



Università degli Studi di Padova

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA
CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI
ELETTROFILATURA PER MODIFICA DI SISTEMI
FILTRANTI**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Martina Roso

Laureanda: SILVIA ZANDERIGO

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

A mia nipote Rebecca

Riassunto

L'obiettivo principale di questo lavoro di tesi è quello di produrre un mezzo filtrante che, a parità di efficienza filtrante di mezzi tradizionali, abbia una maggiore permeabilità all'aria, e quindi minori costi di esercizio dovuti a minori perdite di carico. Inoltre ci si è impegnati affinché il prodotto finale sia industrializzabile sia dal punto di vista del processo produttivo, sia come resistenza alle ulteriori lavorazioni.

La maggior permeabilità all'aria è dovuta all'utilizzo di nanofibre, che sono state prodotte attraverso la tecnica dell'elettrofilatura. Lo studio approfondito delle condizioni ambientali, in particolar modo dell'umidità, ha aumentato la conoscenza del processo, rendendo possibile una maggiore riproducibilità dello stesso.

Le nanofibre sono depositate su un tessuto per filtrazione tradizionale. Diventa pertanto fondamentale per il prodotto finito che le fibre non si distacchino dal supporto. A tale scopo si sono adottati dei post-trattamenti termici e meccanici fino a trovare le condizioni in grado di garantire una buona adesione. È stato possibile misurare l'adesione grazie ad una tecnica messa a punto appositamente, che prevede l'utilizzo della DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*).

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1. Tecnica e teoria dell'elettrofilatura	3
1.1. Il processo dell'electrospinning	3
1.1.1. Nanofibre	4
1.1.2. Metodi per produrre nanofibre	4
1.1.3. Tipi di nanofibre ottenibili attraverso il processo di elettrospinnig	6
1.1.4. Descrizione del processo di elettrospinning	7
1.1.5. Polimeri elettrofilabili	9
1.1.6. Parametri.....	9
1.1.6.1. Parametri del sistema.....	10
1.1.6.2. Parametri del processo.....	11
1.1.6.3. Parametri ambientali	12
1.1.7. Applicazioni.....	12
1.1.8. Modelli teorici.....	13
Capitolo 2. La filtrazione	17
2.1. Introduzione	17
2.2. Meccanismi di filtrazione	18
2.3. Classificazione dei filtri.....	20
2.3.1. Rating assoluto.....	20
2.3.2. Rating nominale	21
2.3.3. Rating mediato	21
2.3.4. Beta ratio.....	21
2.3.4.1. Efficienza filtrante.....	22
2.3.5. Permeabilità dei filtri.....	23
2.4. Mezzi filtranti in nanofibre	25
Capitolo 3. Materiali e metodi	27
3.1. Materiali.....	27
3.1.1. Polimeri e loro caratterizzazione.....	27

3.1.1.1.	Poliuretano termoplastico (TPU)	27
3.1.1.2.	Polivinilidenfluoruro (PVDF).....	28
3.1.1.3.	Polietilene tereftalato (PET)	28
3.1.1.4.	Poliammide 6,6 (PA6,6).....	32
3.1.1.5.	Tessuti SAATITech S.p.a.....	33
3.1.2.	Solventi.....	34
3.1.3.	Apparecchiatura elettrofilatura	35
3.2.	Metodi e strumenti di misura	36
3.2.1.	Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	37
3.2.2.	Analisi dinamico-meccanica (DMA)	41
3.2.3.	Misure di permeabilità all'aria.....	42
3.2.4.	Misure di efficienza filtrante.....	43
3.2.5.	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	44
3.2.6.	Pressa.....	45
Capitolo 4.	Ottimizzazione del processo di elettrofilatura per TPU e PVDF	47
4.1.	Ottimizzazione del processo per TPU	47
4.1.1.	Stato dell'arte	47
4.1.2.	Prove di screening	48
4.1.3.	Miglioramento della riproducibilità	49
4.1.4.	Effetto dell'umidità	51
4.2.	Ottimizzazione del processo per PVDF.....	55
4.2.1.	Prove di screening	55
Capitolo 5.	Caratterizzazione e analisi dei risultati.....	59
5.1.	Verifica del miglioramento della riproducibilità.....	59
5.2.	Relazione quantità depositata-permeabilità	63
Capitolo 6.	Caratterizzazione di prodotti da processi semi-industriali e post-trattamenti.....	71
6.1.	Test di adesione.....	71
6.2.	Caratterizzazione campioni semi-industriali	73
6.2.1.	Campioni di provenienza Repubblica Ceca.....	73
6.2.2.	Campioni di provenienza Giappone	75

6.2.3. Confronto tra campioni prodotti industrialmente.....	76
6.3. Post-trattamenti	77
Conclusioni	81
Appendice A.1. Elenco delle prove per il miglioramento della riproducibilità.....	83
Appendice A.2. Prove di screening per il PVDF	84
Appendice B. Condizioni di filatura e permeabilità dei campioni a diversi tempi di deposizione	87
Riferimenti bibliografici	89
Ringraziamenti	933

Introduzione

Il campo della filtrazione è oggi in continuo sviluppo, spinto anche da legislazioni sempre più restrittive riguardo la dimensione e la quantità del particolato nelle emissioni, sia liquide che gassose.

