

596

34. - Analisi all'infrarosso di miscele fisiche o innestate di poliacido acrilico e polipropilene

Estratto da:

Quaderni de « La Ricerca Scientifica » n. 58
Istituto di Ricerca sulle Acque (Rapporto n. 2)

34. - Analisi all'infrarosso di miscele fisiche o innestate di poliacido acrilico e polipropilene

34. - Analisi all'infrarosso di miscele fisiche o innestate di poliacido acrilico e polipropilene ⁽¹⁾

GIULIO NATTA, MARIO PEGORARO & AMABILE PENATI

Istituto di Chimica Industriale, Politecnico - Milano

Riassunto. — Per analizzare in modo quantitativo campioni di poliacido acrilico (PAA) innestato su polipropilene isotattico (PP) abbiamo messo a punto un metodo I.R. Il rapporto R tra l'assorbanza a $5,85 \mu$ caratteristica del PAA ed il contributo dell'assorbanza totale a $3,45 \mu$ dovuto al solo PP, è stato correlato con i valori del rapporto tra le concentrazioni dei due polimeri. La curva di taratura è stata preparata utilizzando sia miscele fisiche dei due polimeri aventi composizione nota sia polimeri innestati la cui composizione è stata accertata per analisi elementare. La funzione $R =$

$f\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$ è stata interpretata con un polinomio i cui coefficienti sono stati trovati con il metodo dei minimi quadrati e con l'aiuto di un calcolatore elettronico. Risulta che la funzione è rappresentabile già con buona approssimazione da una retta passante per l'origine. Abbiamo indicato inoltre un metodo che utilizza il rapporto tra i valori delle assorbanze complessive alle lunghezze d'onda indicate riportandole in funzione del rapporto delle concentrazioni e che può essere utile per una semplice utilizzazione dello spettro.

$$\text{CDU } 535.8 \quad 532.711.7 \quad (45)$$

1. - Introduzione

Nel corso delle ricerche da noi effettuate allo scopo di preparare polipropilene modificato per innesto con monomeri che danno polimeri idrofili, è stato necessario mettere a punto un metodo di analisi quantitativa delle miscele polimeriche ottenute durante la reazione di innesto. Riferiamo qui sull'analisi del sistema polipropilene (PP) — poliacido acrilico (PAA) da noi usato per la fabbricazione di membrane permeabili all'acqua ed in essa insolubili. E' noto che durante la reazioni di innesto si ha la formazione di polimero innestato e di omopolimero del monomero reagente, mentre resta del polimero iniziale (PP) non reagito. Poiché l'omopolimero nel nostro caso è solubile in acqua è necessario estrarlo dal grezzo di polimerizzazione

⁽¹⁾ Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. - Contratto di ricerca n. 26, Rep. AIDRO.

per poter fabbricare membrane permeabili e del tutto insolubili all'acqua. La estrazione del PAA omopolimero viene effettuata con metanolo o con acqua bollente in un estrattore di Kumagawa. Il residuo è costituito da una miscela di PP non reagito e PP innestato. Dato che talvolta il grado di avanzamento della reazione di innesto non è unitario e dato il numero e la complessità delle operazioni di frazionamento, è alquanto oneroso fondare la analisi del materiale residuo alle estrazioni su soli dati ponderali.

Abbiamo trovato utile perciò mettere a punto un metodo di analisi che non risente dell'accuratezza delle operazioni di frazionamento. Abbiamo cioè determinato all'infrarosso il rapporto fra opportune bande di assorbimento dello spettro di campioni contenenti PAA e PP aventi composizione nota ottenendo una curva di taratura. Questo metodo è utile per l'analisi sia di grezzi di reazione che di residui all'estrazione metanolica o acquosa dei grezzi stessi.

2. - Parte sperimentale

2.1. - Preparazione dei campioni

Per preparare i campioni da utilizzare per la taratura è necessario miscelare i due omopolimeri in rapporti ponderali noti. E' più complicato e soggetto ad errori usare grezzi di reazione o polimeri innestati in quanto essi hanno generalmente composizione direttamente determinabile solo per analisi elementare in quanto i metodi di titolazione acidimetrica non danno buoni risultati poiché gli innestati sono insolubili in acqua. Per preparare dei campioni per la taratura ci si è orientati perciò verso miscele fisiche di PP privato degli stabilizzanti per dissoluzione e riprecipitazione e di PAA ottenuto polimerizzando in benzene, acido acrilico distillato, con perossido di benzoile come iniziatore [2]. Le miscele fisiche risultano titolabili in mezzo acquoso poiché il PAA è totalmente solubile in acqua in quanto non è legato chimicamente al PP.

La purificazione del PP⁽²⁾ è stata eseguita sciogliendo il polimero a 140°C in tetralina distillata di fresco ed esente da perossidi in modo da ottenere una soluzione avente una concentrazione del 5% circa, alla quale è stato poi addizionato alcool n-butilico fino a leggero intorbidamento. Quindi la soluzione è stata versata in un eccesso di metanolo tenuto in agitazione a temperatura ambiente. Il precipitato ottenuto è stato estratto in Kumagawa

⁽²⁾ Prodotto commerciale Moplen AS 50
135°C

[η] = 2,51 p.f. 171°C
tetralina

Cristallinità ai raggi X dopo ricottura per 4 ore a 135°C = 69%.

con acetone bollente per 10 ore e dopo essiccamento si presenta con l'aspetto di corti filamenti bianchi.

