

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI CATANIA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI METODOLOGIE FISICHE E CHIMICHE PER
L'INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN MATERIALI POLIMERICI PER
USI SPECIALI

XXIII CICLO

Dott. VINCENZO CARLO ASARISI

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI
POLIETERISOLFONI SOLFONATI
PER APPLICAZIONI SPECIALI**

RELAZIONE FINALE SULLE ATTIVITA' SVOLTE

RELATORE:

Ch.mo Prof. Gianluca Cicala

COORDINATORE :

Ch.mo Prof. FRANCESCO BOTTINO

TRIENNIO 2007-2010

INDICE

1. INTRODUZIONE	PAG. 6
1.1 Cenni storici generali sulle Fuel Cells	PAG. 6
1.2 Membrane innovative a scambio protonico ad alte prestazioni basate su nanocompositi poli (eteresulfone)	PAG. 14
1.3 Caratteristiche e proprietà strutturali	PAG. 32
1.4 La reazione di solfonazione dei poliarilati	PAG. 29
1.5 Metodiche di sintesi di poli(arilen eteri solfoni)solfonati	PAG. 35
2. SCOPO DEL LAVORO DI RICERCA	PAG. 41
3. PARTE SPERIMENTALE	PAG. 43

3.1	Materiali	PAG. 43
3.2	Sintesi dei prepolimeri 4K e 7K	PAG. 44
3.3	Monomeri impiegati	PAG. 44
3.4	Tecniche per la caratterizzazione dei Polimeri	PAG. 46
3.5	Solfonazione del monomero DCDPS	PAG. 48
3.6	Sintesi dei polimeri S-PES a diversi gradi di solfonazione	PAG. 54
3.7	Reazione di POST-POLIMERIZZAZIONE	PAG. 58
3.8	Sviluppi degli studi nel prossimo futuro	PAG. 59
3.9	Studio della cinetica reazione di sintesi del prepolimero PES solforato “perfettamente alternato”	PAG. 62
3.10	Caratterizzazione dei Polimeri	PAG. 64

3.10.1	Spettrometria di massa MALDI-TOF	PAG. 64
3.10.2	Spettroscopia NMR	PAG. 73
3.10.3	Viscosimetria-SEC	PAG. 74
3.10.4	Viscosimetria	PAG. 76
3.10.5	Spettroscopia infrarossa (FT-IR)	PAG. 77
3.10.6	DSC (Calorimetria a Scansione Differenziale)	PAG. 93
3.10.7	Termogravimetria	PAG. 95
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE	PAG. 98
4.1	Spettrometria di massa MALDI-TOF MS	PAG. 103
4.2	Caratterizzazione NMR	PAG.118
4.3	SEC-viscometria	PAG.132

4.4	Spettroscopia FT-IR	PAG. 138
4.5	Caratterizzazione termica	PAG. 140
4.6	Analisi dinamo meccaniche (DMA)	PAG. 157
5.	CONCLUSIONI	PAG. 161
6.	ELENCO TABELLE, FIGURE E SCHEMI	PAG. 169
7.	RINGRAZIAMENTI	PAG. 176
8.	BIBLIOGRAFIA	PAG. 177

1. INTRODUZIONE

1.1 Cenni storici generali sulle Fuel Cells

Sebbene le prime elementari celle a combustibile siano state inventate e realizzate a metà del 19° secolo, queste non hanno trovato applicazioni utili fino al tempo dell'esplorazione spaziale nel 1960. Da allora, lo sviluppo della tecnologia della pila a combustibile è passata attraverso diversi cicli di intensa attività, ciascuno alternato da un periodo di ridotto interesse.

Tuttavia, nel corso degli ultimi due decenni, è aumentato notevolmente lo sforzo a livello mondiale per sviluppare materiali adatti e sistemi innovativi per l'utilizzo di celle a combustibile.

Tutto ha origine dalla crescente esigenza di fonti di energia pulita e rinnovabile; tale esigenza di primaria importanza nella società moderna include in sé altre necessità. Tra queste la

richiesta di sistemi a risparmio energetico per il trasporto, la volontà da parte dei governi degli più industrializzati di ridurre le emissioni di CO₂ e di altri agenti le cui emissioni in atmosfera son potenzialmente nocive per l'equilibrio ambientale.

Nel settore elettronico vi è inoltre la domanda di fonti di energia ad alta densità di potenza per applicazioni portatili elettroniche.

A causa del livello elevato di interesse verso la tecnologia legata alle celle a combustibile, negli ultimi dieci anni ci sono stati numerosi articoli di sintesi e simposi focalizzati a porre ordine sullo stato dell'arte legato allo sviluppo di tale tecnologia.

Il centro nevralgico di una cella a combustibile è costituito dal sistema di membrane polielettrolitiche (PEM) il quale deve avere caratteristiche ideali a fornire l'energia primaria poi convertita successivamente in energia utile al trasporto o all'alimentazione portatile in base alle applicazioni auspiccate.

Il nucleo di questa tecnologia è una membrana polimerica che conduce protoni ma separa il combustibile dall'ossidante. Il materiale utilizzato storicamente e più frequentemente nei

sistemi a combustibile delle PEM è Nafion, un polimero a base di perfluorocarburi che possiede residui di acido solfonico nella sua struttura molecolare.

Il Nafion è un materiale commerciale è stato negli ultimi anni ampiamente studiato in quanto considerato da più parti il materiale ad oggi più idoneo all'utilizzo come substrato delle membrane PEM nelle celle a combustibile.

Mauritz e Moore hanno preparato una raccolta delle attuali conoscenze acquisite in tale settore allo scopo di ottimizzare e comprendere in modo più organico lo stato dell'arte.

In seguito alla crescente esigenza di fonti di energia pulita e rinnovabile altri sistemi polimerici che avrebbero prestazioni ancora migliori di Nafion e/o avrebbero costi più bassi sono stati oggetto di numerosi studi per un possibile futuro utilizzo come membrane a scambio protonico.

Questi tipi di materiali possiedono complesse proprietà di trasporto che non coinvolgono solo il movimento di protoni, ma anche il movimento di acqua.

Una trattazione teorica dei meccanismi di trasporto e dei processi in questi conduttori protonici è stata condotta da Kreuer, Paddison, Spohr, e Schuster e da Weber e Newman.

Nelle membrane polielettrolitiche PEM delle celle a combustibile, l'attività e l'efficienza del catalizzatore sono ancora problemi significativi. Russell e Rose hanno riassunto il lavoro fondamentale che coinvolge la spettroscopia di assorbimento di raggi X sui catalizzatori nei sistemi di celle a combustibile a bassa temperatura. Questi tipi di studi sono estremamente utili per sviluppare una comprensione dettagliata dei meccanismi di reazione sulla superficie del catalizzatore e potrebbe portare allo sviluppo di nuovi sistemi catalitici volti a migliorare l'efficienza. Importanti nello sviluppo della tecnologia delle celle a combustibile sono i modelli matematici di alcuni aspetti ingegneristici dei sistemi utilizzati nelle celle a combustibile.

Wang^{20,22,25} scrive alcuni lavori relativi a questo argomento.

Infine è importante considerare che affinché i sistemi di celle a combustibile PEM siano adattabili per le applicazioni portatili, una fonte di combustibile ad alta densità di energia deve essere

considerata. Tothis, Holladay, Wang, e Jones hanno preparato un lavoro riepilogativo sugli ultimi sviluppi dei lavori legati all'utilizzo della tecnologia a microreattore per convertire i combustibili liquidi in idrogeno per l'alimentazione diretta nella PEM della cella a combustibile.

Un altro sistema basato su celle a combustibile che è oggetto di intenso lavoro di ricerca è il tipo ad ossido solido.

Adler presenta i fattori che regolano la limitazione della velocità di reazione di riduzione di ossigeno all'interno del catodi di tali Fuel Cells.

McIntosh e Gorte invece trattano l'anodo della cella combustibile ad ossido solido, esaminando l'ossidazione catalitica diretta degli idrocarburi impiegati.

Infine Calabrese, Barton, Gallaway, e Atanossov nei loro studio proiettano la loro attenzione a sviluppi prossimi futuri. Nel loro articolo, presentano lavori sperimentali basati sullo studio di alcuni innovativi sistemi a base di celle a combustibile biologiche a meccanismo enzimatico che si stanno sviluppando e che potrebbero trovare applicazioni in dispositivi impiantabili.

Una sezione trasversale schematica di una singola cella di una PEMFC con i singoli componenti mostrati è schematizzata nella Figura 1.

Una singola cella è costituita da un catodo, un anodo, e da una membrana separatrice polielettrolitica. Ogni elettrodo ha uno strato elettrocatalitico, ed uno strato adibito alla diffusione del gas (GDL). Gli strati di catalizzatore possono essere collegati a una membrana o, a volte al materiale GDL (il cosiddetto elettrodo di diffusione dei gas, GDE).

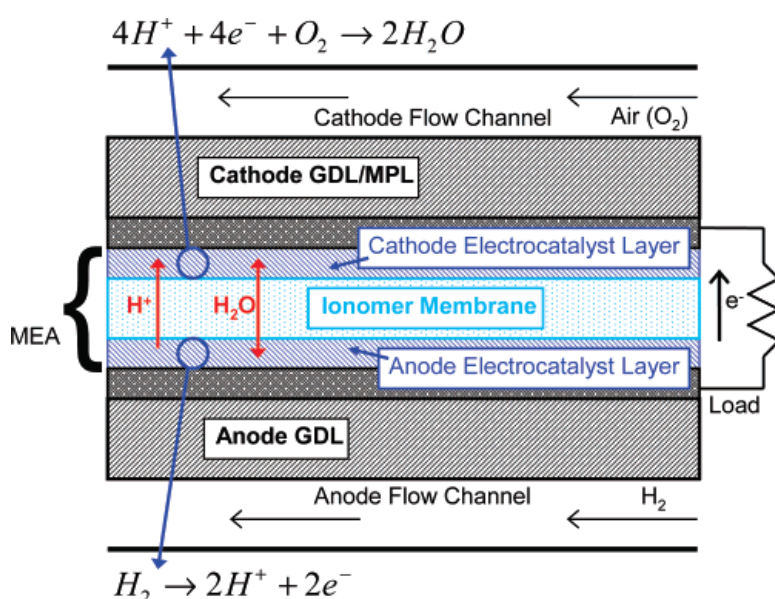


Figura 1- Sezione trasversale schematica di una singola cella di una PEMFC

Ogni singola cella produce una tensione di circa 0,6-0,7V. Per produrre una tensione adeguata, le singole celle sono "impilate" per formare una batteria di celle a combustibile.

Le singole celle sono collegate elettricamente in serie mediante piatti bipolari, e piatti con speciali terminazioni vengono poste ad entrambe le estremità in modo da fornire la forza di compressione necessaria per mantenere l'integrità strutturale.

Le piastre bipolari forniscono i percorsi per la conduzione degli elettroni tra le celle, distribuiscono il gas reagente su tutta la superficie attiva della membrana elettrolitica (MEA) (attraverso i canali di flusso integrato nelle piastre), eliminano il calore in eccesso (attraverso canali di raffreddamento), e fornire integrità strutturale nonché le barriere ai gas di anodo e catodo.

Direttamente adiacente ai piatti bipolari sono gli strati di diffusione del gas (GDLs), essi di solito sono costituiti da due strati; un substrato macroporoso e uno strato microporoso (MPL). I GDLs sono gas permeabili e aiutano a distribuire gli

altri gas al livello catalizzatore, conducono la corrente elettrica, e forniscono anche una rete di passaggi di acqua allo stato liquido.

La porzione di substrato macroporoso è costituito da un matrice in fibra di carbonio con un grande volume di vuoto, di solito il 75-85%, e un MPL prevalentemente idrofobico formato da carbonio nero miscelato con un polimero fluorurato.

Il GDL al catodo ha normalmente una sua MPL correlata mentre il GDL all'anodo può averla o anche non averla.

I processi elettrochimici che avvengono in una cella a combustibile si verificano nella maggior parte dei casi nel più interno dei tre strati della cella, comunemente conosciuto come la MEA o in alternativa come una membrana rivestita dal catalizzatore (CCM).

Nei primi anni di sviluppo delle PEMFC (la seconda metà degli anni '60), 10 ricercatori definirono una MEA come una membrana costituita da due elettrodi a diffusione di gas (GDEs) più una membrana polimerica a conduzione protonica, oppure ionomero. Questa forma di MEA racchiudeva i substrati GDL

con uno strato elettrocatalitico depositato su ogni superficie GDL al posto di quelli che ora sono i MPLs.

I moderni strati elettrocatalitici di PEMFC sono solitamente composti da strutture a conduzione protonica costituite da materiale ionomero e catalizzatori a base di metalli nobili (platino) supportati su carbonio.

1.2 Membrane innovative a scambio protonico ad alte prestazioni basate su nanocompositi di poli(etere sulfone)

Negli ultimi anni, a causa della esaurimento delle risorse non rinnovabili e le riserve di combustibili fossili, la domanda di fonti energetiche alternative ha acquisito una crescente attenzione.

E' prevedibile che il nostro pianeta nel prossimo futuro potrà attraversare una crisi energetica dovuta al progressivo esaurimento delle fonti non rinnovabili.

Ciò avverrà a meno che non si procederà effettuando un approvvigionamento energetico sostenibile sfruttando soprattutto le fonti rinnovabili a nostra disposizione.

D'altra parte l'uso continuato di idrocarburi è tra le principali cause di inquinamento del nostro pianeta e quindi del cambiamento climatico e del surriscaldamento globale.

Quindi per tali ragioni è sempre crescente in tutti i settori ad elevato impatto energetico e ambientale la richiesta di approvvigionamento di energia mediante fonti rinnovabili, sostenibili e soprattutto pulite e da ciò nasce il crescente interesse scientifico e tecnologico verso il raggiungimento di tale obiettivo.

Tra le fonti energetiche alternative, la tecnologia delle celle a combustibile è particolarmente studiata ed il suo interesse deriva dalla sue caratteristiche eco-friendly e all'alta efficienza della resa energetica.

Le celle a combustibile infatti sono in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile in elettricità attraverso un

processo di ossidoriduzione con ridotta emissione di inquinanti.

Nel corso degli ultimi anni, la compatibilità delle celle a membrana elettrolitica polimerica (PEMFCs) come fonte di energia in automobili e dispositivi portatili elettrici è stata studiata e si è evoluta.

Tra i diversi tipi di celle a combustibile le PEMFCs e quelle a metanolo (DMFC) richiedono l'uso di membrane polimeriche a conduzione protonica; ciò ha portato ad un crescente interesse per lo sviluppo di numerose classi di materiali polimerici per usi ingegneristici da utilizzare come elettroliti polimerici.

Il ruolo della membrana a scambio protonico è quello di permettere il trasferimento di protoni dall'anodo al catodo e anche di essere un materiale non elettron-conduttore.

Le DMFC hanno molti vantaggi rispetto agli altri tipi di celle a combustibile, comprese maggiore densità di energia, maggiore semplicità di sistema, basse emissioni di agenti inquinanti nonché la possibilità di lavorare a temperatura ambiente e di avere uno start-up rapido.

Tali proprietà favorevoli hanno reso la DMFC appropriata per il trasporto veicolare e varie applicazioni che richiedono energia silenziosa, pulita e portatile.

Le esigenze principali delle membrane polimeriche a conduzione protonica nelle applicazioni DMFC sono alta conducibilità protonica, bassa permeabilità al metanolo, buona stabilità meccanica / termica e anche il basso costo.

Attualmente, i materiali più comuni utilizzati come membrana per entrambe le applicazioni (PEMFC e DMFC) sono degli ionomeri perfluorurati come il Nafion. Tali materiali polimerici possiedono alta stabilità chimica, resistenza allo sforzo a lungo termine e una buona conducibilità protonica. Tuttavia, a causa del costo relativamente elevato di fabbricazione dell'alta permeabilità al metanolo, della bassa conducibilità e delle scarse proprietà meccaniche a temperature oltre gli 80°C, l'utilizzo di membrane in Nafion per il sistema DMFC è limitato e lo sviluppo di materiali polimerici alternativi ad elevata conducibilità protonica è auspicabile.

Un approccio per ottenere materiali ionomeri aventi alte prestazioni e basso costo è la sintesi e la modifica dei polimeri a base idrocarburica. A questo proposito, diversi polimeri sono stati proposti e valutati finora.

Tra i polimeri non fluorurati, i polieteri-solfoni (PES) sono stati considerati tra i materiali polimerici più adatti alla preparazione di tali membrane a scambio protonico grazie alle loro caratteristiche.

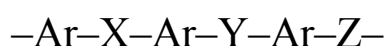
Tale classe di materiali termoplastici ha riscosso negli ultimi anni un notevole interesse scientifico, tecnologico ed economico per via delle sue proprietà uniche che trovano giustificazione nella natura chimica delle macromolecole.

Questo materiale infatti fa parte di una famiglia di composti macromolecolari aventi simile composizione chimica; le catene polimeriche infatti hanno una unità ripetitiva costituita in gran parte da strutture aromatiche nei differenti concatenamenti poliammidico, poliestere, polietere, poliimmidico, etc.

Queste classi di polimeri possiedono ottime proprietà meccaniche, buona resistenza agli agenti atmosferici e se opportunamente additivati o chimicamente modificati buone proprietà termiche e proprietà ignifughe con resistenza alla degradazione ad elevate temperature, ed elevati valori di conducibilità elettrica.

La possibilità di ottenere polimeri con proprietà controllate consente l'utilizzo per applicazioni in svariati settori industriali quali, ad esempio nella costruzione di parti strutturali di apparecchiature, o anche nella produzione di membrane per celle a combustibile o dissalazione delle acque, o come agenti tenacizzanti di resine termoindurenti.

Tra questi tipi di polimeri, trovano un ampio spettro di applicazioni i poliarilati la cui struttura può essere scritta genericamente come:



in cui Ar rappresenta la parte aromatica, che può essere un semplice anello benzenico o un gruppo più complesso tipo naftene, difenile, etc., e X, Y e Z i gruppi di giunzione, che possono essere tutti uguali o differenti (ad esempio, gruppi carbonato, solfone, ammide, imide, etere, tioetere od estere), in posizione –orto, -meta e/o –para.

L'ampia di scelta tra i gruppi funzionali summenzionati porta ad una grande varietà di strutture polimeriche, ciascuna contraddistinta da ben precise caratteristiche in termini di solubilità, stabilità ai solventi, temperatura di transizione vetrosa (T_g), morfologia, reologia, processabilità, etc..

Tra le famiglie che fanno parte di questa classe di materiali, presentano particolare interesse ed applicazione tecnologica i poliarilensolfoni (Union Carbide, 1965; PSU, PES) ed i poliarileterechetoni (ICI, 1978; PEK, PEEK), che per l'elevata tenacità, leggerezza, inflessibilità, stabilità dimensionale alle alte temperature, e resistenza alla degradazione termo- e foto-ossidativa, sono studiati per

applicazioni nei settori aerospaziali, automobilistico e delle celle a combustibile.

Per ogni materiale commerciale sono riportate in letteratura le proprietà meccaniche, chimiche e fisiche in funzione della composizione, tenendo conto che, come nel caso dei più comuni poli(bisfenolo-A carbonato)(PC), polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT), polimeri cristallo-liquidi termotropici, poliammidi e poliimmidi, anche per i polieteresolfoni ed poli(etero-etero-chetone) il successo di mercato è legato all'ottimizzazione tra le caratteristiche desiderate ed i costi di produzione.

1.3 Caratteristiche e proprietà strutturali

I polimeri aromatici, rispetto ai corrispondenti polimeri alifatici, mostrano vantaggi significativi in particolari applicazioni in campo ingegneristico e in applicazioni per materiali con elevate prestazioni, possiedono infatti stabilità termica e resistenza alla fiamma superiori ai corrispondenti polimeri alifatici.

La struttura di questa classe di polimeri può essere amorfa o parzialmente cristallina con elevate temperature di transizione vetrosa (T_g) e di fusione (T_m) e con un ampio range di temperatura di utilizzo.

Le proprietà fondamentali che distinguono questa famiglia di polimeri dalle altre possono essere spiegate prendendo in considerazione la struttura molecolare, ed in particolare la maggiore stabilità termica dei residui aromatici o l'assenza di gruppi sostituenti oppure terminali attivi che possono indurre reazioni di degradazione della catena. La rigidità strutturale dovuta alla elevata percentuale di componente aromatica comporta una limitata possibilità di rotazione delle catene lungo gli assi dei legami carbonio-carbonio e ciò limita la possibilità di libero movimento nello spazio da parte delle catene; a questo effetto va aggiunta la presenza di legami ad idrogeno che induce una maggior stabilità conformazionale e rigidità delle molecole¹.

Un elemento che determina notevoli cambiamenti di proprietà tra i vari materiali è la natura del gruppo che unisce gli anelli aromatici. Ad esempio, nella Tabella 1 sono comparate le

temperature di transizione vetrosa (T_g), fusione (T_m) e degradazione (PDT) dei composti polimerici in funzione del gruppo di giunzione.

STRUTTURA	T_g (°C)	T_m (°C)	PDT (°C)
$(-\Phi-)_{\text{n}}$	---	530	500
$(-\Phi-O-)_{\text{n}}$	80	298	400
$(-\Phi-S-)_{\text{n}}$	90	295	350
$(-\Phi-SO_2-)_{\text{n}}$	350	520	500

Tabella 1²: proprietà termiche di alcuni polimeri aromatici

Dalla Tabella 1 risulta evidente come il para-fenilene ($[-\Phi-]_{\text{n}}$) sia caratterizzato da un'eccezionale stabilità termica (fino a circa 500°C non subisce alcuna degradazione) ma per contro, l'alta temperatura di fusione (circa 530°C) rende il materiale polimerico non processabile per via termica in quanto decompone prima di fondere.

L'inserimento in catena dei ponti difenil-etere modifica drasticamente le proprietà del prodotto; infatti il materiale diventa amorfo o parzialmente cristallino con una temperatura di transizione vetrosa intorno agli 80°C, una temperatura di degradazione termica di circa 400°C e tra le caratteristiche più interessanti, una buona processabilità a temperature prossime ai 300°C e quindi ben al di sotto della temperatura di decomposizione.

La sostituzione dell'ossigeno con lo zolfo porta a polisolfuri ($[-\Phi-S-]_n$) che presentano una T_g confrontabile ma anche, a causa della maggiore cristallinità, una struttura più rigida e una minore temperatura di decomposizione (il solfuro infatti tende ad essere ossidato a solfone).

Il passaggio alla struttura polisolfonica ($[-\Phi-SO_2-]_n$) determina un forte aumento della T_g del materiale che è di circa 350 °C. Aumenta la resistenza all'attacco dei solventi ma il materiale diventa meno lavorabile in quanto la temperatura di fusione risulta più alta di quella di decomposizione.

Da questi esempi si deduce che si possono modificare le proprietà del materiale variando opportunamente il numero e la posizione relativa dei gruppi etere-chetone ed etere-solfone all'interno della catena polimerica. Ad esempio, è stato verificato che se diminuisce la percentuale di gruppi chetonici in catena aumenta la T_g , la rigidità e la polarità delle macromolecole. Allo stesso tempo diminuisce la cristallizzabilità del polimero con un indebolimento della resistenza agli agenti chimici e ai solventi.

Nel progettare un nuovo materiale occorre quindi, sulla base della conoscenza delle relazioni che intercorrono tra struttura molecolare, microstruttura e proprietà fisiche e meccaniche, trovare un adeguato compromesso tra i parametri caratteristici del polimero (T_g , T_m , PDT, cristallizzabilità, resistenza ai solventi e processabilità) valutando anche i costi di produzione.

Un tentativo in tal senso è stato fatto da Carlier³ che esaminando il comportamento termico di policondensati arilici (eteri-solfori-chetoni) ha progettato e sintetizzato un polimero

con la cristallinità, e dunque la resistenza ai solventi, di un PEEK e la temperatura di transizione vetrosa di un PES.

Esaminando un'ampia gamma di polieterechetoni e polietereisolfoni è stata messa a punto una legge teorica che correla la natura dei gruppi in catena con le caratteristiche termiche del polimero. Questa teoria è paragonabile al metodo di Van Krevelen⁴, ma rispetto ad esso risulta più specifico e quindi coerente per i poliaromatici.

La temperatura di transizione vetrosa di un materiale dipende sia dalla rigidità della catena polimerica e sia dalla sua polarità.

Nei PES i gruppi solfonici possiedono una forte elettronegatività che induce una consistente delocalizzazione delle nuvole elettroniche dei residui aromatici; da ciò si origina un parziale carattere π dei legami carbonio–zolfo che limita la possibilità di rotazione lungo l'asse del legame. Questo si ripercuote in un aumento della rigidità molecolare che giustifica i più alti valori della T_g rispetto ai corrispondenti PEK.

Sono stati osservati inoltre differenti comportamenti in funzione della posizione del legame etero; più precisamente i legami in 'para' del gruppo solfonico portano a polimeri con una T_g maggiore rispetto a quelli con legami in meta. Tutto ciò si spiega sulla base delle possibili forme di risonanza che sono due nel caso del legame in para e una sola in quella dei legami in meta⁵ che porta, in questo ultimo caso, ad una maggiore flessibilità della catena e quindi ad una T_g minore.

Riguardo alla diversa elettronegatività dei gruppi solfonici e chetonici il Carlier definisce la PRCL (Percentage Rigid Chain Length) attribuendo valore 100% di rigidità (cioè massimo impedimento alla rotazione) ai due legami S-C ai lati dell' SO_2 , una parziale restrizione rotazionale del 33% dei legami connessi al gruppo chetonico, e 0% di rigidità (cioè massima libera rotazione) ai due legami C-O del gruppo etere. Riportando in grafico (Figura 1), per i vari polimeri tipo PEK e PES, i valori di T_g e T_m (dati di letteratura) rispetto ai valori di PRCL si ottiene un andamento lineare.

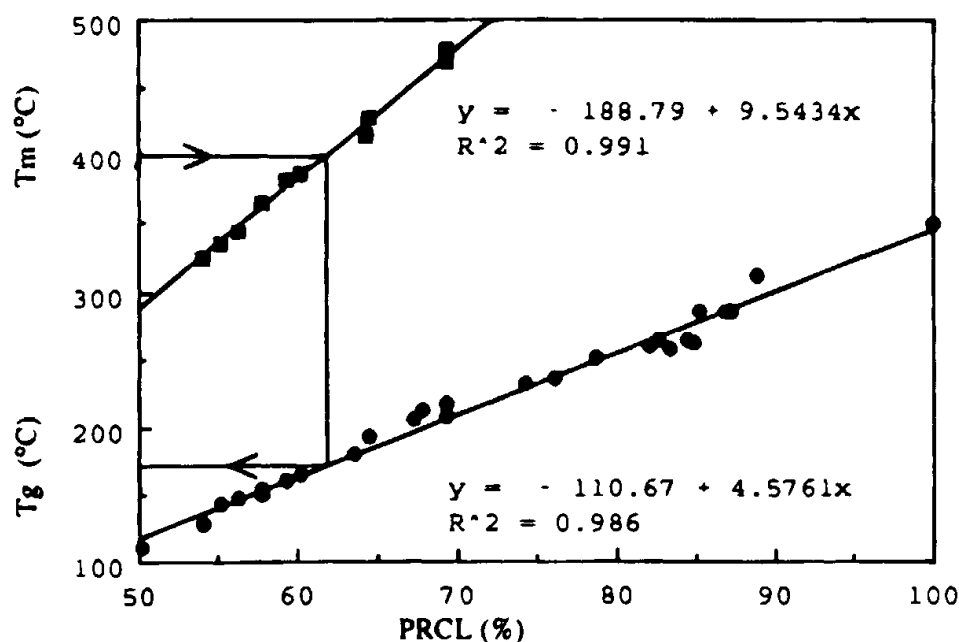


Figura 2- Relazione tra T_g, T_m e PRCL, secondo Carrier

Questo grafico consente quindi di poter predire il comportamento termico di un nuovo polimero ancor prima della sua sintesi sulla base della struttura ipotizzata.

