a -10°C. Infine i campioni di BR40 e BR60 al 8% in n-esano e di BR40 al 8% in n-esano/cicloesano 98/2 tenuti in freezer a -15°C. I dati ricavati dopo l'evaporazione del solvente sono raccolti in tab.4.

Tab.4 misure della percentuale di solido nelle due fasi dei campioni tenuti in freezer che hanno mostrato separazione.

soluzione polimerica	%m/m fase 1	%m/m fase 2
BR40 4% n-esano; -10°C	2,00 – 2,02	13,15 – 13,11
BR40 8% n-esano; -10°C	2,12 – 2,05	12,49 – 12,89
BR60 8% n-esano; -10°C	1,72 – 1,52	13,64 – 13,36
BR40 8% n-esano/cicloesano 98/2; -10°C	5,31 – 5,42	9,77 – 9,54
BR40 8% n-esano; -15°C	1,74 – 1,74	13,73 – 14,14
BR60 8% n-esano; -15°C	1,04 – 1,15	13,88 – 14,55
BR40 8% n-esano/cicloesano 98/2; -15°C	4,72 – 4,65	10,11 – 10,38

Grazie a tali misure è possibile comprendere meglio il fenomeno della separazione.

I dati mostrano maggiore discordanza tra le due misure sullo stesso campione nel caso della fase 2, ovvero quella inferiore, poiché all'interno della fase più concentrata possono essere presenti ancora tracce di fase 1 non separata del tutto per gravità. La stratificazione delle due fasi è influenzata da fenomeni fluidodinamici e termodinamici di decantazione e coalescenza e quindi può richiedere più tempo o non essere completa.

Questo è in parte stato confermato dal fatto che il campione di BR40 8% in n-esano tenuto a -15°C avesse mostrato inizialmente dati incongruenti per la fase 2. Tenendo tale fase in freezer per un'altra notte, si è ottenuta una ulteriore separazione. Le misure sulla percentuale solido della fase inferiore hanno avuto un incremento del dato che ha portato ad ottenere dati in linea con quelli attesi.

Idealmente nel caso di stesso polimero nello stesso solvente è solo la temperatura a influire sulla composizione delle due fasi che si separano; le misure sui campioni al 4% e 8% danno risultati simili, a conferma dell'ipotesi.

Nel caso di BR60 che ha maggiore peso molecolare medio rispetto al BR40 è immaginabile una zona di stabilità meno ampia e le misure confermano che c'è stata una separazione più netta.

L'aggiunta di cicloesano nella miscela deve migliorare la solubilità. Così è confermato dalle misure che mostrano come una piccola aggiunta di questo solvente abbia ridotto la separazione.

Nel caso del campione tenuto a una temperatura minore si ha una separazione maggiore e i valori delle composizioni sono più esterni.

L'importanza di queste misure sta nel fatto che è possibile ottenere dei punti della curva di coesistenza, pur con i limiti nel numero di temperature per cui si possono avere dati e una stratificazione che è influenzata anche da altri fenomeni.

## 6 MISURE REOLOGICHE

### 6.1 Reometro

Per controllare lo stato di un polimero spesso si ricorre a misure di tipo reologico. In particolare, nel caso di soluzioni polimeriche si utilizza la cella a pressione.

La reologia sotto pressione è utilizzata per simulare le condizioni di processo, per eseguire misure al di sopra del punto di ebollizione o per evitare l'evaporazione del campione; le specifiche della cella a pressione sono quindi studiate per ciascuna applicazione. Nelle industrie petrolchimiche sono necessarie pressioni elevate fino a 1000 bar e temperature fino a 300 °C, mentre il lavoro con i solventi a bassa viscosità richiede piuttosto un sistema sensibile ma completamente chiuso. Per rispondere ad esigenze così eterogenee, è disponibile una vasta gamma di celle a pressione e di sistemi di misura.

Nel laboratorio Versalis è presente una cella a pressione Anton Paar, con limiti su pressione e temperatura dell'ordine di centinaia di bar e °C. Ogni cella prevede:

- accoppiamento magnetico: trasferisce il momento torcente al cilindro interno;
- testa a pressione: sigilla la cella, così che essa sia a tenuta di pressione e contiene la parte rotante della cella.
- sistema di misura: è costituito dalla tazza di misura (fig.36) e dal cilindro di misura. Il sistema di misura definisce la forma esatta richiesta per la misura reologica. La tazza di misura contiene il campione e su di essa sono situate le connessioni per il controllo della pressione e la valvola di sicurezza.

L'installazione della cella di pressione prevede l'esecuzione di una serie di operazioni di bassa difficoltà ma da eseguire con attenzione. Per prima cosa si connettono i tubi accessori alla tazza di misura e si fissa il misuratore cilindrico alla testa di pressione, assicurandosi che il cilindro scorra senza resistenze (è necessaria un'attenta pulizia del sistema). La tazza va riempita con l'esatto quantitativo di campione libero da bolle di aria, si inserisce il cilindro dentro la tazza riempita e si connette la cella con i tubi per la pressione e il sensore. Si applica la pressione con un gas inerte, comunemente azoto, controllando tramite il manometro di non superare i limiti consentiti e, nel caso, si rilascia la pressione in eccesso con la valvola di sfiato. Si monta il sistema nell'apposito alloggiamento e si prepara l'analisi impostando la prova tramite il software.

Durante queste operazioni si deve mantenere sempre attenzione alle possibili superfici calde, a non superare la temperatura di flash point del campione e a non generare miscele di gas esplosivi che possono fuoriuscire dalla valvola di sovrappressione. Alla fine della misura si deve sempre rilasciare la pressione prima di aprire la cella.

L'utilizzo del software permette di gestire gli intervalli di temperatura con cui condurre l'analisi. La temperatura è regolata da una camera esterna funzionante con un sistema di termocoppie.

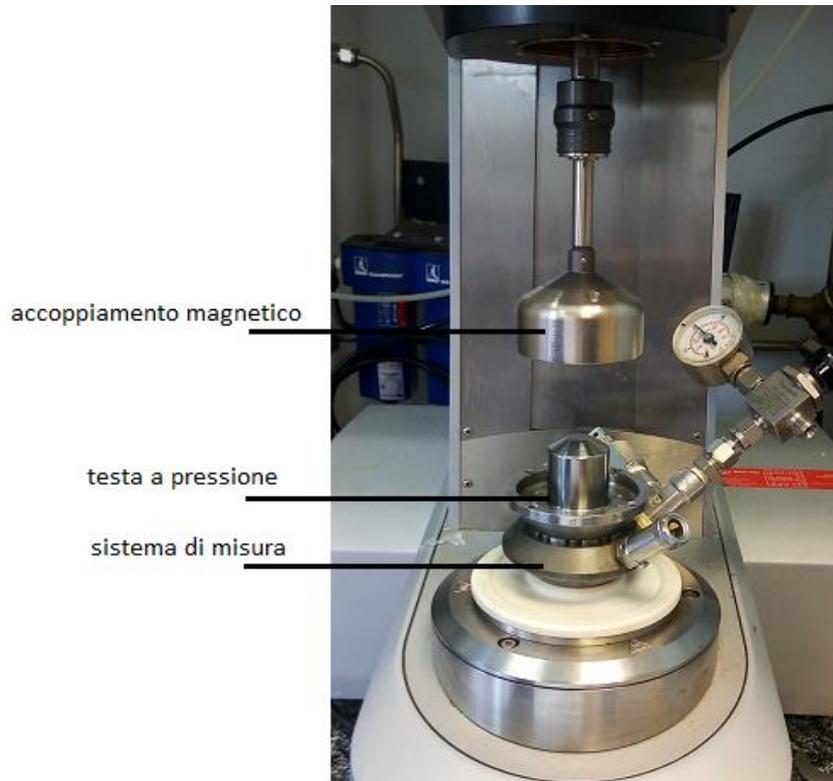


Fig.35 cella a pressione.



Fig.36 tazza di misura.



Fig.37 testa a pressione e cilindro di misura.

Lo strumento, denominato MCR (Modular Compact Rheometer), può effettuare due tipi di misure: di tipo rotazionale o oscillatoria.

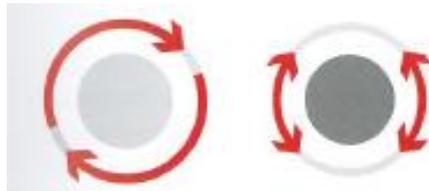


Fig.38 rotazione continua e oscillazione rotazionale.

La prima prevede la misura della viscosità  $\eta$  a varie temperature  $T$  e a diversi shear rate  $\dot{\gamma}$ , dove  $\dot{\gamma}$  è il valore di velocità diviso il gap di rotazione e viene espressa in 1/s. Per i sistemi polimerici aumentando lo shear rate risulta esserci una diminuzione di viscosità.

Il secondo metodo valuta la viscosità complessa  $\eta^*$  in funzione di una rampa di temperatura effettuando un'oscillazione del cilindro a una frequenza stabilita. L'oscillazione è di tipo sinusoidale, cioè varia sia la posizione che la velocità durante l'oscillazione.