Per preparare delle miscele fisiche di PP e di PAA il più possibile omogenee si è trovato che il miglior metodo è quello di sospendere i due polimeri in n-eptano e di trattarli con un macinatore centrifugo (Ultraturrax): in questo modo si ottiene una polvere finissima, ben mescolata dei due polimeri; ma poiché il PAA resta preferenzialmente aderente alle parti metalliche non mobili dell'Ultraturrax si ha l'inconveniente che le percentuali dei due polimeri preventivamente stabilite risultano variate. Ciò richiede una valutazione analitica successiva della composizione percentuale risultante che si presenta abbastanza agevole poiché le miscele fisiche risultano analizzabili per titolazione acidimetrica del PAA. Le miscele fisiche contengono il PP, il PAA e l'umidità che accompagna sempre il poliacido. Il metodo migliore per la analisi è risultato quello di titolare il PAA con NaOH N/10 e fenolftaleina secondo Staudinger [6]. Come è noto al viraggio si aggiunge NaCl per consentire a tutti i gruppi funzionali acidi di essere salificati. Per questa titolazione una data quantità di miscela fisica deve essere portata a contatto con acqua. Siccome il PP presente è insolubile in acqua ed ha un basso peso specifico, esso provoca il galleggiamento della miscela, rallentando la velocità di dissoluzione del PAA. Si è trovato conveniente perciò racchiudere la miscela fisica da analizzare in una reticella di acciaio inossidabile da 4.200 maglie al cm² in modo che il tutto resti immerso nell'acqua. Per favorire la dissoluzione del PAA si scalda all'ebollizione in acqua distillata per qualche ora, quindi dopo raffreddamento si titola. In questo modo si stabilisce la quantità esatta di PAA. Le reticelle contenenti il PP vengono poi poste in estrattori di Kumagawa contenenti H₂O all'ebollizione in modo da eliminare i sali sodici rimasti adsorbiti sul PP. Si essicca successivamente in stufa sotto vuoto per eliminare l'acqua e si pesa il PP residuo. Stabilita così la composizione (esente da umidità) della miscela fisica esaminata si può passare alla registrazione del suo spettro I.R.

2.2. - Esecuzione dello spettro I.R.

Per la preparazione dei provini da analizzare con l'I.R. si sono presi in esame diversi metodi:

a) Lo stampaggio. Esso deve essere scartato per il motivo che il PP e il PAA presentano viscosità molto diverse alla temperatura di stampaggio, ciò favorisce uno smiscelamento delle due fasi polimeriche. Inoltre si osserva che aumentando la concentrazione del poliacido i film si raggrinzano.

b) L'uso di una soluzione della miscela fisica da stendere su vetri di NaCl si è dovuto scartare, perché non si sono trovate le condizioni adatte per fare coprecipitare contemporaneamente e pseudoomogeneamente i due polimeri.

c) Metodo della pastiglia di KBr. Questo è stato il metodo da noi utilizzato anche se ha presentato alcuni inconvenienti dovuti principalmente alla difficile omogeneizzabilità delle miscele fisiche dei due polimeri. Si è osservato che la curva di taratura ottenuta con i polimeri innestati, che sono praticamente omogenei perché le catene del PAA sono chimicamente legate al PP, era spostata rispetto a quella ottenuta con le miscele fisiche, ossia le miscele fisiche risultavano apparentemente più ricche in PAA. La causa di questo fenomeno è attribuibile al fatto che macinando la miscela fisica assieme al KBr, il PAA si mescola subito bene mentre il PP resta compatto ad isole ben visibili nella pastiglia: questo fenomeno riduce mediamente l'assorbimento di raggi infrarossi da parte del PP e la miscela risulta apparentemente più ricca di PAA. Rimacinando diverse volte la pastiglia già formata l'azione meccanica di macinazione risulta molto più efficace nel rendere più omogenea la miscela. Per ogni prova si è rimacinata la pastiglia anche dieci volte, fino a che si è ottenuto un valore costante del rapporto fra le assorbanze prescelte: ciò è indice di raggiunta omogeneità. Durante queste operazioni il KBr assorbe umidità dall'ambiente, perciò prima di eseguire lo spettro I.R. occorre lasciare la pastiglia in stufa sotto vuoto a 110°C, sino a che essa è anidra ⁽³⁾.

3. - Scelta delle bande caratteristiche di assorbimento

Si è scelta come banda caratteristica di assorbimento del PAA quella a 5,85 μ (banda del gruppo C=O) e per il PP la banda a 3,45 μ (stretching del gruppo C-H) (fig. 1). Si è scelta questa assorbanza del PP a preferenza di altre perché essa non è influenzata dalla cristallinità e quindi dai trattamenti termici che può aver subito in precedenza il materiale.

A 3,45 μ però anche il PAA presenta una banda di assorbimento che si somma a quella del PP. Si è dovuto quindi valutare quale fosse il contributo dovuto al PAA. Si sono fatti diversi spettri del PAA omopolimero per vedere quale fosse il rapporto per esso, tra le due assorbanze a 5,85 μ e 3,45 μ . Si è visto che questo rapporto non è costante se non si usa un provino anidro: la causa è dovuta all'acqua assorbita del PAA. Dopo aver essiccato però la pastiglia sotto vuoto a 110° C si trova che la assorbanza a 5,85 μ è 2,5 volte superiore di quella a 3,45 μ . Inoltre abbiamo valutato in modo statistico, come successivamente indicato, tale rapporto. Il valore ottenuto in questo modo (2,22) è da giudicare più attendibile in quanto è ricavato con la metodologia seguita nella preparazione della curva di taratura.

⁽³⁾ Le misure I.R. sono state eseguite con un apparecchio INFRACORD mod. 137 della PERKIN ELMER.

La scelta della linea di base, necessaria per valutare il valore numerico dell'assorbanza $A_{5,85}$ è stata semplificata dal fatto che la banda è praticamente simmetrica: abbiamo cioè scelto un segmento praticamente orizzontale congiungente il punto di iniziale assorbimento e quello di fine assorbimento. Per la banda a $3,45 \mu$ abbiamo osservato che nei campioni costituiti da pastiglie, l'inizio della banda si trova ad un livello più basso di quello della fine. Ciò è attribuibile a fenomeni di diffusione selettiva nel campo delle basse lunghezze d'onda dovuti al KBr. Osservando infatti spettri I.R. ottenuti con dei film omogenei si vede che il punto di inizio e la fine della banda a $3,45 \mu$ si trovano praticamente al medesimo livello. Si è presa perciò come linea di base quella ottenuta tracciando una linea orizzontale partente dal picco finale della banda.