I poliaril eterochetoni sono generalmente semi-cristallini e presentano valori pressoché costanti di entalpia di fusione dovuto all'isomorfismo dei difenil-eteri e dei difenil-chetoni che porta ad un ottimale impaccamento delle catene molecolari a prescindere dalla struttura chimica⁶; si può desumere quindi che la variazione della temperatura di fusione sia dovuta principalmente ad una diversa entropia di fusione.

Il PRCL regola quindi sia la T_m che la T_g e come mostrato nella Figura 2 la pendenza della retta relativa ai valori di T_m è significativamente più alta di quella dei corrispondenti valori di T_g . In Figura 3 è mostrato come varia la temperatura di transizione vetrosa in funzione di quella di fusione. Poiché la massima temperatura di lavorazione dei poliaromatici, senza rischiare la degradazione termica del materiale, è di circa 400°C, è possibile prevedere da questo grafico una massima T_g del polimero di 170–200 °C.

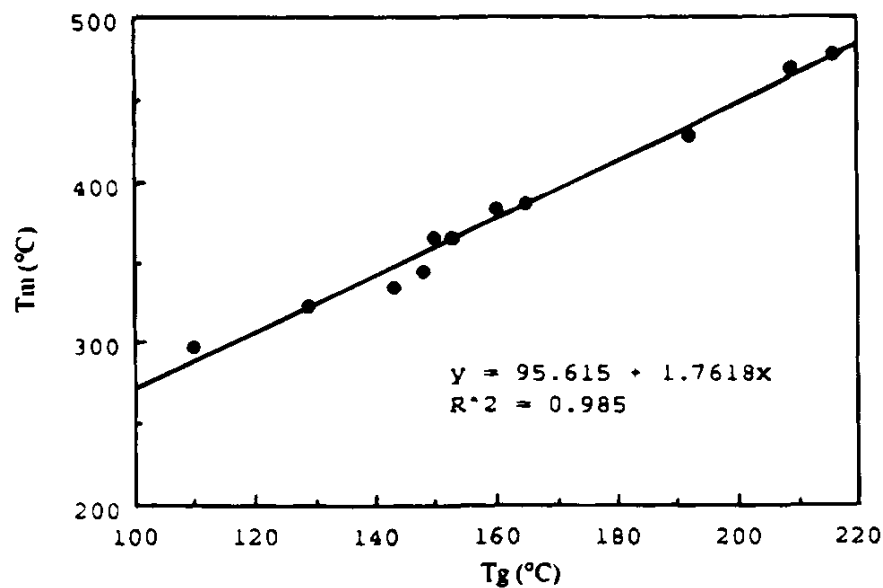


Figura 3- Relazione tra T_g e T_m

Considerato che i PES spesso presentano strutture simmetriche, risulta comprensibile la loro scarsa tendenza a cristallizzare. A tale proposito, Blackadder e Ghavamikia⁷⁻⁹ hanno provato che il PES può cristallizzare in presenza di opportuni solventi come diclorometano e cloroformio. Essi, utilizzando la diffrazione dei raggi X, hanno potuto identificare morfologie simili a cristalli che crescono durante il trattamento ma che scompaiono all'allontanamento dei solventi.

In condizioni normali quindi i PES, diversamente dai poli(eteri chetoni) (PEK), devono essere considerati fundamentalmente amorfi (comportamento evidenziato anche da misure termiche ed ottiche).

Le differenze morfologiche fra PES e PEK vengono attribuite a fattori sterici di maggior ingombro dei gruppi solfonici e ai differenti angoli di legame in corrispondenza del gruppo di giunzione che nel caso dell'etere difenilico è di circa 124° mentre nel corrispondente difenilsolfone è di 105°¹⁰. Si ritiene che entrambi i fattori, provocando un minore impiccamento

delle catene all'interno della massa polimerica, siano la causa un abbassamento dell'entalpia del sistema che porta ad un più basso valore della temperatura di fusione dei PES. Per contro nei PES si produce anche un contemporaneo irrigidimento delle catene che è responsabile dell'innalzamento delle T_g ; in definitiva si assiste ad una diminuzione dell'intervallo $T_m - T_g$ e quindi una minore cristallizzabilità del polimero.

Queste ipotesi sono avvalorate dall'aver mostrato come sia possibile cristallizzare dei PEES (polietere-etere solfone) dopo aver diminuito, tramite aggiunta di solventi, la T_g del polimero¹¹.

Si è già accennato alla ristretta gamma di possibili reazioni che portano alla sintesi di queste classi polimeriche; il dover progettare policondensazioni porta ad affrontare varie problematiche, non sempre facilmente risolvibili. La scelta dei monomeri risulta di cruciale importanza, infatti le reazioni nucleofile sono sensibili ad ogni possibile impurezza presente nell'ambiente di reazione, è altresì d'obbligo lavorare con miscele perfettamente stechiometriche, per non inficiare la

reattività dei monomeri.

L'elevato costo dei monomeri di questo tipo è uno dei principali svantaggi di questo approccio alla sintesi di poliaromatici. Sono stati effettuati vari tentativi al fine di poter utilizzare monomeri di partenza aventi prezzo minore; Ullman¹² nel 1904 riportò un metodo per formare ponti etere dalla condensazione di un'alide aromatica con il sale di un fenolo, usando sali metallici, in particolare di rame, per catalizzare la reazione ma ottenendo macromolecole a bassa massa molare.¹³⁻¹⁷

1.4 La reazione di solfonazione dei poliarilati

Gli anelli aromatici dei poliarilati possono essere modificati con vari agenti funzionalizzanti e tra le reazioni di funzionalizzazione, la più studiata, è la già citata introduzione di gruppi solfonici ($-\text{SO}_3\text{H}$) in catena (solfonazione) che può essere effettuata in vari modi per reazioni dei polimeri con Acido

clorosolfonico, acido solforico fumante, trimetil silil-clorosolfonato, SO₃ ecc..

Probabilmente la prima reazione di solfonazione di poli(arilen eteri-solfoni) (PES) è stata riportata in letteratura da Quentin¹⁸⁻¹⁹. La reazione avviene a temperatura ambiente e l'agente solfonante impiegato è l'acido clorosolfonico (ClSO₃H) che mediante sostituzione elettrofila introduce gruppi –SO₃H in catena a livello dell'anello aromatico e viene utilizzato per la produzione di un polimero commerciale (Udel[®])²⁰. La reazione è stata condotta per diversi intervalli di tempo ottenendo così differenti gradi di solfonazione.

Sono stati effettuati molti studi con l'obiettivo di migliorare le rese del prodotto solforato. L'acido clorosolfonico causa però reazioni secondarie indesiderate (ramificazioni, scissioni di catena, cross-linking ecc.) che condizionano sensibilmente le rese finali. Uno studio volto a minimizzare la reazione di scissione della catena polimerica è stato compiuto utilizzando acido trimetilsilil clorosolfonato²¹ in cui il gruppo silil- riduce le reazioni secondarie.

Altri lavori scientifici descrivono invece procedure di funzionalizzazione svolte utilizzando sia l'ossido SO_3 ²⁰ che complessi SO_3 -triethyl fosfato (TPE) come agente solfonante della catena poliarilica²²; l' SO_3 infatti ha il vantaggio di avere una struttura molecolare in cui i tre atomi di ossigeno sono legati mediante altrettanti doppi legami all'atomo di zolfo centrale, e ciò rende la molecola (SO_3) un agente solfonante ancor più forte dell'acido solforico concentrato tanto da poter dare reazioni di sostituzione sull'anello aromatico a temperature comprese tra 0-10°C; in questo modo le reazioni secondarie di 'cross-linking' sono state ridotte notevolmente.

L'attività di ricerca in questo campo è ovviamente tesa a modellare la struttura dei poliarilati in funzione delle possibili applicazioni e mettere a punto adeguati ed innovativi processi produttivi per migliorarne le proprietà.

1.5 Metodiche di sintesi di poli(arilen eteri solfoni) solfonati

Sono stati riportati in letteratura molti tentativi di funzionalizzare con gruppi solfonici delle strutture poliariliche aventi ponti solfonici ed eteri in catena; uno dei primi tentativi fu quello riportato da Ueda²³; in questo lavoro è riportato che la sintesi del polimero viene effettuata utilizzando come reagenti di partenza il monomero di-alogenato diclorodifenilsolfone (DCDPS) , lo stesso monomero precedentemente funzionalizzato con gruppi solfonici (SDCDPS), e il bisfenolo A.

Il lavoro di Ueda è stato poi ripreso e sviluppato da Robeson e Matzner che proposero di utilizzare i polimeri solfonati da loro ottenuti (con lo stesso metodo descritto precedentemente) come additivi di resine poliestere per migliorarne le proprietà ritardanti di fiamma.

McGrath²⁴⁻²⁶ nei suoi lavori scientifici mise a punto un altro metodo di solfonazione del DCDPS ottenendo rese finali più alte

rispetto ai precedenti tentativi. Inoltre per variare la percentuale di componente aromatica in catena utilizzò vari tipi di bisfenoli; tra i principali utilizzi che egli propose nel suo lavoro per questa famiglia di poliarilati c'è l'applicazione come membrane a scambio protonico per celle a combustibile.

Tra le altre principali applicazioni, i PES solfonati trovano ampio spazio in applicazioni come: adesivi per strati metallici²⁷, membrane per separare gas e solidi da soluzione²⁸ e matrici per materiali compositi e come agenti rinforzanti per resine termostabili²⁹.

Il problema che si pone nei summenzionati processi di solfonazione dei poli(arilen eteri-solfoni) è determinato dalle difficoltà di controllo della cinetica e della % di solfonazione degli anelli aromatici. Questo comporta spesso, la preparazione di materiali con proprietà non riproducibili poi nelle stesse condizioni di solfonazione.

I polieteri solfoni sono una classe di poliaromatici di notevole importanza per speciali applicazioni che includono agenti per l'indurimento delle resine epossidiche, adesivi per legami tra metallo-metallo, membrane per la separazione di sostanze gassose da substrati solidi e membrane per celle a combustibile. L'ultima applicazione è di crescente interesse per via dello sviluppo di celle a combustibile con proprietà sempre più sofisticate.

Grandi sforzi sono stati dedicati allo sviluppo di polimeri ad alte prestazioni nella conducibilità protonica che possano superare i limiti delle membrane polimeriche per fluorurate.

I poli(arilen eteri-solfoni) come già detto in precedenza solfonati costituiscono una classe promettente di materiali che possono costituire una valida alternativa alle membrane a base per fluorurata grazie alle loro elevate proprietà meccaniche e alla stabilità chimica e termica e all'ossidazione.

Sono stati compiuti parecchi studi sul problema dell'introduzione di gruppi solfonici nell'ossatura principale dei

polieteri solfoni.

Tra le differenti vie di sintesi le più diffuse sono:

- Post-solfonazione di polieterisolfoni commerciali mediante reazione di sostituzione elettrofila aromatica o sostituzioni nucleofile;
- Sintesi di polimeri solfonati a partire da monomeri o oligomeri solfonati fatti reagire con monomeri standard.

Il primo approccio è il più economico ma può condurre a rotture di catena e abbassamento della massa molare media durante la reazione di sostituzione nucleofila.

Il secondo approccio basato sulla sintesi a partire da monomeri presenta il vantaggio di poter operare il controllo della struttura finale della macromolecola e delle principali proprietà del polimero (ad esempio la distribuzione della massa

molare media, la struttura chimica, i gruppi terminali, il grado di solfonazione della catena macromolecolare).

Un altro vantaggio dell'approccio sintetico a partire da monomeri ed oligomeri è la possibilità di ottenere strutture multi blocco controllate che portano alla formazione di domini ben separati di strutture idrofobiche (in corrispondenza dei blocchi non solfonati) e di strutture idrofiliche in corrispondenza dei blocchi solfonati.

La creazione di tali strutture morfologiche è considerata un vantaggio chiave per controllare le proprietà di rigonfiamento mediante assorbimento di acqua da parte della membrana.

L'esatta conoscenza della struttura macromolecolare è di fondamentale importanza nello studio di nuove famiglie di polimeri per valutare le loro proprietà chimiche, fisiche, meccaniche ecc. e dallo studio di tali proprietà, trovare le potenziali applicazioni.

Tra le tecniche utilizzate nella caratterizzazione macromolecolare le tecniche spettroscopiche come l'¹H-NMR e il MALDI-TOF MS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization

- Time of Flight Mass Spectrometry) costituiscono due tra le tecniche più potenti in utilizzo oggi per via della grande quantità e precisione delle informazioni che riescono a fornire.

Recentemente, per ottenere una caratterizzazione fine e dettagliata dei copolieterisolfoni le due tecniche sono state utilizzate in maniera combinata e complementare³⁰.

Grazie all'uso combinato dell'NMR e dell'FT-IR³¹⁻³⁵ MALDI-TOF MS³⁶⁻⁴⁰ ed sono state messe in luce caratteristiche strutturali ed informazioni sulla composizione chimica macromolecolare di copolimeri complessi e sulla natura di alcune reazioni secondarie che avvengono durante la sintesi mediante lo studio della cinetica di reazione.

2. *SCOPO DEL LAVORO DI RICERCA*

Lo scopo del lavoro sperimentale della presente tesi di Dottorato è stato focalizzato allo studio della reazione di sintesi di un'innovativa classe di tecnopolimeri a base aromatica aventi una struttura parzialmente polare; i poli(arilen eteri-solfoni) (PES).

Tale studio sperimentale avrà l'obiettivo, a partire dai dati di letteratura e dall'esperienza maturata dal gruppo di ricerca nel settore, di studiare la cinetica della reazione di policondensazione, e partendo dai risultati di tale studio riuscire a mettere a punto un metodo innovativo di sintesi per questa classe di macromolecole, in alternativa al metodo già utilizzato. Ciò sarebbe particolarmente utile per riuscire ad ottenere materiali idonei ad essere utilizzati in determinati campi applicativi, dato che con le tecniche tradizionali di sintesi i polimeri non garantiscono le proprietà chimiche, termiche e meccaniche richieste.

Il requisito di filmabilità del materiale è strettamente legato all'ottenimento di catene polimeriche ad elevata massa molare media.

Ciò infatti garantirebbe una rigidità dimensionale del sistema. Contemporaneamente, ottenere un elevato grado di solfonazione aumenterebbe il potere polielettrolitico del materiale.

I poli(arilen eteri-solfoni) aventi diversi gradi di solfonazione ottenuti mediante reazione di policondensazione nucleofila aromatica saranno caratterizzati sotto molteplici aspetti, al fine di studiarne le loro proprietà chimiche, termiche e meccaniche e successivamente i loro possibili campi applicativi.

La letteratura relativa ai poli(arilen eteri-solfoni) solfonati, oggetto del nostro studio indica tale classe di polimeri, come possibile alternativa ai materiali tutt'ora in uso nella preparazione di membrane per 'fuel-cells'. Ciò risulterebbe possibile a causa dell'elevata polarità delle catene polimeriche di questa classe di macromolecole. Si potrebbero inoltre ipotizzare possibili applicazioni come membrane per la separazione di gas, grazie anche all'utilizzo di nano particelle inorganiche (silice funzionalizzata, zeoliti ecc.) tale classe di materiali potrebbe inoltre trovare applicazione come potenziali composti da utilizzare nel campo delle resine (epossidiche ecc.) ad esempio come agenti indurenti.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Materiali

Tutti i reagenti ed i solventi utilizzati per le sintesi sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich: 4,4'-di-clorodifenilsulfone (DCDPS), 4,4'-di-idrossidifenilsolfone (DHDPS), tetrametilensulfone (solfolano), 4-4'-bis-(4-clorofenilsolfone)difenile (LCDC), m-amminofenolo (*m*AP), carbonato di potassio e metanolo. Il DCDPS è stato ricristallizzato due volte da toluene; il solfolano è stato distillato a pressione ridotta e quindi conservato in essiccatore fino all'utilizzo, in modo da minimizzare la presenza di tracce d'acqua., tutti gli altri prodotti sono stati utilizzati senza altri pretrattamenti, esclusa la permanenza in stufa da vuoto per una notte.

3.2 Sintesi dei prepolimeri 4K e 7K

Il metodo standard utilizzato per sintetizzare le catene poliaramatiche dei poli(arilen eteri-solfoni) sintetizzati e studiati nel presente lavoro di tesi è la reazione nucleofila di policondensazione tra unità bis-fenoliche attivate in ambiente basico e unità di-alogenure aromatiche³⁰:

3.3 Monomeri impiegati

Per realizzare la sintesi dei poli(arilen eteri-solfoni) si preferisce utilizzare il dicloro-difenil solfone (DCDPS), nonostante il corrispondente di-fluoruro (DFDPS) sia più reattivo in quanto l'atomo di fluoro sostituito nell'anello aromatico è un miglior gruppo uscente rispetto al cloro.

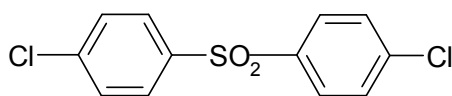
I reagenti cloro-derivati sono tuttavia abbastanza reattivi poiché l'effetto elettron-attrattore del gruppo solfonico, polarizzando i legami C-Cl ne abbassa l'energia di legame e

facilita quindi l'uscita del cloro e la reazione di policondensazione.

Viene utilizzato NMP (N-metil pirrolidone) al 99% di purezza come solvente per le reazioni di polimerizzazione, in quanto i reagenti utilizzati presentano solubilità buona solubilità in questo solvente; inoltre questo solvente presenta un alto punto di ebollizione (sopra la temperatura a cui avviene la reazione).

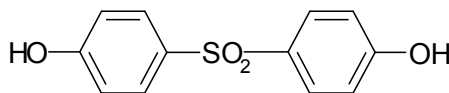
E' qui riportato l'elenco dei reagenti utilizzati nelle reazioni di polimerizzazione e funzionalizzazione:

- 4,4^I-dicloro-difenilsolfone (DCDPS) micronizzato



DCDPS

- 4,4^I-diidrossi-difenilsolfone (DIDPS) micronizzato



DIDPS

3.4 Tecniche per la caratterizzazione dei Polimeri

Tutti i campioni sintetizzati sono stati sottoposti ad un'accurata caratterizzazione molecolare, volta a determinare il peso molecolare, volta a determinare il peso molecolare, confermare la struttura chimica, la natura dei gruppi terminali, il grado di solfonazione effettivo, e termica allo scopo di correlare tali proprietà alle caratteristiche strutturali ed alla composizione.

Due Poli(arilen eteri-solfoni) con una massa molare media di 4000 g/mol e 7000 g/mol rispettivamente, sono stati preparati mediante reazione di policondensazione nucleofila aromatica tra il DCDPS con un eccesso di DHDPS come sottolineato nello Schema 1. La reazione di sintesi dei suddetti polieteterisolfoni è stata condotta in un pallone a tre colli da 250 ml corredato di piastra riscaldante ed agitatrice, per garantire il mescolamento continuo della miscela di reazione. L'ambiente di reazione è inoltre mantenuto inerte per tutta la durata della reazione mediante un flusso di azoto in ingresso nel pallone mediante

opportuno raccordo in vetro. Il pallone è corredato inoltre di un refrigerante a bolle posto in corrispondenza del collo centrale, per garantire la condensazione dei vapori.

Per ottenere il pre-polimero PES-OH avente una massa molare media teorica (M_n) di 4K, in un pallone a tre colli da 250ml sono stati aggiunti 5.11g di DCDPS ($1.78 \cdot 10^{-2}$ moli) e 4.89g di DHDPS ($1.95 \cdot 10^{-2}$ moli, il 9.5% in moli di eccesso). Sono quindi stati aggiunti 50ml di solvente N-metil pirrolidone (NMP). Quando la miscela di reazione ha raggiunto i 90-100°C è stato infine aggiunto il carbonato di potassio ($1.83 \cdot 10^{-2}$ moli di K_2CO_3 , il 2.8% di eccesso in moli rispetto al DCDPS).

La temperatura di reazione è stata portata a 190°C la formazione e la miscela fatta reagire a questa temperatura per 30 minuti (tempo in cui si dovrebbe avere la formazione dei gruppi fenati terminali), quindi per un'ora a 205°C e per 4 ore a 225°C, il tutto in ambiente inerte garantito da un flusso di azoto continuo per tutta la durata della reazione. La miscela così fatta reagire è stata dapprima raffreddata fino a temperatura ambiente

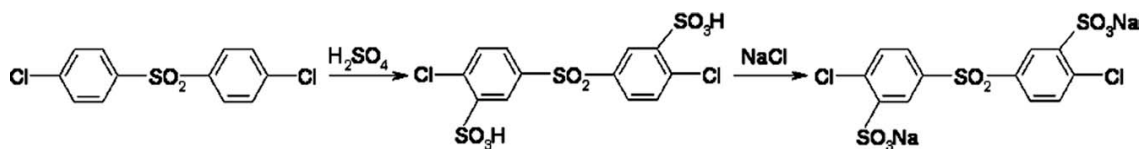
e quindi è stata aggiunta ad una miscela di acqua distillata ed etanolo fresco (95% v/v) in rapporto 1/1, di un volume pari a circa 5 volte il volume della miscela di reazione ottenendo un precipitato bianco costituito dai micro-granuli di polimero ottenuti. Il precipitato bianco viene così filtrato e lavato 4 volte con acqua ed etanolo in miscela 1:1 ed infine il prodotto filtrato viene posto in stufa da vuoto a 120°C per 24ore.

Il prepolimero PES-OH avente massa molare media teorica di 7K è stato sintetizzato usando un rapporto molare DHDPS/DCDPS di 1.05, seguendo la stessa procedura di reazione utilizzata per l'analogo prepolimero avente $M_n=4K$.

3.5 Solfonazione del monomero DCDPS

La seguente procedura porta alla funzionalizzazione degli anelli aromatici del monomero DCDPS con gruppi solfonici in posizione 'orto' al gruppo cloro-terminale⁴¹.

Qui di seguito nello Schema 2 è riportato lo schema della reazione di solfonazione del monomero DCDPS:



Schema 2- La reazione di solfonazione del DCDPS

Qui di seguito i reagenti utilizzati nella reazione di solfonazione:

- Diclorodifenilsolfone (DCDPS)
- Acido solforico fumante al 20% in SO_3
- Idrossido di sodio
- Cloruro di sodio

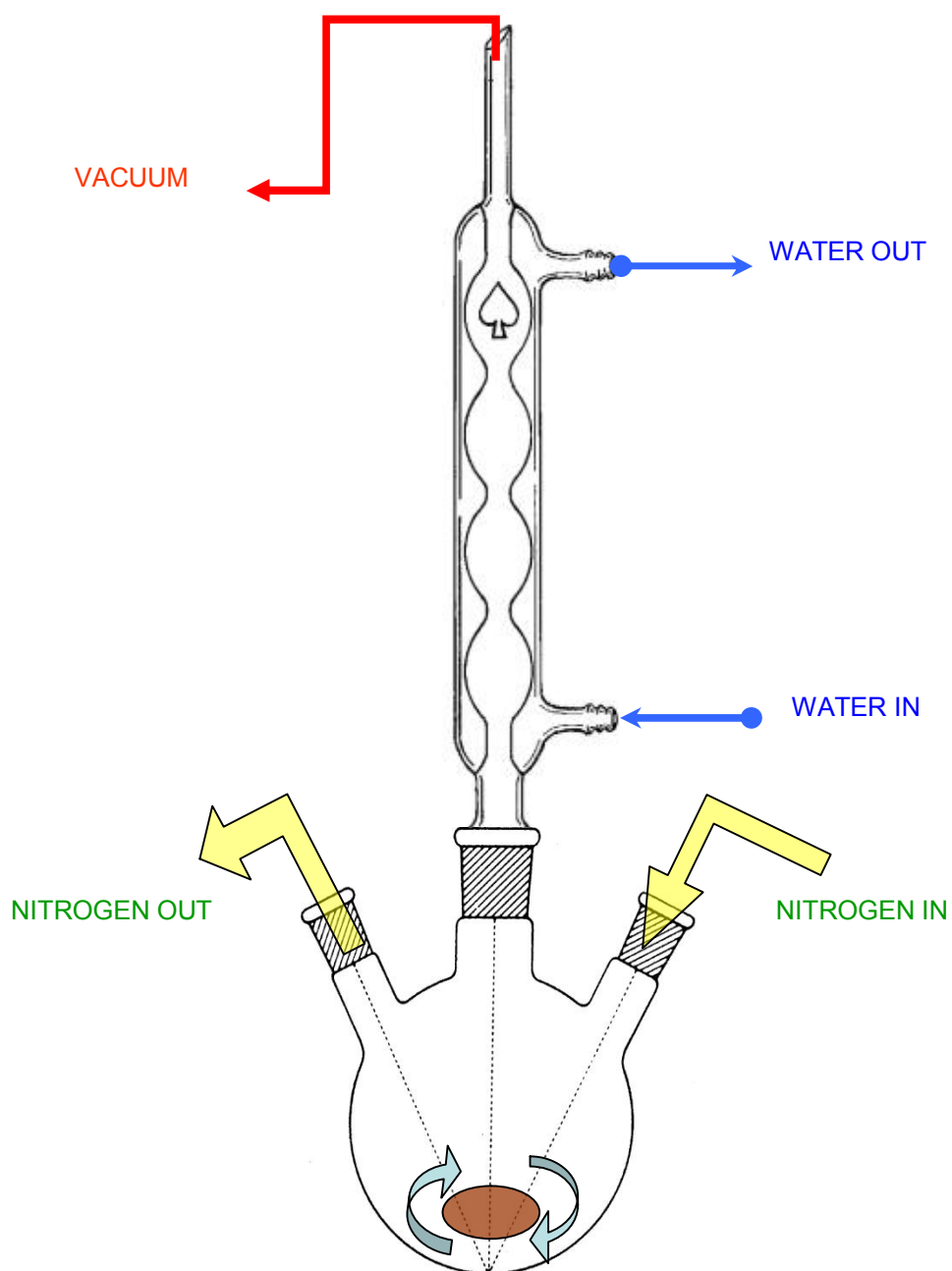


Figura 4- Disegno schematico dell'apparato di reazione

Si effettua uno step preliminare di trattamento del monomero di partenza mediante essiccazione in stufa da vuoto a 80 °C per circa 12 ore. Viene pesata la quantità opportuna di DCDPS che si vuole funzionalizzare e si preleva la quantità corrispondente di acido solforico fumante al 20% in SO₃; si utilizza un rapporto ½ tra (gr)DCDPS/(ml)H₂SO₄.

Il DCDPS da funzionalizzare viene introdotto in un pallone in vetro da 100ml a tre colli; attraverso uno dei due colli laterali viene introdotto goccia a goccia mediante un imbuto da carico l'acido solforico fumante; dato che la reazione avviene ad alta temperatura è necessario disporre di una piastra riscaldante dotata di sistema di agitazione e di un bagno d'olio siliconico in cui viene immerso il pallone in cui avviene la reazione. La miscela di reazione viene riscaldata a 110°C per 6 ore, quindi il prodotto ottenuto è raffreddato fino a temperatura ambiente e successivamente viene precipitato in 400 ml di acqua distillata a 0°C. Alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti 180gr di NaCl e successivamente il sale sodiato del diclorodifenilsolfone

solfonato precipita come polvere bianca. Il precipitato così ottenuto viene filtrato e ridisciolto in 400ml di una soluzione acquosa 2N di NaOH a 10°C, fino a pH 6/7 ed infine è aggiunto altro NaCl in eccesso per essere sicuri di aver precipitato completamente la forma sodiata del monomero solfonato.

Il precipitato viene quindi filtrato e ricristallizzato in una miscela metanolo/acqua in rapporto 9/1 ottenendo rese di prodotto intorno al 90%. In figura 5 è rappresentato lo spettro ^1H -NMR del monomero SDCDPS così funzionalizzato.