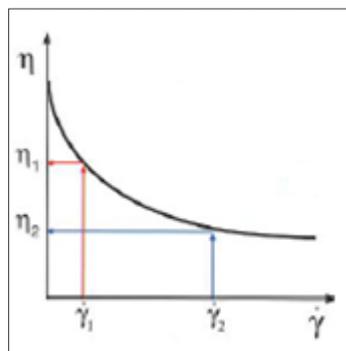


Fig.39 curva della viscosità per lo shear rate.

Per valutare il comportamento in un certo range di shear rate è utile visualizzare le curve di viscosità in scala logaritmica, dove in un intervallo a basse shear rate si evidenzia una zona di plateau con valori di viscosità costante che viene definita viscosità a zero-shear  $\eta_0$ .

Questo comportamento è tipico dei materiali pseudoplastici, comprese le miscele polimeriche, che quindi si differenziano dai liquidi newtoniani.

Il comportamento in dipendenza della temperatura, come ci si può aspettare, vede la viscosità diminuire all'aumentare della temperatura a causa del rammollimento del campione, se non ci sono modificazioni chimiche (fig.40). Lo stesso andamento può essere visto durante il raffreddamento.

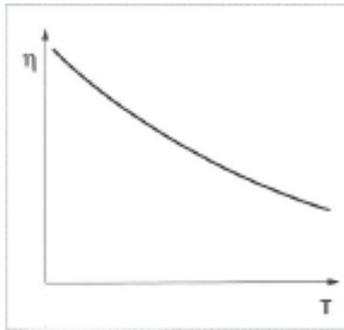


Fig.40 curva della dipendenza della viscosità con la temperatura.

Eventuali andamenti anomali sono da attribuire a fenomeni chimico-fisici nel campione, come passaggi di fase, gelificazione, ramificazione.

Per valutare la viscosità di liquidi o soluzioni polimeriche sono molto utili i test in oscillazione variando la temperatura, definiti termoanalisi dinamico-meccaniche DMTA. Quello che viene misurato è il modulo elastico complesso che poi viene espresso come viscosità complessa e descrive l'intero comportamento viscoelastico del campione.

La determinazione viscosimetrica del punto di smicelazione si basa sul fatto che differisce nettamente la viscosità di una soluzione rispetto a una dispersione. È possibile monitorare la separazione di fase sulla base di una più bassa viscosità delle due fasi rispetto al sistema omogeneo<sup>23</sup>.

La reologia di ogni dispersione o soluzione è governata dalla frazione volumetrica delle due fasi. Particelle disperse aumentano la viscosità seguendo l'equazione di Einstein per sfere rigide, che descrive la viscosità in relazione alla frazione volumetrica del soluto:

$$\eta = \eta_{\text{solv}}(1+2,5\Phi)$$

Questa può essere estesa ai polimeri, solo se potessimo considerare il gomitolo come una sfera impenetrabile. Inoltre, per soluzioni polimeriche concentrate, le sfere polimeriche iniziano a interagire tra loro. A questo punto il modello di Einstein non è più utilizzabile e il comportamento reologico delle soluzioni polimeriche diventa molto più complesso.

Rimane comunque fondamentale l'utilizzo del coefficiente di viscosità per valutare la miscibilità.

## 6.2 Analisi della viscosità delle soluzioni polimeriche

Le misure effettuate col reometro permettono una valutazione della viscosità in funzione della temperatura.

Sono state inizialmente effettuate misure di tipo rotazionale che hanno fornito dati non appropriati per lo studio del fenomeno di smiscelazione. Le curve di viscosità a diversi shear rate danno la possibilità di ottenere una curva a shear rate minimo così da avere un grafico con la viscosità detta a zero shear rate in funzione dei vari punti di temperatura che sono stati presi. L'andamento di questa curva era incerto e di complicata spiegazione per i vari campioni, per cui si è concluso che la rotazione della cella di misura è inappropriata per studiare il fenomeno perché disturba il sistema.

Determinanti per lo studio degli effetti della temperatura sulla solubilità sono state le misure di tipo oscillatorio. Esse permettono di valutare la viscosità complessa in funzione della temperatura, fornendo direttamente la curva di flusso, grazie alla presenza del software Anton Paar.

I campioni analizzati sono stati preparati con polibutadiene BR40 e BR60. È stato possibile studiare la differenza nella miscibilità con variazioni nella miscela solvente, passando da n-esano puro a esano con presenza di una piccola frazione di cicloesano.

Per ogni campione è stato misurato l'andamento della viscosità con la temperatura.

È stata utilizzata una rampa di temperatura partendo da  $-5^{\circ}\text{C}$  (in alcuni casi da  $+5^{\circ}\text{C}$ ) fino ad arrivare a  $130^{\circ}\text{C}$  con un aumento della temperatura di  $0,5^{\circ}\text{C}$  al minuto ed eseguendo poi il ritorno fino alla temperatura di partenza. La cella è stata caricata con una pressione di 30 bar e la frequenza dell'oscillazione impostata a 10 Hz.

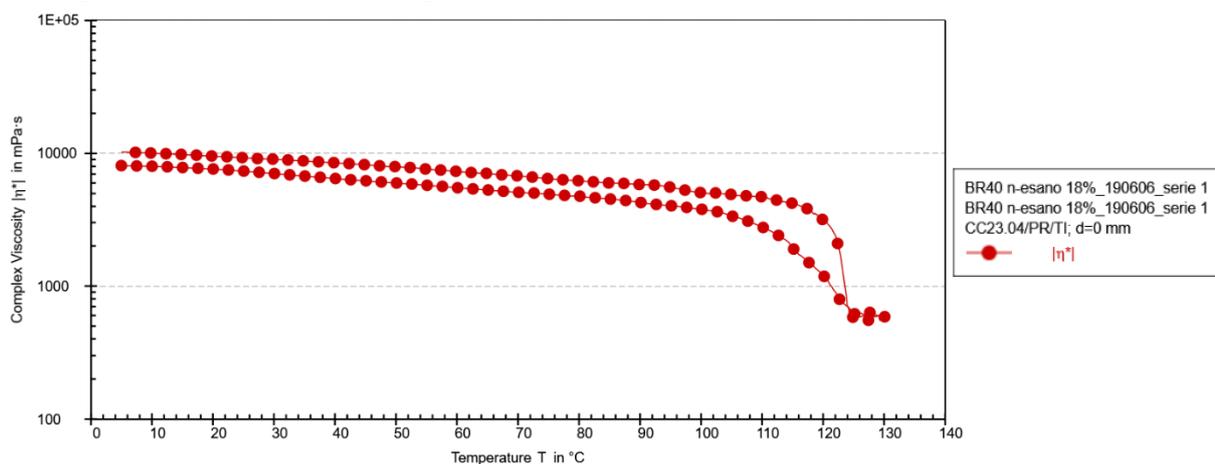


Fig.41 diagramma viscosità complessa vs temperatura per BR40 in n-esano al 18%.

La viscosità diminuisce con l'aumento della temperatura perché la soluzione diventa più mobile, deve essere quindi valutata ogni altra differenza rispetto all'andamento lineare perché la viscosità è anche indice dello stato della miscela.

In fig.41 è riportato come esempio il diagramma che mostra viscosità complessa in funzione della temperatura per riscaldamento e successivo raffreddamento di un campione di BR40 in n-esano al 18% in peso.

Il dettaglio più importante è la diminuzione improvvisa della viscosità. Il gradino così netto nella curva è attribuibile a una modificazione dello stato fisico del sistema. La soluzione, alla temperatura corrispondente a quel gradino, ha subito una smiscelazione ovvero una separazione del sistema in due fasi, una concentrata di polimero, l'altra molto ricca in solvente. Un sistema di questo tipo ha una viscosità nettamente inferiore rispetto al sistema omogeneo.

Viene evidenziato come il sistema in esame, stabile a temperatura ambiente, diventi instabile alle alte temperature e la soluzione subisca una modifica fisica. Questa zona di instabilità è da aggiungere a quella verificata con il metodo del freezer.

È quindi possibile attribuire con questo sistema la temperatura di smiscelazione superiore per il dato campione.

Diventa ora necessario valutare il fenomeno per altri sistemi e operare un confronto tra tutti studiando l'influenza dei parametri variati.

Il primo passo è confrontare soluzioni a diverse concentrazioni di polimero.