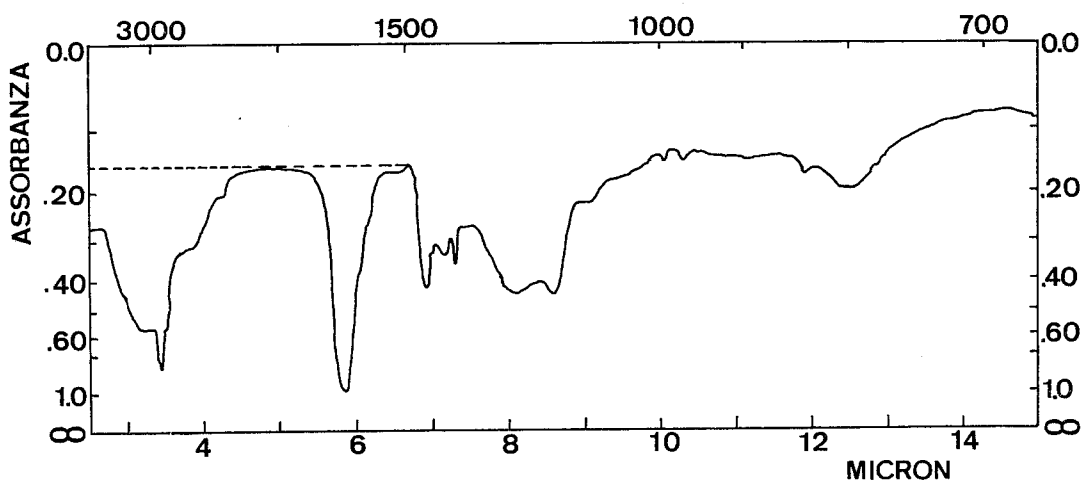


FIG. 1. - Spettro I.R. di una miscela fisica di PP e PAA. Le linee tratteggiate sono state assunte come linee di base.

4. - Correlazioni assorbanze-concentrazioni

4.1. - Correlazione usuale

E' noto che l'assorbanza a una certa lunghezza d'onda i dovuta ad una sostanza j presente in una miscela in un provino di spessore b , è esprimibile in funzione della concentrazione della sostanza γ_j e di un coefficiente α_{ij} caratteristico ad una certa lunghezza d'onda della sostanza stessa [3]. Secondo la legge di Lambert-Beer:

$$(1) \quad A_{ij} = \alpha_{ij} b \gamma_j$$

Poiché le assorbanze sono additive [4] se due diverse sostanze assorbono la radiazione I.R. alla medesima lunghezza d'onda, l'assorbanza totale a questa lunghezza d'onda è la semplice somma delle assorbanze individuali.

Perciò nel nostro caso indicando con l'indice $j = 1$ il PAA e con $j = 2$ il PP e indicate le lunghezze d'onda a $3,45 \mu$ e $5,85 \mu$ ritenute le più opportune per l'analisi con gli indici $i = 1$ e $i = 2$ risulta:

$$(2) \quad A_{3,45} = A_{11} + A_{12} = \alpha_{11} b\gamma_1 + \alpha_{12} b\gamma_2$$

$$(3) \quad A_{5,85} = A_{21} = \alpha_{21} b\gamma_1$$

infatti come detto sopra a $3,45 \mu$ ambedue i polimeri assorbono la radiazione I.R. mentre a $5,85 \mu$ si ha l'assorbanza del solo PAA ($A_{22} = 0$).

Facendo il rapporto per uno stesso campione tra l'assorbanza totale a $5,85 \mu$ e quella a $3,45 \mu$ dovuta al solo PP si ottiene, tenuto conto della (2)

$$(4) \quad R = \frac{A_{21}}{A_{12}} = \frac{A_{5,85}}{A_{3,45} - A_{11}}$$

Si osserva che R è indipendente dallo spessore b del campione. Il termine A_{11} può essere ricavato dalle seguenti considerazioni: per il PAA puro l'intensità delle due bande è espressa dalle seguenti equazioni:

$$(5) \quad A_{11} = \alpha_{11} b\gamma_1$$

$$(6) \quad A_{21} = \alpha_{21} b\gamma_1$$

facendo il rapporto delle due

$$(7) \quad \frac{A_{21}}{A_{11}} = \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{11}} = k$$

perciò

$$(8) \quad A_{11} = A_{21}/k = A_{5,85}/k$$

quindi l'equazione (4) diventa:

$$(9) \quad R = \frac{A_{5,85}}{A_{3,45} - \frac{A_{5,85}}{k}}$$

Una volta assegnato il valore di $k = 2,22$, si è in grado di valutare i vari rapporti R , quando vengono misurate le assorbanze totali $A_{5,85}$ e $A_{3,45}$.

Utilizzando la (1) è facile vedere che tra il rapporto R e le concentrazioni C_1 e C_2 dei due polimeri riferite al sistema costituito dai due polimeri esiste la relazione:

$$(10) \quad R = \frac{\alpha_{21} b \gamma_1}{\alpha_{12} b \gamma_2} = K' \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = K' \frac{C_1}{C_2}$$

Come è noto [5] K' non può essere considerato a rigore costante in un largo campo di concentrazioni poiché i coefficienti α_{ij} dipendono anche dalle interazioni tra le sostanze presenti, che sono funzione della loro concentrazione. Riportando quindi in un diagramma, R sulle ordinate e C_1/C_2 sulle ascisse è possibile ottenere per miscele note una curva di taratura.