I produttori sono quindi costantemente impegnati a trovare soluzioni a queste nuove esigenze che abbiano costi di esercizio ragionevoli. Infatti la riduzione delle aperture attraversate dal fluido comporta l'aumento delle perdite di carico e quindi è necessario fornire una maggiore differenza di pressione a cavallo del filtro per avere le medesime portate.

È stato dimostrato che fibre di dimensioni nanometriche, a parità di aperture di passaggio, oppongono una minore resistenza al flusso che le attraversa rispetto a fibre di dimensioni maggiori. La tecnologia oggi più versatile per ottenere nanofibre è l'*electrospinning* (elettrofilatura), che sfrutta un campo elettrico per stirare un polimero in soluzione fino ad avere filamenti di dimensione nanometrica.

L'obiettivo generale di questa tesi è pertanto quello di produrre sistemi filtranti attraverso elettrofilatura, sfruttando così le caratteristiche delle nanofibre per ottenere filtri che, a parità di efficienza filtrante di mezzi tradizionali, garantiscano una permeabilità all'aria maggiore, e quindi minori perdite di carico.

Lo studio è stato condotto in collaborazione con SAATI S.p.A., azienda *leader* nella produzione di tessuti tecnici ad altissima precisione, che ha fornito i tessuti di supporto e la strumentazione per misure tipiche dei filtri, come la permeabilità all'aria e l'efficienza filtrante.

Il mezzo filtrante che si vuole andare a produrre consiste di un tessuto di base con determinata apertura maglia sul quale vengono elettrofilate le nanofibre. In questo modo è sufficiente depositarne solo un sottile strato, in quanto le caratteristiche meccaniche vengono garantite dal tessuto di supporto.

Il prodotto finale dovrà essere un prodotto industrializzabile, quindi derivante da un processo riproducibile, e resistente alle successive lavorazioni, evitando cioè che le nanofibre si distaccino dal tessuto di supporto.

Nel primo capitolo viene introdotta la teoria dell'elettrospinning, i parametri che il processo coinvolge, i materiali che possono essere elettrofilati e le applicazioni in cui la tecnica trova impiego.

Il secondo capitolo è un riassunto della teoria della filtrazione, in cui vengono chiariti i meccanismi coinvolti e le caratteristiche dei filtri, in particolar modo la permeabilità e come questa sia legata alle perdite di carico.

Tutti i materiali e la strumentazione utilizzati sia per produrre che per caratterizzare i mezzi filtranti prodotti è descritta nel Capitolo 3.

Nel Capitolo 4 è illustrata la procedura sperimentale adottata per arrivare alle condizioni ottimali di elettrofilatura di poliuretano termoplastico e polivinilidenefluoruro e nel Capitolo 5 si trovano le caratterizzazioni dei sistemi filtranti ottenuti.

Sono stati caratterizzati anche dei tessuti di produzione semi-industriale, oltre che in termini di morfologia, anche misurando l'adesione delle nanofibre al tessuto di supporto. Il metodo messo a punto per misurare tale adesione è descritto nel Capitolo 6, così come i post-trattamenti a cui i campioni sono stati sottoposti al fine di migliorarla.

Capitolo 1

Tecnica e teoria dell'elettrofilatura

In questo primo capitolo vengono introdotti i principi alla base del processo di elettrospinning con cui verranno prodotti filamenti polimerici nei capitoli successivi della tesi.

1.1. Il processo dell'electrospinning

I primi esperimenti sul processo di carica e scarica dei corpi fu effettuato da Stephen Gray (1732), e successivamente Bose descrisse l'aerosol generato dall'applicazione di un elevato campo elettrico ad un liquido situato alla fine di un capillare di vetro. In seguito Lord Rayleigh (1882) cercò una correlazione che legasse la carica necessaria (Q) per destabilizzare una goccia di liquido (di raggio r_0) e vincere l'effetto stabilizzante della tensione superficiale (γ). Il risultato da lui ottenuto è che la goccia perde la sua sfericità se $Q^2 > 4\pi r_0^3 \gamma (n+2)$ oppure $V > (16\pi r_0 \gamma)^{1/2}$. L'elettrospinning tuttavia è nato successivamente. I primi studi risalgono al 1914 effettuati da Zeleny ⁽¹⁾ e per la prima volta nel 1934 Formhals ⁽²⁾ ha brevettato un processo che usava mezzi elettrostatici per produrre fibre micrometriche di acetato di cellulosa partendo da una soluzione. Questo è solo il primo di una serie di brevetti che sono stati finora realizzati nel dominio dell'electrospinning.