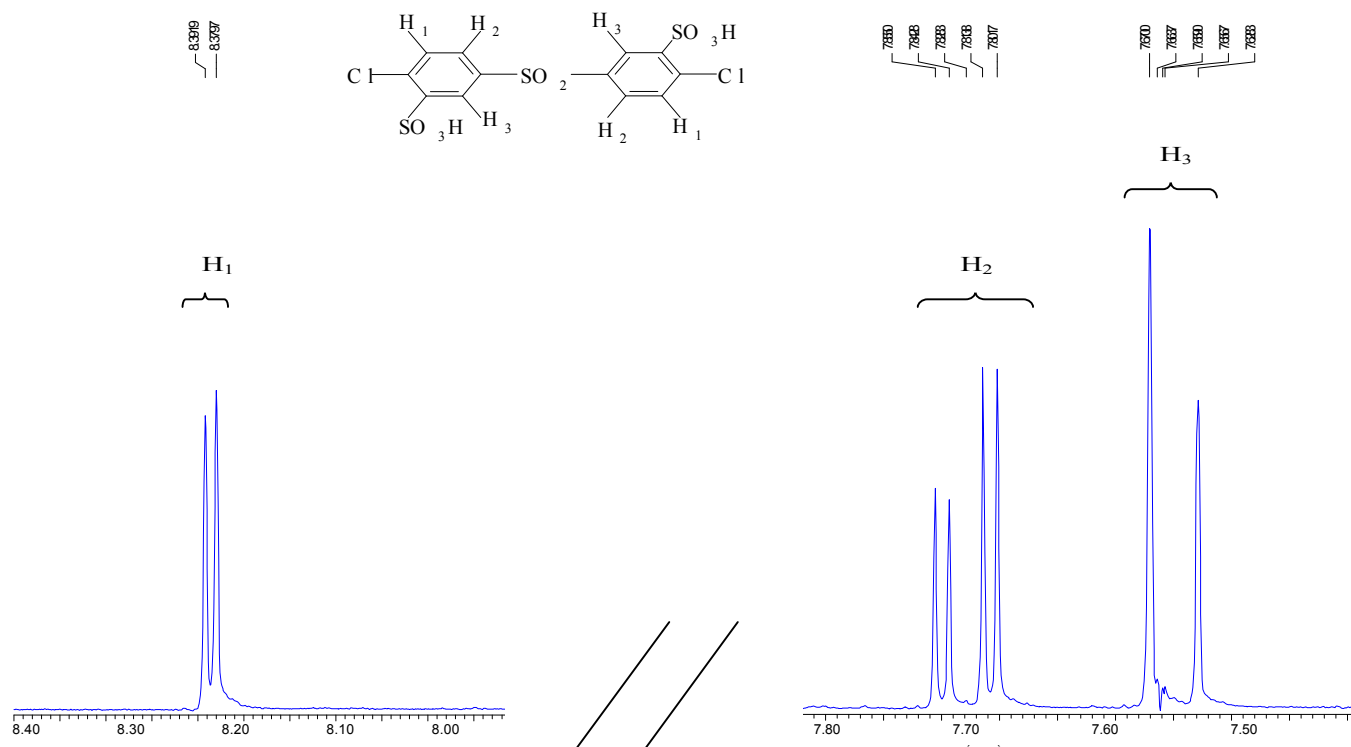


Figura 5- Spettro ^1H -NMR del SDCDPS

3.6 Sintesi dei polimeri S-PES a diversi gradi di solfonazione

Sono stati ottenuti poli(arilen eteri-solfoni) di-solfonati (S-PES) mediante reazione di policondensazione nucleofila aromatica tra il pre-polimero PES oligomero a massa 4k o 7K utilizzato come agente telechelico ed il monomero di-solfonato (SDCDPS) ottenuto precedentemente utilizzando vari rapporti molari PES-OH/SDCDPS in base alla percentuale di solfonazione teorica del PES solfonato (S-PES) che si vuole ottenere. La miscela di reazione è stata fatta reagire per 12 ore a 200°C sotto agitazione, in un pallone a tre colli sormontato da refrigerante a bolle, ambiente inerte garantito da un flusso di azoto per tutta la durata della reazione.

La quantità di SDCDPS fatta reagire è stata calcolata in proporzione alla quantità di gruppi terminali idrossi presenti nel PES-OH pre-polimero.

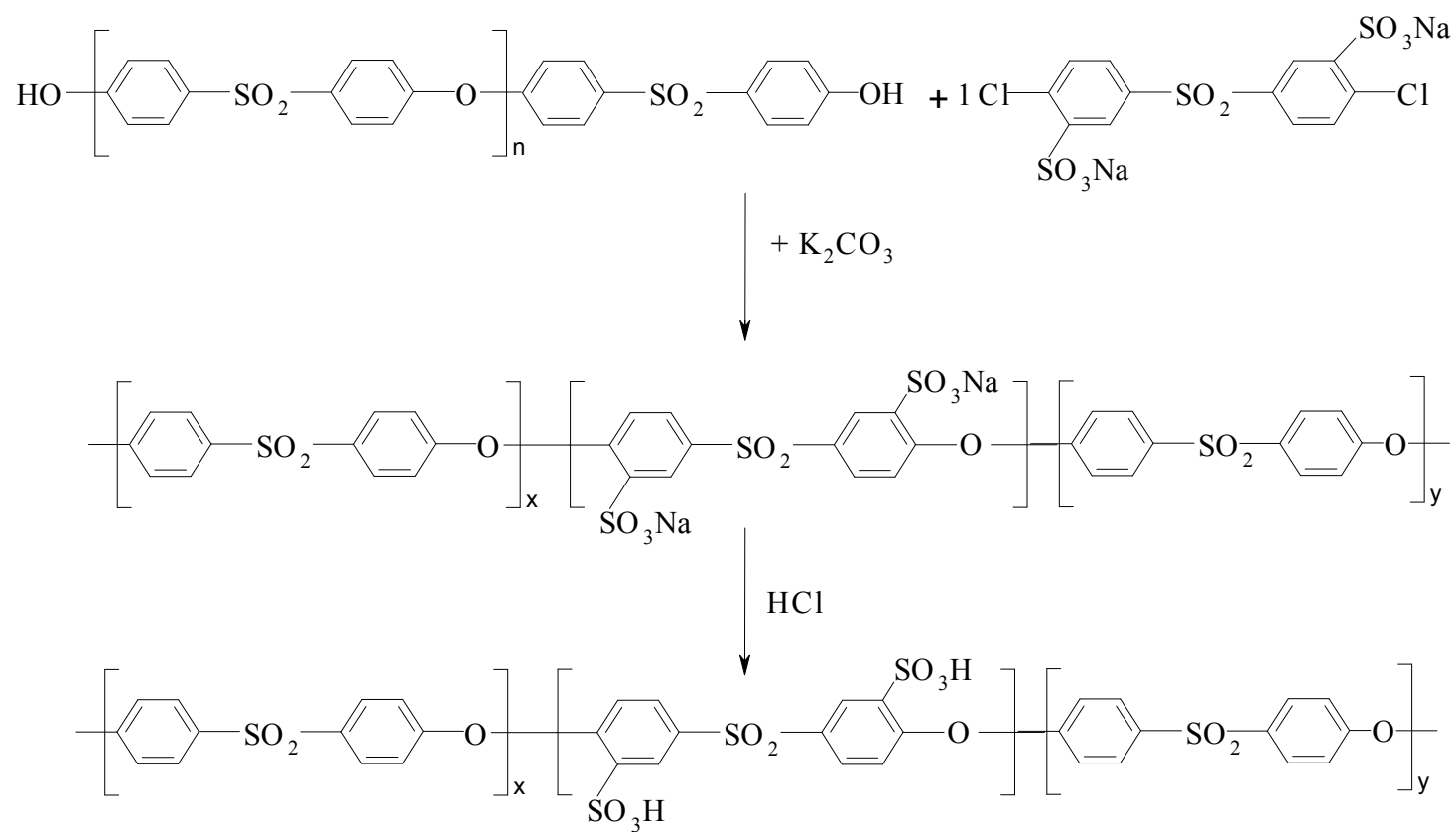
In particolare vengono utilizzati 4 rapporti molari PES-OH/SDCDPS: 1.20, 1.05, 1.00 e 0.90) in relazione al grado di solfonazione teorico (DS) calcolato per ciascuna reazione e alle distribuzioni di massa molare (MMD).

La reazione di policondensazione nucleofila aromatica è stata realizzata utilizzando un pallone a tre colli da 250ml sormontato da un refrigerante a bolle ed equipaggiato con una piastra riscaldante provvista di sistema di agitazione magnetica.

L'ambiente di reazione viene mantenuto inerte mediante flusso di azoto per tutta la durata della reazione. Il solvente utilizzato è tetrametilensolfone e per garantire l'assenza di acqua nell'ambiente di reazione viene utilizzato toluene come agente azeotropico. La miscela di reazione viene riscaldata fino a 140°C per circa 3 ore, in modo da garantire la totale disidratazione dell'ambiente. La presenza di acqua all'interno dell'ambiente di reazione favorisce reazioni secondarie di transesterificazione; in tali reazioni l'acqua rompe le catene polimeriche in crescita al livello dei ponti eterei abbassando così la massa molare media

delle catene polimeriche.

La temperatura viene quindi aumentata a 200°C e la reazione viene portata avanti per 24 ore. La miscela reagita è stata quindi precipitata in una soluzione acquosa 1M di HCl. Il precipitato così ottenuto sotto forma di polvere bianca è stato lavato 5 volte con una miscela acqua distillata/etanolo 1:1. Il prodotto viene quindi essiccato in stufa da vuoto a 120°C per 24 ore. I campioni di copolimero sono riportati come S-PES-mr (12h) nella tabella x, dove mr indica il rapporto molare PES-OH/SDCDPS. Qui di seguito è illustrato lo schema della reazione di sintesi degli S-PES.



Schema 3- Reazione di sintesi del PES solfonato

3.7 Reazione di POST-POLIMERIZZAZIONE

La necessità di prolungare il tempo di reazione a posteriori, in un secondo step consecutivo alle prime 12 ore è giustificata dai risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimica (NMR, MALDI, Viscosimetria-SEC, FT-IR) effettuata sui campioni di S-PES ottenuti dopo 12h di reazione.

Gli spettri NMR ottenuti hanno infatti evidenziato come la reazione dopo 12 ore fosse ancora parzialmente incompleta; ciò si evince dai dati ottenuti sulla massa molare media che risulta più bassa delle previsioni teoriche e dalla presenza di un residuo rilevante di catene aventi gruppi $-Cl$ terminali; i calcoli stechiometrici sui campioni di S-PES preparati dopo 12 ore di reazione infatti, sono stati effettuati ponendo in leggero eccesso il pre-polimero PES-OH in modo tale da garantire una pressoché totale terminazione delle catene di polimero S-PES finale con gruppi fenolici e la presenza residua di gruppi terminali $-Cl$ è indice di possibili altre reazioni di policondensazione nucleofila

aromatica tra i terminali di catena con allungamento delle stesse mediante meccanismo di “chain coupling”.

La reazione è stata condotta ad una temperatura di 200°C in ambiente inerte per flusso di azoto in solvente NMP per ulteriori 24 e 48h, in presenza di K₂CO₃ (0.01g). Il polimero ottenuto viene lavato 5 volte in miscela acqua distillata/etanolo 1:1. Il prodotto è stato essiccato in stufa da vuoto a 150°C per 24 ore. I campioni ottenuti sono nominati in Tabella 2 come S-PES-mr(12+xh) (con x=24 o 48).

3.8 Sviluppi degli studi nel prossimo futuro

Le reazioni di sintesi dei PES solfonati realizzate fin qui hanno dimostrato che il metodo utilizzato, che prevede la sintesi di un pre-polimero a bassa massa (3K-7K) fatto reagire

con il monomero solfonato SDCDPS, non ci ha permesso di ottenere catene polimeriche aventi un grado di solfonazione maggiore del 10-12% (il grado di solfonazione è espresso in % di

moli di gruppi solfonici $-\text{SO}_3\text{H}$ sostituiti ai protoni aromatici nella catena principale, rispetto ai protoni aromatici totali).

La massa molare media inoltre non supera i 10K a causa di reazioni secondarie di trans-eterificazione inter e intramolecolari che limitano la lunghezza delle catene polimeriche verso valori più alti. Questi risultati costituiscono un limite se si considerano le potenziali applicazioni dei materiali sintetizzati (fuel cells, film membrana per gas ecc.). Un grado di solfonazione più elevato infatti, aumentando il numero di gruppi altamente polari presenti in catena accrescerebbe l'effetto polielettrolitico del materiale con conseguente incremento della conducibilità protonica. La concentrazione di gruppi solfonici non può però superare una soglia limite ($\div 35\text{-}40\%$), in quanto il materiale diventerebbe troppo polare e ciò lo renderebbe solubile in tutti i solventi polari compresa l'acqua.

Un aumento della massa molare media invece avrebbe effetti positivi sulle proprietà meccaniche, in quanto renderebbe il materiale più rigido e resistente.

Inoltre, è stato visto nella letteratura e confermato da prove sperimentali svolte presso i nostri laboratori che il sotto un certo valore indicativo di massa molare media corrispondente a circa 20K il materiale non possiede le auspiccate proprietà di rigidità dimensionale sufficienti ad essere ridotto in film abbastanza sottili per i test di conducibilità protonica..

E' quindi condizione necessaria per poter utilizzare tale classe di materiali polimerici per gli scopi sopraelencati, ottenere catene polimeriche di una certa lunghezza.

Un'alternativa innovativa alla metodica di sintesi descritta che prende spunto dagli ultimi lavori pubblicati su tale problematica, prevede l'utilizzo di gruppi un agente telechelico tri-funzionale, il 3,5 difluoro-clorobenzene.

Il vantaggio innovativo che dovrebbe fornire l'utilizzo di questa molecola nella reazione di policondensazione consiste nella possibilità di utilizzare condizioni di reazione più blande (temperatura più bass, circa 130-140°C) e tempi di reazione più brevi. Ciò è reso possibile dalla maggiore reattività del gruppo terminale –F rispetto al terminale –Cl tradizionalmente utilizzato

fin qui. Quest'ultimo approccio è ancora in una fase di studio per la messa a punto delle condizioni ideali allo svolgimento della reazione.

3.9 Studio della cinetica reazione di sintesi del prepolimero PES solfonato “perfettamente alternato”

Riuscire ad ottenere delle masse molari medie più elevate di quelle ottenute con la metodica fin qui utilizzata garantirebbe una maggiore rigidità strutturale e proprietà meccaniche tali da permettere la filmabilità del materiale sintetizzato.

Al fine di superare i limiti fin qui raggiunti è stato messo a punto un innovativo metodo di sintesi di S-PES.

Tale metodo prevede la sintesi iniziale di un pre-polimero idrossi-terminato a bassa massa (1-2K) ottenuto a partire dal monomero solfonato SDGDPS con il DHDPS non solfonato.

Il pre-polimero così ottenuto viene indicato con l'espressione “perfettamente alternato” in quanto in catena si alternano i

residui monomerici non-solfonati ai residui di-solfonati provenienti dal monomero SDCDPS.

Il pre-polimero ottenuto è quindi fatto ulteriormente reagire con il monomero DCDPS la fine di far crescere la massa molare media.

Chimicamente il monomero solfonato SDCDPS ha una reattività inferiore rispetto all'analogo monomero non solfonato, per motivi di ingombro sterico del gruppo solfone laterale ma anche perché tale gruppo probabilmente "disattiva" parzialmente il terminale $-Cl$ rendendolo un peggior gruppo uscente nella reazione di policondensazione nucleofila aromatica. Questa considerazione teorica è avvalorata dall'evidenza sperimentale.

E' stato intrapreso lo studio della cinetica di questa innovativa metodica sintesi. Sono stati effettuati dei prelievi a tempi determinati (3H, 6H, 9H, 24H, 70H) della miscela di reazione mirati a monitorare il grado di avanzamento della reazione. Ciascuna aliquota prelevata è quindi dovrà essere caratterizzata chimicamente (NMR, MALDI ed FT-IR Viscosità-SEC) e termicamente (DSC e TGA).

3.10 Caratterizzazione dei Polimeri

Tutti i campioni sintetizzati sono stati sottoposti ad un'accurata caratterizzazione molecolare - volta a determinare il peso molecolare, confermare la struttura chimica, la natura dei gruppi terminali, il grado di solfonazione effettivo - e termica - allo scopo di correlare tali proprietà alle caratteristiche strutturali ed alla composizione.

Per la caratterizzazione dei polimeri ottenuti sono state utilizzate le tecniche di seguito descritte.

3.10.1 Spettrometria di massa MALDI-TOF

Gli spettri di massa MALDI-TOF sono stati registrati mediante uno spettrometro di massa Voyager-DE STR (Perseptive Biosystem), sia in modo lineare che con il Reflectron.

Questo strumento è dotato di un laser ad N₂ con $\lambda=337$ nm ed un'ampiezza d'impulso di 3 ns. Si è preferito lavorare nella modalità a ioni positivi. La differenza di potenziale d'accelerazione è di 25 KV; il voltaggio della griglia e il tempo di ritardo sono stati ottimizzati per ogni campione per realizzare la migliore risoluzione delle masse; l'intensità del raggio laser è stato mantenuto leggermente al di sopra del limite minimo necessario per il processo desorbimento/ionizzazione.

I campioni destinati al MALDI sono stati preparati nel seguente metodo, che prevede la deposizione in piastrina seguendo uno schema “*multilayer*” ossia deponendo successivi strati di soluzione di matrice, e successivamente di soluzione del campione. Le due soluzioni sono preparate separatamente e deposte sulla piastrina non appena la soluzione precedentemente aggiunta è cristallizzata in seguito all'evaporazione del solvente.

Così facendo è stato possibile utilizzare anche solventi più affini ai campioni come il DMSO per solubilizzare in toto il campione.

Ciò che si evince dagli spettri è una totale solubilizzazione del campione polimerico esaminato, che si riscontra in una maggiore e più ragionevole gamma di segnali registrati dallo strumento, in un più ampio intervallo di masse (800÷15000 Da).

- Cenni sulla spettroscopia MALDI

La spettrometria di massa MALDI è una tecnica che ha acquistato sempre più importanza nella caratterizzazione dei materiali polimerici.

Fra i principali vantaggi di questa tecnica ricordiamo:

- gli alti valori di massa molecolare analizzabili
- facilità di preparazione dei campioni
- brevi tempi d'analisi
- ottimo grado di accuratezza nella determinazione delle masse molecolari

L'acronimo MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) è spesso seguito da TOF, che indica l'impiego di un analizzatore a tempo di volo (TOF: time of flight).

In un tipico esperimento, il campione viene mescolato con un largo eccesso di una matrice (rapporto circa 1 a 2000, o maggiore a seconda della massa molare media del materiale polimerico) scelta sulla base dell'affinità chimico-fisica con l'analita e della capacità di assorbire la luce del laser adoperato (elevato coefficiente di estinzione molare alla lunghezza d'onda del laser); è richiesta in pratica un'ottima miscibilità tra il campione (in presenza di un adeguato solvente) e la matrice in modo da ottenere, evaporato il solvente una omogenea struttura solida cristallina della miscela.

Il desorbimento dipende dal laser e dalla giusta scelta della matrice. Questa deve assorbire l'energia della luce laser pulsata e promuoverne il trasferimento all'analita. In questo modo l'energia arriva alle molecole di campione in forma indiretta riducendo al minimo i fenomeni di frammentazione.

Dopo ogni impulso laser la parte di miscela colpita desorbe, formando una nuvola gassosa, costituita da ioni molecolari della matrice e dell'analita stesso, che, a causa del vuoto all'interno dello strumento (10^{-7} Torr), si espande liberamente. Normalmente il processo di ionizzazione è coadiuvato dalla cattura di ioni alcalini (Li^+ Na^+ K^+) o H^+ che portano alla rivelazione di addotti rispettivamente protonati, sodiati etc.. Cationi specifici (es. Ag^+) vengono aggiunti per l'analisi di polimeri come il polistirene.

Gli ioni in libera espansione vengono accelerati da uno stesso potenziale (stessa energia, E_k) e inviati nell'analizzatore TOF in cui si produce la separazione delle specie in funzione del tempo impiegato a percorrere una distanza fissa (tubo di volo) e quindi separati in base al rapporto massa carica (m/z). La relazione che esprime matematicamente questo concetto è:

$$t_{\text{volo}} = K (m/z)^{1/2}$$

dove:

t_{volo} = tempo di volo dello ione con carica

K = costante caratteristica dello strumento

m = massa dello ione molecolare

z = carica dello ione

In particolare, il TOF è un tubo mantenuto sotto alto vuoto collocato orizzontalmente o verticalmente attaccato ad un'estremità alla camera di ionizzazione e dal lato opposto al rivelatore.

Gli ioni formati nella sorgente vengono “sparati” nel tubo di volo da un elevato potenziale di accelerazione applicato tra il porta campione ed una griglia soprastante; l'effetto del potenziale è quello di conferire la stessa energia cinetica (E_k) a tutti gli ioni in modo che essi vengono separati in base al loro tempo di percorrenza del tubo che è direttamente dipendente dalla massa.

In particolare, gli ioni a massa inferiore avranno un minor tempo di volo e saranno i primi a raggiungere il rivelatore.

Il potere risolutivo del TOF dipende da alcuni parametri:

- lunghezza del tubo
- entità del vuoto
- potenziale di accelerazione
- dispersione delle velocità iniziali degli ioni prodotti in sorgente

L'ultimo punto è molto importante ai fini di una buona riuscita dell'analisi; ciò che conta è che non vi siano differenze nell'energia degli ioni formati nella sorgente. Questo obiettivo è raggiunto nell'analisi MALDI mediante la produzione di pacchetti di ioni (positivi o negativi) in seguito al bombardamento del campione con brevi impulsi di laser.

E' comunque presente una certa dispersione energetica durante le fasi di desorbimento–ionizzazione, ciò provoca una minore omogeneità e quindi una bassa risoluzione con allargamento dei picchi nel spettro.

Per compensare ed ottimizzare la risoluzione dello strumento sono state messe a punto delle tecniche di focalizzazione; le principali sono la Delay Extraction (DE) ed il Reflector che hanno la caratteristica di poter essere usate sia singolarmente che in coppia.

Entrambe provvedono a compensare le differenze posizionali o di energia cinetica esistenti fra ioni ad uguale rapporto m/z .

Nella DE si agisce provocando un ritardo nell'accensione del potenziale di accelerazione; ciò provoca una omogeneizzazione delle energie degli ioni prima che essi vengano accelerati dal campo elettrico a causa delle ripetute e reciproche collisioni che livellano eventuali iniziali differenze con compattazione degli ioni con la stessa massa che, avendo un tempo di volo uguale, vengono rivelate simultaneamente.

Il Reflector, invece, fa sì che gli ioni, prima di uscire dall'analizzatore, siano convogliati in un opportuno sistema di griglie (specchio elettrostatico) a cui è applicato un potenziale dello stesso segno degli ioni.

In questo modo specie con uguale m/z ma diversa E_k avranno diversa capacità di penetrare il Reflector, prima di essere riflessi; in particolare, ioni a maggiore energia percorreranno una maggiore distanza in modo che una volta fuori dal sistema tutti gli ioni a uguale m/z saranno compattati e raggiungeranno contemporaneamente l'analizzatore.

Il rivelatore che viene normalmente utilizzato è un fotomoltiplicatore di elettroni a diodi separati; esso ha il vantaggio oltre a fungere da rivelatore, di amplificare la corrente ionica in arrivo (Vedi Figura 6).

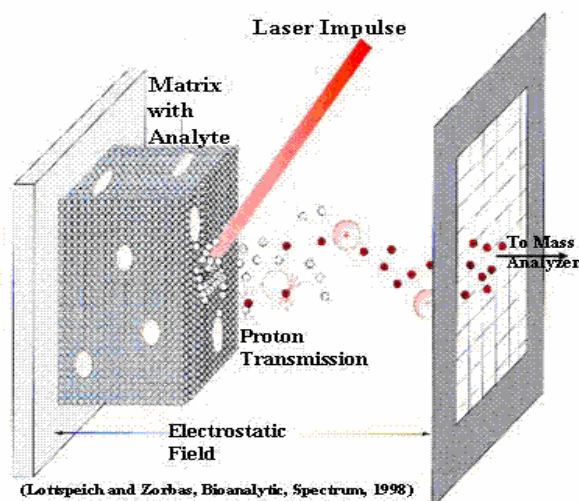


Figura 6- Qui rappresentato lo schema di un fotomoltiplicatore di elettroni a diodi separati

3.10.2 Spettroscopia NMR

Gli spettri NMR riportati in questo lavoro di tesi sono stati registrati utilizzando lo strumento Bruker 200 A-CF. Come solvente adoperato per la registrazione degli spettri si usa dimetil-solfossido deuterato (DMSO-d_6) commerciale della Aldrich Chemical Co.

I *chemical shift* dei segnali protonici, espressi in ppm, sono stati attribuiti utilizzando come riferimento il quintupletto ben distinguibile del (DMSO-d_6), a 2.5 ppm.

Gli spettri dei polimeri funzionalizzati sono stati registrati in DMSO-d_6 alla temperatura di 60°C (333°K) e i dati sono stati elaborati con il software 1D Win-NMR applicando le funzioni di Lorentz-Gauss per migliorare la risoluzione dei picchi.

I valori dei chimica shift sono stati accuratamente assegnati ai protoni specifici utilizzando i dati riportati in letteratura^{30,42}.

3.10.3 Viscosimetia-SEC

La caratterizzazione molecolare (MMD ovvero distribuzione di massa molare, la viscosità intrinseca e le proprietà conformazionali) dei prepolimeri PES-OH e dei copolimeri S-PES è stata condotta mediante un sistema cromatografico multi detector ad esclusione dimensionale (SEC) utilizzando N,N-dimetilacetammide come fase mobile.

L'apparato strumentale utilizzato consiste di un sistema cromatografico integrato GPCV2000 Waters (Milford, MA) collegato on-line a due detectors: (1) Viscosimetro differenziale (DV); (2) rifrattometro differenziale (DRI modello 2414) utilizzato come rivelatore di concentrazione.

Tale sistema cromatografico multidetector SEC-DV utilizzato è stato descritto nei precedenti lavori⁴³.

Il set di colonne cromatografiche impiegato è composto da due colonne miste Styragel (HR5E e HR4E con dimensioni delle particelle pari a 5 μ m) della Waters.

Le condizioni sperimentali utilizzate sono; DMAc p 0.01 M, LiBr come fase mobile, 80 °C di temperatura, 0.8 mL/min di portate del flusso.

E' ben noto che il rivelatore DV on-line da indicazioni sulla viscosità relativa η_r delle frazioni polimeriche che vengono analizzate mediante eluizione.

Dalla combinazione dei valori di η_r e di concentrazione determinata mediante il rivelatore DRI on-line, si ottiene la funzione sperimentale $[\eta] = f(V)$ dove $[\eta]$ indica la viscosità intrinseca e V il volume di eluizione.

Mediante il suddetto apparato SEC-DV è possibile ottenere delle importanti informazioni sulle proprietà conformazionali mediante l'equazione Mark-Houwink-Sakurada (MHS) $[\eta] = f(M)$ dove con M si indica la massa molare.

3.10.4 Viscosimetria

Per l'analisi viscosimetrica è stato utilizzato un viscosimetro Ubbelohde a livello sospeso immerso in bagno d'acqua termostato a 25 °C.

E' stata calcolata la viscosità ridotta di ogni campione polimerico in dimetil-formammide (DMF); sono state preparate soluzioni alla stessa concentrazione 0.5M (0.125gr/25ml) di ciascun polimero in DMF. Sono stati quindi registrati con l'ausilio di un cronometro (con precisione al decimo di secondo) i tempi di eluizione delle soluzioni e del solvente.

Dalle medie sui tempi di eluizione del solvente e della soluzione contenente il polimero si risale alla viscosità ridotta attraverso i seguenti passaggi:

$$\eta \text{ (relativa)} = T_1/T_0 \quad (T_1=\text{tempo di eluizione soluzione})$$
$$(T_0=\text{tempo di eluizione solvente})$$

$$\eta \text{ (specifica)} = \eta_{\text{REL}} - 1 \quad (C = \text{concentrazione})$$

$$\eta \text{ (ridotta)} = \eta_{\text{SPEC}} / C$$

3.10.5 Spettroscopia infrarossa (FT-IR)

Questa tecnica spettroscopica è stata utilizzata per caratterizzare i gruppi funzionali presenti in catena; ciascun gruppo presente nel polimero infatti è riconoscibile mediante segnali di assorbimento che cadono a valori di frequenza ben precisi.

E' inoltre possibile misurare il grado di solfonazione delle catene polimeriche, comparando un picco di assorbimento caratteristico dei gruppi solfonici con uno standard caratteristico della catena.