Analizzando una serie di miscele fisiche la cui composizione è stata accertata con il metodo analitico sopra esposto abbiamo ottenuto le coordinate R , $100 \cdot C_1/C_2$ dei punti della curva di taratura (Tab. 1). Il fattore 100 è stato introdotto per comodità. Prendendo inoltre in esame una serie di polimeri innestati le cui concentrazioni in PAA e PP erano state determinate mediante analisi elementare, sono state ottenute le coordinate dei rispettivi punti (Tab. 2). L'analisi elementare è stata eseguita dosando C e H e per conferma dosando in taluni casi l'ossigeno con metodo diretto [1].

TABELLA 1. - Valori ottenuti analizzando miscele fisiche

$\frac{C_1}{C_2 + C_1} \cdot 100$	$100 \frac{C_1}{C_2}$	$R = A_{21}/A_{12}$
0,86	0,87	0,139
7,5	8,1	0,526
12	13,7	0,88
22,3	28,7	0,902
35	53,8	1,03
46,1	85,8	2,24
46,2	85,8	2,21
60	150	4,37
66,3	197	4,82

4.2. - Correlazione tra rapporti delle assorbanze direttamente misurate e rapporti tra le concentrazioni

Facendo il rapporto tra la (2) e la (3), si ottiene tenuto conto della (7) e della (10)

$$(11) \quad R' = \frac{A_{3,45}}{A_{5,85}} = \frac{\alpha_{11}}{\alpha_{21}} + \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{21}} \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{1}{k} + \frac{1}{K'} \frac{C_2}{C_1}$$

Nel caso che k e K' vengano considerati costanti (ciò vale in prima approssimazione) la (11) può essere considerata una retta avente intercetta

TABELLA 2. - Valori ottenuti analizzando polimeri innestati

$\frac{C_1}{C_2+C_1} \cdot 100$	$100 \frac{C_1}{C_2}$	$R = A_{21}/A_{12}$
6,5	6,95	0,187
7,88	8,55	0,335
8,32	9,07	0,216
9,5	10,5	0,355
12,8	14,7	0,611
14,1	16,4	0,687
24,5	32,5	0,875
25,4	34,1	0,671
32,9	49	1,25

all'origine $\frac{1}{k}$ e pendenza $\frac{1}{K'}$. Più in generale il rapporto R' può essere

espresso in funzione di C_2/C_1 (in quanto $\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{21}}$ può essere ritenuto funzione della concentrazione) secondo un polinomio:

$$(12) \quad R' = a_0 + a_1 \left(\frac{C_2}{C_1}\right) + a_2 \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^2 + \dots$$

$$\text{ove } a_0 = \frac{1}{k}.$$

Abbiamo in tal modo calcolato il coefficiente $1/k$ utilizzando il metodo dei minimi quadrati (vedi appendice II); abbiamo trovato che la (12) è abbastanza bene approssimata da una equazione lineare (fig. 2): il valore di $1/k$ calcolato con questa approssimazione è 0,45 che è abbastanza in buon accordo con il valore determinato sperimentalmente sul PAA puro (0,4). Nel calcolo non abbiamo utilizzato valori di C_2/C_1 troppo elevati (miscele molto povere in PAA) perché piccoli errori nella valutazione di C_1 portano a gravi incertezze nei valori di C_2/C_1 .

5. - Ricerca di una equazione rappresentante la curva di taratura

Per la soluzione del problema si può prendere in considerazione sia l'equazione (10) che l'equazione (11) che sono del tutto equivalenti. La (11) è di più immediata utilità pratica, in quanto R' è direttamente misurabile sugli spettri I.R., mentre R deve essere ottenuto con qualche calcolo.

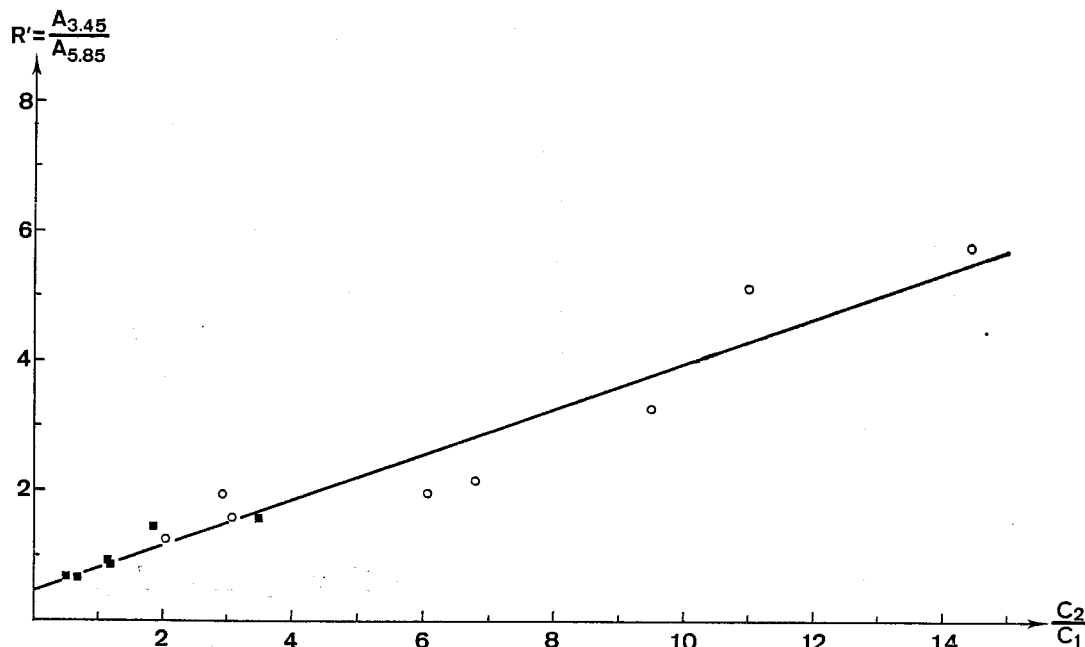


FIG. 2. - Rappresentazione grafica dell'equazione:

$$(18) \quad R' = 0,45 + 0,35 \frac{C_2}{C_1}$$

- Punti sperimentali corrispondenti a polimeri innestati
- Punti sperimentali corrispondenti a miscele fisiche.