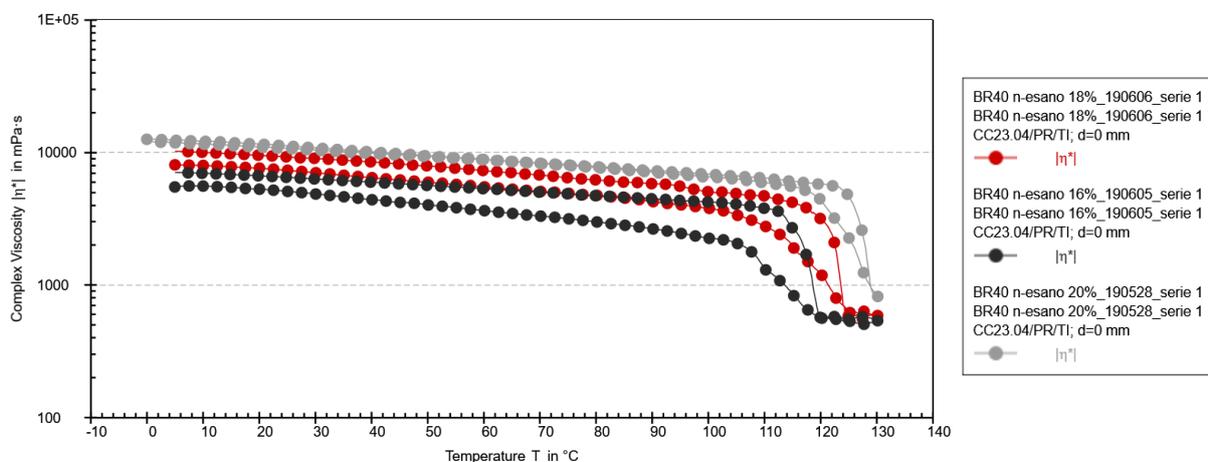


Fig.42 diagramma viscosità complessa vs temperatura per le soluzioni di BR40 con frazione in peso al 16%, 18%, 20% in n-esano.

Il grafico in fig.42 mostra l'andamento della viscosità per soluzioni di polibutadiene BR40 in n-esano a diversi valori di frazione in peso di polimero.

La differente frazione di polimero nella soluzione ha effetto su due cambiamenti. La conseguenza più ovvia è lo spostamento della curva verso il basso per soluzioni meno concentrate, visto che la viscosità dipende dalla quantità di polimero nella soluzione.

La variazione più importante è la differenza nella temperatura a cui si ha la diminuzione improvvisa di viscosità che è attribuita alla smiscelazione del campione. Con l'aumento della frazione in peso di polimero nella soluzione si ha uno spostamento della temperatura di smiscelazione verso valori maggiori, almeno per i campioni analizzati.

Questi valori permettono di descrivere per punti la curva di coesistenza superiore per il sistema in esame.

Successivamente si è esaminato il campione di BR40 in n-esano con frazione al 12% in peso.

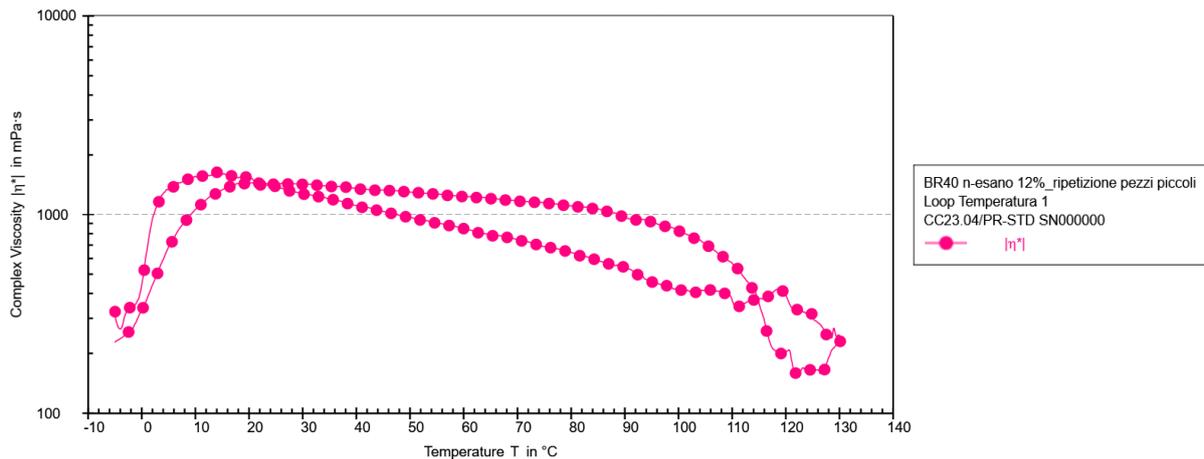


Fig.43 diagramma viscosità complessa vs temperatura per soluzione BR40 al 12% in n-esano.

La curva risultante dalle misure effettuate (fig.43) sembra essere meno “pulita” rispetto a quelle mostrate precedentemente, probabilmente a causa del rumore prodotto dallo strumento. Con il diminuire della quantità di polimero si abbassa la viscosità e il rapporto rispetto al rumore aumenta, motivo per cui non si possono effettuare misure per campioni di questo polimero con frazioni inferiori al 12%.

L'andamento della viscosità mostra entrambi i punti di smiscelazione.

La ragione dei crolli alle estremità della curva è data dalla presenza di due curve di coesistenza per questo sistema.

Il passaggio di fase caratteristico della curva di coesistenza a temperatura più bassa era stato verificato con l'utilizzo del freezer e viene confermato con questo sistema. In questa maniera si è accertato che il crollo della viscosità è indice della separazione delle fasi nella miscela, perché per la temperatura di smiscelazione inferiore la separazione visiva combacia con quella indicata dalla viscosità.

Si vuole inoltre valutare l'effetto dell'aggiunta di cicloesano, che è considerato un ottimo solvente per il polibutadiene e dovrebbe migliorare la solubilità rispetto a n-esano puro.

Se il n-esano è un solvente per questo polimero con un'area di stabilità limitata, ci si aspetta invece che una forte aggiunta di cicloesano nella miscela di solvente causi un miglioramento della stabilità, ovvero l'assenza del crollo di viscosità.

Nel grafico in fig.44 è mostrato il confronto tra una soluzione di polibutadiene BR40 in n-esano puro e un campione con solvente una miscela n-esano e cicloesano in rapporto 70/30.

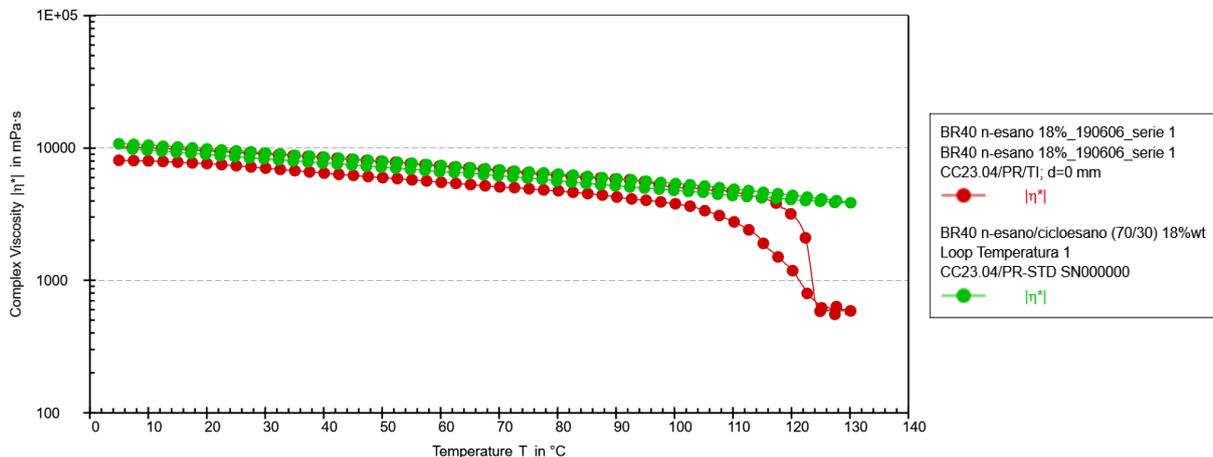


Fig.44 soluzione BR40 al 18% in n-esano e soluzione BR40 al 18% in n-esano/cicloesano 70/30.

Le previsioni vengono verificate da questa prova.

Le due soluzioni hanno la stessa composizione di polimero, quello che è variato è stato l'aggiunta di un solvente migliore e per questo caso risulta essere mantenuta la stabilità della soluzione, almeno nell'intervallo di temperatura scansionato.

Quindi si può affermare che il cicloesano migliora la solubilità del polibutadiene alto cis rispetto al solvente n-esano.

Si monitora ancora l'effetto dell'aggiunta di cicloesano nel sistema.

In fig.45 sono riportate le curve per il polimero BR40 in n-esano puro e in miscela n-esano e cicloesano in rapporto 98/2 e 95/5.