Per effettuare le misure vengono preparate pastiche semitrasparenti di campioni in KBr a concentrazione 0.5% in analita. Le pastiche sono state preparate mediante una pasticcatrice che consente di ottenere le pastiche nell'opportuno diametro e spessore effettuando una pressione di circa 10 ton in un'opportuna pressa.

Gli spettri FT-IR sono stati registrati, mediante uno spettrometro Perkin Elmer Spectrum One, dotato di rivelatore al litio tantalato (LiTaO_3). Gli spettri FTIR sono stati acquisiti nella regione del medio infrarosso ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) ed elaborati attraverso il Software Spectrum One.

- Cenni generali sulla spettroscopia IR

I dispositivi strumentali oggi a disposizione per ottenere spettri nel medio e lontano IR (lo studio e le applicazioni del vicino infrarosso sono relativamente recenti) sono sostanzialmente di due tipi:

- SPETTROFOTOMETRI A DISPERSIONE

- SPETTROFOTOMETRI A INTERFERENZA

I primi sono senz'altro quelli maggiormente diffusi nei moderni laboratori, soprattutto per motivi di costo; i secondi offrono invece prestazioni senz'altro superiori ma i costi sono decisamente più elevati.

L'intervallo di lunghezze d'onda coperto dagli strumenti è generalmente compreso tra **4000 e 625 cm^{-1}** , corrispondente al *medio IR*, ma sono anche molto diffusi quelli con intervallo spettrale esteso verso λ più elevate, fino a **400 e 200 cm^{-1}** , che include anche il *lontano IR*.

Gli spettrofotometri a dispersione

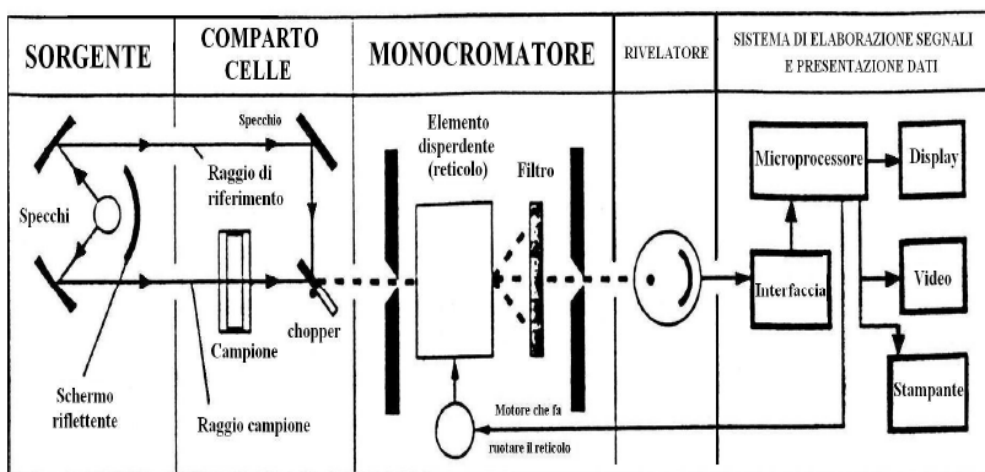


Figura 7- Spettrofotometro IR a dispersione

Questi strumenti lavorano per lo più nella configurazione a doppio raggio: un dispositivo (chopper) ripartisce la radiazione continua emessa dalla sorgente in due fasci di uguale intensità.

Uno dei fasci viene fatto passare attraverso il campione, l'altro serve come riferimento ed attraversa di solito l'aria e, nel caso di soluzioni, una cella contenente il solvente puro. Dopo l'azzeramento ottico, i due fasci sono nuovamente riuniti.

Il monocromatore (prisma o reticolo) scompone la radiazione risultante nelle sue componenti spettrali. Queste possono quindi essere analizzate, secondo le varie lunghezze d'onda, dal rilevatore, nel quale è registrata istante per istante la radiazione monocromatica (scansione).

Dopo amplificazione i segnali sono espressi, mediante un registratore, sotto forma di spettro e in genere la registrazione di uno spettro richiede mediamente circa 10 minuti.

In questo strumento il monocromatore si trova a valle del comparto celle in quanto le radiazioni IR hanno energia minore

rispetto a quelle UV, ed è quindi necessario sfruttarle al massimo per ottenere uno spettro.

Da notare che se usassimo una radiazione UV non scomposta la sua elevata energia causerebbe la decomposizione del campione.

Tipi di sorgenti

- **Globar**: filamento di carburo di silicio (richiede eccessiva potenza).
- **Filamento di Nernst**: costituito da una miscela di ossidi fusi (troppo fragile).
- **Filamento di Nichel–Cromo**: il più usato perché poco costoso, resistente e assorbe poca potenza
- **Filamento di Wolframio**: per il vicino IR

Sistema fotometrico

Composto da:

- **Sistema di specchi + chopper**: servono a portare nello stesso cammino i due raggi (riferimento e campione) separatamente.
- **Cuneo ottico** (o pettine) che, collocato sul raggio di riferimento, assorbe la stessa quantità di energia che il campione assorbe dal raggio che lo attraversa.

Monocromatore

Formato essenzialmente da:

- fenditura d'ingresso per la radiazione policromatica.
- dispositivo di dispersione (reticolo di riflessione), che separa le componenti della radiazione policromatica.

- dispositivo di focalizzazione (filtro) che preleva dall'insieme delle radiazioni disperse un sottile intervallo di lunghezze d'onda.

- fenditura d'uscita.

I movimenti del reticolo e del filtro consentono di far passare dalla fenditura di uscita, in successione, la sequenza ordinata di tutte le bande che nel loro insieme compongono la radiazione policromatica. Tale movimento realizza la cosiddetta scansione delle lunghezze d'onda.

Rivelatore

Si tratta del dispositivo in grado di convertire la radiazione termica (IR) in un segnale elettrico, che viene poi inviato al sistema di elaborazione e di registrazione.

Come abbiamo detto, il chopper indirizza sul rivelatore il raggio campione ed il raggio di riferimento in maniera alternata

(ciò permette di effettuare un confronto continuo fra l'intensità dei due raggi).

Fintantoché tali intensità si mantengono uguali (cioè il campione non assorbe) il rivelatore e il registratore rimangono in equilibrio.

Quando invece l'intensità del raggio campione diminuisce (a seguito del fenomeno di assorbimento) il segnale elettrico generato dal rivelatore, e opportunamente elaborato, muove un motore che insinua un cuneo ottico sul cammino del raggio di riferimento.

L'ampiezza dell'attenuazione operata dal cuneo per equalizzare le intensità dei due raggi è direttamente proporzionale alla variazione di intensità del raggio campione.

L'intensità residua del raggio dopo la variazione viene espressa come percentuale rispetto all'intensità iniziale, e rappresenta la trasmittanza percentuale %T del campione.

L'intera operazione viene effettuata in continuo per tutto l'intervallo spettrale.

Spettrofotometria in Trasformata di Fourier (FT-IR)

Questa tecnica strumentale è basata sulla spettroscopia infrarossa classica. Si tratta di una tecnica recente creata grazie alla computerizzazione del laboratorio strumentale.

Il suo principio di base è rappresentato dalla possibilità di cogliere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR nel rilevatore, il che rende superflua la scansione della lunghezza d'onda.

Questo è possibile trasformando, per mezzo di un *interferometro*, la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente (istante per istante con la medesima intensità) in un *interferogramma*, dove l'assorbimento non è più funzione della frequenza, ma del tempo (cioè *si passa da dominio delle*

frequenze a dominio dei tempi).

Contrariamente agli spettrofotometri tradizionali, quindi, in questa apparecchiatura non si ha un monocromatore a dispersione, ma viene utilizzato *l'interferometro di Michelson*, il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame.

Dopo il passaggio della radiazione così "trattata" attraverso il campione, l'interferogramma viene trasformato dal calcolatore collegato allo strumento in un tradizionale spettro infrarosso mediante un'operazione matematica, la cosiddetta *trasformata di Fourier*.

In questa maniera si passa perciò dall'interferogramma, un grafico dello spazio o del tempo, a uno spettro comune, che rappresenta però la variazione dell'intensità del segnale in funzione del numero d'onda (o della lunghezza d'onda) della radiazione.

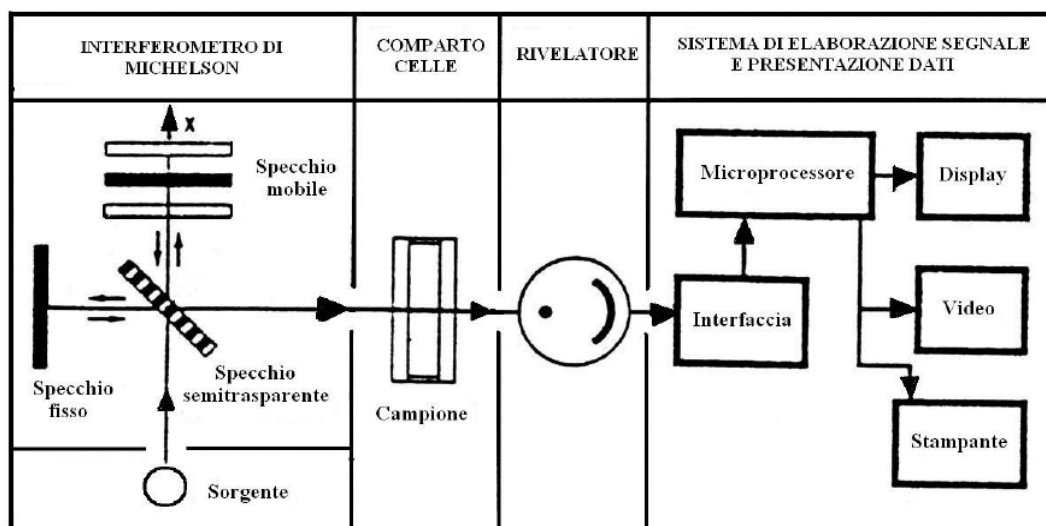


Figura 8- Spettrofotometro IR a rasformata di Fourier

Una sorgente luminosa ad incandescenza emette un raggio luminoso nel campo dell'IR; tale raggio giunge ad uno specchio semiriflettente (*beamsplitter*, un cristallo di KBr rivestito di Geranio) che lo divide in 50% ad uno specchio fisso ed un 50% allo specchio mobile.

I raggi riflessi da questi specchi sono inviati un'altra volta allo specchio semiriflettente il quale ricongiunge i due raggi e li invia al rivelatore. Anche se i due raggi hanno raggiunto il rivelatore congiunti essi hanno compiuto un diverso *cammino*

ottico: a seconda della differenza del cammino ottico dei due raggi si creano delle interferenze costruttive o distruttive che creano un segnale al rilevatore proporzionale alla differenza di cammino ottico dei due raggi e quindi dalla posizione dello specchio mobile in quell'istante.

In base al movimento del suddetto specchio tutte le radiazioni monocromatiche contenute nella luce emessa dalla lampada danno luogo ad un segnale complessivo di interferenza (*interferogramma*) che contiene in sé le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa.

La trasformata di Fourier, effettuata dal calcolatore dello strumento una volta che il raggio è arrivato al detector, mostra sullo schermo un tradizionale spettro infrarosso, trasformando il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda.

Un requisito fondamentale del FT-IR è quello di ottenere un buon interferogramma, dal quale dipende la precisione dello spettro ottenuto: in altre parole lo specchio mobile deve avere una velocità costante e la sua posizione deve essere nota in maniera esatta in ogni istante. Lo specchio deve inoltre mantenere una planarità costante durante tutto il suo spostamento

Rispetto alla tecnica convenzionale la spettroscopia FT-IR offre tre vantaggi:

1) **Un notevole risparmio di tempo:** siccome la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rilevatore, il tempo di misura si riduce a pochi secondi rispetto ai 10 minuti circa degli strumenti tradizionali

2) **Un miglior rapporto segnale-rumore:** rispetto alla tecnica a scansione, dove è registrata sempre una sola lunghezza d'onda (mentre tutto il resto va perso in intensità),

la potenza complessiva della sorgente di radiazione rimane costantemente disponibile.

Al rivelatore arriva dunque una maggiore potenza rispetto agli strumenti a dispersione

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

4) **Nessun effetto di riscaldamento del campione:** la sorgente è infatti sufficientemente lontana dal campione

5) **Possibilità di interfacciare un gascromatografo**

6) **Assenza di luce diffusa**

La tecnica FT rende inutile pure la suddivisione delle radiazioni in un raggio di misura ed in uno di riferimento, operazione che è soggetta a disturbi; gli spettrometri FT-IR sono **monoraggio**.

Campione e riferimento sono supportati su una slitta, che li porta entrambi nel cammino ottico uno dopo l'altro (se si fa riferimento all'aria, si lascia semplicemente vuoto il relativo

contenitore).

Gli spettri sono raccolti e memorizzati separatamente ed infine lo spettro di riferimento (background) viene sottratto numericamente dello spettro del composto.

La tecnica FT-IR consente di ottenere importanti risposte strutturali con brevi tempi di analisi e semplicità delle procedure strumentali. Tali vantaggi hanno reso questa tecnica un punto di forza nella caratterizzazione dei composti organici.

Analisi in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)

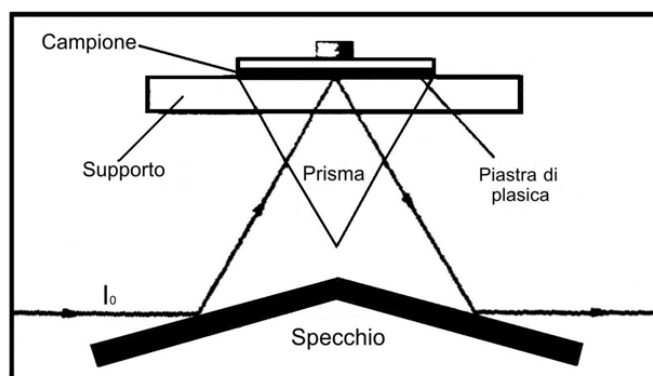


Figura 9- Rappresentazione schematica del sistema ATR

La sostanza viene deposta in polvere al di sopra di un prisma costituito da un materiale ad elevato indice di rifrazione per tutte le radiazioni infrarosse (AgCl o KRS-5, una miscela di bromuri e ioduri di tallio).

Ad ogni riflessione il raggio penetra per qualche frazione di micron nella sostanza, venendone in piccola parte assorbito (o *attenuato*). Dopo alcune riflessioni (9-10, ma anche 25 con i sistemi ottici più complessi) la diminuzione dell'intensità del

raggio è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro, dando uno spettro IR in Riflettanza Totale Attenuata (ATR).

La tecnica ATR però determina uno spostamento delle lunghezze d'onda di assorbimento e una certa distorsione delle bande; di conseguenza per l'interpretazione qualitativa degli spettri bisogna fare riferimento a cataloghi registrati in ATR. Inoltre gli spettri delle sostanze sono confrontabili solo se registrati con lo stesso angolo di incidenza.

3.10.6 DSC (Calorimetria a Scansione Differenziale)

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei polimeri è stata determinata con l'ausilio di un *TA Instrument Q100 Differential Scanning Calorimetry* (DSC).

Le tarature dell'entalpia e della temperatura del nostro apparato sono state effettuate attraverso due programmi incorporati, secondo la procedura suggerita dal costruttore⁴⁴.

La variazione di Entalpia è stata calibrata mediante un programma incorporato, basato sull'entalpia di fusione dell'indio ($3,267 \text{ kJ mol}^{-1}$), in ottimo accordo con quella di ($3,273 \pm 0.022$) kJ mol^{-1} da una raccolta di materiali di riferimento della IUPAC utilizzate per le misure di entalpia⁴⁵. La calibrazione della temperatura è stata fatta attraverso un altro programma incorporato in base al punto di fusione dei tre standard selezionati (indio, piombo e zinco). I punti di fusione di questi tre metalli ($156,6^\circ\text{C}$, $327,5^\circ\text{C}$ e $419,5^\circ\text{C}$ rispettivamente),

utilizzati dalla Mettler nel programma del processore, sono in ottimo accordo con quelli raccomandati dalla IUPAC⁴⁵. Il programma mette a confronto la risposta strumentale con i valori di temperatura di riferimento e fornisce un opportuno set di parametri di calibrazione nel range di temperatura di interesse (150°C ÷ 420°C), che coprono completamente il range dei valori di Tg. dei materiali polimerici qui studiati.

Delle scansioni effettuate con campioni di Indio nuovo, hanno mostrato un accordo con il valore di entalpia standard entro un errore dello 0,25%.

La precisione con cui lo strumento determina la temperatura di analisi, è stata misurata mediante varie scansioni con standard di Indio e Stagno ad una velocità di scansione di 10°Cmin⁻¹; il valore ottenuto è entro lo 0,08% così come descritto in letteratura⁴⁵.

Le tarature dello strumento del calorimetro sono state ripetute a distanza di due settimane.

I valori di T_g sono stati determinati in atmosfera inerte per azoto. Prima d'ogni esperimento viene registrata la linea di base mediante un crogiolo d'alluminio vuoto.

I valori di T_g sono stati presi nel punto medio della transizione vetrosa in ogni termogramma. Per l'analisi sono stati pesati circa 6×10^{-3} g di ogni campione e posti in crogiuoli di alluminio sigillati; l'analita è stato mantenuto in atmosfera d'aria e la scansione è stata impostata con un innalzamento di temperatura di 10°C al minuto.

3.10.7 Termogravimetria

La stabilità termica dei polimeri è stata valutata mediante una termobilancia TA Instruments Q-500, munita di crogiolo in platino.

La temperatura della fornace è stata calibrata seguendo la procedura riportata nel manuale d'uso del materiale⁴⁴, sulla base

del cambiamento delle proprietà magnetiche di tre campioni di metallo (Isatherm, Nichel e Trafoperm) e i loro

punti di Curie ($142,5^{\circ}\text{C}$, $357,0^{\circ}\text{C}$ e $749,0^{\circ}\text{C}$ rispettivamente), considerati tra gli standard più precisi dalla letteratura attuale⁴⁶. La calibrazione della temperatura è stata ripetuta ogni due settimane.

Le prove di termodegradazione sui campioni polimerici sono state effettuate in condizioni di riscaldamento dinamico, sia in ambiente inerte sotto corrente d'azoto ($0,02\text{ L min}^{-1}$) che in atmosfera ossidativa per la presenza di aria.

Le prove termogravimetriche sono state condotte in un range di temperatura che va da 35°C a 800°C utilizzando diverse velocità di riscaldamento ($\Phi = 2, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5$ e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$). In ciascuna prova termogravimetrica sono stati utilizzati 4-6 mg di polimero effettuando la scansione sotto un flusso di azoto di 60 ml/min. I termogrammi ottenuti sono stati registrati nel database del programma di acquisizione. I dati sperimentali a diverse sono quindi stati elaborati dal processore TC 10A alla

fine di ogni esperimento.

I dati ottenuti forniscono le informazioni necessarie per determinare la percentuale di polimero degradato $(1-D)\%$ in funzione della temperatura, dove $D=(W_o-W)/W_o$, dove con W_o e W vengono indicati rispettivamente il peso iniziale del campione e quello durante la scansione.

La temperatura di massima velocità di decomposizione termica del polimero (PDT) corrisponde alla temperatura alla quale i polimeri studiati presentano la massima velocità di perdita in peso.

Pertanto le curve relative alla velocità di perdita in peso in funzione della temperatura (DTG) ed i loro massimi (PDT) forniscono una indicazione sulla stabilità termica dei campioni utilizzati.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel presente lavoro di tesi sperimentale è stato affrontato lo studio della reazione di sintesi di una particolare famiglia di co-polimeri aventi in catena principale una base costituita da anelli aromatici e ponti eterici e solfonici alternati.

In modo particolare è stata focalizzata l'attenzione sulla reazione di solfonazione delle catene poliaromatiche mediante introduzione di gruppi $\text{-SO}_3\text{H}$ come sostituenti ai protoni aromatici.

I co-poli(eteri solfoni) oggetto del nostro studio sono stati ottenuti mediante reazione di policondensazione nucleofila aromatica del sale bi-sodico del dicloro difenil-solfone solfonato (SDCDPS) ottenuto in uno step preventivo (vedi parte sperimentale) con un omopolimero terminato idrossi ad entrambe le estremità di catena (PES-OH) utilizzato come agente

telechelico (vedi schema 3 a pag.53 della parte sperimentale).

Sono state preparate due serie distinte di poli(arilen eteri solfoni) solfonati (S-PES). Una a partire da un pre-polimero PES telechelico di massa molare media $\div 4000\text{g/mol}$ ed una in cui tale prepolimero ha una massa di $\div 7000\text{g/mol}$.

Tale differenziazione è motivata dall'esigenza di studiare la cinetica della reazione di policondensazione nucleofila aromatica su due importanti aspetti. Il primo riguarda lo studio degli effetti che derivano dall'utilizzo di un pre-polimero a diversa lunghezza sulla reazione stessa; il secondo interessa invece lo studio delle proprietà fisiche, chimiche termiche e meccaniche delle catene polimeriche ottenute al variare del numero di gruppi solfonici laterali presenti in catena, ovvero al variare del grado di solfonazione (DS).

Le reazioni di policondensazione nucleofila aromatica sono state condotte alla temperatura 200°C per 12 ore sotto costante agitazione ed in ambiente inerte.

Sono stati utilizzati quattro ben definiti rapporti molari tra i due reagenti principali PES-OH/SDCDPS.

I rapporti molari sono stati calcolati in base alla massa molare media numerica (M_n) del prepolimero telechelico PES-OH (vedi Tabella 3 a pag 104 dei risultati) e del grado di solfonazione che in ciascuna reazione si programma di ottenere.

I copolimeri sintetizzati saranno indicati da ora in avanti con la sigla S-PES-MR (xh), dove “MR” è l’acronimo inglese di “Molar Ratio” ovvero il rapporto molare tra i due blocchi prepolimerici di partenza (PESOH)/SDCDPS e “xh” il tempo di reazione.

La struttura chimica dei poli(arilen eteri solfoni) preparati durante il presente lavoro, è stata studiata mediante le seguenti tecniche di indagine strutturale: ^1H -NMR, FT-IR con sistema ATR e MALDI-TOF MS.

Lo studio delle proprietà termiche e termo-meccaniche di tali materiali è stato svolto mediante l’utilizzo di tecniche delle

tecniche di analisi qui di seguito elencate: termogravimetria (TGA), calorimetria a scansione differenziale (DSC) ed analisi dinamo-meccanica DMA.

Il confronto incrociato dei risultati ottenuti dall'utilizzo di ciascuna delle tecniche analitiche utilizzate per la caratterizzazione dei polimeri oggetto del presente studio ha come obiettivo quello di rafforzare i risultati raggiunti.

L'indagine chimica condotta mediante la tecnica spettroscopica $^1\text{H-NMR}$ ha permesso di ottenere fondamentali informazioni sia sulla composizione delle catene polimeriche, come ad esempio il grado di solfonazione delle catene stesse ottenute durante la sintesi (DS) che informazioni di carattere strutturale come la stima del valore di massa molare media numerica (M_n) dei copolimeri solfonati ottenuti.

Un altro potente strumento di indagine chimica che ha fornito importanti risultati in merito alla caratterizzazione strutturale e composizionale dei materiali polimerici sintetizzati è la tecnica

viscosimetrica mediante Cromatografia ad Esclusione Dimensionale (viscosimetria SEC-DV). Questa tecnica d'indagine, a partire da misure di viscosità di soluzioni

polimeriche opportunamente ottenute ci ha consentito di ottenere ulteriori informazioni circa la massa molare media viscosimetrica (M_v) delle catene polimeriche dei campioni caratterizzati.

Al fine di individuare quante unità PES disolfonate e quali tipi di gruppi terminali sono presenti per ogni catena, nonché per permettere una più profonda comprensione del meccanismo e della cinetica della reazione principale di policondensazione nucleofila aromatica che coinvolge le catene polimeriche PES e di eventuali reazioni secondarie, è stato condotto uno studio approfondito basato sulla spettrometria di massa MALDI-TOF MS come tecnica di indagine composizionale e strutturale.

In primo luogo i due agenti telechelici pre-polimerici PES-OH con una massa molare media (M_n) di 4000 g/mol e 7000 g/mol,

(qui da ora in avanti menzionato univocamente come PES-OH (4K) e PES-OH (7K) rispettivamente) sono stati sintetizzati utilizzando un rapporto molare DHDPS/DCDPS di 1,09/1 e 1.05/1, rispettivamente, come suggerito dalla letteratura corrente ed indicato in modo semplificato nello schema 1 (pag.40 parte sperimentale).

4.1 Spettrometria di massa MALDI-TOF MS

I risultati dell'indagine MALDI-TOF MS indicano la diminuzione del numero di catene di copolimeri terminati con gruppi cloro rispetto a quelli aventi gruppi fenolici ad entrambe le estremità di catena. Tali dati sperimentali confermano l'avanzamento della reazione di policondensazione dopo le prime 12 ore di reazione. Spettri di massa MALDI TOF ottenuti mostrano cluster omogenei di picchi che vanno da m/z 2000 a m/z 26000, indicando l'aumento della distribuzione di massa

molare media (MMD) come auspicato in precedenza. Negli spettri di massa MALDI-TOF i picchi più intensi corrispondono alle famiglie terminate con i gruppi OH ad entrambe le estremità (specie $A_{n,\alpha}$ con $\alpha=2$ nella tabella 2), mentre picchi intensi corrispondenti a valori di $\alpha=3$ e $\alpha=4$ sono stati osservati per un range di massa superiore a m/z 4000.

Le intensità delle serie di picchi osservati nelle famiglie di copolimeri post-reagiti è molto inferiore rispetto a quelle osservate negli spettri di massa dei campioni di copolimero ottenute dopo 12 ore di reazione (figure 3 e 4). Risulta evidente quindi che l'intensità delle serie di picchi $B_{n,\alpha}$ e $C_{n,\alpha}$ aumenta in modo inversamente proporzionale al tempo di reazione.

Confrontando gli spettri di massa MALDI-TOF dei copolimeri ottenuti per reazione di post-condensazione con quelli appartenenti ai copolimeri ottenuti dopo 12h di reazione, nel range di massa m/z 2.000-5.000 abbiamo anche osservato

incremento dell'intensità relativa dei cicli co-oligomerici (specie $\Phi_{n,\alpha}$ in Tabella 2 pag.105 dei risultati).

Questi dati suggeriscono che i cicli possono essere ottenuti da reazioni di post-condensazione che coinvolgono i gruppi terminali OH e Cl appartenenti alla stessa catena macromolecolare (specie B della Tabella 2) o di due catene differenti (specie $B_{n,\alpha}$ e $C_{n,\alpha}$ in Tabella 2).

Lo spettro di massa MALDI-TOF del pre-polimero PES-OH (4K) mostrato in Figura 10 presenta una singola famiglia di picchi di massa, nel range di massa che va da 1.000-8.000 Da.

Tale famiglia corrisponde agli ioni sodiati delle catene PES, e aventi gruppi terminali idrossili ad entrambe le estremità.