Baumgarten ⁽³⁾ è stato il primo ad ottenere nel 1971 fibre con diametri minori di un micrometro attraverso metodi elettrostatici. Nel 1981 Larrondo e Manley ^(4,5,6) hanno prodotto fibre da una soluzione di polietilene e da polipropilene fuso. A metà degli anni novanta, Srinivisan e Reneker sono stati invece i primi ad arrivare a formare nano fibre (40 nanometri) attraverso il processo di elettrospinning.

L'iniziale scarso successo dell'elettrospinning è riconducibile alla limitata resa del processo, al basso orientamento a livello molecolare, con conseguenti proprietà meccaniche non soddisfacenti a all'alta distribuzione dei diametri delle fibre prodotte. Conseguentemente, anche oggi, l'informazione scientifica e le tecnologie correlate alla caratterizzazione del prodotto sono limitate. Negli ultimi anni, speciali richieste per applicazioni innovative in svariati campi (dal militare al medicinale) hanno stimolato nuovi studi e rinnovato 'interesse per questo processo dando vita ad una consistente ripresa delle attività di ricerca.

1.1.1. Nanofibre

Per meglio capire l'elettrospinning, bisogna introdurre il concetto di nano fibre.

Le fibre sono dei materiali lunghi, sottili e filiformi, con una notevole resistenza all'estensione e allo stiramento nella direzione della fibra stessa. A livello molecolare, le fibre sono costituite da catene polimeriche lunghe e lineari, che giacciono allineate in direzione della fibra. Pertanto la resistenza allo stiramento è data dalla forza dei legami covalenti della catena del polimero e la stabilità della struttura dipende dalle forze di attrazione intermolecolari (legami ad idrogeno, forze dipolo-dipolo, forze di Van der Waals) che impediscono alle catene estese di ripiegarsi.

La parola "nano" proviene dal greco "*nanos*" che significa "uomo vecchio di statura molto bassa". Oggigiorno si usa il termine "nano" nel linguaggio tecnico per definire la milionesima parte di un'unità di misura di riferimento, cioè $1\text{ nm}=10^{-9}\text{m}$. In Figura 1.1.1 si riporta un confronto tra il diametro di vari tipi di fibra, per dare un'idea delle dimensioni "nano".

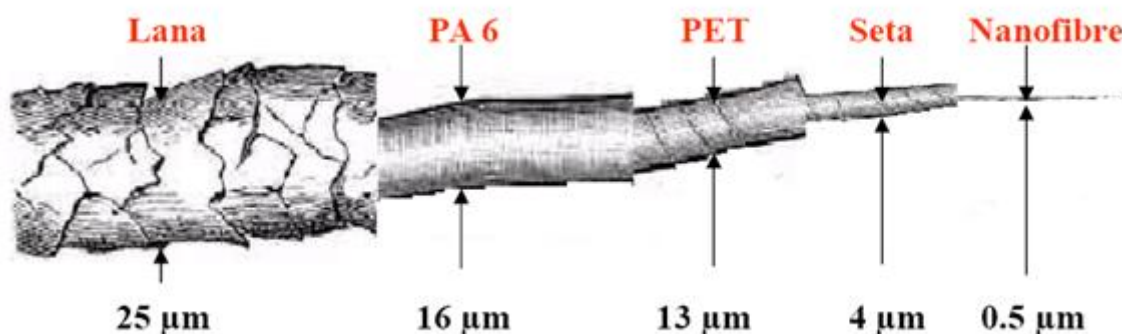


Figura 1.1.1: Confronto tra i diametri di vari tipi di fibre

1.1.2. Metodi per produrre nanofibre

Esistono vari metodi per produrre nanofibre: *template synthesis* ⁽⁷⁾, *self assembly* ⁽⁸⁾, separazione di fase ⁽⁹⁾, *drawing* ⁽¹⁰⁾, *melt blowing* ⁽¹¹⁾, separazione fibra multi-componenti ed elettrospinning.

Template synthesis

Nel metodo *template synthesis* si usa una membrana con nanopori come matrice per fare nanofibre piene o cave, di vari materiali come polimeri conduttori, metalli, semiconduttori e carbonio. Lo svantaggio di questo metodo è che non si possono produrre nanofibre singole continue.