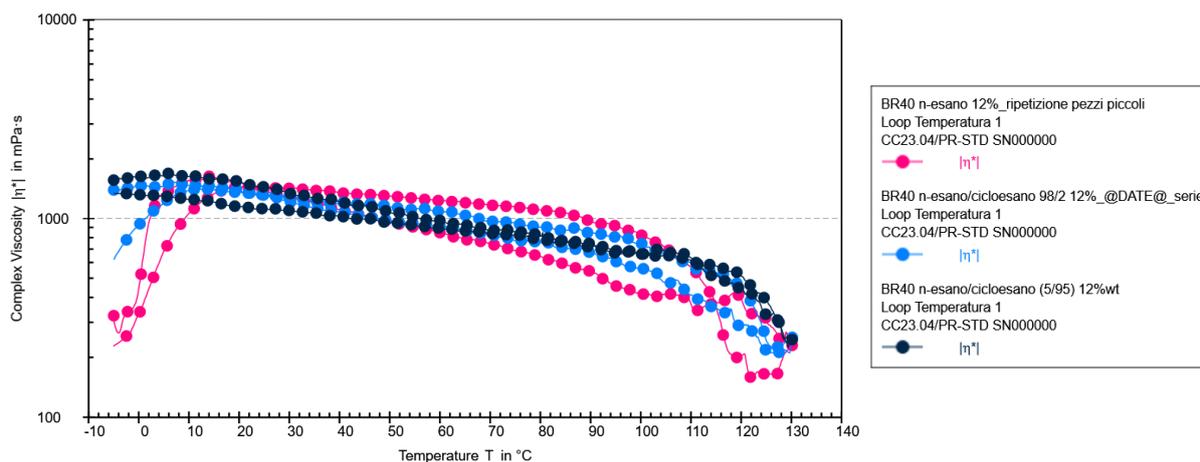


Fig.45 soluzione BR40 al 12% in n-esano puro (●), in esano/cicloesano in rapporto 98/2 (●) e in esano/cicloesano 95/5 (●).

Con l'aggiunta di una certa frazione di cicloesano la temperatura superiore di smiscelazione si alza e invece la temperatura inferiore di smiscelazione si abbassa. Quindi il cicloesano aumenta la zona di stabilità per le soluzioni di BR in maniera progressiva con l'aumentare dell'aggiunta.

Rimane da valutare un ultimo aspetto su queste curve, cioè come cambiano le temperature di smiscelazione variando il peso molecolare del polimero, per cui si misura la viscosità anche per il polimero BR60. Nel grafico mostrato in fig.46 vengono confrontate le curve per i due tipi di BR alla concentrazione del 12% in n-esano.

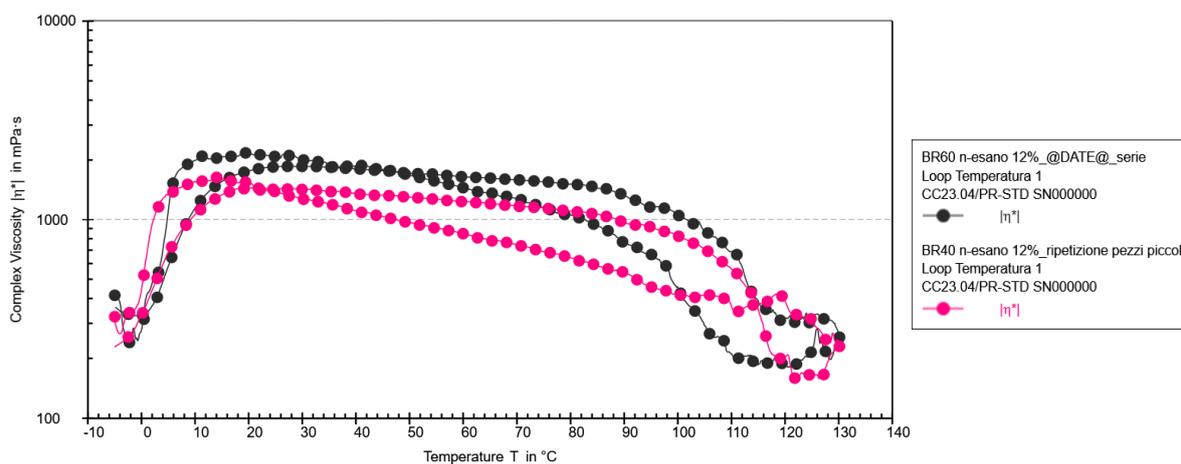


Fig.46 soluzione BR40 al 12% e soluzione BR60 al 12% in n-esano.

Nel caso di peso molecolare maggiore, (polimero BR60), la zona di stabilità risulta ristretta rispetto al caso precedente. Inoltre la viscosità della soluzione di BR60 è maggiore, visto il maggior peso molecolare.

La lettura di questo tipo di curve permette di avere la temperatura di smiscelazione  $T_x$  per i vari sistemi misurati.

Si è deciso convenzionalmente di prendere come temperatura caratteristica quella corrispondente ai  $2/3$  rispetto al valore della regressione  $\eta^*$  vs  $T$  nella zona miscibile, per avere un punto in cui la viscosità è diminuita in modo significativo e quindi avere certezza che questo calo sia causato dalla separazione delle fasi e non solo un effetto dell'aumento della temperatura.

Graficamente si è determinato il punto caratteristico prendendo il segmento che va dal punto 2 al punto 3 dell'asse in scala logaritmica in quanto questo equivale ai  $2/3$  del valore della viscosità, tale segmento lo si trasla fino alla tangente della  $\eta^*$  nella zona miscibile, in modo da determinare quale punto corrisponda alla temperatura di smiscelazione.

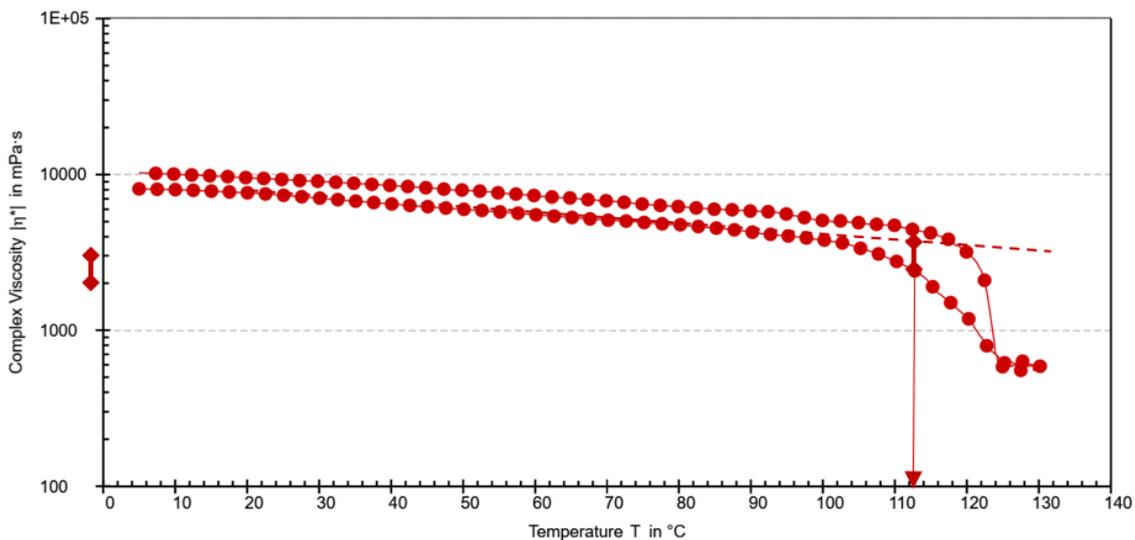


Fig.47 esempio di misura della temperatura di smiscelazione dalla curva di viscosità.

Raccogliendo i valori di tutte le temperature ricavate con il reometro si può costruire parte della curva di coesistenza superiore.

Nella tabella 5 sono raccolti i dati ottenuti con il reometro.

Tab.5 temperature di smiscelazione per BR40 e BR60 in n-esano, BR40 in n-esano/cicloesano 98/2 e 95/5.

miscela	m / m	T <sub>x</sub> [°C]
BR40 e n-esano	0,12	107
BR40 e n-esano	0,14	108
BR40 e n-esano	0,16	109
BR40 e n-esano	0,18	112
BR40 e n-esano	0,20	121
BR60 e n-esano	0,12	97
BR60 e n-esano	0,14	98
BR60 e n-esano	0,16	100
BR60 e n-esano	0,18	103
BR60 e n-esano	0,20	111
BR40 e n-esano/cicloesano 98/2	0,12	114
BR40 e n-esano/cicloesano 98/2	0,14	116
BR40 e n-esano/cicloesano 95/5	0,12	124

## 7 DETERMINAZIONE DEL DIAGRAMMA DI FASE

Tramite il reometro sono state ricavate le temperature di smiscelazione per i sistemi polimero-solvente a varie composizioni che permettono di ottenere dei punti per la curva di coesistenza sperimentale.

Dai dati ricavati e raccolti nella tabella 5 è possibile disegnare le curve di coesistenza superiori (fig.48).