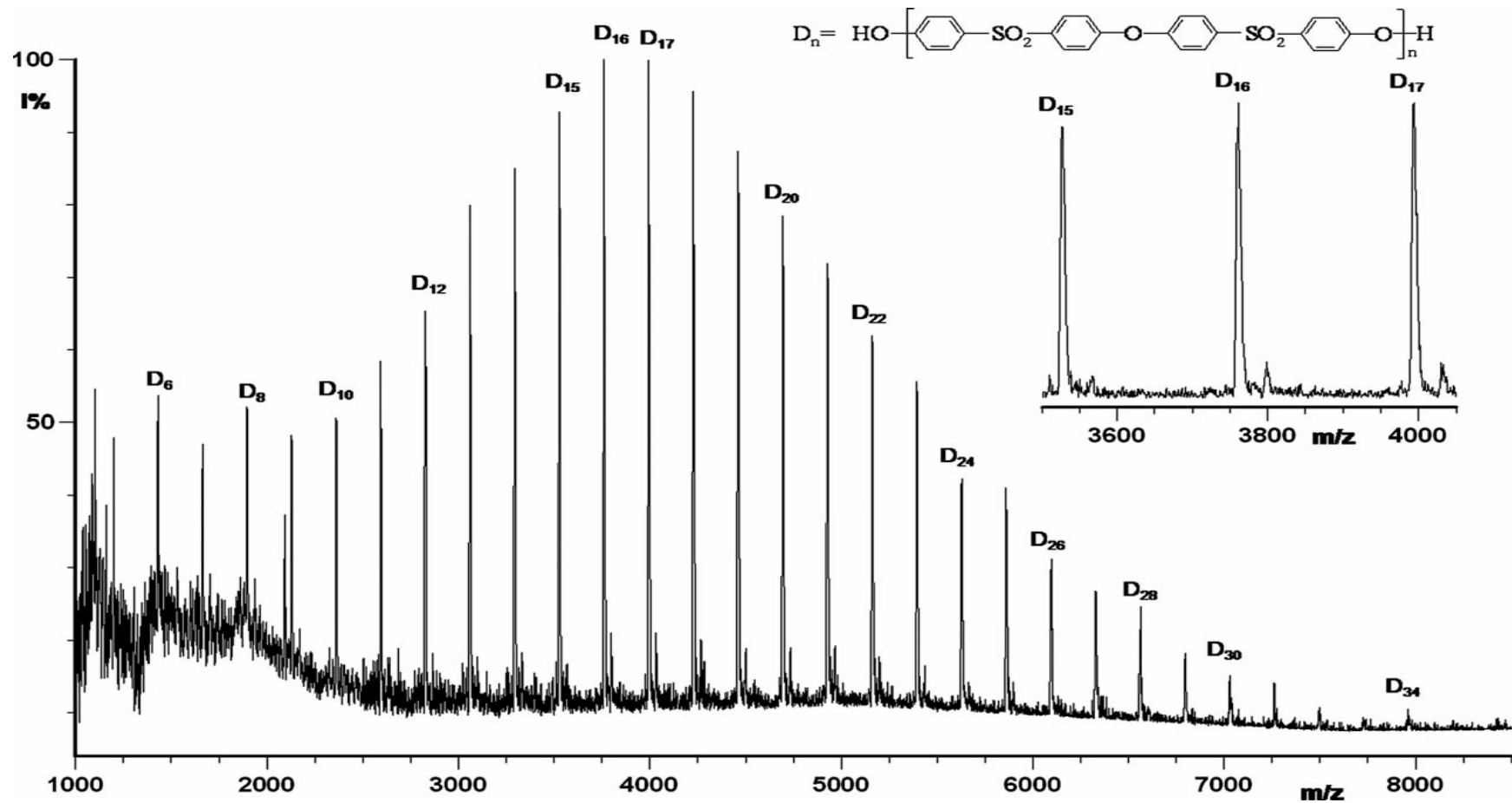


Figura 10- Spettro di massa MALDI-TOF del pre-polimero PES-OH (4K)

Lo spettro di massa del pre-polimero PES-OH (7K) mostra una sola intensa serie di picchi, così come di PES-OH (4K), avente massa corrispondente a quella degli ioni sodiati (Na^+) delle catene di PES terminate di-idrossi con un numero di unità ripetitive (n) che vanno da 9 ($m/z = 2539$) fino ad un valore massimo di 46 ($m/z = 11.944$), e che mostra il picco più intenso ad un valore del rapporto $m/z = 7.469$ corrispondente ad oligomeri con $n = 28$.

I valori calcolati sono riportati nella Tabella 2 rappresentata nella pagina seguente.

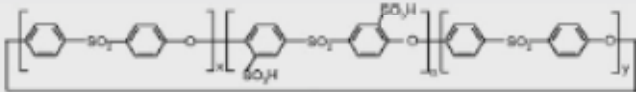
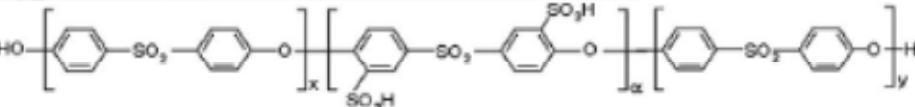
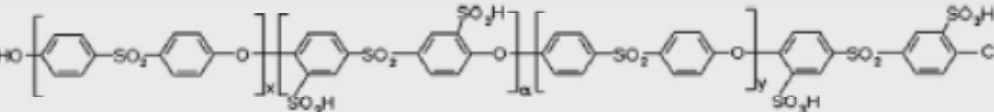
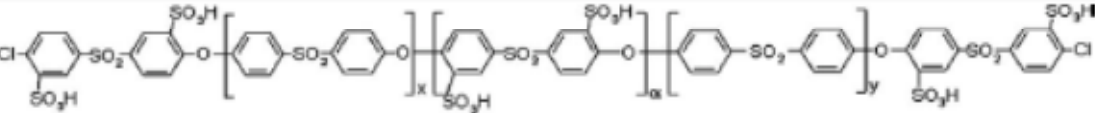
Species	Structures ^a	[M-H] ⁺ (n,α) ^{a,b}
Φ	 $M_{\Phi,\alpha} = n \cdot 232.2 + \alpha \cdot 376.3$	1682.4 (4,2); 1914.6 (5,2); 2146.8 (6,2); 2379.0 (7,2); 2611.2 (8,2); 2843.4 (9,2); 3075.6 (10,2); 3307.8 (11,2); 3540.0 (12,2); 3772.2 (13,2)
A	 $M_{A,\alpha} = n \cdot 232.2 + \alpha \cdot 376.3 + 18$	1700.4 (4,2); 2076.7 (4,3); 1932.6 (5,2); 2308.9 (5,3); 2164.8 (6,2); 2541.1 (6,3); 2397.0 (7,2); 2773.3 (7,3); 2619.2 (8,2); 3005.5 (8,3); 2861.4 (9,2); 3237.7 (9,3); 3093.6 (10,2); 3469.9 (10,3); 3325.8 (11,2); 3702.1 (11,3); 3558.0 (12,2); 3934.3 (12,3); 3790.2 (13,2); 4166.5 (13,3)
B	 $M_{B,\alpha} = n \cdot 232.2 + \alpha \cdot 376.3 + 412.3$	1718.4 (4,1); 2094.7 (4,2); 1950.6 (5,1); 2326.9 (5,2); 2182.8 (6,1); 2559.1 (6,2); 2415.0 (7,1); 2791.3 (7,2); 2637.2 (8,1); 3023.5 (8,2); 2879.4 (9,1); 3255.7 (9,2); 3111.6 (10,1); 3487.9 (10,2); 3343.8 (11,1); 3720.1 (11,2); 3576.0 (12,1); 3952.3 (12,2); 3808.2 (13,1); 4184.5 (13,2)
C	 $M_{C,\alpha} = n \cdot 232.2 + \alpha \cdot 376.3 + 806.6$	1736.4 (4,0); 2112.7 (4,1); 1968.6 (5,0); 2344.9 (5,1); 2200.8 (6,0); 2577.1 (6,1); 2433.0 (7,0); 2809.3 (7,1); 2655.2 (8,0); 3041.5 (8,1); 2897.4 (9,0); 3273.7 (9,1); 3129.6 (10,0); 3505.9 (10,1); 3361.8 (11,0); 3738.1 (11,1); 3594.0 (12,0); 3970.3 (12,1); 3826.2 (13,0); 4202.5 (13,1)

Tabella 2- Assegnamenti strutturali dei picchi presenti negli spettri MALDI-TOF degli S-PES.

A partire dai campioni di pre-polimero PES-OH ottenuti in un primo step di sintesi abbiamo sintetizzato quattro copolimeri solfonati PES che si differenziano fondamentalmente per il grado di solfonazione. Essi sono: S-PES-0.9 (12h), S-PES-1.0 (12h), S-PES-1.05 (12h) ed S-PES-1.2 (12h) elencati in base al grado di solfonazione ottenuto, in ordine decrescente. Anche per i copolimeri PES solfonati ottenuti per via sintetica, così come visto in precedenza per i pre-polimeri PES-OH sono state effettuate tutte le caratterizzazioni opportune a determinare la struttura e la composizione macromolecolare dei campioni studiati. Mediante la spettroscopia di massa MALDI-TOF MS e l'indagine spettroscopica ^1H -NMR sono state ottenute importanti informazioni circa la composizione chimica ed anche la natura dei gruppi terminali. E' stato inoltre possibile determinare con buona precisione il numero medio di unità solfonate presenti lungo le catene macromolecolari.

Lo spettro di massa MALDI-TOF del campione S-PES-0.9 (12h) è mostrato in Figura 11.

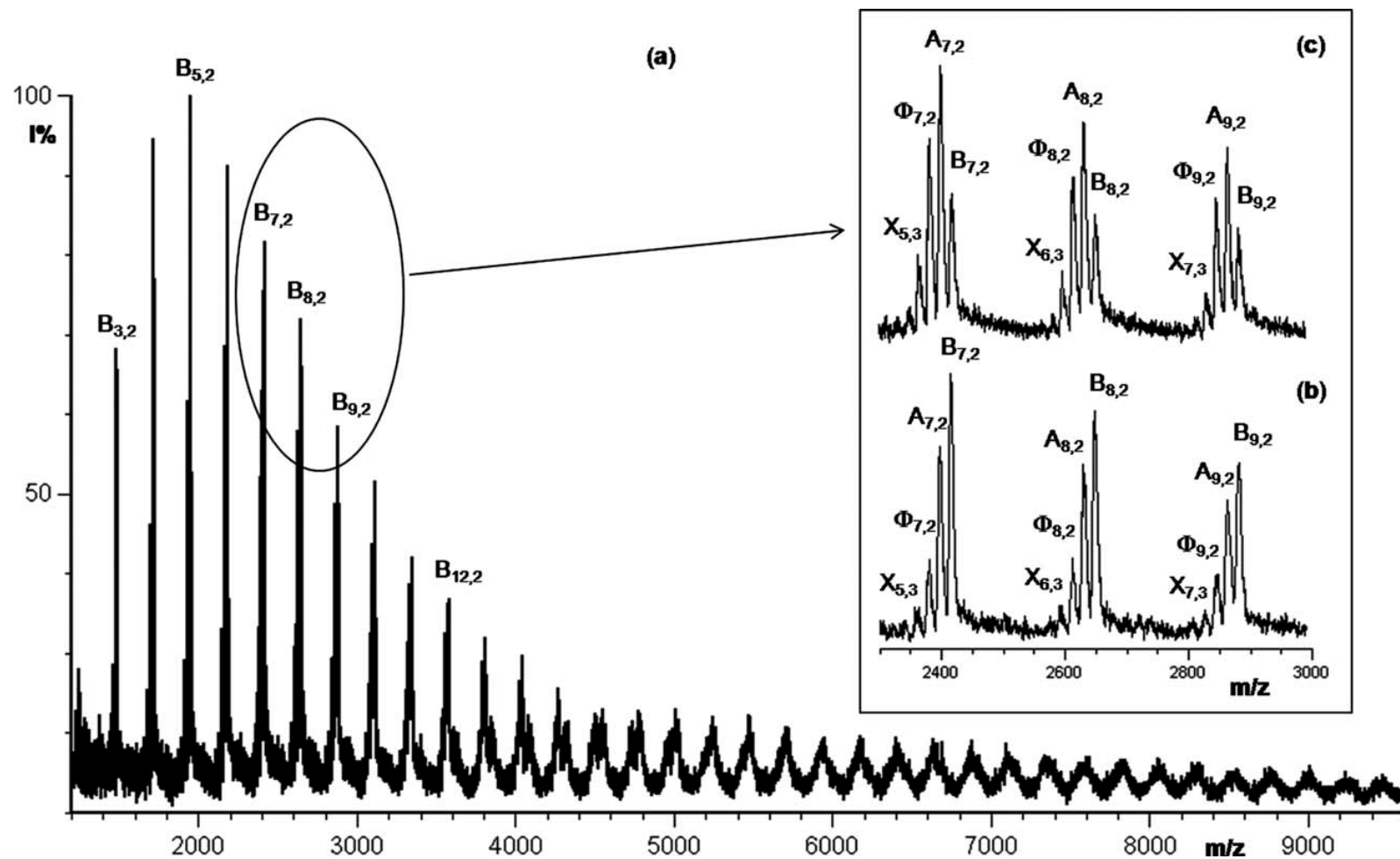


Figura 11- Spettro di massa MALDI-TOF di S-PES-0.9(12h) (a) e sezione ampliata dello stesso spettro di massa (b) e dello spettro del S-PES-1.2(12h) (c).

Esso mostra un cluster complesso di picchi che parte da un valore di m/z 1300 fino a m/z 9600. La differenza di massa tra due picchi omologhi appartenenti a due cluster contigui è di 232 uma (esattamente corrispondente alla massa dell'unità ripetitiva del PES non-solfonato).

Lo spettro di massa del S-PES-1.2 (12h) è molto simile. Informazioni dettagliate sulla composizione chimica delle catene e dei loro gruppi terminali si possono ottenere estendendo le regioni di massa da m/z 2300 fino a m/z 3000, come riportato nel riquadro in Figura 11 (Figure 11-b e 11-c).

Entrambi gli spettri mostrano che ogni cluster presente nello spettro di massa è costituito da quattro famiglie di picchi che corrispondono ad altrettante famiglie di catene polimeriche aventi differenti gruppi terminali (specie $A_{n,\alpha}$, $X_{n,\alpha}$, $\Phi_{n,\alpha}$, $B_{n,\alpha}$); i loro assegnamenti sono riassunti nella Tabella 3, dove con n sono indicate le unità PES non solfonate e con α le unità di-solfonate.

Per il campione SPES-0.9 (12h), i picchi di massa più intensi corrispondono alle unità con 2 co-oligomeri di-solfonati PES (DS-PES) lungo le catene e terminate con gruppi idrossili su entrambe le estremità di catena (specie $A_{n,\alpha=2}$), mentre i picchi corrispondenti alle famiglie di co-oligomeri con due unità di DS-PES e terminate con i gruppi -OH in una delle estremità e con gruppi cloro all'altra estremità (specie $B_{n,\alpha=2}$) dominano gli spettri del copolimero S-PES-1.2 (12h).

Si deduce dalle caratterizzazioni effettuate e dalle conclusioni ottenute sulla presenza e distribuzione dei gruppi terminali di catena che nelle catene di co-oligomero che appartengono alle specie $B_{n,\alpha=2}$ una unità monometrica di-solfonata con buona probabilità si trova collocata come terminale di catena.

Lo studio effettuato mediante analisi spettroscopica MALDI-TOF ha permesso di osservare anche i co-oligomeri ciclici (specie $\Phi_{n,\alpha}$).

Tale specie presenta due unità d-S-PES nel range di massa m/z 1300 ÷ 4000 degli spettri di massa di entrambi i copolimeri.

In accordo con i risultati ottenuti dallo studio degli spettri ampliati nelle Figure 11b e 11c si può affermare con buona sicurezza che la formazione di cicli avvenga con maggiore frequenza nell'ambiente di reazione quando il rapporto molare PES-OH/SDCDPS superi il valore limite di 1.0.

Negli spettri di entrambi i campioni si osserva anche la presenza di co-oligomeri aventi tre unità di d-S-PES ($X_{n,\alpha=3}$) in catena; in questa specie, una unità di d-S-PES appare come sale mono sodiato.

La presenza di queste famiglie di picchi è sintomo dell'incompleta trasformazione della forma sodiata dei copolimeri S-PES sintetizzati sotto forma dell'acido corrispondente. Tale trasformazione è stata ottenuta mediante trattamento con una soluzione di HCl 1M (vedi parte sperimentale).

Gli spettri di massa dei due copolimeri, nel range di massa superiore a m/z 3400 hanno picchi corrispondenti ai co-oligomeri con tre unità di d-S-PES appartenenti alle famiglie $A_{n,\alpha}$ e $B_{n,\alpha}$.

Le stesse famiglie di co-oligomeri ($A_{n,\alpha}$, $B_{n,\alpha}$, $\Phi_{n,\alpha}$ e $X_{n,\alpha}$) sono osservate anche negli spettri di massa MALDI-TOF di copolimeri di-solfonati preparati a partire da PES-OH (7K) e indicati come S-PES 1.00 (12h) e S-PES 1.05 (12h).

Lo spettro di massa MALDI-TOF di S-PES 1.05 (12h), come pure quello del S-PES1.0 (12h), mostrato nella figura nella pagina seguente (Figura 12) presentano l'omologo cluster di picchi da m/z 1500 a m/z 10000 e i picchi più intensi sono intorno a 5000Da.

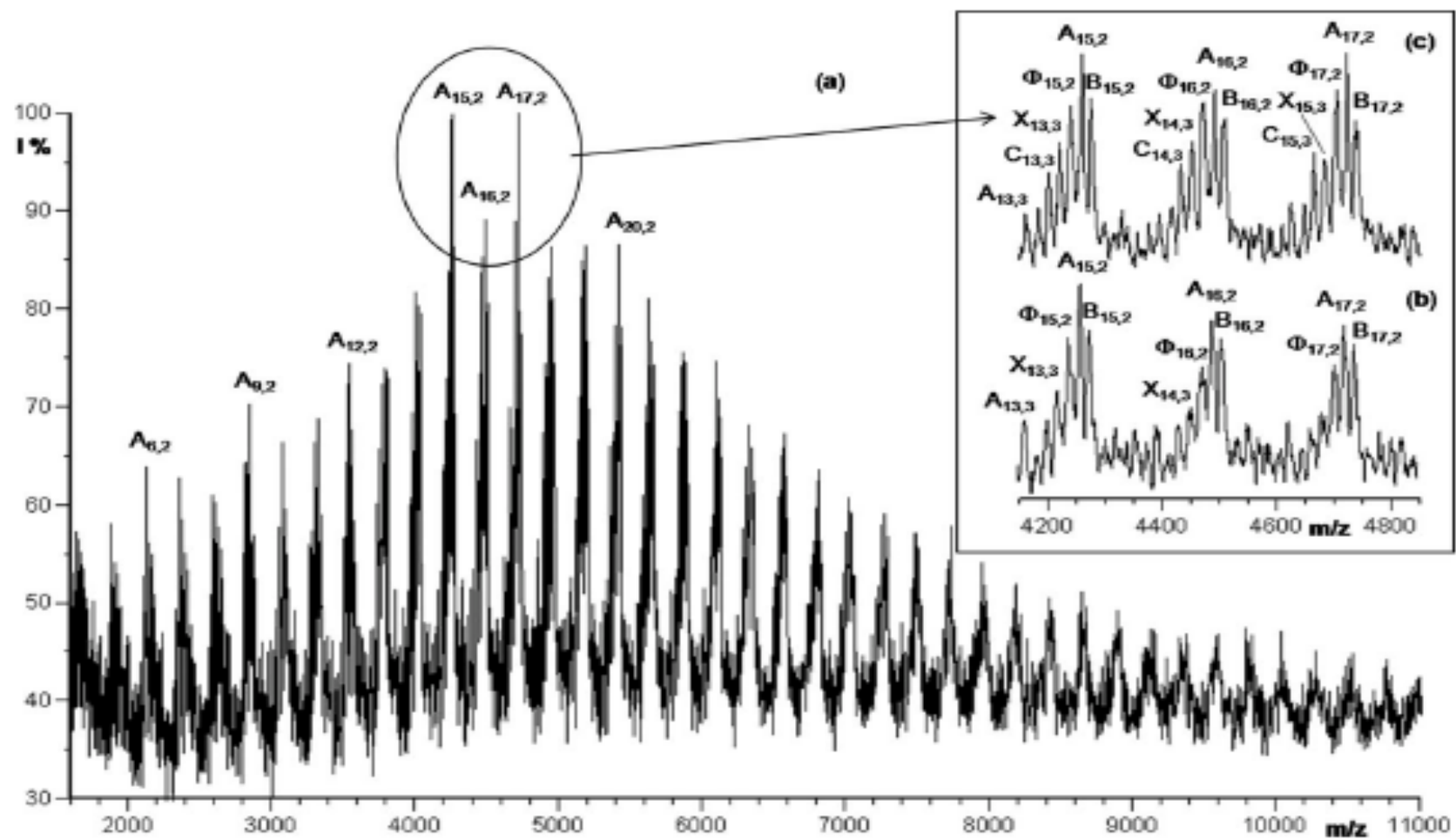


Figura 12- Spettro MALDI-TOF del S-PES-1.0(12h) (a). Il riquadro a destra riporta la sezione ampliata degli spettri S-PES-1.0(12h) (b) ed S-PES-1.05(12h) (c).

Confrontando questo spettro con quello del S-PES0.9 (12h) in Figura 11, risulta evidente che i copolimeri ottenuti dal prepolimero telechelico di partenza PES-OH (7K) hanno una massa molare media (M_w e M_n) superiore a quella dei corrispondenti d-S-PES sintetizzati da PES-OH (4K). Ciò peraltro è confermato dai dati viscosimetrici e SEC-DV riportati in seguito (vedi Tabella 5 a pag.131 dei risultati).

L'indagine delle sezioni ingrandite degli spettri di massa di S-PES1.0 e S-PES1.05 nell'intervallo di massa (m/z) tra 4.150 e 4.850, riportato nelle Figure 12b e 12c rispettivamente, evidenzia che questi copolimeri, parallelamente alla specie co-oligomerica discussa precedentemente, presentano anche una porzione di catene terminate con gruppi cloro ad entrambe le estremità, (specie $C_{n,\alpha}$ in Figura 12 e nella Tabella 2).

Samples	M_n^a	T_g (°C) ^b	Char residue ^c (%)	$\eta_{inh.}$	DS ^d (%)
PES-OH (4 K)	4000	160	30	0.08	0
S-PES-0.90 (12 h)	8000	210	40.08	0.095	11
S-PES- 0.90(36 h) ^e	13,100	238	40.85	0.11	11
S-PES-0.90(60 h) ^e	16,800	244	41.44	0.13	11
S-PES-1.20(12 h)	7000	200	37.37	0.09	10
S-PES-1.20(36 h) ^e	13,800	241	40.65	0.12	10
S-PES-1.20(60 h) ^e	15,700	246	41.10	0.14	10
PES-OH (7 K)	7000	182	30	0.19	0
S-PES-1.00(12 h)	14,000	266	42.19	0.24	14
S-PES-1.05(12 h)	13,100	262	43.01	0.21	12

^a Calcolato mediante spettroscopia ¹H-NMR.

^b Calcolato mediante analisi DMA.

^c Determinato mediante analisi TGA a 800°C.

Tabella 3- Riepilogo dei risultati della caratterizzazione effettuata sui campioni di PES-OH ed S-PES-X

4.2 Caratterizzazione NMR

Mediante spettroscopia ^1H -NMR sono state ottenute informazioni fondamentali per uno studio chiaro ed esaustivo della composizione e della struttura macromolecolare dei campioni di PES sintetizzati.

Grazie alla caratterizzazione spettroscopica effettuata è stato possibile rispondere ad importanti domande circa la struttura molecolare, la composizione chimica, i gruppi terminali, e anche il grado di solfonazione dei copolimeri S-PES sintetizzati.

Le assegnazioni complete degli spettri ^1H -NMR sono state effettuate dal confronto con i dati di letteratura [27,41] e con gli spettri di PES-OH (4K) (vedi Figura 13a a pag.118 dei risultati) e del monomero SDCDPS.

I chemical shifts dei gruppi caratteristici della struttura molecolare sono riassunti nella Tabella 4.

Gli spettri ^1H -NMR registrati per i campioni di pre-polimero PES-OH confermano i risultati riportati qui di seguito.

La Figura 13 riporta lo spettro del pre-polimero PES-OH (4K) confrontato con gli spettri NMR protonici dei PES solfonati (S-PES) sintetizzati.

Lo spettro ottenuto mostra la presenza di due doppietti centrati a 6,82 ppm e 7,67 ppm (indicati come a" e b" rispettivamente) dovuti alla risonanza dei protoni aromatici in orto e in meta rispetto al gruppo terminale idrossile.

Sia i protoni aromatici in orto ai gruppi solfonici che quelli in orto all'ossigeno dei gruppi difenil-etere (rispettivamente protoni b ed a in Figura 13a e nella tabella 4) dell'ossatura principale delle catene di PES-OH, presentano nello spettro di risonanza due doppietti a valori di chemical shift pari rispettivamente a 7,98 ppm e 7,28 ppm.

La massa molare media numerica (Mn) dei due polimeri PES-OH è stata calcolata mediante lo studio dello spettro $^1\text{H-NMR}$ attraverso il calcolo matematico delle aree degli integrali definiti dei picchi di risonanza riferiti ai protoni aromatici H_{b} che appartengono ai terminali di catena e le risonanze dovute ai protoni aromatici presenti nella catena macromolecolare principale H_{a} , utilizzando la seguente equazione:

$$X_n = 1 + (I_{\text{b}} / I_{\text{a}})$$

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei copolimeri PES di-solfonati ottenuti dopo 12 ore e le reazioni di PES-OH (4K) sono sovrapposti in Figura 13.

La Figura 13 riporta anche l'assegnazione di tutti i picchi in base alle assegnazioni dei chemical shifts.

Negli spettri NMR protonici dei campioni di S-PES a diverso grado di solfonazione riportati in Figura 13 risulta evidente come i picchi dei segnali relativi ai protoni adiacenti al gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ pendente (ad esempio H_3 ed $\text{H}_{3'}$) aumentino di intensità con l'aumentare del grado di solfonazione delle catene, e siano completamente assenti nel prepolimero PES-OH. Ciò è un'ulteriore prova che la reazione di solfonazione è avvenuta correttamente come previsto e che tale reazione può essere controllata e riproducibile con buona precisione, ponendosi nelle condizioni di reazione sperimentali idonee (rapporto tra i reagenti, grado di purezza dei solventi e dei reagenti, temperatura e ambiente di reazione controllato).

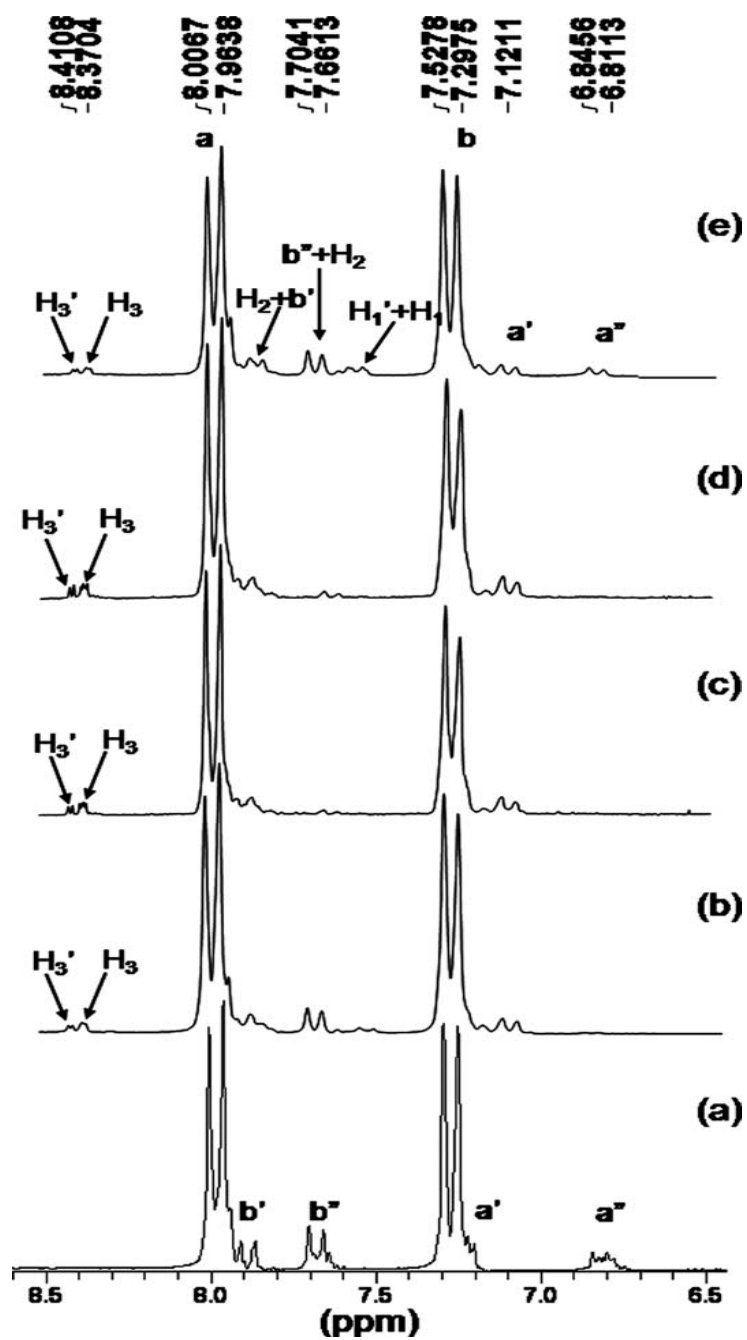


Figura 13- Spettro ^1H -NMR del PES-OH (4k) (a); S-PES-1.2(12 h) (b); S-PES-1.05(12 h) (c); S-PES-1.0(12 h) (d); S-PES-0.9(12 h)

Ciò permette di distinguere le unità PES di-solfonate dai blocchi PES non solfonati. Questi ultimi danno infatti due doppietti centrati a 7,98 ppm (protoni H_a) e a 7,27 ppm (protoni H_b), mentre le unità di-solfonate PES danno segnali nelle regioni: 8,35-8,41 ppm (protoni e H₃ H_{3'}), 7,84-7,91 ppm (protoni H₂ e H_{2'}), 7,50-7,62 ppm (protoni H₁ e H_{1'}) e di 7,12-7,20 ppm (protoni H₁).