Self assembly

Nel processo *self assembly* si parte da piccole molecole che si legano per formare nanofibre macromolecolari. Questo processo è complesso e richiede tempi lunghi.

Drawing

Il metodo *drawing* è simile alla filatura a secco, ma a livello molecolare. Si ottengono singole nanofibre lunghe, però si possono usare solo materiali viscoelastici.

Separazione di fase

La separazione di fase è un processo multiplo che comporta la dissoluzione del polimero, il raffreddamento della soluzione, l'estrazione con solvente, il congelamento e l'essiccazione. Si ottiene un materiale poroso in scala nanometrica.

Melt blown

Attraverso il processo di *melt blown* risultano sia micro che nanofibre insieme. Il processo è poco costoso, però le fibre non hanno buone proprietà meccaniche perché non si può indurre una direzione preferenziale durante la formazione della fibra e si usano solo polimeri con peso molecolare basso.

Separazione di fibre multi-componenti

Le fibre multi-componenti sono costituite da un polimero insolubile (desiderato) e uno solubile. Il polimero solubile viene sciolto, lasciando le fibre del polimero desiderato.

Elettrospinning

Nel processo di elettrospinning si applica un campo elettrico alla soluzione (o al fuso) di un polimero, situate in un contenitore con un foro. Si ha la formazione di un getto di fluido che nel tragitto dal foro ad un collettore apposito si assottiglia a causa della repulsione elettrostatica e dell'evaporazione del solvente. Sul collettore si raccoglie un nontessuto di fibre nanometriche (Figura 1.1.2). Si possono usare moltissimi tipi di polimeri e attraverso la modificazione dei parametri che influenzano il processo si variano la forma e la misura delle fibre.

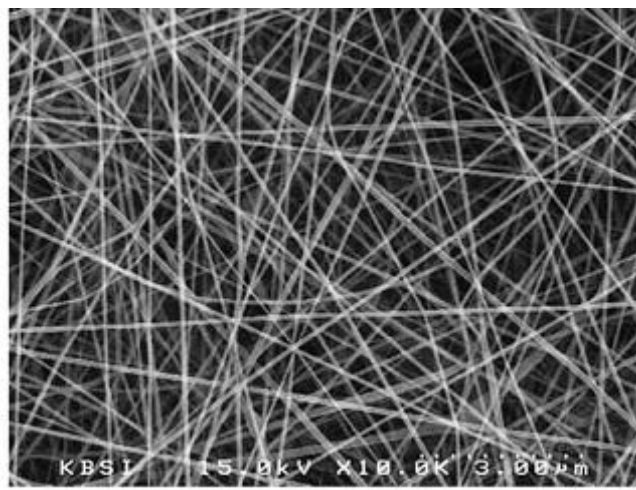


Figura 1.1.2: Nanofibre in nylon 6 prodotte attraverso l'elettrospinning

Quindi, l'elettrospinning sembra essere l'unico metodo flessibile che può avere sviluppi notevoli nella produzione delle nanofibre.

1.1.3. Tipi di nanofibre ottenibili attraverso il processo di elettrospinning

Cambiando i parametri dell'elettrospinning, come verrà chiarito meglio in seguito, è possibile ottenere variazioni nella morfologia delle fibre. Queste possono essere porose, piatte come un nastro, ramificate, elicoidali o cave.

Per ottenere fibre porose un ruolo importante giocano l'umidità e l'aria, il tipo di polimero e la tensione di vapore del solvente. Più bassa è la tensione del vapore, meno pori si formano (¹²). Mentre il solvente evapora nel percorso dall'ago allo schermo si ha la formazione di due fasi: una ricca di polimero ed una povera dello stesso. La fase ricca di polimero si solidifica subito formando la matrice dove la fase povera costituisce i pori.

Le fibre piatte si creano quando il solvente non evapora durante il processo, le fibre che raggiungono il collettore sono ancora umide e quindi si appiattiscono per l'impatto (¹³).

Il bilancio tra le forze elettriche e la tensione superficiale può cambiare causando una forma instabile del getto. Diminuisce così la carica locale e si crea un getto secondario dalla superficie di quello principale arrivando a formare delle fibre ramificate (¹⁴).

Recentemente (¹⁵) si sono ottenute delle fibre elicoidali dalla miscela di due polimeri di cui uno conduttore. Le cariche del polimero conduttore risalgono sulla superficie della fibra quando questa viene raccolta su un collettore anch'esso conduttore, creandosi uno squilibrio tra le forze elettrostatiche repulsive e la forza viscoelastica. Si ha quindi un cambiamento nella struttura della fibra nel tentativo di riequilibrare il bilancio delle forze, con la formazione di fibre elicoidali.