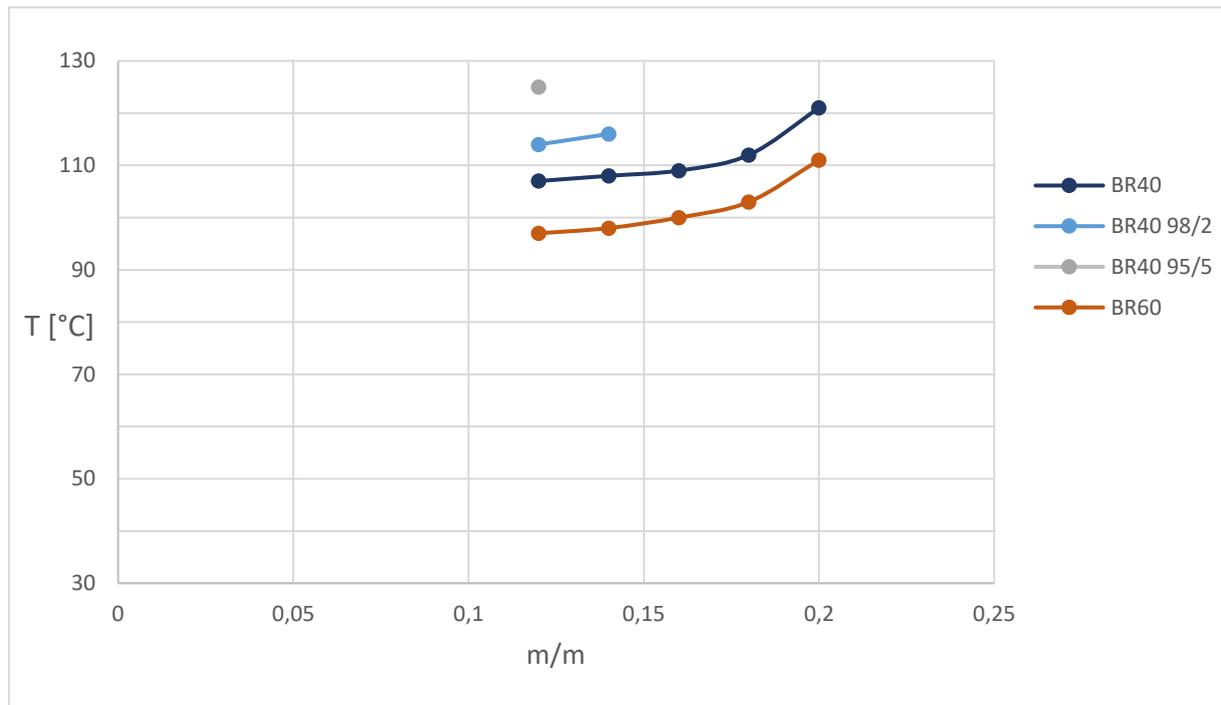


Fig.48 punti sperimentali delle prove reometriche.

Visualizzando i punti sperimentali e i corrispondenti tratti di diagramma di fase è possibile comprendere l'andamento per i diversi casi oggetti di studio.

La limitazione maggiore è data dai pochi campioni che si sono potuti analizzare, per ragioni di limiti di condizioni analizzabili dallo strumento.

Tramite lo studio di altri diagrammi di fase reperibili in letteratura si può disegnare la curva di coesistenza completa, anche se si tratta di una stima, seguendo le linee tracciate dai dati sperimentali (fig.49).

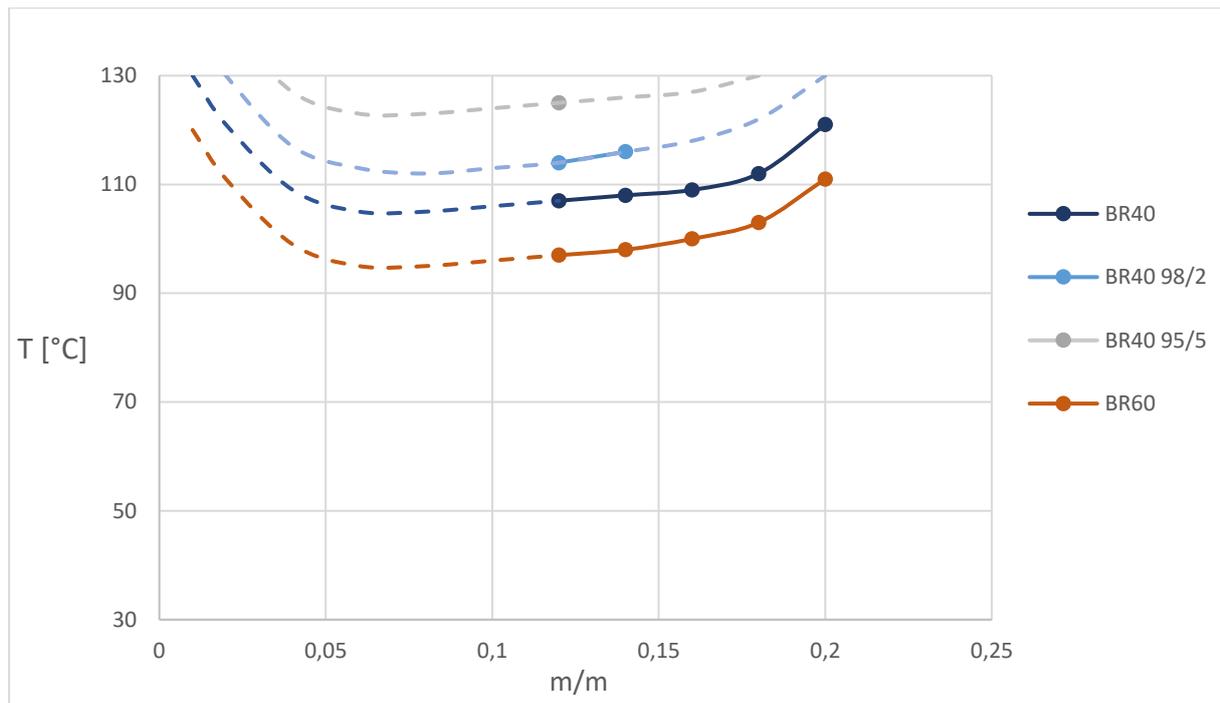


Fig.49 disegno curve di coesistenza superiori.

Per quanto riguarda le temperature che appartengono alla curva di coesistenza inferiore sono stati usati metodi diversi e con diversa precisione per ricavare i dati.

Con il reometro è stato possibile ricavare la temperatura di smiscelazione inferiore solo per due casi in quanto lo strumento ha il difetto di non poter analizzare soluzioni a bassa viscosità e nel laboratorio Versalis si ha il limite di un raffreddamento che non può scendere sotto i  $-5^{\circ}\text{C}$ .

Si è poi provato con la misura visiva del passaggio di fase della soluzione attraverso il raffreddamento graduale della soluzione, ma questa tecnica si è rivelata poco precisa.

Si sono anche tenute in considerazione le misure del solido nelle fasi ottenute dalla separazione della miscela in freezer, che hanno fornito il valore della composizione al limite della stabilità ma solo per le temperature dei freezer in laboratorio ( $-10$  e  $-15^{\circ}\text{C}$ ).

Da queste analisi si è cercato di costruire le curve di coesistenza inferiori.

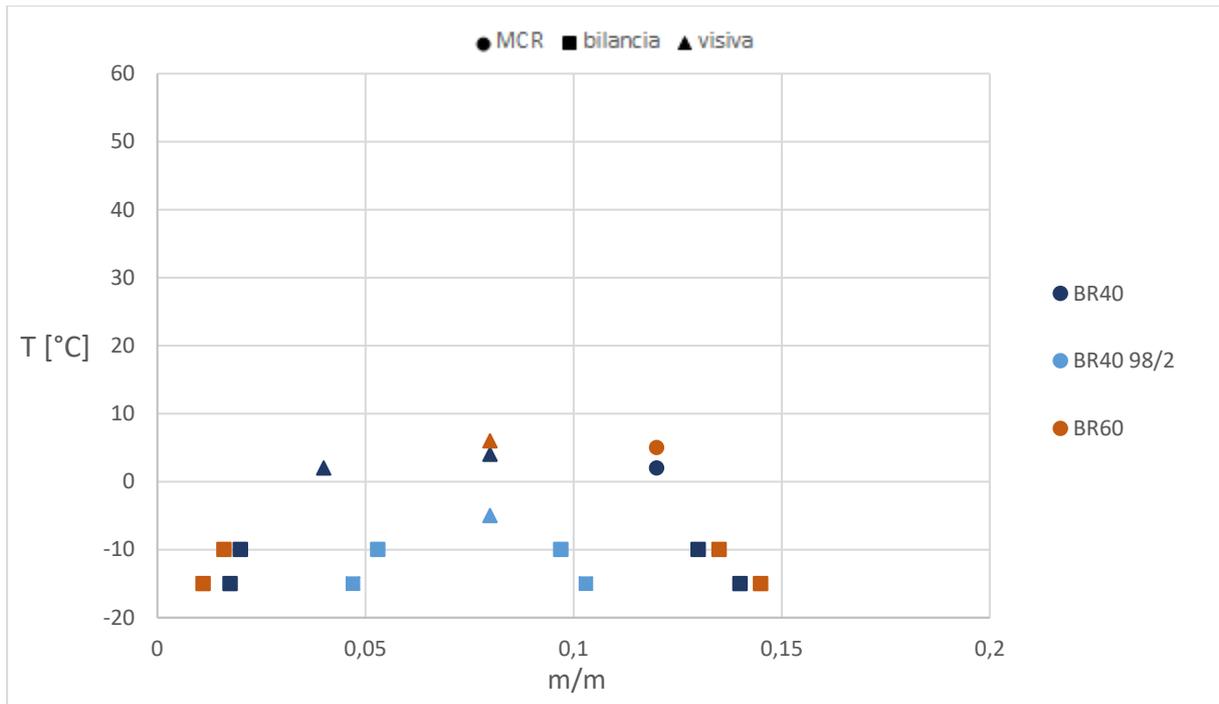


Fig.50 punti sperimentali ottenuti dopo raffreddamento.