Una buona risoluzione dei picchi permette di distinguere anche i segnali appartenenti alle unità di S-PES collocate all'interno della catena principale da quelle posizionate come terminali di catena. Ad esempio i picchi H₃ appartengono alle unità di-solfonate nella catena principale che uniscono due blocchi PES non solfonati, mentre i picchi H_{3'} appartengono alle stessa unità nei terminali di catena.

Dallo studio degli spettri di segnali protonici in Figura 13b-d possiamo anche caratterizzare i gruppi terminali fenolici (picchi H_{a''} e H_{b''}).

E' interessante notare come le intensità dei picchi dovuti ai gruppi terminali diminuiscono con l'aumento della massa molare media (M_n) di copolimeri S-PES ottenuti dopo 12 ore di reazione (vedi parte sperimentale).

Dalle misure delle aree degli integrali (I) dei protoni appartenenti ai blocchi PES non solfonati (protoni Ha) e di quelli dovuti alle unità S-PES (H₃ protoni e H_{3'}) sono state ottenute indicazioni sulle frazioni molari delle unità PES solfonate (C_{S-PES}) e sulle unità di PES non solfonate (C_{PES}):

$$C_{PES} = (I_{HA} / 4) / (I_{HA} / 4 + I_{H3} + I_{H3'})$$

$$C_{S-PES} = 1 - C_{PES}$$

E' stato inoltre calcolato sulla base dei dati sperimentali anche il grado di solfonazione (DS) dei copolimeri mediante la seguente equazione:

$$DS = 2 \cdot C_{S-PSE}$$

Importanti informazioni sono state ottenute anche sul grado di polimerizzazione (X_n) ed è stata inoltre calcolata la massa molare media (M_n) dei copolimeri S-PES.

$$X_n = (I_{HA} / 4 + I_{H3} / 2) / (C_{PES} \cdot I_{HA}'' / 2 + C_{S-PES} \cdot I_{H3'})$$

$$M_n = \cdot X_n (232,2 + 376,3 C_{PES} \cdot C_{S-PES})$$

I valori 232,2 e 376,3 corrispondono rispettivamente alla massa delle unità ripetitive non solfonate e solfonate in catena.

Il grado di solfonazione DS, che definisce il numero medio di gruppi solfonici (-SO₃H) nelle catene di copolimero S-PES, corrisponde al doppio della frazione molare C_{S-PES}, dal momento che ogni unità ripetitiva solfonata presenta due gruppi SO₃H

$$(DS = 2 \cdot C_{S-PES}).$$

Dallo studio degli spettri ¹H-NMR possiamo anche calcolare la percentuale in moli (mol%) di unità solfonate (S-PES) presenti come unità terminali di catena (C_{S-PES-end}) in riferimento alla quantità totale di gruppi solfonici lungo le catene macromolecolari, mediante l'equazione seguente:

$$C_{S-PES-end} = I_{H3'} / (I_{H3} + I_{H3'}) \cdot 100$$

Poiché i risultati derivati dallo studio condotto mediante spettrometria di massa MALDI-TOF MS e ^1H -NMR sui campioni di S-PES ottenuti dopo 12 ore di reazione hanno rivelato che le catene co-polimeriche possiedono una percentuale di gruppi terminali fenolici e cloro elevata, è stata continuata la reazione di sostituzione nucleofila al fine di favorire in tal modo ulteriori reazioni di poli-condensazione tra le catene ottenute fino a quel tempo di reazione mediante meccanismo di chain-coupling tra le catene intermedie formatesi.

Estendendo il tempo di reazione oltre le 12h le catene co-polimeriche terminate con i suddetti gruppi (-OH e -Cl) hanno maggiore probabilità di urtare con i corrispondenti gruppi terminali partner di reazione e formare un'unica grande catena macromolecolare a partire dalle due catene di partenza; ciò avviene mediante il suddetto meccanismo di chain-coupling.

L'evidenza sperimentale dell'avvenuta reazione dovrebbe essere un conseguente spostamento verso valori più alti della

distribuzione di massa molare (MMD) dei copolimeri reagiti e di conseguenza una diminuzione negli spettri dei campioni analizzati, delle intensità dei segnali relativi ai gruppi terminali di catena.

Seguendo questo ragionamento abbiamo effettuato a posteriori una post-reazione di polimerizzazione per due aliquote di campioni fin qui ottenuti nelle prime sintesi S-PES0.9(12h) ed S-PES1.2(12h).

Le durate delle nuove reazioni sono state di 24 e 48 ore, e la temperatura di reazione è stata mantenuta a 200°C (vedi parte sperimentale).

L'avanzamento della reazione di post-condensazione è stato monitorato così come per i campioni precedentemente sintetizzati mediante indagine spettroscopica $^1\text{H-NMR}$ e spettrometria di massa MALDI-TOF MS. La cinetica della reazione di post-condensazione è stata inoltre seguita mediante lo studio degli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei copolimeri S-PES sintetizzati.

Come esempio, sono sovrapposti in Figura 14 spettri di S-PES0.9 (12h), S-PES0.9 (12+24h) e S-PES0.9 (12+48h). Con gli altri picchi normalizzati, si può osservare che come aumentando il tempo di post-reazione, l'intensità dei segnali dovuta ai protoni aromatici appartenenti ai gruppi terminali (protoni: H_{3'} a 8,38 ppm, H_{b''} a 7,68 ppm, H_{a''} a 7,69 ppm, vedi la tabella 4 per i loro assegnamenti), a poco a poco diventano più piccoli, a causa dell'aumento della massa molare media, come confermano i valori di Mn calcolati mediante le integrazioni dei picchi protonici negli spettri ¹H-NMR (vedi Tabella 1). Questi risultati sono stati confermati anche da studi comparati di viscosimetria SEC ed off-line (vedere i dati nella Tabella 5 e la discussione in seguito).

Il grado di solfonazione dei copolimeri S-PES ottenuti mediante reazione di post-condensazione sono stati calcolati dai loro spettri ¹H-NMR. Per ogni copolimero il valore DS non cambia rispetto a quella del corrispondente S-PES (12h) da cui proviene.

In Figura 14 è riportato il confronto tra gli spettri ^1H -NMR del campione di S-PES-0.9 a 12h e dello stesso campione cui è stata effettuata la post-condensazione a due tempi di reazione (36h e 60h).

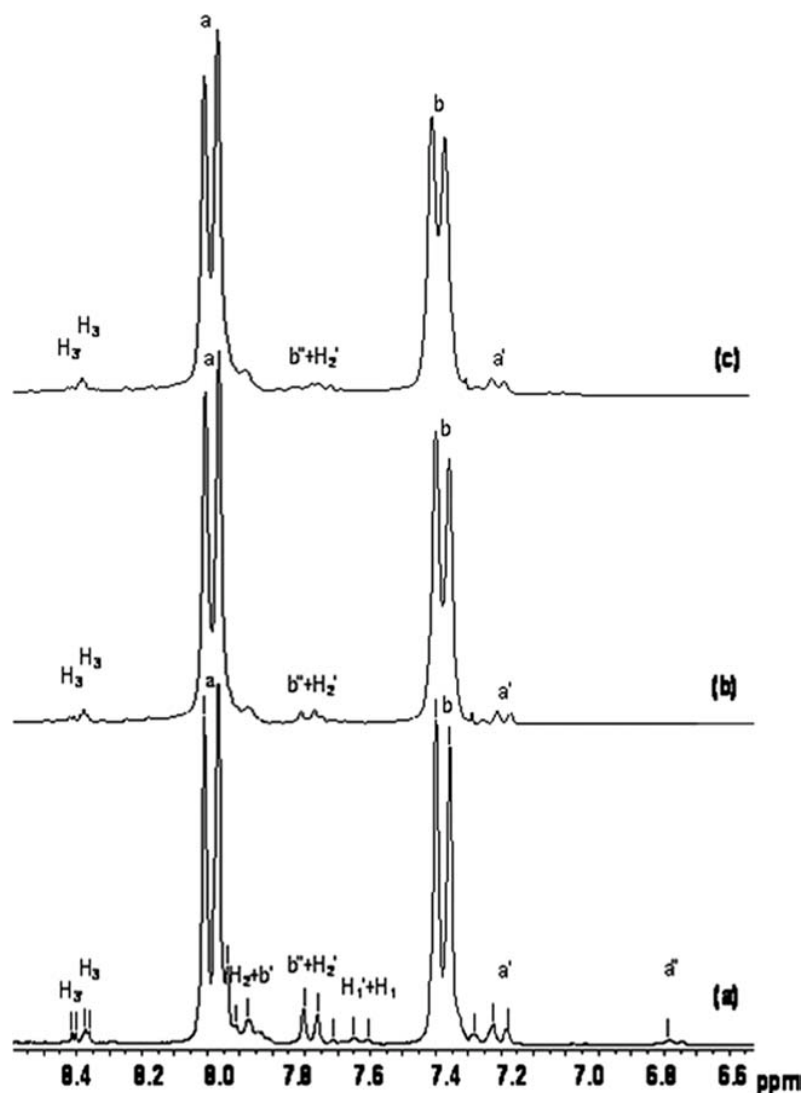


Figura 14- Spettro ^1H NMR del S-PES-0.9-12h (a), 36h (b), and 60 h (c).

4.3 SEC-viscometria

Il riepilogo dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione molecolare mediante analisi viscometrica SEC del pre-polimero PES-OH (4K) e dei quattro campioni S-PES è mostrato nella Tabella 5.

La tabella riporta la massa molare del picco cromatografico (M_p), le masse molari medie più significative per lo studio condotto (M_n , M_w , M_z), gli indici polidispersità (M_w / M_n , M_z / M_w), la viscosità intrinseca $[\eta]$ in solvente DMAC + LiBr 0.05M a 80 °C di temperatura ed infine i coefficienti di MHS (intercetta k e pendenza a).

Wang et al.⁴⁷ hanno evidenziato che i dati di viscosità intrinseca per i copolimeri solfonati PES non erano paragonabili a quelli dei polimeri non solfonati, dal momento che le catene polimeriche elettrolitiche interagiscono attraverso i gruppi solfonati.

Per sopprimere gli effetti dovuti al comportamento delle catene come polielettrolita, in accordo con alcuni autori al tradizionale solvente NMP è stato aggiunto LiBr 0,05 M; la piccola quantità di sale ha il ruolo di mitigare efficacemente l'effetto polielettrolitico dei gruppi solfonici permettendo una migliore caratterizzazione dei materiali contenenti gruppi fortemente polari per la presenza di ioni.

I dati riportati nella Tabella 5 confermano chiaramente le precedenti conclusioni circa la reazione di polimerizzazione dei S-PES. Aumentando il tempo di polimerizzazione a partire dal pre-polimero PES-OH e passando al S-PES 12h fino ad arrivare al S-PES 60h la massa molare media aumenta in modo evidente.

In particolare per i campioni di S-PES0.9 la massa molare media ponderale (M_w) aumenta da 8,1 kg/mol (PES-OH) a 21,4 kg/mol (S-PES0.9 (60h)).

Molto interessante è anche il risultato di polidispersità dei campioni ottenuto. I risultati ottenuti sono compresi tra 1,3 e 1,4 il che corrisponde ad un range di masse molto ristretto.

Questa tendenza è evidente anche per i campioni di S-PES1.2.

La Figura 15 mostra il confronto tra i differenziali di MMD di quattro campioni: PES-OH (4K), S-PES0.9 (12h), S-PES0.9 (36h) e S-PES0.9 (60h). Le MMD dei campioni mostrano chiaramente la tendenza crescente in massa molare.

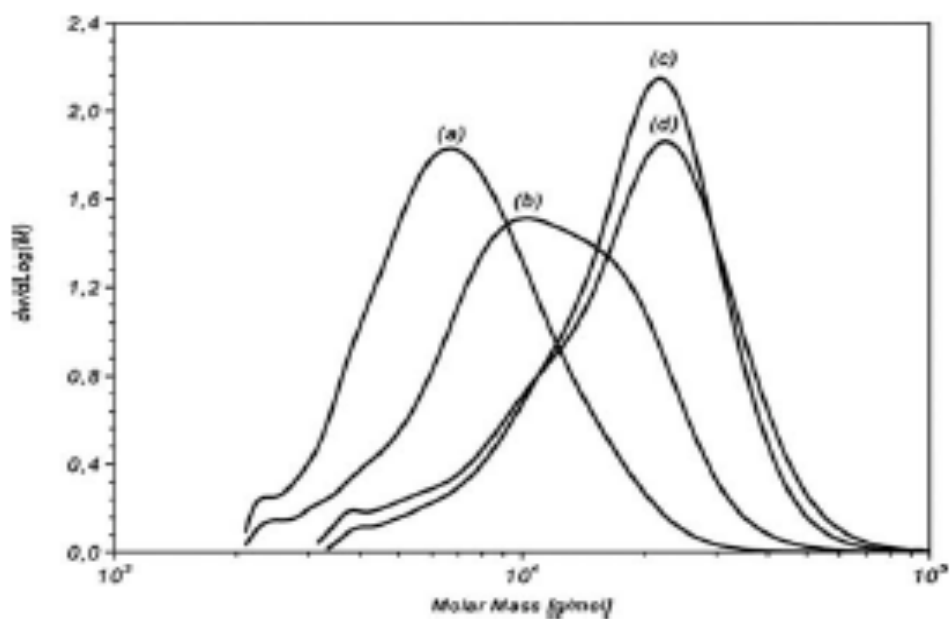


Figura 15- Confronto tra il differenziale della massa molare (MWD) di PES-OH(4k) (a), S-PES-0.9(12h) (b), S-PES-O.9(36h) (c)

L'aumento della massa molare è evidente tra il pre-polimero PES-OH ed il PES0.9 (12h) ed ancora fino al PES0.9 (36h); non vi è invece differenza significativa in massa molare tra PES0.9 (36h) e il PES0.9 (60h).

La Figura 16 mostra il confronto dell'andamento di MHS, $[\eta] = k * M^a$, di quattro campioni: PES-OH (4K), S-PES 0.9 (12h), S-PES 0.9 (36h) e S-PES 0.9 (60h). La pendenza del grafico di MHS per i campioni PES-OH e PES 0.9 (12h) è molto simile ($a = 0,65$).

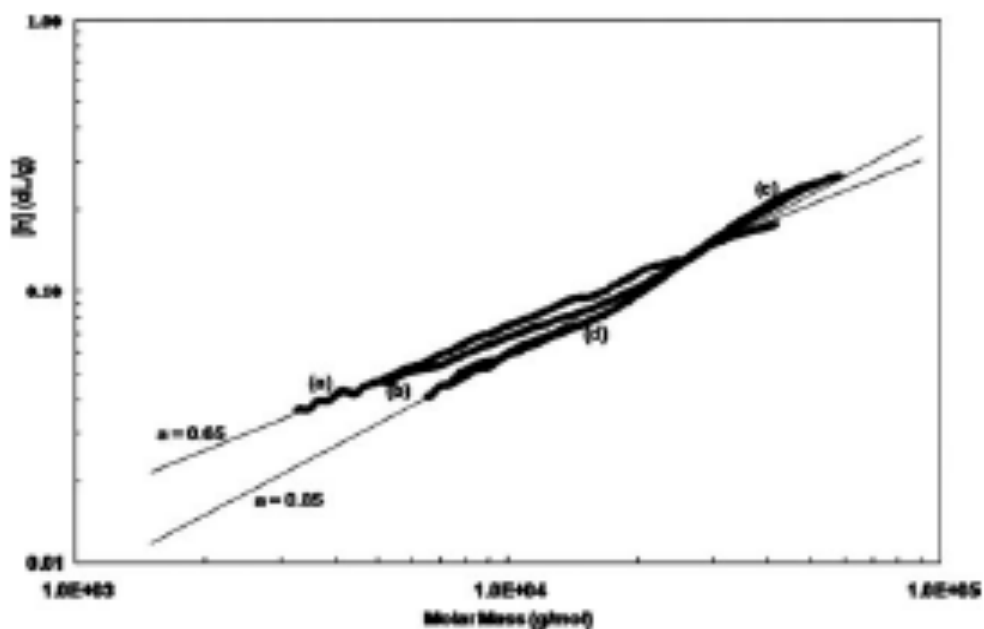


Figura 16- Confronto delle curve di MHS in campioni di PES-OH(4K) (a), S-PES-0.9(12h), S-PES-0.9(36h) (c) e S-PES-0.9(60h) (d).

L'andamento di MHS per S-PES 0.9 (36h) ed S-PSE 0,9 (60h) campioni è completamente diverso ($a = 0,85$). In altre parole, i campioni S-PES 0.9 (36h) e S-PES 0.9 (60h) hanno una maggiore lunghezza delle catene polimeriche e più gruppi funzionali solfonici nelle catene polimeriche (e di conseguenza catene più rigide).

Sample	M_p g/mol	M_n g/mol	M_w g/mol	M_z g/mol	M_w/M_n	M_z/M_w	$[\eta]$ dL/g	K	a
PES-OH(4 K)	7,300	6,300	8,100	10,700	1.29	1.31	0.063	1.91 E-04	0.65
S-PES 0.9(12 h)	13,850	9,150	12,850	17,300	1.40	1.35	0.077	1.88 E-04	0.64
S-PES 0.9(36 h)	22,700	16,050	20,900	25,700	1.30	1.23	0.108	2.31 E-05	0.85
S-PES 0.9(60 h)	23,600	15,100	21,400	27,800	1.41	1.30	0.108	2.47 E-05	0.84
S-PES 1.2(12 h)	9,850	8,100	10,950	14,700	1.36	1.34	0.068	1.77 E-04	0.65
S-PES 1.2(60 h)	23,300	15,950	21,450	26,800	1.35	1.25	0.122	1.68 E-05	0.89

Tabella 5- Dati riepilogativi della caratterizzazione mediante analisi SEC-DV del prepolimero PES-OH e dei campioni di S-PES sintetizzati.

4.4 Spettroscopia FT-IR

Gli spettri FT-IR con sistema ATR sono stati utilizzati per confermare la presenza di gruppi pendenti SO_3H presenti nelle catene di copolimero S-PES. Gli spettri IR sono stati ottenuti ponendo in ascisse il numero d'onda in unità di misura cm^{-1} , contro la trasmittanza (%) posta in ordinata.

La Figura 17 mostra gli spettri del PES-OH telechelico (4K) genitore e dei copolimeri solfonati S-PES0.9 (12h) e S-PES1.2 (12h) sintetizzati partire da questo. Gli spettri FT-IR di campioni solfonati S-PES mostrano bande di assorbimento caratteristico a 1030 cm^{-1} grazie alle vibrazioni di stretching simmetrico dei gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$ (indicata con il simbolo ♦ in Figura 17).

Le vibrazioni di stretching asimmetrico dei gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$ sono presenti a circa 1180 cm^{-1} ,⁴⁸ ma non sono facilmente osservabili a causa della sovrapposizione con altri fenomeni di trasmittanza che si sovrappongono parzialmente alla prima.

Tutti i copolimeri S-PES hanno dato spettri FT-IR simili a quelli delle figure 6b-c.

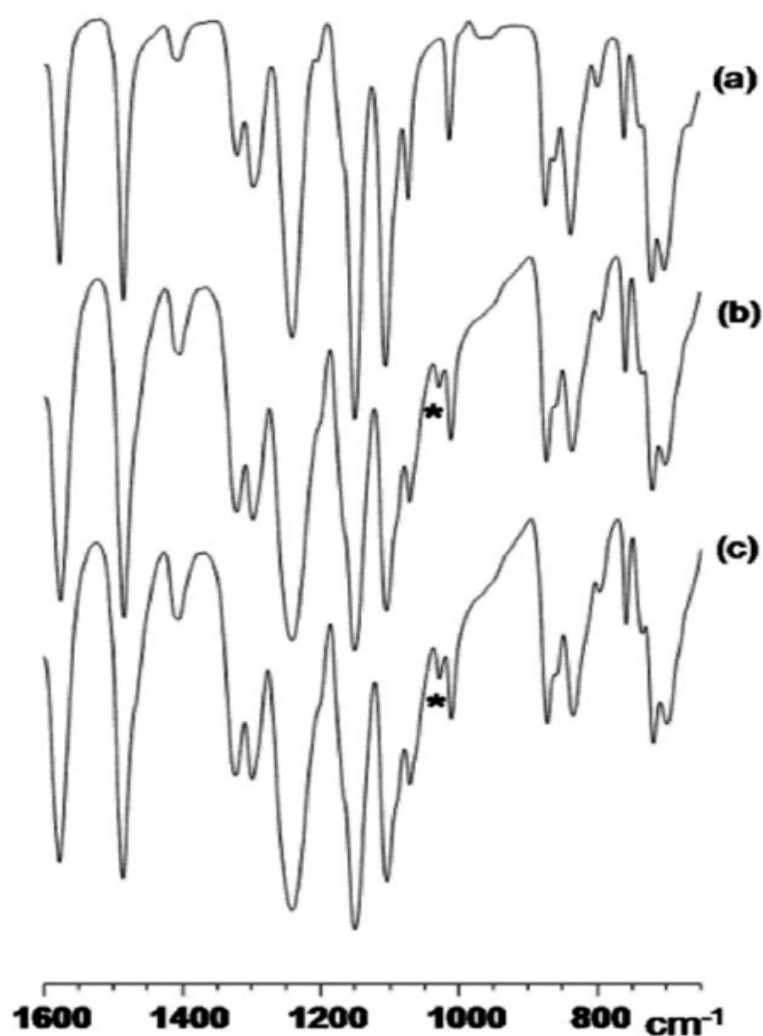


Figura 17- Spettro FT-IR del pre-polimero PES- OH(4K) (a), di S-PES-1.2(12h) e S-PES-0.9(12h).

4.5 Caratterizzazione termica

E' stato effettuato lo studio del comportamento termico dei poli(arilen eteri-solfoni) solfonati sintetizzati mediante scansione termica in un ambiente statico, sia in corrente d'azoto che in aria.

Il comportamento termico dei materiali studiati nei due ambienti è risultato paragonabile.

Ogni campione prima di essere analizzato è stato essiccato a 180°C per 12 ore.

La curva TGA rappresentata nella Figura18 mostra che i copolimeri S-PES analizzati nel range di temperatura studiato (35°C - 700 °C) subiscono tre fenomeni degradativi distinti l'uno dall'altro ciascuno e caratterizzato da un preciso range di temperatura. Le curve di termodegradazione sono state ottenute con una velocità di scansione di 10°C /min⁻¹ sia in ambiente inerte che in atmosfera ossidativa.

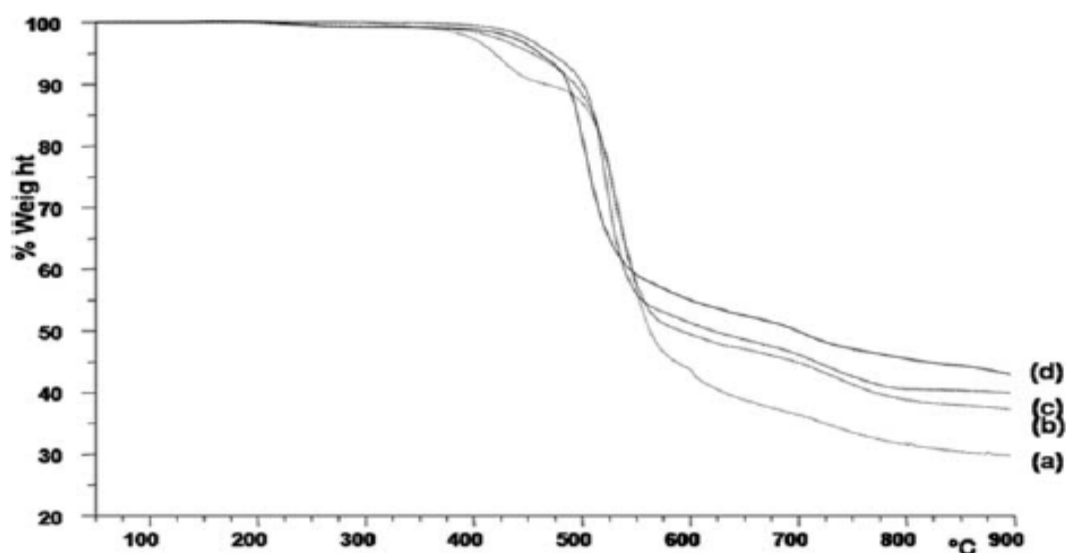


Figura 18- Curve TGA del S-PES-1.2(12h) (a), S-PES- 1.05(12h) (b), S-PES-1.00(12h) (c) ed S-PES-0.9(12h) (d).

In Figura 19 e 20 sono mostrati due dei termogrammi ottenuti nel presente studio.