Con il metodo di elettrospinning co-assiale di un polimero e di un olio minerale immiscibili fra loro si sono create delle fibre cave (¹⁶). La parte centrale (l'olio) è stata rimossa con un solvente che non scioglie il polimero.

Si sono ottenute anche fibre con composizione diversa attraverso i metodi di elettrospinning co-assiale (¹⁷) usando un capillare dentro un altro) o *side-by-side* (¹⁸) (con due capillari vicini).

1.1.4. Descrizione del processo di elettrospinning

Il processo prevede l'applicazione di un forte campo elettrico su un fluido polimerico in soluzione o fuso. Il fluido è alimentato ad un orifizio da una siringa regolata da una pompa volumetrica. La tensione impartita (7÷40 kV) genera una forza elettrostatica che prevale sulla tensione superficiale e gli sforzi viscosi della massa polimerica, permettendo la formazione di un getto che si proietta dall'orifizio alimentatore in direzione dell'elettrodo opposto, dove si trova un apposito dispositivo di raccolta. Il getto elettricamente carico che emerge dalla base del foro viene accelerato e assottigliato attraversando il campo elettrico, il solvente evapora e si ha quindi la formazione di un filamento stirato. Con l'aumentare della differenza di potenziale il menisco della soluzione all'uscita dall'ago della siringa si deforma, creandosi una protuberanza in cui le cariche si concentrano e quindi si ingrandisce fino a che la superficie è tirata in una forma conica chiamata cono di Taylor (Figura 1.1.3).

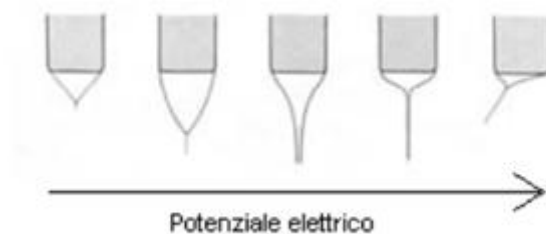


Figura 1.1.3: Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico

Incrementando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed il processo di elettrospinning inizia. Le cariche trasportate dal getto arrivano allo schermo collegato a terra completando così il circuito elettrico.

Se il fluido ha un basso peso molecolare il getto diventa instabile prima di raggiungere il raccogliatore e si trasforma in uno spray di piccole gocce cariche di elettricità statica. Questo processo prende il nome di *elettrospraying*. Utilizzando invece polimeri fluidi, le forze viscoelastiche stabilizzano il getto permettendo la formazione di finissimi filamenti carichi che una volta depositati sul raccogliatore costituiscono un non tessuto di fibre con diametri dell'ordine dei nanometri che sono ampiamente inferiori al diametro delle fibre estruse con forze meccaniche. Il meccanismo per il quale si osserva una così drastica riduzione dei

diametri è ancora motivo di studio. Una causa sembra essere l'instabilità elettrostatica derivante dalla mutua repulsione delle cariche che induce la rottura del getto principale in numerosi piccoli filamenti (Figura 1.1.4) in un processo chiamato *splaying* (apertura). esiste una regione stabile del getto la cui lunghezza aumenta con l'aumentare della viscosità e con la diminuzione della distanza tra anodo e catodo (³). Dopo questa regione si trova la regione instabile che si manifesta con la formazione di onde nel piano del getto, ma il getto rimane diretto nella direzione del capillare. L'instabilità è un risultato delle forze coulombiche e si può spiegare con il teorema di Earnshaw: un insieme di cariche puntuali non può essere mantenuta in una configurazione di equilibrio solamente dall'interazione elettrostatica delle cariche. Per stabilizzare il getto bisogna aumentare il rapporto tensione superficiale/forze coulombiche. La tensione superficiale si oppone sempre all'instabilità del getto perché questo fatto comporta un aumento di superficie.