Ma la difficoltà, in questo caso, è data dai differenti tipi di misure per punti sulla stessa curva e quindi ad ogni curva è associato un errore maggiore rispetto alle curve ricavate con il solo reometro.

Sembrano sottostimati i punti ricavati con la bilancia termica riferiti alle fasi concentrate delle miscele dopo separazione in freezer, perché la stratificazione e decantazione è influenzata da altri fenomeni.

In fig.51 sono riportate le curve di coesistenza (tratteggiato) che sono una stima che segue i punti sperimentali.

In questo caso non è stato possibile prendere dati sperimentali per il sistema solvente n-esano/cicloesano 95/5 perché ogni temperatura di smiscelazione è inferiore ai -15°C che è la temperatura minima a cui è stato possibile esaminare i campioni.

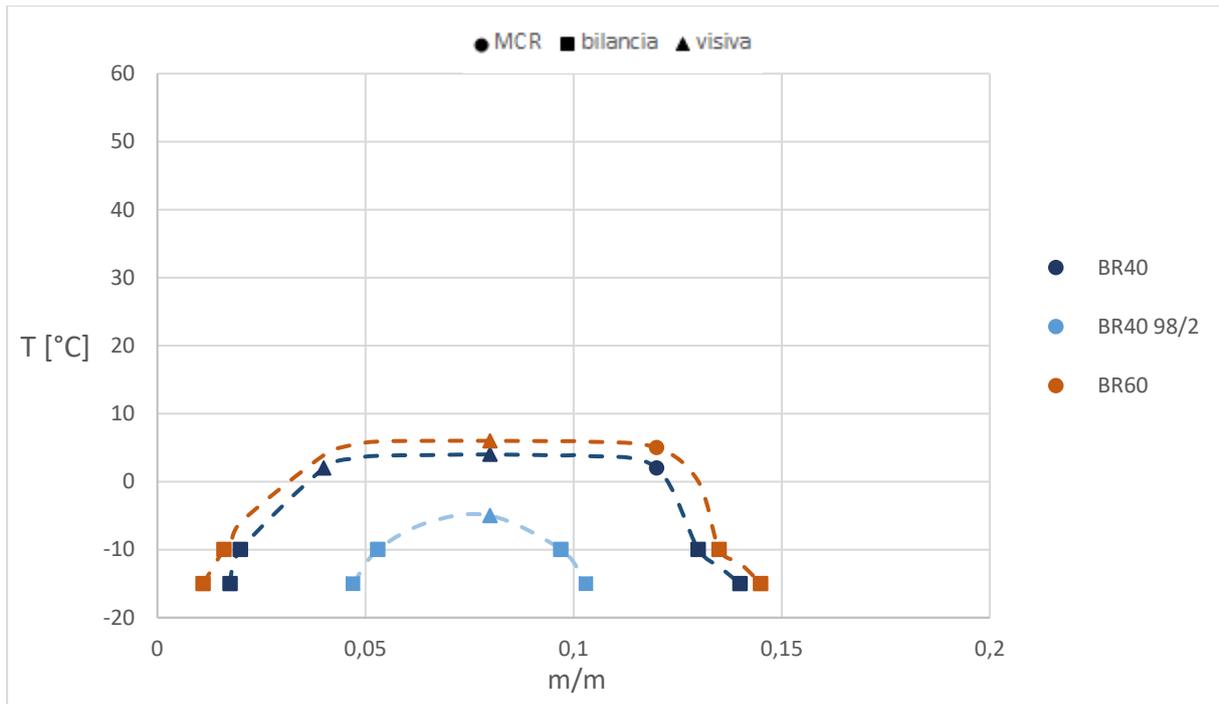


Fig.51 disegno curve di coesistenza inferiori.

È possibile effettuare un confronto tra l'andamento delle diverse curve, che permette di elaborare delle conclusioni in sintonia con le curve di smiscelamento superiori.

Le prove eseguite hanno quindi permesso di disegnare le curve di coesistenza per i sistemi studiati e definire il diagramma di fase per i sistemi polibutadiene alto-cis in solvente n-esano o n-esano/cicloesano (fig.52).

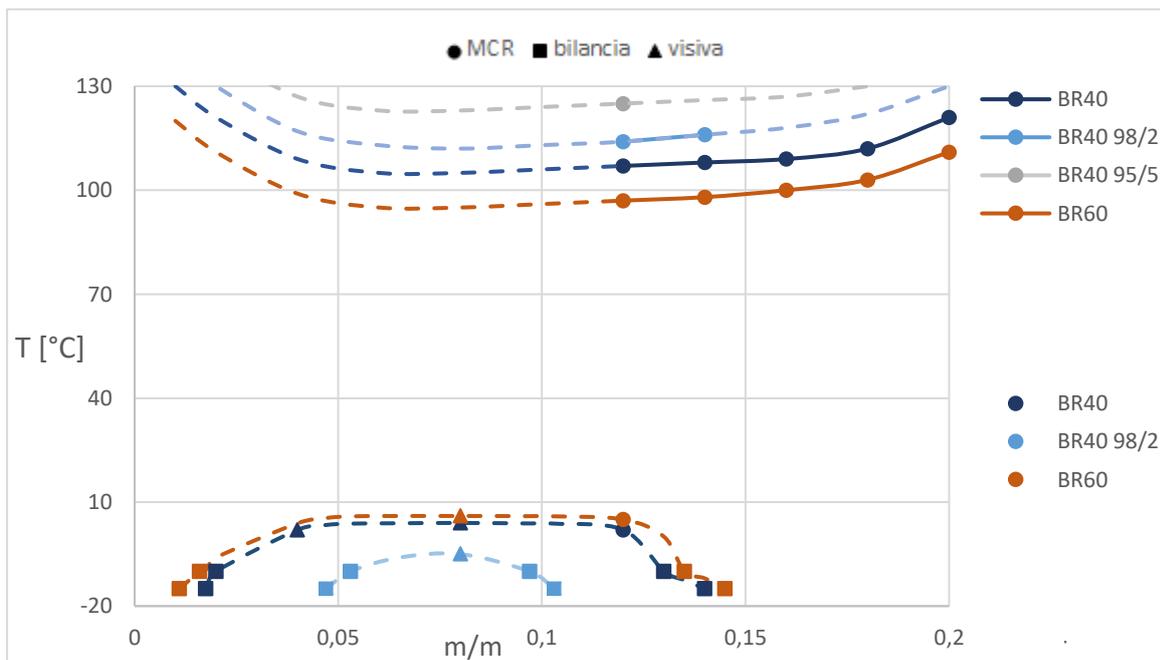


Fig.52 diagramma di fase.

È importante specificare come la concentrazione del polimero nella soluzione durante la polimerizzazione in impianto sia tra il 10 e il 15% in frazione di peso. Non ha quindi nessuna utilità pratica scostarsi troppo da tale zona per l'osservazione delle curve.

La costruzione dei diagrammi di fase è affetta da approssimazione dovuta all'errore delle misure sperimentali che comunque permettono di effettuare valutazioni interessanti sui sistemi studiati.

Fin da una prima impressione è evidente come l'aggiunta di cicloesano abbia aumentato la stabilità del sistema rispetto al solo n-esano, spostando la curva di smiscelazione superiore verso temperature maggiori e viceversa la curva inferiore in zone di temperatura minori.

## 8 CONCLUSIONI

Lo studio effettuato è partito con la comprensione e l'approfondimento della teoria della soluzione di Flory-Huggins, modello matematico della termodinamica di soluzioni polimeriche che tiene conto delle grandi dimensioni delle catene macromolecolari per la valutazione dell'energia libera della miscela di un polimero con un solvente.

Tenendo in considerazione il fatto che questa teoria prevede diverse semplificazioni, si è provato a verificarla per il sistema costituito da polibutadiene alto-cis e n-esano.

Oltre alla valutazione della suddetta teoria, era obiettivo primario studiare la miscela in esame e poterne comprendere la stabilità, indipendentemente dalla descrizione fornita dalla teoria di Flory-Huggins.

La previsione del parametro di Flory  $\chi$  è risultata inesatta in quanto non è in sintonia con i risultati sperimentali. Il modello utilizzato si è rivelato inutilizzabile per prevedere e definire il sistema in esame. L'approssimazione principale è stata la valutazione della variazione della temperatura sul valore del parametro di solubilità a causa dell'impossibilità di stimare correttamente il coefficiente di espansione termica.

Inoltre la teoria stessa è valida solo per soluzioni diluite mentre le soluzioni polimeriche di utilità industriale sono a concentrazioni molto più elevate.

Altri esempi in letteratura hanno evidenziato la presenza di curve di coesistenza non definibili con il modello matematico utilizzato in questa tesi mostrando la necessità di approfondire l'utilizzo di modelli matematici più complessi ma precisi.