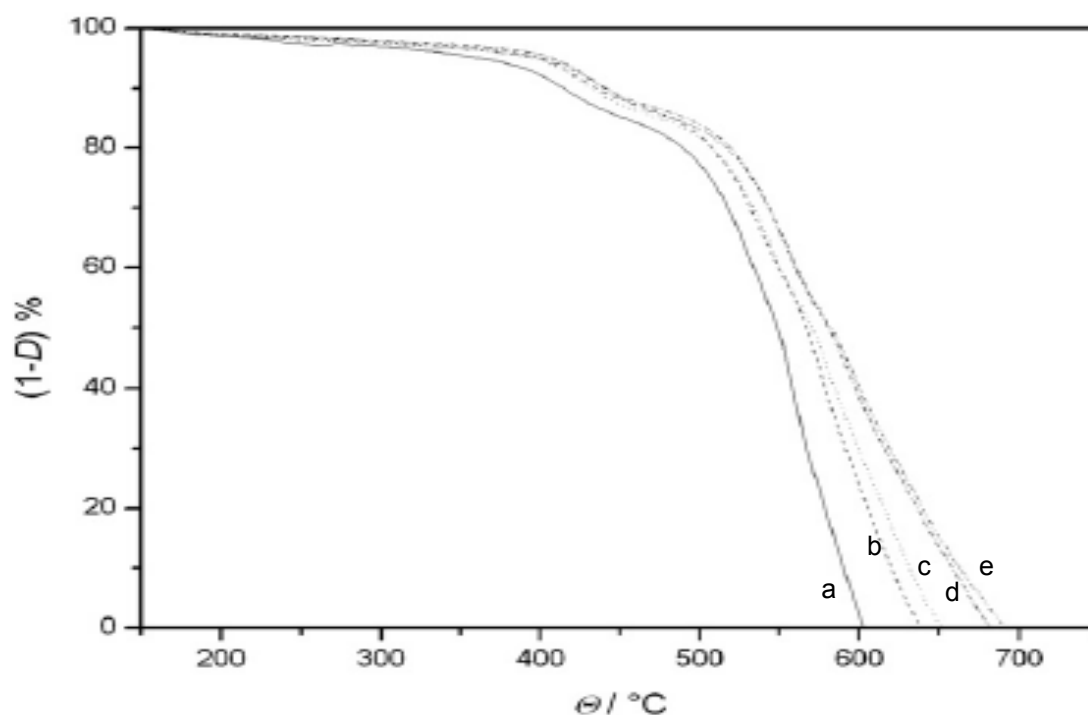


Figura 19- Curve di termodegradazione in ambiente inerte (N₂) del PES-OH (a),

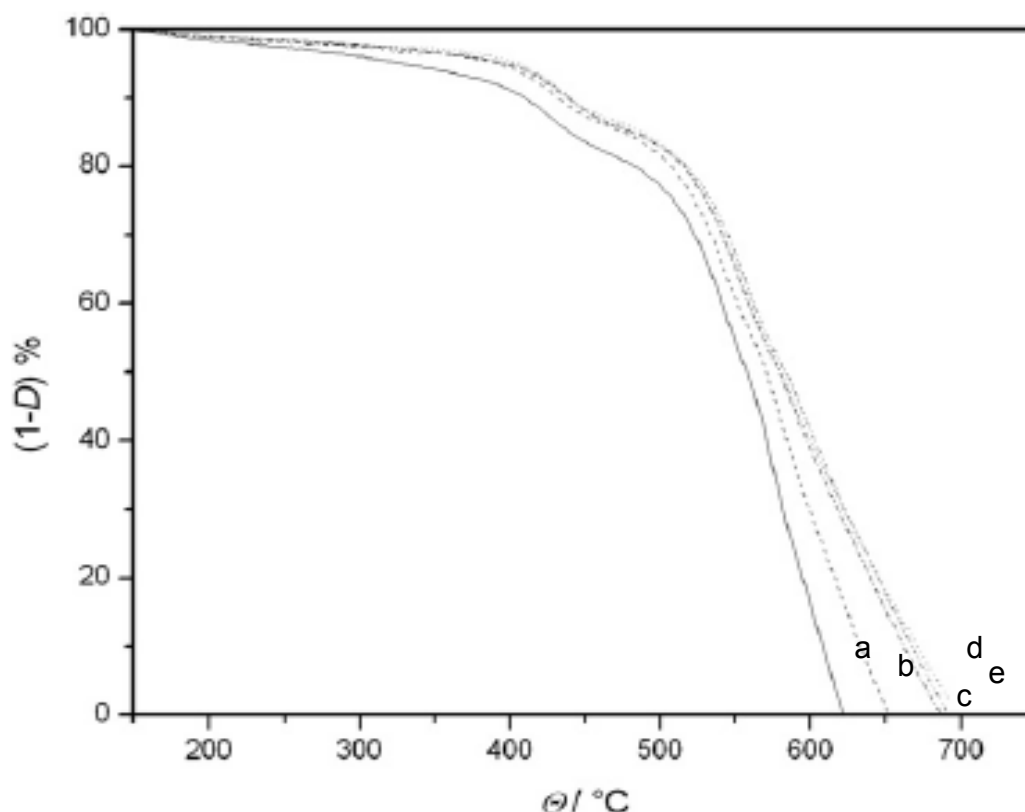


Figura 20- Curve di termodegradazione in ambiente ossidativo (aria) del PES-OH (a), S-PES-1.2 (b), S-PES-1.05 (c), S-PES-1.0 (d) ed S-PES-0.9(e)

Dal momento che la stabilità termica dei polimeri è collegata sia con la temperatura di decomposizione iniziale (T_i) che con la velocità di degradazione, i dati sperimentali ottenuti mediante le analisi termo gravimetriche (TG) sono stati utilizzati per determinare le energie di attivazione apparente associate al primo step degradativo ($\div 400$ °C). Allo stesso modo sono state le temperature di decomposizione iniziale dei nostri polimeri.

Qui di seguito nella Figura 21 sono rappresentati graficamente i risultati dello studio della temperatura di inizio degradazione in funzione del grado di solfonazione dei materiali studiati.

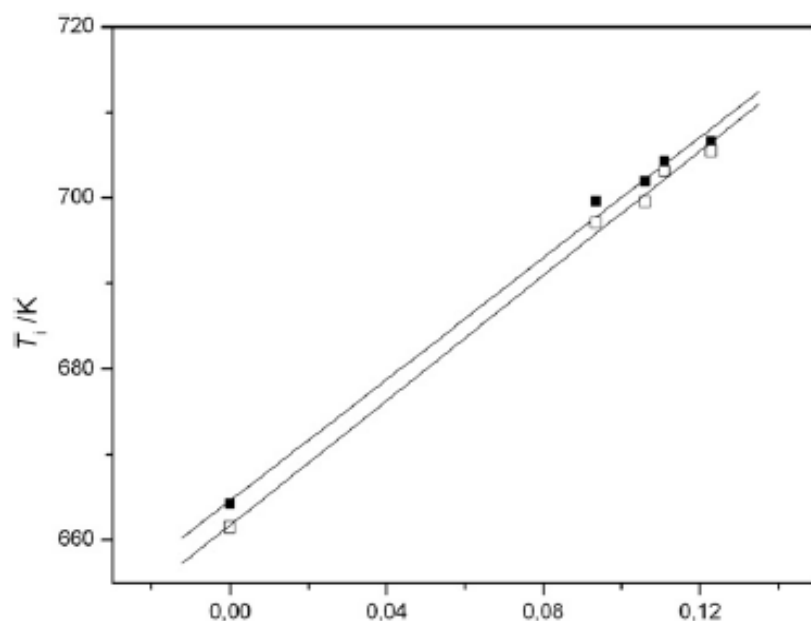


Figura 21- Temperatura di inizio decomposizione (T_i) in funzione del grado di solfonazione sotto flusso di azoto (□) e in atmosfera statica di aria (■)

La seconda e la terza fase di degradazione non sono state considerate perché la perdita di in peso dopo il primo step di degradazione termica è diminuito fino ad arrivare a circa l'11-13%. Tale dato ci indica che il primo step di degradazione è quello in cui avvengono i principali fenomeni di decomposizione.

I valori di energia di attivazione (E_a) del processo di termodegradazione delle catene sono stati ottenuti mediante il metodo Kissinger classico⁴⁹, che si basa sulla seguente equazione:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{nRAW_m^{n-1}}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m}$$

dove F è la velocità di riscaldamento e T_m è la temperatura alla massima velocità di perdita in peso. Come valori di temperatura T_m sono stati quelli corrispondenti al primo picco termodegradativo (DTG).

Diverse scansioni sono state effettuate e sono stati determinati i valori medi (T_m) ad ogni velocità di scansione (Tabelle 6 e 7).

I dati nelle Tabelle 6 e 7 sono stati quindi ricalcolati in base all'Equazione Kissinger.

Polymer $\Phi/^\circ\text{C min}^{-1}$	PAES T_m/K	1 T_m/K	2 T_m/K	3 T_m/K	4 T_m/K
2	670	696	700	703	704
5	687	719	722	725	729
7.5	697	735	737	738	741
10	699	747	750	750	752
12.5	703	751	756	758	756
15	706	760	762	761	763
17.5	710	768	765	766	765
20	711	771	769	770	768

Tabella 6- Temperature alla a cui corrisponde la massima velocità di perdita in peso (T_m) per il primo stadio di degradazione del PES-OH e degli S-PES

Polymer $\Phi/^\circ\text{C min}^{-1}$	PAES T_m/K	1 T_m/K	2 T_m/K	3 T_m/K	4 T_m/K
2	673	700	703	706	708
5	693	726	728	727	732
7.5	698	736	739	741	745
10	702	751	753	755	755
12.5	706	756	758	758	759
15	707	764	764	762	766
17.5	711	770	768	764	768
20	714	772	770	768	770

Tabella 7- Temperature alla a cui corrisponde la massima velocità di perdita in peso (T_m) pe il primo stadio di degradazione del PES-OH e degli S-PES in atmosfera di aria e a varie velocità di riscaldamento.

I valori di energia di attivazione che riguardano il processo di termodegradazione studiato sono stati ottenuti sia in ambiente inerte per (N_2) che in quello ossidante (aria).

I valori di tali energie corrispondono alle pendenze delle equazioni lineari mostrate nelle Figure 22 e 23.

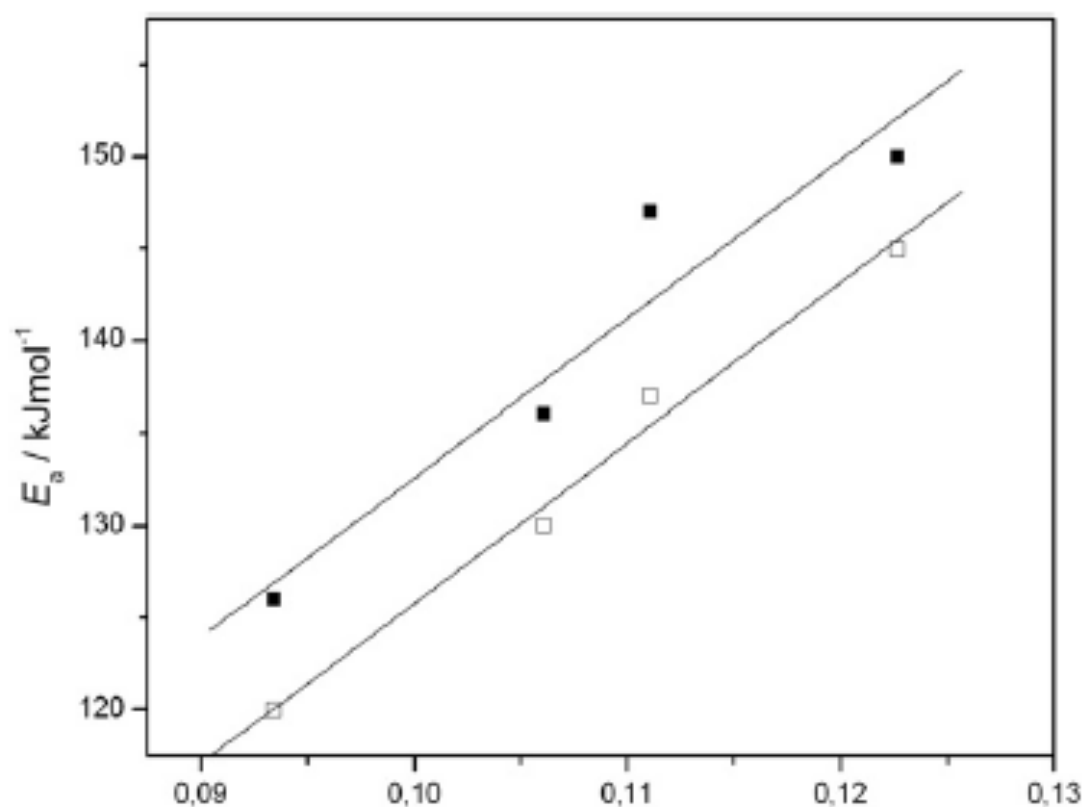


Figura 22- Energia di attivazione apparente del processo di degradazione (E_a) in funzione del grado di solfonazione sotto flusso di azoto (■) e in aria (□).

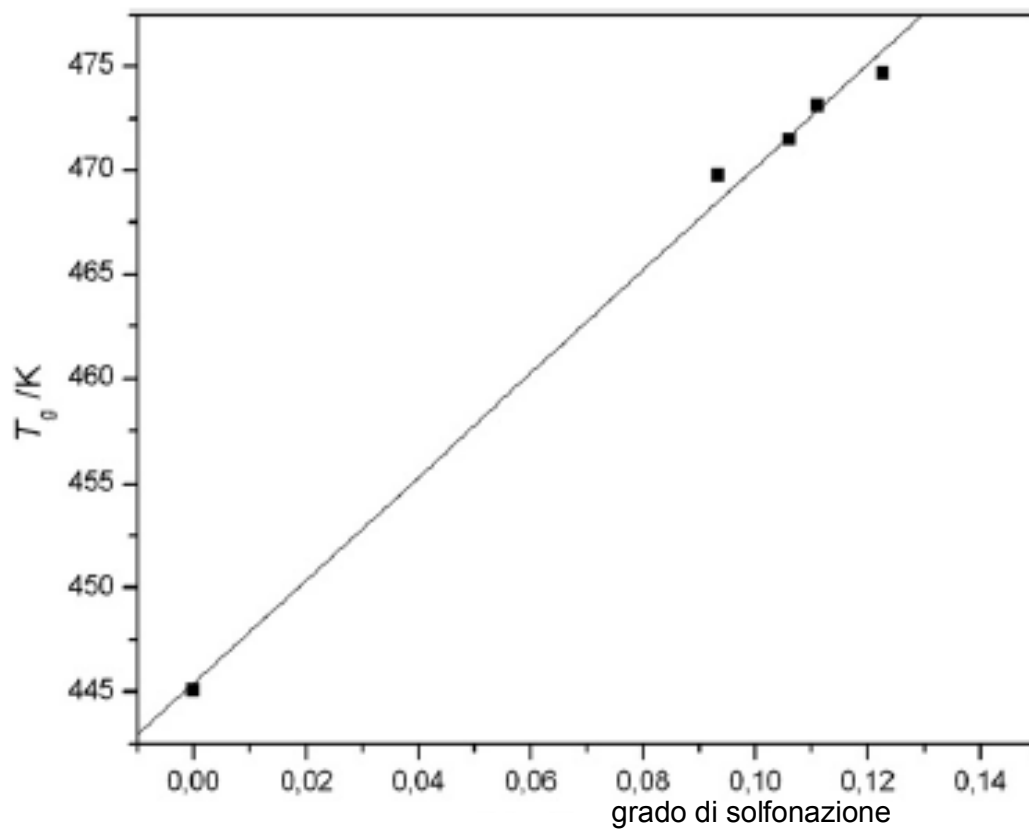


Figura 23- Temperatura di transizione vetrosa in funzione del grado di solfonazione

I risultati sono riassunti nelle Tabelle 8 e 9 rappresentate qui di seguito.

Copolymer	a^a	$b \cdot 10^{-3}/K^b$	r^c	$E_a/kJ\ mol^{-1}$
PAES	25.2 (± 1.5)	25.2 (± 1.0)	0.9950	209 (± 8)
1	8.5 (± 0.7)	14.5 (± 0.5)	0.9958	120 (± 4)
2	10.1 (± 0.8)	15.7 (± 0.6)	0.9956	130 (± 5)
3	11.1 (± 0.7)	16.5 (± 0.5)	0.9967	137 (± 4)
4	12.4 (± 0.7)	17.5 (± 0.5)	0.9973	145 (± 4)

^a $a = \ln (nRAW_m^{n-1}/E_a)$.

^b $b = E_a/R$.

^c Product moment correlation coefficient.

Tabella 8- Coefficiente di regressione ed energia di attivazione apparente del processo di degradazione (E_a) in azoto, calcolata mediante l'equazione di Kissinger per i campioni di PES sintetizzati

Copolymer	a^a	$b \cdot 10^{-3}/K^b$	r^c	$E_a/kJ\ mol^{-1}$
PAES	27.1 (± 2)	26.6 (± 1.4)	0.9913	221 (± 12)
1	9.4 (± 0.7)	15.2 (± 0.5)	0.9967	126 (± 4)
2	10.9 (± 0.7)	16.4 (± 0.5)	0.9968	136 (± 4)
3	12.6 (± 1.3)	17.7 (± 0.9)	0.9913	147 (± 7)
4	13.0 (± 0.8)	18.0 (± 0.6)	0.9966	150 (± 5)

^a $a = \ln (nRAW_m^{n-1}/E_a)$.

^b $b = E_a/R$.

^c Product moment correlation coefficient.

Tabella 9- Coefficiente di regressione ed energia di attivazione apparente del processo di degradazione (E_a) in aria, calcolata mediante l'equazione di Kissinger per i campioni di PES sintetizzati

Le temperature di inizio decomposizione (onset), ottenute a diverse velocità di riscaldamento sono state calcolate a partire dalle curve di termodegradazione (TG).

Tale temperatura è stata determinata graficamente come l'ascissa del punto di intersezione tra la retta tangente nel tratto iniziale (prima che sia avvenuto il processo di degradazione) alla curva di perdita in peso e una retta tangente alla stessa curva nel punto di massima velocità di perdita in peso e quindi avente pendenza massima.

I valori temperatura di inizio degradazione (T_i) per ciascun campione studiato a varie velocità di riscaldamento sono risultati diversi tra loro, ma la tendenza osservata tra vari i campioni studiati è stata la stessa indipendentemente dalla velocità di scansione usata.

Per motivi di semplicità sono stati esaminati e sono riportati, solo i valori a 10°C/min nella Tabella 10.

Sono state Infine determinate mediante l'utilizzo di un calorimetro, le temperature di transizione vetrosa (T_g) dei PES solfonati (S-PES) sintetizzati.

I valori di T_g ottenuti così come le temperature T_i e i valori di energia di attivazione del processo degradativo (E_a) sono riportati in Tabella 10.

Copolymer	Air static atmosphere			Nitrogen flow	
	T_g/K^a	T_i/K^a	$E_a/kJ\ mol^{-1}$	T_i/K^a	$E_a/kJ\ mol^{-1}$
PAES	445	664	221 (± 12)	662	209 (± 8)
1	470	700	126 (± 4)	697	120 (± 4)
2	472	702	136 (± 4)	700	130 (± 5)
3	473	704	147 (± 7)	703	137 (± 4)
4	475	707	150 (± 5)	706	145 (± 4)

^a Determined at $10\ ^\circ C\ min^{-1}$.

Tabella 10- Temperature di transizione vetrosa (T_g) e di inizio decomposizione, energia di attivazione apparente del processo di degradazione (E_a) in azoto per i PES sintetizzati.

I risultati ottenuti suggeriscono alcune considerazioni. Il comportamento termico dei S-PES studiati così come quello dei PES non solfonati sembra non essere influenzato dall'ambiente

in cui viene condotto l'esperimento termodegradativo (inerte o ossidativo).

Inoltre, non solo la forma delle curve ottenute nei termogrammi TG nelle due condizioni sperimentali utilizzate sono molto simili, ma anche le temperature di decomposizione iniziale sotto flusso di azoto sono molto prossime a quelle in atmosfera ossidativa per aria (Tabella 10), suggerendo così che la presenza di ossigeno non influenza il meccanismo iniziale di decomposizione.

I polimeri PES funzionalizzati che sono stati oggetto del nostro studio, subiscono processi degradativi nell'intervallo di temperatura che va da $\sim 400^{\circ}\text{C}$ a $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ed hanno una percentuale di residuo carbonioso alla fine del processo di degradazione ($\sim 800^{\circ}\text{C}$) che varia dal ~ 5 al $\sim 10\%$ a seconda dei campioni esaminati.

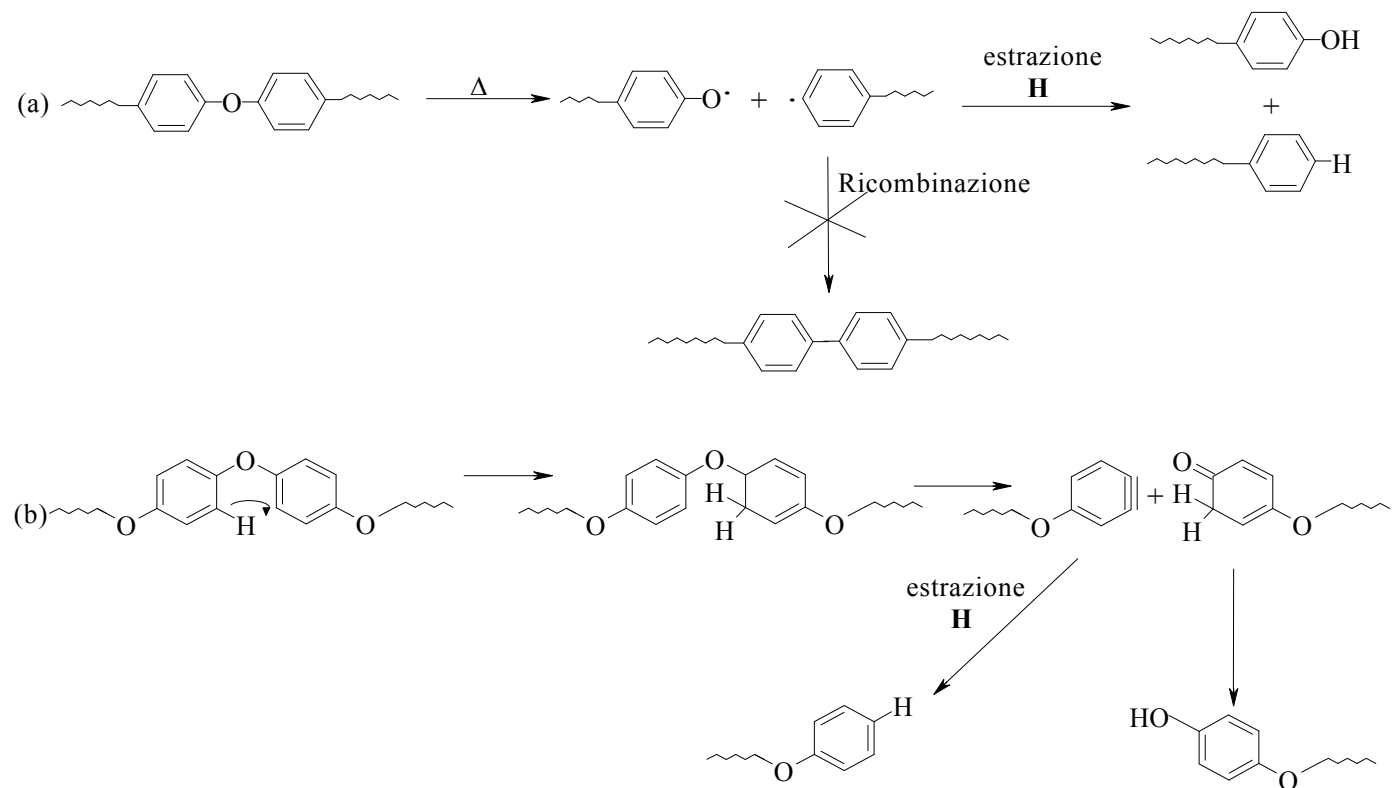
Come si può osservare dalla Figura 18 (pag.134) in cui sono riportate le curve di degradazione termica TG dei polimeri S-PES studiati, i tracciati presentano tre picchi di massima velocità di perdita in peso (PDT) evidenti nel grafico come altrettanti gradini nelle curve di degradazione e corrispondenti ai tre meccanismi di degradazione.

Il primo step di decomposizione che potrebbe essere attribuito alla decomposizione dei gruppi del-SO₃H pendenti si trova nella zona di temperatura che va da 420-450°C e corrisponde alla rottura delle catene polimeriche in corrispondenza di ponti eterei (-Φ-O-/-Φ-).

Il secondo processo degradativo avviene in un range di temperatura che va dai 520 ai 580°C e provoca l'eliminazione di gruppi -SO₂- della catena e la formazione di unità di-feniliche; infine il terzo meccanismo avviene intorno ai 630-680°C ed avviene con l'eliminazione di molecole di idrogeno e formazione di strutture dibenzofuraniche in accordo con la letteratura⁵⁰.

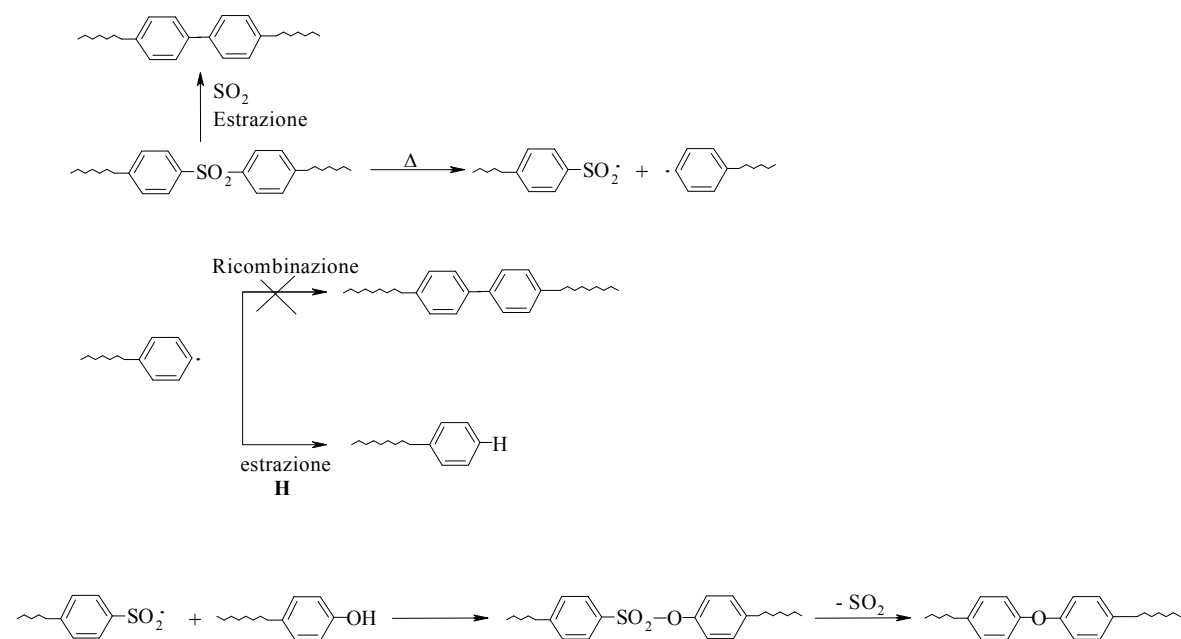
È evidente inoltre che i polimeri PES ad elevato grado di solfonazione (a percentuali che vanno dal 7% al 13%) danno una percentuale di residuo a 800 °C leggermente superiore (~10%) ai PES funzionalizzati con diversi gruppi terminali per i quali il residuo a 800°C risulta simile per tutti (3-5%).

Il seguente schema descrive il primo dei tre meccanismi di degradazione che avvengono nelle catene polimeriche PES studiate nel range di temperatura che va da 420°C a 450°C:



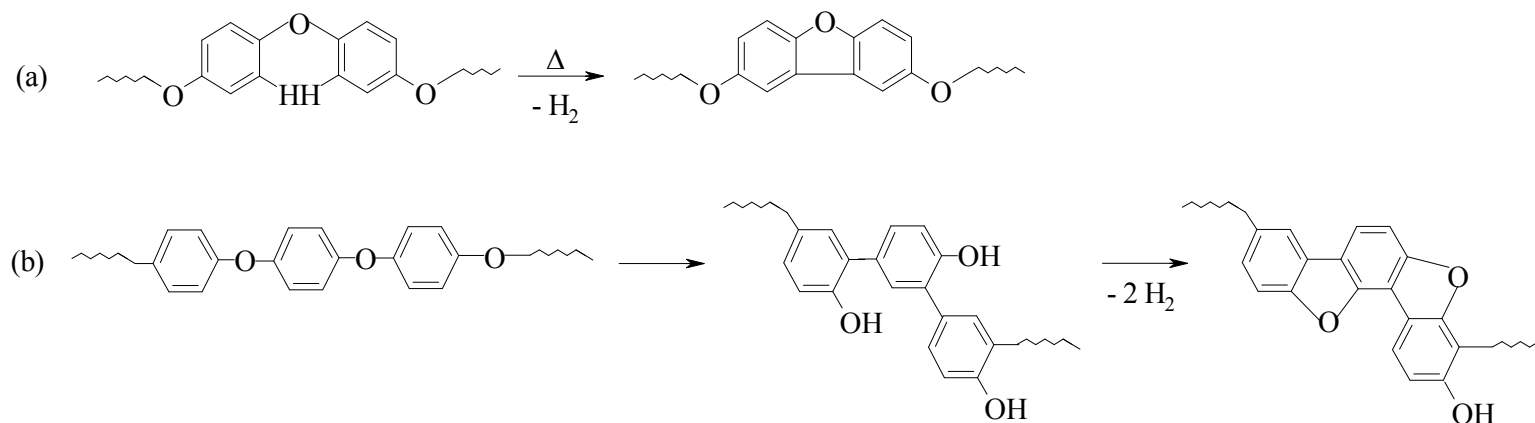
Schema 4

Nel seguente schema è riportato il secondo meccanismo di degradazione che avviene nel range di temperatura che va da 520°C e 580°C:



Schema 5

Il seguente schema rappresenta infine il terzo ed ultimo meccanismo di degradazione (630°C-680°C):



Schema 6

4.6 Analisi dinamo meccaniche (DMA)

Le temperature di transizione vetrosa (T_g) di tutti i copolimeri solfonati sono state determinate mediante analisi dinamo meccanica DMA attraverso cicli di riscaldamento e raffreddamento già discussi nella parte sperimentale.