5.1. - Curve che rappresentano l'equazione (10)

Per esprimere in modo semplice l'equazione (10) abbiamo scelto il polinomio

$$(13) \quad y = a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n$$

caratterizzato dal fatto che passa per l'origine; nel nostro caso, y è il rapporto R ed x è $100.C_1/C_2$.

I coefficienti a_i del polinomio sono stati da noi trovati con il metodo dei minimi quadrati che impone di rendere minima la somma dei quadrati delle deviazioni delle singole misure. La deviazione di una singola misura è la differenza fra il valore di y calcolato secondo la (13) e quello misurato sperimentalmente. La somma dei quadrati degli scarti è funzione delle incognite a_i e il suo valore minimo viene trovato derivando la medesima somma rispetto a ciascuno dei coefficienti incogniti a_i .

Si ottiene così un sistema lineare di equazioni nelle incognite a_i . La soluzione di questo sistema è particolarmente onerosa quando il numero dei coefficienti a_i è molto grande. Abbiamo ritenuto perciò utile utilizzare il calcolatore elettronico IBM 7040 con un programma di calcolo da noi elaborato, riportato in appendice. Tale programma consente di risolvere successivamente il sistema lineare incrementando di volta in volta l'ordine del polinomio e cioè aumentando anche il numero dei coefficienti a_i .

Da questo calcolo cioè si ottiene un diverso numero di coefficienti a_i che corrispondono a diverse approssimazioni dell'equazione (13) (Tab. 3). Dall'esame dei valori dei coefficienti (Tab. 3) si può arguire che è già sufficiente assumere l'ordine 1 o al massimo 2 per il polinomio interpolatore con buona approssimazione. Le equazioni risolventi che tengono conto di tutti i dati da noi raccolti sono:

$$(14) \quad R = 0,026 x$$

$$(15) \quad R = 0,028 x - 0,000012 x^2$$

$$\text{dove } x = 100 \cdot \frac{C_1}{C_2}$$

La fig. 3 riporta i valori sperimentali R in funzione di $100.C_1/C_2$ e le curve interpolatrici calcolate secondo la (14) e la (15). Noto sperimentalmente R , utilizzando una di queste equazioni (14) e (15) o più semplicemente il grafico corrispondente e utilizzando la

$$(16) \quad C_1 + C_2 = 1$$

si possono ricavare C_1 e C_2 .

TABELLA 3.

$$\text{PolimONIO } y = a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n + \dots$$

Ordine n.	Valore numerico dei coefficienti a_i nel caso di sole miscele fisiche, calcolate dai dati di Tab. 1.				
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
1	$2,6 \cdot 10^{-2}$				
2	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$-1,5 \cdot 10^{-5}$			
3	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$-4,8 \cdot 10^{-7}$		
4	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$-8,1 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$-2,2 \cdot 10^{-8}$	
5	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$-3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$-3,7 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{10}$
Ordine n.	Valore numerico dei coefficienti a_i nel caso di soli prodotti innestati, calcolati dai dati di Tabella 2				
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
1	$2,6 \cdot 10^{-2}$				
2	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$-2,5 \cdot 10^{-4}$			
3	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$		
4	$-1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$-3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	
5	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$-1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$-3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
Ordine n.	Valore numerico dei coefficienti a_i nel caso di tutti i prodotti esaminati, calcolati da tutti i dati di Tabella 1 e 2.				
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
1	$2,6 \cdot 10^{-2}$				
2	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$-1,2 \cdot 10^{-5}$			
3	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$-2,9 \cdot 10^{-7}$		
4	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$-6,2 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$-1,9 \cdot 10^{-8}$	
5	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$-1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$-1,8 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$

La fig. 3 riporta parallelo all'asse delle x un asse ausiliario che rappresenta i valori $\frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot 100$ corrispondenti ai valori di $100 \cdot C_1 / C_2$.

5.2. - Modificazione dell'equazione (10)

Per non eseguire questa serie di operazioni abbiamo elaborato anche un'equazione empirica di validità non generale del tipo di polinomio simile