Il modello di Flory-Huggins si è però rivelato utile per altri aspetti in quanto è stato in grado di spiegare concetti di base della termodinamica che gestisce le miscele polimeriche e quindi ha fornito risultati utili per l'interpretazione degli esperimenti.

Nella valutazione dell'energia libera del sistema sono interessate l'entropia e l'entalpia della miscela. L'effetto dell'entropia è quello di favorire la miscelazione, conseguentemente al fatto che il maggior numero di configurazioni possibili per il sistema dopo l'aggiunta di molecole diverse lo rende più favorito. Nella teoria di FH si parla però di minor effetto per macromolecole rispetto a molecole più piccole, questo perché c'è un minor numero di configurazioni possibili essendo le macromolecole costituite da molecole legate tra loro e quindi con meno libertà di movimento.

È conseguenza di questo effetto entropico che le macromolecole si sciolgano peggio rispetto a molecole piccole e un polimero con PM più alto abbia più difficoltà ad essere stabile nella soluzione.

La conferma di questa osservazione arriva dalle prove effettuate con BR40 e BR60, dove il PM del primo polimero è minore del secondo.

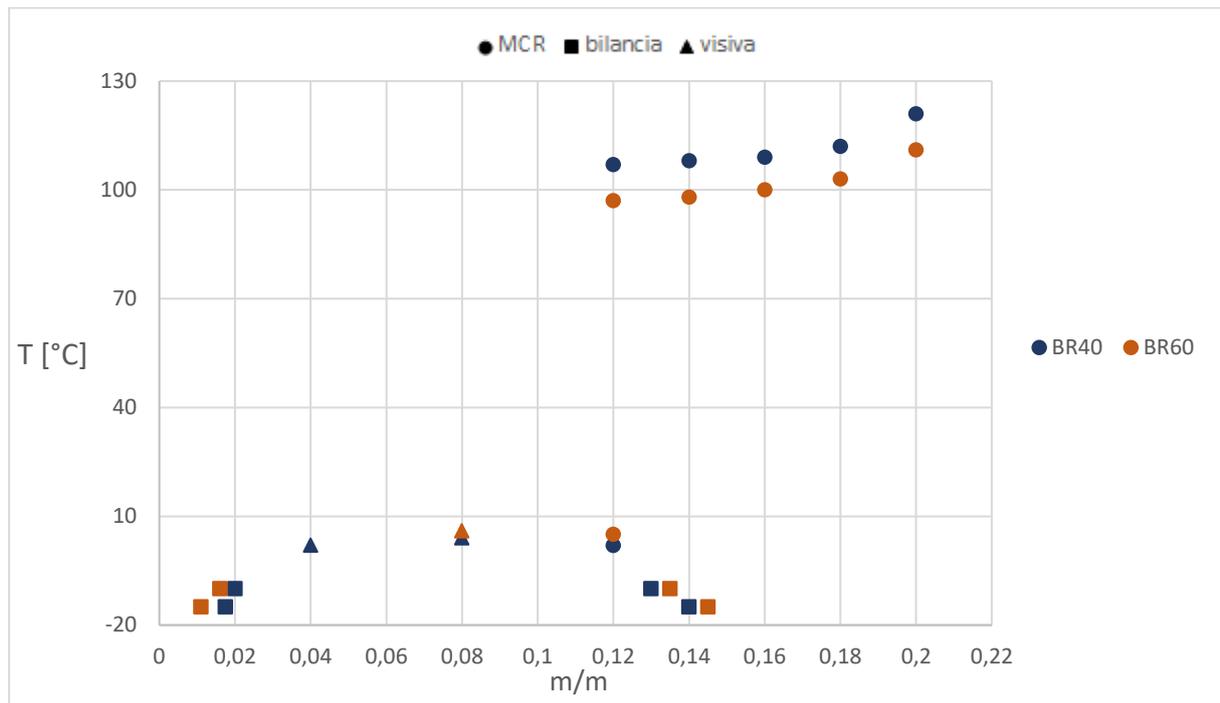


Fig.53 confronto tra BR a diverso peso molecolare.

I punti riferiti al BR60 appartenenti alla curva di coesistenza superiore sono a valori di temperatura inferiore rispetto a quelli del BR40 alla stessa composizione. Viceversa i punti della curva inferiore del BR60 sono a temperatura maggiore rispetto agli stessi nel caso del BR40.

Questo significa che il polimero BR40, che ha PM minore, ha una zona di miscibilità maggiore rispetto a un polibutadiene simile ma con peso molecolare maggiore.

Questa diversa stabilità della miscela è in sintonia con quanto descritto nel modello matematico di Flory-Huggins, che spiegava l'effetto dell'entropia sulla stabilità di una soluzione.

Questa osservazione permette di ipotizzare dove trovare la curva di un BR con PM noto rispetto a una curva sperimentale di un altro BR.

Per quanto riguarda l'entalpia, questa è riferita alle interazioni tra le specie presenti nel sistema ed è definita dal parametro di Flory  $\chi$  il quale è una quantità adimensionale che caratterizza la differenza di energia delle interazioni tra le molecole di solvente e polimero nella miscela rispetto a esse stesse da sole.

Tramite gli scritti di Flory viene illustrato come le interazioni tra le due specie siano legate direttamente con i parametri di solubilità di esse. In questo modo al modello matematico viene aggiunta l'influenza di questi parametri nella spiegazione della stabilità.

Diventa così di particolare interesse la valutazione dei valori dei parametri di solubilità  $\delta$  delle due specie e un loro confronto, visto che è un indicatore affidabile per la previsione della stabilità della miscela. Ovvero più i  $\delta$  del solvente e del polimero sono vicini allora maggiormente stabile sarà la miscela.

Inoltre è riconosciuto che il  $\delta$  di una miscela di solventi è pari alla media pesata dei  $\delta$  dei componenti.

Tab.6 parametri di solubilità dei solventi e polimero oggetto di studio.

	$\delta$ [MPa <sup>1/2</sup> ]
n-esano	14,9
cicloesano	16,8
esano tecnico	14,7
n-esano/cicloesano 98/2	14,938
n-esano/cicloesano 95/5	14,995
polibutadiene alto cis	17,53

Il cicloesano è noto per essere un ottimo solvente per il BR, mentre per il n-esano abbiamo verificato come la miscela con BR sia stabile solo in una certa regione di temperature.

La vicinanza dei  $\delta$  tra solvente e polimero è un'indicazione che può essere utilizzata anche con un solvente composto da una miscela di componenti.

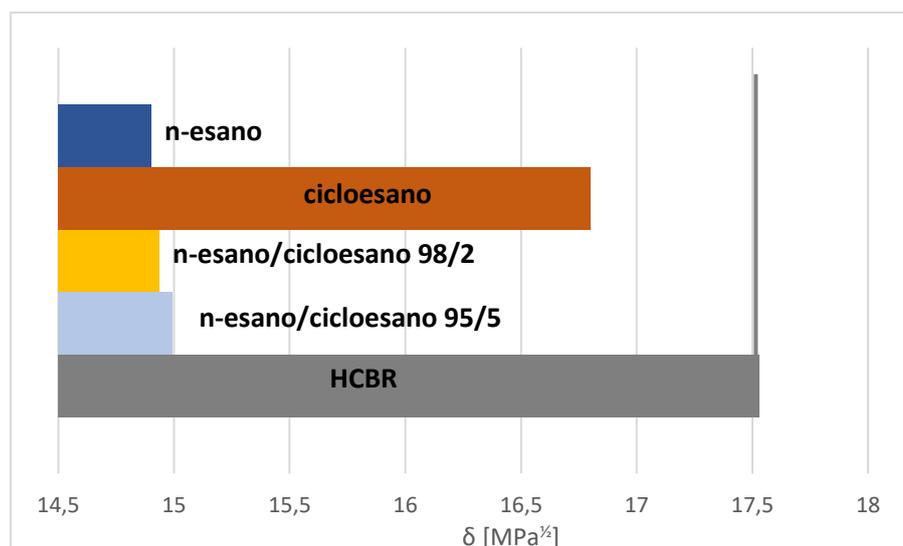


Fig.54 confronto tra i parametri di solubilità.

L'aggiunta di una frazione di cicloesano nel solvente a base di n-esano avvicina il  $\delta$  del solvente a quello del polimero, facilitando la stabilità della miscela, secondo quanto studiato in teoria.

È possibile valutare la stabilità sulla base della temperatura di smiscelazione misurata con il reometro.

Per correlare la temperatura di smiscelazione  $T_x$ , in questo caso di soluzioni al 12%, con il parametro di solubilità si considera la differenza tra i parametri al quadrato, come indicato dal modello di FH.

Tab.7 temperature di smiscelazione per sistemi di BR40 al 12% con diversi solventi.