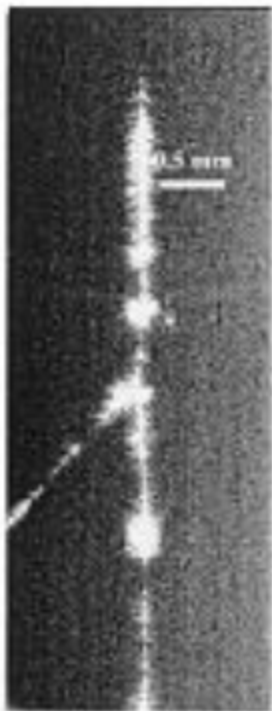


Figura 1.1.4: Apertura del getto principale

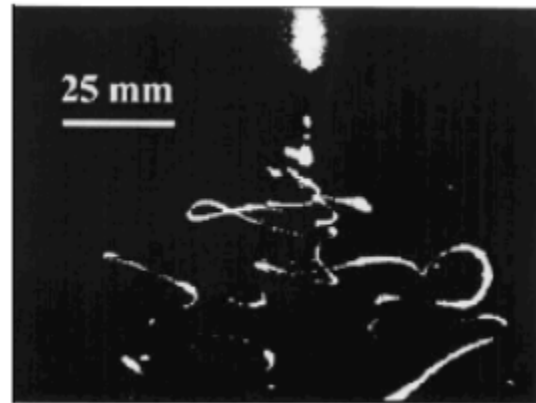


Figura 1.1.5: Movimento a frusta del getto

Successivamente si è individuato un meccanismo alternativo che prevede una rapida rotazione a spirale del getto accelerato, indistinguibile ad occhio nudo dagli altri fenomeni (Figura 1.1.5), al quale si è attribuito il nome di *whipping motion* (movimento a frusta).

1.1.5. Polimeri elettrofilabili

L'elettrospinning è un processo molto versatile, applicabile ai materiali polimerici che possono essere ricondotti allo stato fluido viscoso. Esistono due metodi per ottenere i polimeri allo stato fluido: la fusione e la dissoluzione in un solvente. Il processo di elettrospinning da massa fusa è applicabile solo ai polimeri termoplastici (polietilene, polipropilene, poliestere, ecc), per i quali la temperatura di fusione è decisamente inferiore alla temperatura di degradazione, mentre l'elettrospinning di soluzioni polimeriche può essere applicata a tutti quei polimeri che si sciolgono in solventi preferibilmente volatili.

Si possono usare sia polimeri sintetici, che naturali, miscele di polimeri e copolimeri. Si ottengono anche materiali compositi e ceramici. Le nano fibre di polimeri compositi si producono direttamente con il processo di elettrospinning, invece per i ceramici ed i nano tubi di carbonio sono necessari trattamenti post-processo. Secondo i dati di letteratura più di 50 tipi diversi di polimeri sono stati trasformati in nano fibre. Nella Tabella 1.1.1 sono riportati alcuni tra i principali polimeri che sono stati elettrofilati in soluzione ⁽¹⁹⁾.

Tabella 1.1.1: Polimeri elettrofilati in soluzione

Polimero	Solvente	Concentrazione
Poliammide 4,6	Acido formico	10%(in peso)
Poliacrilonitrile	Dimetilformammide	15%(in peso)
Acetato di cellulosa	Acetone: acqua (85:15)	17%(in peso)
Policarbonato	Diclorometano	15%(in peso)
Collagene	1,1,1,3,3,3 esafluoro-2-propanolo	0.083 g/ml
Ossido di polietilene	Acqua	10%(in peso)
Gelatina	2,2,2 trifluoroetanolo	10-12.5%(in peso)
Glutine di frumento	1,1,1,3,3,3 esafluoro-2-propanolo	10% (peso/vol)
Seta	Acido formico	9-12%(in peso)
Polistirene	Tetraidrofurano	20%(in peso)
Poliuretano	Tetraidrofurano: dimetilformammide (3:2)	13%(in peso)
Alcool polivinilico	Acqua	25%(in peso)
Polietilene tereftalato	Acido trifloroacetico	0.2 g/ml
Polivinilcloruro	Tetraidrofurano: dimetilformammide (3:2)	13%(in peso)

1.1.6. Parametri

Ci sono molti parametri che influenzano il processo di elettrospinning e la morfologia delle fibre, da fibre con gocce a fibre porose. Questi possono essere classificati in tre categorie: parametri del sistema, del processo e ambientali.

1.1.6.1. Parametri del sistema

I parametri del sistema sono le caratteristiche del polimero: peso molecolare e sua distribuzione, struttura molecolare (lineare, ramificata, planare); e le proprietà della soluzione: viscosità, tensione superficiale, conducibilità e costante dielettrica.