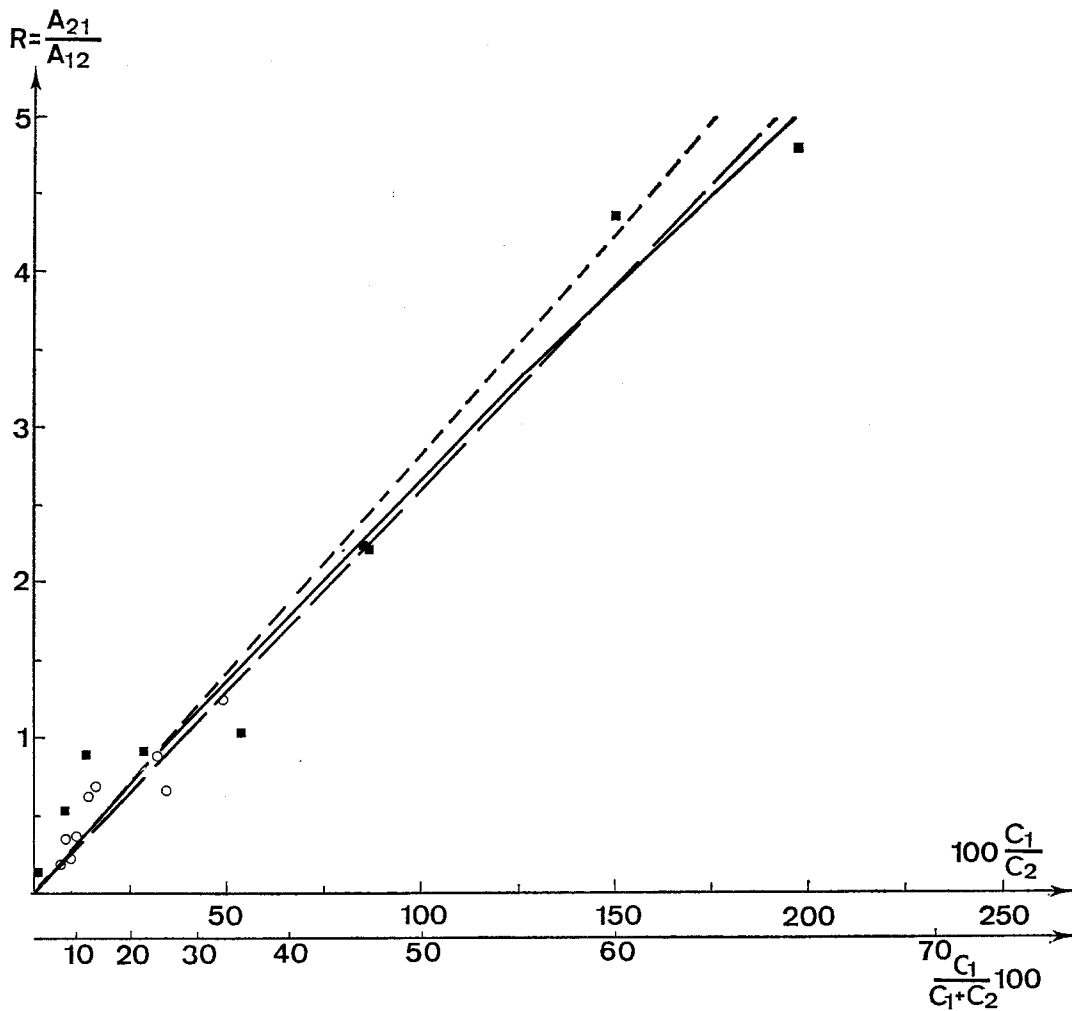


FIG. 3. - Rappresentazione dell'equazione:

$$(14) R = 0,26 \cdot 100 \frac{C_1}{C_2}$$

— — Rappresentazione dell'equazione:

$$(15) R = 0,028 \left(100 \frac{C_1}{C_2}\right) - 0,000012 \left(100 \frac{C_1}{C_2}\right)^2$$

— — — Rappresentazione della funzione:

$$R = f\left(\frac{C_1}{C_2}\right) \text{ ricavata dalla } R' = f\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$$

○ Punti sperimentali corrispondenti a polimeri innestati

■ Punti sperimentali corrispondenti a miscele fisiche.

a quello (13) in cui $x = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot 100$ e $y = R$. In questo modo abbiamo trovato sempre col metodo dei minimi quadrati, i coefficienti a_i dei polinomi

di vario ordine. Abbiamo ritenuto che il polinomio di ordine 3 corredi i dati sperimentali in modo soddisfacente.

L'equazione:

$$(17) \quad R = 0,053 x - 0,0013 x^2 + 0,000024 x^3$$

dove $x = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot 100$ è stata ottenuta utilizzando tutti i dati sperimentali.

In questo modo conoscendo R dalla fig. 4 o dalla eq. (17) si ha direttamente il valore della concentrazione $\frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot 100$. La validità di questa equazione (17) è limitata a campi di $\frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot 100$ non troppo vicini a 100

perché l'equazione non prevede che R vada ad infinito per $\frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot 100 = 100$ come invece deve essere.

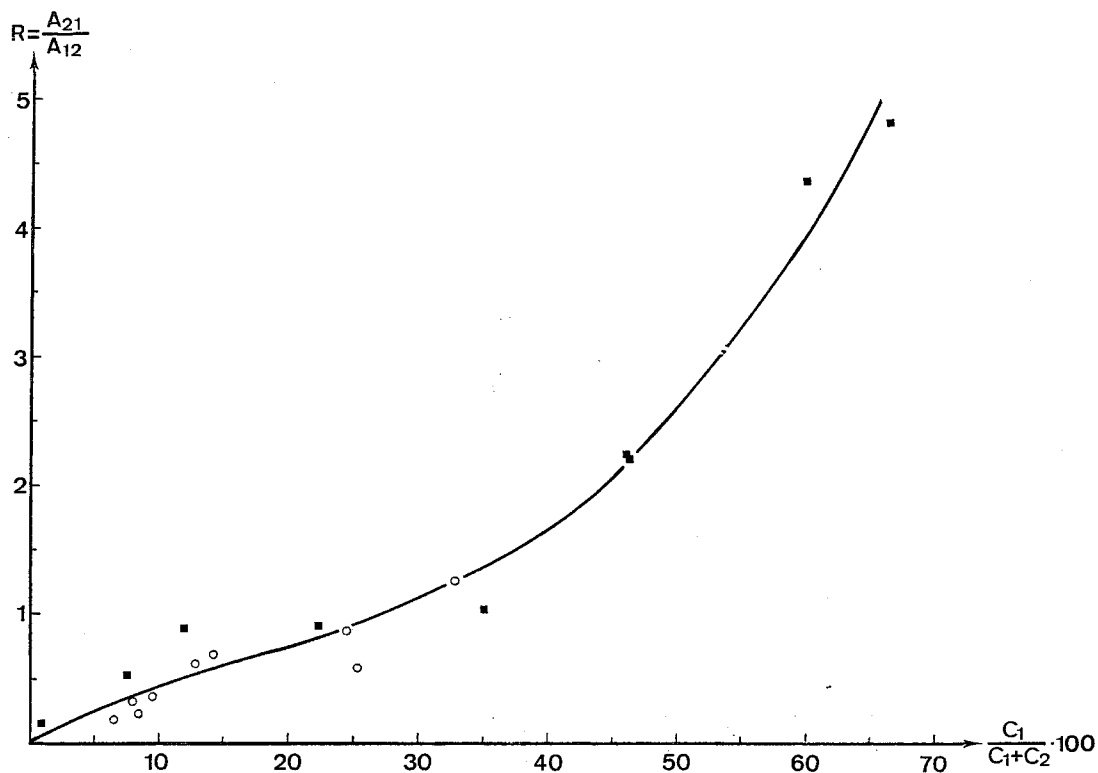


FIG. 4. - Rappresentazione grafica dell'equazione:

$$(17) \quad R = 0,053 x - 0,0013 x^2 + 0,000024 x^3 \text{ dove } x = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot 100$$