I risultati sono stati elencati nella Tabella 3. Come confronto nella Tabella 3 sono stati riportati anche i dati di T_g di entrambi i prepolimeri telechelici PES-OH utilizzati durante le sintesi dei S-PES. Si può osservare che per i copolimeri S-PES ottenuti allo stesso tempo di reazione (12h), si ha l'aumento dei valori di T_g sia all'aumentare del grado di solfonazione (DS) che del grado di polimerizzazione (X_n) del PES-OH genitore, da cui sono stati sintetizzati. I valori di T_g dei copolimeri preparati per reazione di post-condensazione a partire dal S-PES0.9 (12h) (Figura 24) ed S-PES1.2 (12h) (Figura 25) aumentano se confrontati con i corrispondenti valori di T_g dei copolimeri iniziale, suggerendo

che la reazione di post-condensazione influenza in modo significativo la distribuzione di massa molare.

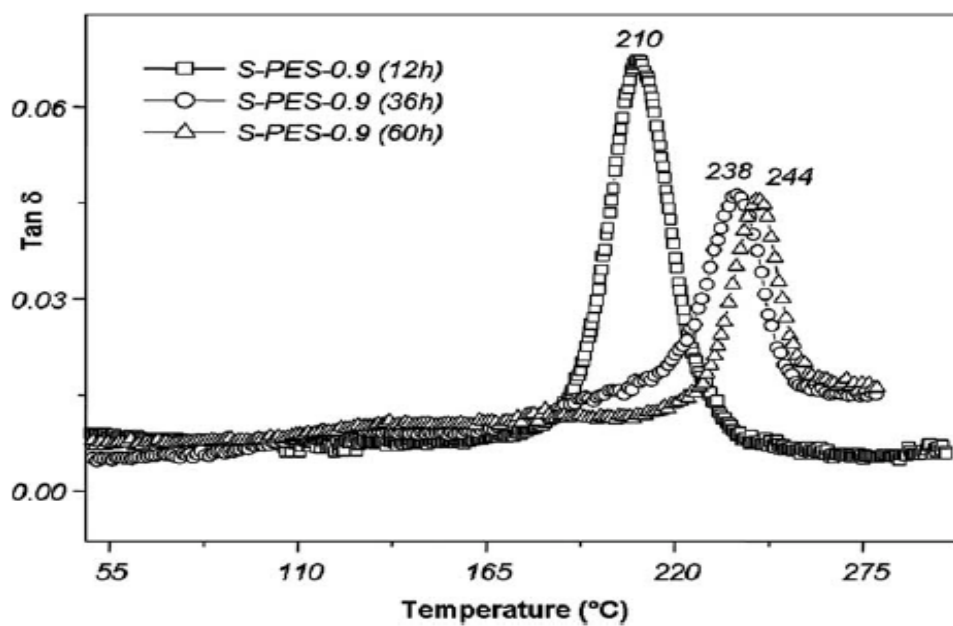


Figura 24- Curve DMA del S-PES-0.9(12h), S-PES-0.9(36h) ed S-PES-0.9(60h).

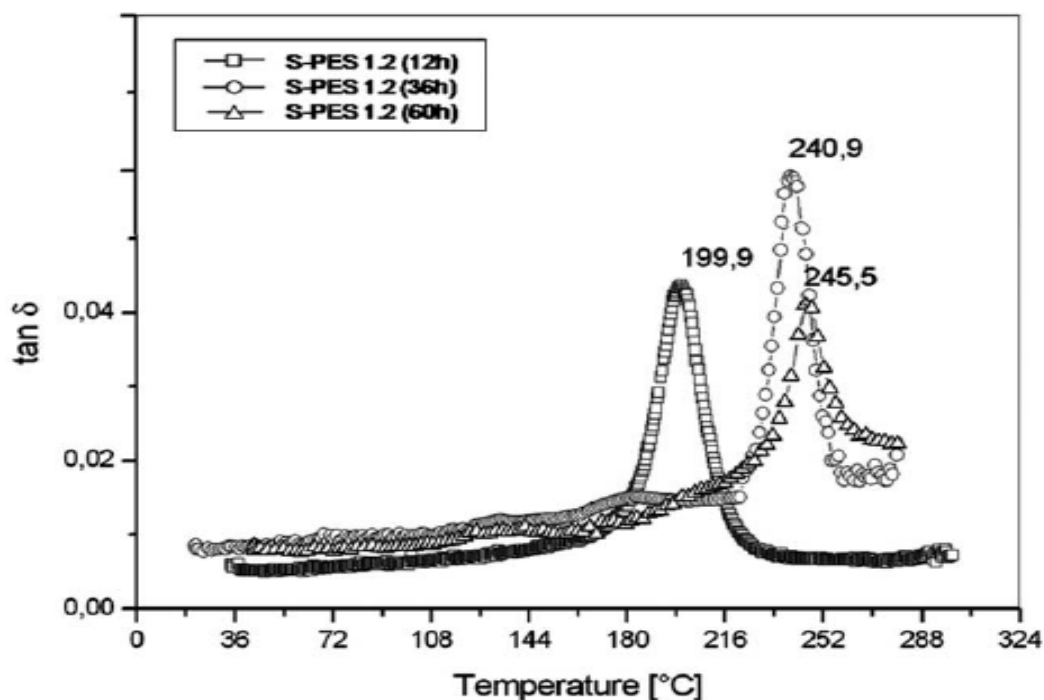


Figura 25- Curve DMA del S-PES-1.2(12h), S-PES-1.2(36h) ed S-PES-1.2(60h).

Per entrambe le serie di copolimeri S-PES si osserva che esiste una chiara tendenza per la temperatura di transizione vetrosa ad aumentare con il tempo di post-condensazione.

L'aumento di T_g è il risultato dell'aumento della massa molare, che è indicato nella Tabella 3 e dai dati SEC-viscometria nella Tabella 5.

I dati nella Tabella 3 indicano che il valore di soglia della temperatura di transizione vetrosa per questa classe di copolimeri aventi un DS di 10-11 mol% è tra 244-246 °C.

5. CONCLUSIONI

La composizione chimica dei S-PES sintetizzati è stata determinata a partire alle indicazioni tratte dalla letteratura corrente e dai passati studi condotti dal gruppo di ricerca di cui faccio parte, mediante le più comuni tecniche di indagine utilizzate in chimica organica macromolecolare, ovvero NMR ed FT-IR. Tali tecniche spesso non riescono a rispondere a tutti i quesiti riguardo alla composizione e delle macromolecole studiate e alla natura delle terminazioni di catena che possono influenzare le proprietà polielettrolitiche del materiale studiato. In particolare, mediante le tecniche citate non è particolarmente semplice distinguere i copolimeri a blocchi dai corrispondenti omopolimeri presenti nel materiale studiato. Inoltre, per campioni con massa molare media (M_n) elevata, con le tecniche NMR i gruppi terminali non possono essere determinati in maniera quantitativa.

MALDI-TOF MS è una tecnica potente che ci ha consentito di rilevare e fornire indicazioni circa le caratteristiche chimiche delle macromolecole oggetto del nostro studio, anche di quelle frazioni meno abbondanti nella miscela analizzata. Tale tecnica ha permesso l'identificazione delle unità ripetitive co-polimeriche, delle terminazioni di catena, della presenza oligomeri ciclici e anche di specie presenti in quantità minoritaria ma pur sempre significative nello studio della cinetica di reazione.

In relazione alla classe di polimeri studiata, i poli(arilen eteri solfoni) solfonati i lavori fin qui pubblicati dalla comunità scientifica non avevano fino ad ora indagato la metodica di sintesi da noi riportata e pochissimi studi così approfonditi e basato su molteplici tecniche d'indagine chimica, termica e meccanica (MALDI-TOF MS, ^1H -NMR, SEC-DV, FT-IR, DSC, DMA, TGA) erano stati fin qui svolti in tal modo.

Pertanto, in questo lavoro abbiamo concentrato i nostri studi per dimostrare l'enorme potenzialità di combinare le tecniche suddette per una caratterizzazione basata su molteplici aspetti, completa e inequivocabile dei copolimeri PES solfonati.

Particolare importanza in tale studio sperimentale è stata prestata nella valutazione della cinetica di reazione e quindi dell'avanzamento del grado di polimerizzazione e del grado di solfonazione delle catene polimeriche al variare del tempo di reazione, del rapporto utilizzato tra i monomeri e tra i pre-polimeri e di tutte le condizioni al contorno (temperatura di reazione, purezza dei reagenti e dei solventi impiegati, composizione chimica dell'ambiente di reazione ed eventuale presenza di umidità).

Nel presente lavoro lo studio della reazione di policondensazione nucleofila aromatica è stato affrontato anche mediante l'uso della tecnica cromatografica SEC e dal relativo calcolo della viscosità. Tale approccio sperimentale permette di ottenere ulteriori prove che avvalorino ancora di più i risultati ottenuti mediante l'utilizzo delle tecniche di caratterizzazione chimica precedentemente discusse.

I materiali polimerici sintetizzati sono inoltre stati studiati con opportune tecniche di indagine analitica (Termogravimetria ed analisi dinamo-meccanica) per definire le loro proprietà termiche.

Tali proprietà dei S-PES sintetizzati sono state comparate con campioni di PES non solfonati ed aventi gli stessi gruppi terminali e massa molare media paragonabile.

I poli(arilen eteri solfoni) solfonati mostrano una più elevata temperatura di transizione vetrosa rispetto ai corrispondenti PES non solfonati e una temperatura di inizio decomposizione più alta pur avendo masse molari paragonabili. Ai fini pratici tale proprietà consente un campo di applicazione più ampio, conseguente all'aumento della resistenza termica allo stato solido. Inoltre, l'aumento del grado di solfonazione dà luogo ad un ulteriore incremento dei valori di Tg e Ti. E' inoltre interessante notare il forte incremento della velocità di degradazione dei copolimeri PES solfonati se confrontato con gli omologhi PES non solfonati, come conseguenza del calo drammatico della loro energia di attivazione apparente di degrado. Tuttavia la loro stabilità termica molto più bassa dal punto di vista cinetico appare in questo caso irrilevante nella valutazione della stabilità termica globale, se si considerano i valori di Ti molto più elevati per gli S-PES rispetto ai PES tal quali⁵¹.

Le prove sperimentali mostrano una dipendenza lineare di T_i , E_a e dei valori di T_g rispetto al grado di solfonazione degli S-PES. L'influenza lineare del gruppo solfone ($-\text{SO}_3\text{H}$) verso tali proprietà dei materiali studiati è tanto più evidente per valori di massa molare media dei compresi tra 7 e 10K.

Tale correlazione verrà approfondita in lavori futuri, una volta sintetizzati poli(arilen eteri solfoni) aventi una massa molare media più elevata dei copolimeri PES studiati.

I termogrammi ottenuti evidenziano che i poli(arilen-eteri solfoni) solfonati (S-PES) studiati possiedono una temperatura di transizione vetrosa (T_g) che raggiunge i 244-246°C nei campioni con più elevata massa molare media e grado di solfonazione (DS) prossimo a 10-11mol%.

Poiché la composizione chimica, i gruppi terminali, il grado di solfonazione e la distribuzione di massa molecolare sono fattori che incidono in modo primario su alcune determinanti proprietà del materiale ai fini applicativi (ad esempio

l'assorbimento d'acqua la conducibilità protonica planare, la resistenza meccanica) e di conseguenza sulle applicazioni (vedi membrane a scambio protonico a base di copolimeri S-PES), nel lavoro successivo verranno approfondite queste correlazioni portando avanti nuove varianti alle ormai consolidate metodiche di sintesi fin qui utilizzate con l'obiettivo di ottenere catene polimeriche con massa molare media (M_n) e grado di solfonazione (DS) più elevati.

Il controllo delle condizioni della reazione di policondensazione consente effettuare previsioni sui possibili gruppi terminali di catena, sulla composizione chimica e sul grado di solfonazione.

Tali previsioni, basate fondamentalmente sullo stato dell'arte attuale e su conoscenze acquisite a partire da studi propedeutici al presente hanno condotto alla preparazione di una serie di campioni polimerici costituiti da macromolecole aventi proprietà chimiche, termiche e meccaniche secondo certi aspetti superiori, se confrontate con quelle dei PES solfonati preparati con

metodiche di sintesi tradizionali e già studiate in passato.

Le caratteristiche chimiche, le proprietà termiche e meccaniche dei poli(arilen eteri solfoni) studiati nel presente lavoro di tesi danno importanti spunti di riflessione su alcuni dei possibili campi applicativi in cui potrebbero trovare utilizzo tali materiali in scala industriale: tra i principali vi potrebbe essere quello dell'utilizzo di tali materiali per la produzione di membrane polielettrolitiche a scambio protonico, vista la natura altamente polare delle catene macromolecolari vista la presenza dei ponti solfonici ed eteri lungo la catena macromolecolare principale e dei gruppi solfonici in prevalenza acidi in catena laterale.

Tali membrane trovano spazio in diversi settori industriali: quello automobilistico e dei trasporti in generale è uno dei principali per via dello sviluppo sempre crescente dei motori alimentati ad idrogeno e a metanolo in cui si ha l'utilizzo di membrane polielettrolitiche per le celle a combustibile.

I risultati del presente lavoro scientifico sono stati: presentati in congressi Nazionali; pubblicati su riviste scientifiche internazionali ad alto valore nel campo dei materiali polimerici.⁵²

6. ELENCO FIGURE, TABELLE E SCHEMI

ELENCO FIGURE

Figura 1. Sezione trasversale schematica di una singola cella di una PEMFC.

Figura 2. Relazione tra T_g , T_m e PRCL, secondo Carlier.

Figura 3. Relazione tra T_g e T_m .

Figura 4. Disegno schematico dell'apparato di reazione utilizzato per le reazioni di sintesi.

Figura 5. Spettro ^1H -NMR del SDCDPS.

Figura 6. Schema di un fotomoltiplicatore di elettroni a diodi separati.

Figura 7. Spettrofotometro IR a dispersione.

Figura 8. Spettrofotometro IR in Trasformata di Fourier.

Figura 9. Rappresentazione schematica del sistema ATR.

Figura 10. Spettro di massa MALDI-TOF del pre-polimero PES-OH (4K)

Figura 11. Spettro di massa MALDI-TOF di S-PES-0.9(12h) (a) e sezione ampliata dello stesso spettro di massa (b) e dello spettro del S-PES-1.2(12h) (c).

Figura 12. Spettro MALDI-TOF del S-PES-1.0(12h) (a). Il riquadro a destra riporta la sezione ampliata degli spettri S-PES-1.0(12h) (b) ed S-PES-1.05(12h) (c).

Figura 13. Spettro ^1H -NMR del PES-OH (4k), S-PES-1.2(12 h) (b), S-PES-1.05(12 h)(c), S-PES-1.0(12 h) (d); S-PES-0.9(12 h) (e).

Figura 14. Spettro ^1H NMR del S-PES-0.9-12h (a), 36h (b), and 60 h (c).

Figura 15. Confronto tra il differenziale della massa molare (MWD) di PES-OH(4k) (a), S-PES-0.9(12h) (b), S-PES-0.9(36h) (c) e S-PES-0.9(60h) (d).

Figura 16. Confronto delle curve di MHS in campioni di PES-OH(4K) (a), S-PES-0.9(12h), S-PES-0.9(36h) (c) e S-PES-0.9(60h) (d).

Figura 17. Spettro FT-IR del pre-polimero PES- OH(4K) (a), di S-PES-1.2(12h) e S-PES-0.9(12h).

Figura 18. Curve TGA del S-PES-1.2(12h) (a), S-PES-1.05(12h) (b), S-PES-1.00(12h) (c) ed S-PES-0.9(12h) (d).

Figura 19. Curve di termodegradazione in ambiente inerte (N₂) del PES-OH (a), SPES-1.2 (b), S_PES-1.05 (c), S-PES-1.0 (d) ed S-PES-0.9 (e).

Figura 20. Curve di termodegradazione in ambiente ossidativo (aria) del PES-OH (a), SPES-1.2 (b), S_PES-1.05 (c), S-PES-1.0 (d) e S-PES-0.9 (e).

Figura 21. Temperatura di inizio decomposizione (T_i) in funzione del grado di solfonazione sotto flusso di azoto e in atmosfera statica di aria.

Figura 22. Energia di attivazione apparente del processo di degradazione (E_a) in funzione del grado di solfonazione sotto flusso di azoto e in aria .

Figura 23. Temperatura di transizione vetrosa in funzione del grado di solfonazione

Figura 24. Curve DMA del S-PES-0.9(12h), S-PES-0.9(36h) ed S-PES-0.9(60h).

Figura 25. Curve DMA del S-PES-1.2(12h), S-PES-1.2(36h) ed S-PES-1.2(60h).

ELENCO TABELLE

Tabella 1. Proprietà termiche di alcuni polimeri aromatici

Tabella 2. Assegnamenti strutturali dei picchi presenti negli spettri MALDI-TOF degli S-PES

Tabella 3. Riepilogo dei risultati della caratterizzazione effettuata sui campioni di PES-OH ed S-PES-X

Tabella 4. Assegnamenti dei segnali dovuti ai protoni aromatici appartenenti alle sequenze ed ai gruppi terminali presenti nei copolimeri S-PES.

Tabella 5. Dati riepilogativi della caratterizzazione mediante analisi SEC-DV del prepolimero PES-OH e dei campioni di S-PES sintetizzati.

Tabella 6. Temperature alla a cui corrisponde la massima velocità di perdita in peso (T_m) per il primo stadio di degradazione del PES-OH e degli S-PES in atmosfera inerte per azoto e a varie velocità di riscaldamento.

Tabella 7. Temperature alla a cui corrisponde la massima velocità di perdita in peso (T_m) pe il primo stadio di degradazione del PES-OH e degli S-PES in atmosfera di aria e a varie velocità di riscaldamento.

Tabella 8. Coefficiente di regressione ed energia di attivazione apparente del processo di degradazione (E_a) in azoto, calcolata mediante l'equazione di Kissinger per i campioni di PES sintetizzati.

Tabella 9. Coefficiente di regressione ed energia di attivazione apparente del processo di degradazione (E_a) in aria, calcolata mediante l'equazione di Kissinger per i campioni di PES sintetizzati.

Tabella 10. Temperature di transizione vetrosa (T_g) e di inizio decomposizione, energia di attivazione apparente del processo di degradazione (E_a) in azoto per i PES sintetizzati.

ELENCO SCHEMI

Schema 1. Sintesi del PES-OH telechelico.

Schema 2. La reazione di solfonazione del DCDPS.

Schema 3. Reazione di sintesi del PES solfonato.

Schema 4. Primo meccanismo di degradazione delle catene polimeriche PES nel range di temperatura che va da 420°C a 450°C.

Schema 5. Secondo meccanismo di degradazione delle catene polimeriche PES nel range di temperatura che va da 525°C a 580°C.

Schema 6. Terzo meccanismo di degradazione delle catene polimeriche PES nel range di temperatura che va da 630°C-680°C.

7. RINGRAZIAMENTI

Al termine di questo percorso di studi post laurea sono tante le persone che meritano i miei ringraziamenti e la mia riconoscenza, per il traguardo raggiunto.

Per il sostegno umano e morale e per avermi dato sempre la forza e i mezzi di andare avanti e raggiungere questo importante traguardo ringrazio la mia famiglia, mio padre Ernesto, mia madre Antonia e mio fratello Marco.

Ringrazio il mio relatore Prof. Gianluca Cicala per aver messo a mio servizio le sue conoscenze mostrando grande disponibilità ed umanità durante tutto il mio percorso didattico.

Un ringraziamento particolare al Dott. Filippo Samperi, ricercatore del CNR di Catania per esser stato per me in tutti questi anni un punto di riferimento come uomo ed una fonte di conoscenza ed esperienza che mi ha aiutato a crescere professionalmente.

Infine vorrei rivolgere un ringraziamento generale a tutte quelle persone (colleghi, collaboratori, amici, parenti) che direttamente o indirettamente mi sono state vicine e mi hanno aiutato a raggiungere questo importante obiettivo.

8. BIBLIOGRAFIA

- 1) Yee, A. F.; Du, J.; Thouless, D. In Polymer Blends: Performance. Paul, D. R.; Bucknall, C. B., Eds.; Wiley: Toronto, 2000; Vol. 2, Chapter 26, pp 225–269.
- 2) Scamporrino, E.; Mineo, P.; Scamporrino, A.; Dattilo, S.; Vitalini, D.; Alicata, R. J Polym Sci Part A: Polym Chem 2009, 47, 5682–5689.
- 3) Sugama, T.; Carciello, N. R. Int J Adhes 1993, 13, 257–266.
- 4) Pinnau, I.; Koros, W. J. J Appl Polym Sci 1991, 43, 1491–1502.
- 5) Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. Chem Rev 2004, 104, 4587–4611.
- 6) Higashihara, T.; Matsumoto, K.; Ueda, M. Polymer 2009, 50, 5341–5357.
- 7) Iojoiu, C.; Sanchez, J-Y. High Perform Polym 2009, 21, 673–692.
- 8) Rikukawa, M.; Sanui, K. Prog Polym Sci 2000, 25, 1463–1502.
- 9) Yang, Y.; Holdcroft, S. Fuel Cells 2005, 5, 171–186.
- 10) Genova-Dimitrova, P.; Baradie, B.; Foscallo, D.; Poissonon, C.; Sanchez, J. Y. J Membr Sci 2001, 185, 59–71.
- 11) Iojoiu, C.; Genova-Dimitrova, P.; Marechal, M.; Sanchez, J. Y. Elettrochim Acta 2006, 51, 4789–4801.
- 12) Blaco, J. F.; Nguyen, Q. T.; Schatzel, P. J Appl Polym Sci 2002, 84, 2461–2473.

- 13) Keres, J. A.; Cui, W.; Reichle, S. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1996, 43, 2421–2438. Vallejo, E.; Pourcelly, G.; Gavach, C.; Mercier, R.; Pineri, M.J Membr Sci 1999, 160, 127–137.
- 14) Lee, H. S.; Badama, A. S.; Roy, A; McGrath, J. E. J Polym Sci Part A: Polym Chem 2007, 45, 4879–4890.
- 15) Yu, X.; Roy, A.; Dunn, S.; Yang, J.; McGrath, J. E. Macromol Symp 2006, 245, 439–449.
- 16) Ghassemi, H.; McGrath, J. E.; Zawodzinski, T. A. Polymer 2006, 47, 4132–4139.
- 17) Lee, H. S.; Roy, A.; Lane, O.; Dunn, S.; McGrath, J. E. Polymer 2008, 49, 715–723.
- 18) Kim, Y. S.; Dong, L.; Hickner, M. A.; Pivovar, B. S.; McGrath, J.E.Polymer 2003, 44, 5729–5736.
- 19) Wang, Z.; Ni, H.; Zhao, C.; Li, X.; Zhang, G.; Shao, K.; Na, H. J Membr Sci 2006, 285, 239–248.
- 20) Weisse, H.; Keul, H.; Hocker, H. U.S. Patent 6,451,921 B2, 2002.
- 21) Wang, F.; Hickner, M.; Ji, Q.; Harrison, W.; Mecham, J.; Zawodzinski, T. A.; McGrath, J. E. Macromol Symp 2001, 175, 387–395.
- 22) Ueda, M.; Toyota, H.; Ochi, T.; Sugiyama, J.; Yonetake, K.; Masuko, T.; Teramoto, T., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1993, 31, 85.

- 23) Li, Y.; Wang, F.; Yang, J.; Liu, D.; Roy, A.; Case, S.; Lesko, J.; McGrath, J. E. *Polymer* 2006, 47, 4210–4217.
- 24) Lee, M.; Park, J. K.; Lee, H. S.; Lane, O.; Moore, R. B.; McGrath, J. E.; Baird, D. G. *Polymer* 2009, 50, 6129–6138.
- 25) Wang, F.; Hickner, M.; Kim, Y. S.; Zawodzinski, T. A.; McGrath, J. E. *J Membr Sci* 2002, 197, 231–242.
- 27) Sugama T, Carciello NR. *Int J Adhesion & Adhesives* 1993;13:257
- 28) Pinnau I, Koros JW. *Journal of Appl. Polymer Science* 1991;43:1491
- 29) McGrail PT. *Polym Int* 1996;41:103
- 30) Puglisi, C.; Samperi, F.; Cicala, G.; Recca, A.; Restuccia, C. L. *Polymer* 2006, 47, 1861–1874.
- 31) Guan, R.; Zou, H.; Lu, D.; Gong, C.; Liu, Y. *Eur Polym J* 2005, 41, 1554–1560.
- 32) Muthu Lakshmi, R. T. S.; Vyas, M. K.; Brar A. S.; Varma, I. K. *Eur Polym Mater* 2006, 42, 1423–1432.
- 33) Pang, J.; Zhang, H.; Li, X.; Jiang, Z. *Macromolecules* 2007, 40, 9435–9442.
- 34) Matsumoto, K.; Higashihara, T.; Ueda, M. *Macromolecules* 2009, 42, 1161–1166.
- 35) Yoshimura, K.; Iwasaki, K. *Macromolecules* 2009, 42, 9302–9306.

- 36) Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Samperi, F. In Mass Spectrometry of Polymers; Montaudo, G.; Lattimer, R. P., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2002; Chapters 2, 10.
- 37) Puglisi, C.; Samperi, F.; Di Giorgi, S.; Montaudo, G. Polym Degrad Stab 2002, 78, 369–378.
- 38) Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Samperi, F. Rev Prog Polym Sci 2006, 31, 277–357.
- 39) Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F. Rapid Commun Mass Spectrom 1995, 9, 453–460.
- 40) Pasch, H.; Schrepp, W. In MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers; Springer-Verlag: Berlin, 2003; 298
- 41) Sankir, M.; Bhanu, V. A.; Harrison, W. L.; Ghassemi, H.; Wiles, K. B.; Glass, T. E.; Brink, A. E.; Brink, M. H.; McGrath, J. R. J Appl Polym Sci 2006, 100, 4595–4602.
- 42) Maes, C.; Devaux, J.; Legras, R.; Parsons, W.; McGrail, P. T. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1994, 32, 3171–3182.
- 43) Mendichi, R.; Giacometti Schieron, A. In Current Trends in Polymer Science; Pandalai, S.G., Ed.; TWR Network: Trivandrum India, 2001; Vol. 6, pp 17–32.
- 44) User's manual TA 3000 system. Greifensee: Mettler Instrument, AG; 1984.

- 45) Della Gatta, G.; Richardson, MJ.; Sarge, SM.; Stølen, S.; Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem* 2006, 78 (7), 1455-76.
- 46) Csaba, N.; Handbook of thermal analysis and calorimetry. In: Gallagher Patrick K, Brown Michael E, editors. Principles and practice, Vol. 1. Elsevier; 1998.
- 47) Wang, F.; Glass, T.; Li, X.; Hickner, M.; Kim, Y. S.; McGrath J. E. *Polym Prepr* 2002, 43, 492–493.
- 48) Kim, I.C.; Yoon, H.G.; Lee, K.; *J Appl Polym Sci* 2002, 84, 1300–1307.
- 49) Kissinger, HE.; Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 1957, 29(11), 1702-6.
- 50) Samperi, F.; Puglisi, C.; Ferreri, T.; Messina, R.; Cicala, G.; Recca, A.; Restuccia, C. L.; Scamporrino, A. *Polym Degrad Stab* 2007, 95, 1304–1315.
- 51) Abate, L.; Blanco, I.; Cicala, G.; Mamo, A.; Recca, G.; Scamporrino, A.; The influence of chain rigidity on the thermal properties of some novel random copolyethersulfones. *Polym Degrad Stab* 2010, 95(5), 798-802.
- 52) Samperi, F.; Battiato, S.; Puglis, C.; Asarisi, V.; Recca, A.; Cicala, G.; Mendichi, R. ; Synthesis and Characterization of Sulfonated Copolyethersulfones. *J. Polym Sci. Part A: Polym Chem.* 2010, 48, 3010-3023.