➤ Peso molecolare e viscosità

Una condizione necessaria per la formazione delle fibre è che il peso molecolare e la viscosità devono essere più alte di un certo valore limite. Quando il getto parte dall'ago, la soluzione viene stirata mentre viaggia verso il collettore. Sono i legami intermolecolari che impediscono la rottura del getto. Come conseguenza le soluzioni monometriche non formano fibre⁽²⁰⁾. Se la viscosità è bassa si formano delle gocce lungo la fibra. Man mano che si aumenta la viscosità le gocce diventano sempre più affusolate fino ad ottenere delle fibre lisce⁽²¹⁾. Aumentando la viscosità, aumenta però anche il diametro delle fibre perché la soluzione oppone più resistenza allo stiramento da parte del campo elettrico, il getto si stabilizza e fa un percorso più corto. Gupta *et al.*⁽²²⁾ seguirono le procedure riportate da McKee sulla relazione tra la formazione di fibre, viscosità, peso molecolare e concentrazione di omopolimeri della PMMA e riportarono che il diametro delle fibre varia come $(c/c^*)^{3.1}$ e $\eta_0^{0.71}$. Per incrementare la viscosità della soluzione si può aumentare il peso molecolare del polimero oppure la concentrazione del polimero nella soluzione. La viscosità non deve essere troppo alta, altrimenti la soluzione si solidifica sulla punta dell'ago prima che il processo inizi. Il range di concentrazione per cui una soluzione è elettrofila varia nei diversi sistemi polimero-solvente; ad esempio soluzioni acquose di polietilen-ossido (PEO) si possono elettrofilare solo nell'intervallo di concentrazione compreso tra il 4 e il 10% in peso che si riflette in valori di viscosità tra 1 e 20 Poise, mentre soluzioni di acetato di cellulosa in acetone e dimetilacetammide sono elettrofile solo per valori di concentrazione di polimero comprese tra 12.5 e 20% in peso corrispondenti ad una viscosità tra 1.2 e 10.2 Poise.

➤ Tensione superficiale

Al fine di produrre le nano fibre, la carica elettrica imposta deve superare la tensione superficiale della soluzione. Durante il processo di elettrospinning avviene lo stiramento del getto al quale la tensione superficiale si oppone causando la formazione di gocce o di fibre con gocce. Affinchè questo fenomeno non succeda conviene quindi avere una soluzione con tensione superficiale bassa, ottenibile utilizzando un solvente con una tensione superficiale bassa (come l'etanolo) e un tensioattivo.

➤ Conducibilità elettrica

La repulsione delle cariche elettriche sulla superficie della soluzione causa lo stiramento del getto. Quindi se si aumenta la conducibilità si avranno fibre lisce invece di fibre con gocce. Un altro effetto si ha sul diametro delle fibre, che diminuisce. La conducibilità può essere

incrementata con l'aggiunta di Sali, elettroliti o usando un solvente più conduttivo, come per esempio la dimetilformammide. Per avere una conduttività più alta e nello stesso tempo abbassare la tensione superficiale si utilizza un tensioattivo ionico. Anche il voltaggio minimo necessario per il processo di elettrospinning si abbassa in presenza di una soluzione con una concentrazione maggiore di ioni, però il getto risulta più instabile, provocando un aumento dell'area di deposizione delle fibre (²³). In certi casi, l'aggiunta di sale alla soluzione alza il valore della viscosità, con conseguente effetto negativo sul diametro delle fibre, che invece di diminuire aumenta.

➤ Costante dielettrica

In generale, se si ha una soluzione con una costante dielettrica alta si riduce la possibilità di formazione di gocce e il diametro delle fibre è minore (²⁴). Solventi come la dimetilformammide aumentano la costante dielettrica della soluzione.

1.1.6.2. Parametri del processo

Analizziamo adesso l'effetto dei parametri del processo. Questi sono: il voltaggio, la portata e la temperatura del fluido, la distanza dal collettore e il diametro dell'orifizio.

➤ Voltaggio

Al crescere del voltaggio il getto di polimero è scaricato con una grande repulsione elettrostatica che provoca al getto stesso un notevole sforzo di trazione. Il risultato è la diminuzione del diametro delle fibre. Ad elevate differenze di potenziale (approssimativamente sopra 1kV/cm) i diametri delle fibre tornano invece a crescere a causa dell'instabilità del getto. Cambiando il profilo del campo elettrico tra l'ago e il collettore con elettrodi ausiliari oppure usando raccoglitori con diverse forme ed orientazioni si possono ottenere fibre allineate o come una maglia (¹⁹).

➤ Portata di fluido

Per un dato voltaggio esiste una certa portata per cui si ha un cono di Taylor stabile. Con l'aumento della portata aumenta il diametro delle fibre o delle gocce. Un'altra conseguenza potrebbe essere che, in presenza di una maggiore quantità di fluido, il solvente non ha il tempo di asciugarsi, causando la fusione delle fibre ai loro punti di contatto.

➤ Temperatura

L'incremento della temperatura della soluzione ha tre effetti benefici per l'elettrospinning: aumenta la velocità di evaporazione del solvente, diminuisce la viscosità e diminuisce la tensione superficiale. Quando il poliuretano viene elettrofilato ad una temperatura maggiore, le fibre hanno un diametro più uniforme (²⁵). Però la temperatura non può essere aumentata se si usano nel processo enzimi o proteine.