- Punti sperimentali corrispondenti a polimeri innestati
- Punti sperimentali corrispondenti a miscele fisiche.

5.3. - Curve che rappresentano l'equazione (11)

Sempre operando col metodo dei minimi quadrati e con l'ausilio del calcolatore elettronico secondo il programma riportato in appendice II abbiamo ottenuto per il polinomio di primo grado l'equazione

$$(18) \quad R' = 0,45 + 0,35 \frac{C_2}{C_1}$$

La rappresentazione grafica è riportata in fig. 2.

A scopo di confronto in fig. 3 riportiamo la curva $R = f\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$ ricavata dalla $R' = f\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$. Si osserva che i risultati sono praticamente equivalenti: risulta inoltre che il reciproco del coefficiente della (14) moltiplicato 100 non si discosta troppo dal coefficiente angolare della (18).

6. - Conclusioni

Abbiamo eseguito una curva di taratura all'I.R. misurando le assorbanze a $5,85 \mu$ e $3,45 \mu$ di miscele di PAA e PP sia fisiche che innestate aventi composizione nota. Si sono correlati i rapporti delle assorbanze a $5,85 \mu$ del PAA e l'assorbanza a $3,45 \mu$ dovuta al solo PP, con i rapporti delle concentrazioni dei due polimeri.

Si è trovato un polinomio che interpreta i dati col metodo dei minimi quadrati e si è indicata inoltre un'altra correlazione empirica corrispondente pure a un polinomio che correla R con la composizione percentuale dei polimeri, che risulta più pratica per l'uso diretto e sufficientemente esatta almeno in campi non troppo vasti di concentrazioni del PAA. Inoltre si è indicata una correlazione che utilizza direttamente il rapporto tra le assorbanze sperimentali a $3,45 \mu$ e $5,85 \mu$.

APPENDICE I

Elaborazione col metodo dei minimi quadrati del polinomio

$$(13) \quad y = a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$$

Il sistema di equazioni che si ricava derivando la somma dei quadrati degli scarti tra valori di y calcolati e osservati rispetto a ciascuno dei coefficienti a_i del polinomio (13) è

$$a_1 (\sum x_i^2) + a_2 (\sum x_i^3) + \dots + a_n (\sum x_i^{n+1}) - \sum x_i y_i = 0$$

$$a_1 (\sum x_i^3) + a_2 (\sum x_i^4) + \dots + a_n (\sum x_i^{n+2}) - \sum x_i^2 y_i = 0$$

$$a_1 (\sum x_i^{n+1}) + a_2 (\sum x_i^{n+2}) + \dots + a_n (\sum x_i^{n+n}) - \sum x_i^n y_i = 0$$

Noti sperimentalmente tutti i generici x_i ed y_i è possibile risolvere il sistema di equazioni lineari rispetto ai coefficienti incogniti a_i . Per la soluzione del sistema abbiamo ritenuto utile preparare il programma di calcolo in Fortran 4 che qui segue:

```

DIMENSION A(10,11),X(1000),DA(10,11),Y(1000)
READ(5,14) NC
14 FORMAT(13)
MC=0
25 MC=MC+1
IF(MC.GT.NC) GOTO26
DO7 M=1,1000
READ(5,4)X(M) Y(M)
4 FORMAT(F7.2,F6.3)
IF(X(M).EQ.999.0)GOTO13
7 CONTINUE
13 NOBS=M-1
N=0
50 N=N+1
IF(N-6)51,25,25
51 N1=N+1
DO1 I=1,N
DO1 K=1,N1
1 A(I,K)=0.0
DO8 M1=1,NOBS
DO2 I=1,N
DO3 K=1,N
L=I+K
3 A(I,K)=A(I,K)+X(M1)**L
L=I
2 A(I,N1)=A(I,N1)+Y(M1)*(X(M1)**L)
8 CONTINUE
CALL SOLSIS(A,DA,N,10,11)
WRITE(6,19)N
19 FORMAT(1X,14H ELENCO MISURE, ///,1X,24H POLINOMIO INTERPOLATO-
RE,19H DI GRADO,14,///,)
DO30 M=1,NOBS
Y1=0
DO31 I=1,N
31 Y1=Y1+A(I,N1)*(X(M)**I)
18 WRITE(6,20)M,X(M),Y(M),Y1
20 FORMAT(1X,15,F10.3,F12.3,F12.3,/,)
30 CONTINUE
WRITE(6,5)N,(A(I,N1),I=1,N)
5 FORMAT(///,1X,36H COEFFICIENTI DEL POLINOMIO DI GRADO,16,///,110
(1X,E20.8,/,))
GOTO50
26 STOP
END