	$\Delta\delta^2$ [MPa]	$T_x$ [°C]
n-esano 100%	6,92	107
n-esano/cicloesano 98/2	6,72	114
n-esano/cicloesano 95/5	6,43	124

Dalle prove sperimentali è stato evidenziato che l'aggiunta di cicloesano migliora la stabilità, cioè alza la temperatura di smiscelazione, per cui è interessante studiare la relazione tra il valore di cicloesano aggiunto e la temperatura.

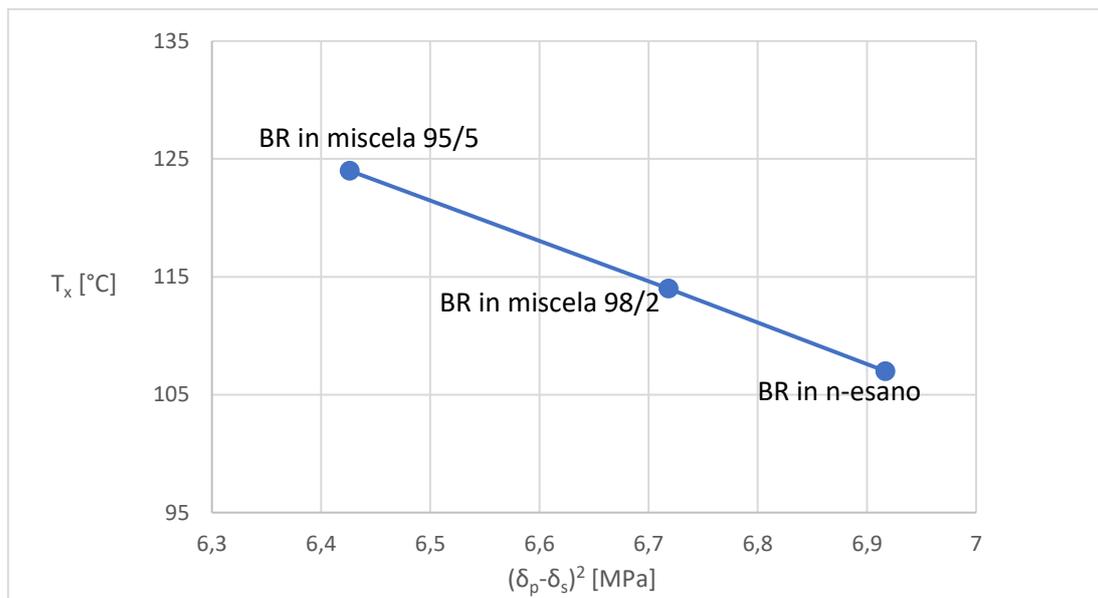


Fig.55 grafico che esprime la temperatura di smiscelazione per soluzioni di BR40 al 12% al variare del sistema solvente espresso come differenza di parametri di solubilità tra polimero e solvente.

In fig.55 sono riportate le temperature di smiscelazione per soluzioni di BR40 al 12% in tre diversi solventi a base di n-esano.

È interessante osservare che, anche se con pochi punti, è probabile ci sia una correlazione abbastanza lineare tra  $\Delta\delta^2$  e la  $T_x$ . Questa osservazione può essere utile per valutare (anche con

leggere estrapolazioni) la conseguenza di miscele di n-esano e cicloesano a differenti composizioni sulla temperatura di smiscelazione.

Un'ultima, ma comunque importante, conclusione del lavoro svolto è la verifica di un metodo per la valutazione della temperatura di smiscelazione di una soluzione.

Precedentemente a questa tesi non era noto un metodo di analisi per questo tipo di soluzioni che potesse fornire una temperatura di passaggio di fase. Con la strumentazione presente nei laboratori in azienda è stato possibile eseguire questa valutazione.

Il metodo ha previsto l'utilizzo di un reometro con cella a pressione che effettua misure di tipo oscillatorio con variazione della temperatura.

Dalla curva che esprime la viscosità complessa in funzione della temperatura è visibile una diminuzione netta del valore di viscosità che è sinonimo dell'avvenuta smiscelazione della soluzione. Alla stessa maniera è possibile evidenziare una solubilizzazione nel caso di una miscela precedentemente non omogenea.

Dallo studio delle curve si trovano le temperature caratteristiche di questo passaggio di fase ed è possibile estendere lo studio in modo da avere la massima conoscenza possibile sul sistema polimero-solvente in esame al fine di ottimizzare il processo industriale.

## **Bibliografia**

1-A segmental interaction model for liquid–liquid equilibrium calculations for polymer solutions, Grozdana Bogdanić, Jean Vidal, Ina-Industrija Nafta, D.D., Research and Development, 10000 Zagreb, Croatia, 3 August 2000.

2-Applied rheology\_with Joe Flow on Rheology road, Thomas G. Mezger, 2014, Anton Paar GmbH.

3-Determining Hildebrand solubility parameter by ultraviolet spectroscopy and microcalorimetry, Suzanny P. Carvalho, Elizabete F. Lucas, Gaspar González And Luciana S. Spinelli, 2013.

4-Enciclopedia degli idrocarburi, Volume II / Raffinazione e petrolchimica, 12.3.6.

5-hanser-elibrary.com/doi/pdf/10.3139/9783446428713.bm

6-Hansen Solubility Parameters in Practice, 4th edition version 4.1, Steven Abbott, Charles M. Hansen and Hiroshi Yamamoto, 2008.

7-Hildebrand and Hansen solubility parameters from molecular dynamics with applications to electronic nose polymer sensors, M. Belmares, M. Blanco, W. A. Goddard, R. B. Ross, G. Caldwell, S.-H. Chou, J. Pham, P. M. Olofson, Cristina Thomas, 2004.

8-[http://cpmaindia.com/pbr\\_about.php](http://cpmaindia.com/pbr_about.php).

9-<https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/liquid-hexane-298-k-1-bar-following-properties-thermal-expansion-coefficient-52x10-4-k-1-i-q9603429>

10-International Polymer Science and Technology, Vol. 43, No. 1, 2016, Industrial synthetic method of the Rubbers, Butadiene Rubber, Takuo Sone.

11-Journal of Applied Polymer Science Vol. 19, Pp. 1163-1179 (1975), the determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities, D. M. Koenhen And C. A. Smolders.

12-Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 20, 793-803, 1982.

measuring the rheology of polymer solutions, John Duffy, Product marketing manager, Rheology, 2015.

13-Journal of Polymer Science: Liqui-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions, Vol. 6, 305-323, R. Koningsveld, 1968.

14-Macromolecules, Phase Diagram of Binary Polymer Solutions and Blends, C. Qian, S. J. Mumby, B. E. Eichinger, 1991.

15-Micro-Rheological Modelling, The Kinetic Theory of Polymeric Liquids, G. Marrucci.

16-Physical Properties of Polymers Handbook, Second Edition, Edited By James E. Mark.

- 17-Polymer Handbook, Fourth Edition, Editors J. Brandrup, E. H. Immergut, And E. A. Grulke, 1999.
- 18-Polymer Physics, Michael Rubinstein And Ralph H. Colby, 2003.
- 19-Polymer Solutions, An Introduction to Physical Properties, Iwao Teraoka, Polytechnic University, Brooklyn, New York, 2002.
- 20-Polymer-Solvent Interaction Parameters of Sbs Rubbers by Inverse Gas Chromatography measurements, E. Diez, G. Ovejero, M.D. Romero, I. Diaz.
- 21-Pressure cell, Instruction manual, Anton Paar.
- 22-Properties of Polymers, their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Fourth completely revised edition, D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, 2009.
- 23-Solubility of Polymers B.A. Wolf, 1985.
- 24-Solvents for Synthetic Rubbers, L. F. King.
- 25-The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient, Their importance in surface coating formulation by Charles M. Hansen, 1967.
- 26-United States Patent Office, Patented Feb. 21, 1967, Solvent for Polybutadiene rubber, Arthur M. Thomas, Jr., Rahway.
- 27-Upper and Lower Critical Solution Temperatures in Polybutadiene-Alkane Systems, Genevieve Delmas And P. De Saint-Romain, 1974.

## **Ringraziamenti**

Al termine di questo elaborato desidero ringraziare tutte le persone che mi hanno aiutato e reso possibile la buona riuscita di questa tesi.

In particolare ci tenevo a ringraziare la mia relatrice Elisabetta Salatelli per la grandissima disponibilità che ha sempre mostrato nei miei confronti. Il suo impegno è stato fondamentale per ottenere questo elaborato.

Un doveroso ringraziamento va al mio correlatore aziendale Giacomo Gagliardi che è stato di grandissimo aiuto per la stesura della tesi.

Un particolare grazie a Giovanni Regattieri e a Salvatore Coppola che hanno dedicato parte del loro tempo per ad aiutarmi, grazie alle loro competenze, nella mia ricerca.

Un ulteriore ringraziamento va a tutti i colleghi del centro ricerca dello stabilimento Versalis S.p.A. di Ravenna, i quali si sono mostrati disponibili e cordiali.

Infine il più grande grazie va alla mia famiglia e alla mia fidanzata senza il quale sostegno non sarebbe stato possibile raggiungere questo traguardo.

E grazie anche a tutti gli amici che sono venuti a sostenermi in questo giorno di festa per renderlo ancora più bello.