```

ELENCO DEI SIMBOLI

X	variabile indipendente = $100 \frac{C_1}{C_2} \text{ o } \frac{C_1}{C_1 + C_2} \cdot 100$
Y	variabile dipendente = R
NC	numero complessivo dei cicli di calcolo (= N. dei gruppi di osservazione)
MC	contatore dei cicli di calcolo
DO 7	ciclo lettura dati
N	numero dei coefficienti a_i coincidente col numero delle equazioni da risolvere
M	indice progressivo delle misure (comprende la scheda tappo)
999.0	scheda tappo
NOBS	numero totale misure per ogni ciclo
N 1	numero colonne del sistema compresa quella dei termini noti
I	indice righe del determinante del sistema (da 1 a N)
K	indice colonne del determinante del sistema da 1 a N+1)
A (I, K)	all'entrata della SOLSIS è la matrice del sistema orlata della colonna dei termini noti; all'uscita contiene il vettore soluzione nella colonna dei termini noti, tutti gli elementi sono alterati
DA	matrice duplicata della A(I,K), conserva inalterati i coefficienti del sistema fino all'uscita della subroutine
M 1	indice progressivo delle misure (da 1 a NOBS)
DO 8	ciclo per costruire i coefficienti definitivi della matrice da risolvere
DO 2	costruisce i termini non definitivi della matrice, pertinenti al generico numero corrente di osservazioni
DO 3	fornisce i coefficienti da inserire nelle colonne K esclusa quella dei termini noti (per riga costante)
A (I, N1)	fornisce i termini noti della matrice
SOLSIS	subroutine risoltrice sistema equazioni lineari
Y1	valori di Y calcolati con i coefficienti trovati
DO 31	ciclo che costruisce i valori calcolati Y1 del polinomio (13) in funzione di uno specifico X sperimentale e dei coefficienti trovati dalla SOLSIS
DO 30	estende il ciclo precedente a tutti i valori di X sperimentali
GO TO 50	ripete il ciclo di calcolo dei coefficienti a_i e di Y1 calcolato aumentando di 1 il grado del polinomio.

APPENDICE II

Elaborazione del metodo dei minimi quadrati del polinomio

$$(19) \quad y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$$

Il sistema di equazioni che si ricava derivando la somma dei quadrati degli scarti tra i valori y calcolati e osservati rispetto a ciascuno dei coefficienti a_i del polinomio (19) è

$$a_0 \sum 1 + a_1 \sum x_1 + a_2 \sum x_1^2 + \dots + a_n \sum x_1^n - \sum y_1 = 0$$

$$a_0 \sum x_1 + a_1 \sum x_1^2 + a_2 \sum x_1^3 + \dots + a_n \sum x_1^{n+1} - \sum x_1 y_1 = 0$$

$$a_0 \sum x_1^2 + a_1 \sum x_1^3 + a_2 \sum x_1^4 + \dots + a_n \sum x_1^{n+2} - \sum x_1^2 y_1 = 0$$

$$a_0 \sum x_1^n + a_1 \sum x_1^{n+1} + a_2 \sum x_1^{n+2} + \dots + a_n \sum x_1^{n+n} - \sum x_1^n y_1 = 0$$

Noti sperimentalmente tutti i generici x_i e y_i è possibile risolvere il sistema di equazioni lineari rispetto ai coefficienti incogniti a_i . Per la soluzione del sistema abbiamo ritenuto utile preparare il programma di calcolo in Fortran 4 che qui segue:

```

DIMENSION A(10,11),X(1000),DA(10,11),Y(1000)
READ(5,14)NC
14 FORMAT(13)
MC=0
25 MC=MC+1
IF(MC.GT.NC) GOTO26
DO7 M=1,1000
READ(5,4)X(M),Y(M)
4 FORMAT(F8.3,F6.3)
IF(X(M).EQ.999.0)GOTO13
7 CONTINUE
13 NOBS=M-1
N=1
50 N=N+1
IF(N-7)51,25,25
51 N1=N+1
N2=N-1
DO1 I=1,N
DO1 K=1,N1
1 A(I,K)=0.0
DO8 M=1,NOBS
DO2 I=1,N
DO3 K=1,N
L=I+K-2
3 A(I,K)=A(I,K)+X(M)**L
L=I-1
2 A(I,N1)=A(I,N1)+Y(M)*(X(M)**L)
8 CONTINUE
CALL SOLSIS(A,DA,N,10,11)
WRITE(6,19)N2
19 FORMAT(1X,14H ELENCO MISURE,///,1X,24H POLINOMIO INTERPOLATO-
RE,19H DI GRADO,I4,///,)
DO30 M=1,NOBS
Y1=A(1,N1)
DO31 I=1,N2
31 Y1=Y1+A(I+1,N1)*(X(M)**I)
18 WRITE(6,20)M,X(M),Y(M),Y1

```

```
20 FORMAT(1X,15,F10.3,F12.3,F12.3,/,)
30 CONTINUE
   WRITE(6,5)N2,(A(I,N1),I=1,N)
  5  FORMAT(///,1X,36H COEFFICIENTI DEL POLINOMIO DI GRADO,I6,///,110
     (1X,E20.8,///,))
26  STOP
    END
```

Per la spiegazione dei simboli si rimanda all'Appendice I, inoltre si tenga conto che:

$$X \text{ variabile indipendente} = \frac{C_2}{C_1}$$

Y variabile dipendente

N2 grado del polinomio (19)

Ringraziamo il Dott. A. BALLABIO e il Dott. A. IMMIRZI per l'aiuto prestato nella stesura del calcolo e il Prof. M. PERALDO per le utili discussioni relative alla scelta delle bande di assorbimento I.R.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HOUBEN-WEYL: *Methoden der organischen Chemie* Band II, 154 (Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1953).
- [2] M. L. MILLER: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience, New York, 54, 962 (1960).
- [3] POTTS, W. J.: *Chemical Infrared Spectroscopy*, Vol. I, 159, (New York, John Wiley & Sons Inc., 1963).
- [4] rif. [2] vol. I, pag. 160.
- [5] rif. [2] vol. I, pag. 192.
- [6] STAUDINGER: *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, 371-373 (Berlin, Springer Verlag, 1932).