➤ Distanza tra il foro e lo schermo

Variando la distanza tra il foro e lo schermo si influenzano il tempo di percorrenza e la potenza del campo elettrico. Se la distanza è corta c'è poco tempo per il getto di asciugarsi prima di arrivare al collettore. Non solo, ma anche l'intensità del campo elettrico aumenta, incrementando l'accelerazione del getto. Se la distanza dal collettore viene aumentata, in funzione delle proprietà della soluzione, ci può essere un effetto maggiore o minore sulle fibre. Il diametro delle fibre diminuisce perché il tempo di percorrenza aumenta. Ci sono casi in cui il diametro aumenta perché la potenza del campo elettrico diminuisce al di sotto di un valore ottimale (²⁶).

➤ Diametro dell'orifizio

Un ago con un diametro interno minore riduce l'ostruzione dell'ago stesso, il numero di gocce ed anche il diametro delle fibre. La goccia che si trova all'estremità dell'ago ha dimensioni minori e la sua tensione superficiale aumenta. A parità di voltaggio, c'è bisogno di una forza coulombica maggiore affinché il getto si formi con conseguente diminuzione dell'accelerazione del getto che ha quindi più tempo per essere stirato ed assottigliato prima di arrivare al collettore (²⁶).

1.1.6.3. Parametri ambientali

I parametri ambientali influenzano la morfologia delle fibre ed il campo elettrico esterno. L'umidità alta causa la formazione di pori sulla superficie delle fibre; se è bassa si ha una rapida evaporazione del solvente e l'ago si ostruisce dopo pochi minuti (³). La diminuzione della pressione non migliora il processo di elettrospinning. Se si cambia l'atmosfera in cui si lavora da aria a freon-12, allora le fibre raddoppiano il loro diametro (³).

Si osserva dunque che l'elettrospinning è un processo complesso che coinvolge moltissimi parametri.

1.1.7. Applicazioni

Quando i polimeri fibrosi passano da diametri micrometrici a nanometrici emergono molte caratteristiche nuove, tra cui due sono ritenute maggiormente significative: maggior rapporto superficie/volume (fino a mille volte superiore rispetto a quello delle microfibre) e proprietà meccaniche e strutturali superiori (maggiore rigidità e forza tensile in relazione al diametro). Inoltre, lavorando in specifiche condizioni con certi polimeri, si riesce ad inserire nelle fibre un grado di porosità elevatissimo con dimensione dei pori controllabile.

Applicazioni commercialmente valide non sono ancora conosciute a livello industriale, anche se numerosi progetti hanno portato a risultati incoraggianti. Su tutti si distingue l'industria dei filtri e delle membrane dove l'aspetto della porosità spinta e controllabile e l'elevata superficie specifica di alcune nano fibre sono la base per la realizzazione di manufatti con

efficienza e performance superiori agli attuali standard. Sono in sviluppo processi per la realizzazione di filtri antibatterici e membrane di separazione per affinità che hanno la funzione di legare le biomolecole desiderate a dei legami chimici presenti sulla superficie delle nano fibre.

L'alto potere assorbente dovuto alla grande superficie specifica può essere utile nel campo dell'industria chimica impiegando le nanofibre come supporto per catalizzatori oppure come catalizzatore stesso. In questo caso svolge un ruolo rilevante il rapporto siti attivi/massa che nelle nanofibre è particolarmente spiccato; è già stata valutata la possibilità di usare fibre di carbonio al posto del carbone attivo (²⁷).

Anche nel settore biomedico le nanofibre possono essere utilizzate come supporti tridimensionali di crescita per la coltura di tessuti biologici atti al trapianto o alla ricostruzione di organi e parti umane: protesi ossee, valvole cardiache, ricostruzione di pelle, cartilagine, nervi e vasi sanguigni. La struttura e la morfologia dei tessuti non-tessuti in nanofibre sono simili a quelle della matrice extracellulare del tessuto naturale. Studi hanno dimostrato che cellule implementate su questi supporti polimerici biodegradabili si fissano, si moltiplicano e mantengono il loro fenotipo (^{28,29}). In questo campo altre ricerche sono state fatte per realizzare sistemi di trasporto e rilascio controllato dei farmaci e bende per ferite o bruciature. La superficie specifica elevata permette il passaggio dell'ossigeno e previene l'accumulo di fluido sulla ferita. I pori piccoli invece non lasciano penetrare i batteri. Dato che il processo è molto flessibile, il polimero può essere elettrofilato insieme a farmaci o proteine che aiutano a guarire la ferita.

Attraverso l'elettrospinning si possono produrre abiti protettivi che devono essere leggeri, permeabili all'aria e al vapore d'acqua ma impermeabili agli agenti chimici e biologici tossici. Dei vantaggi dell'elettrospinning beneficiano anche i sensori che, dato il grande rapporto superficie/volume, dovrebbero essere molto sensibili e dare una risposta veloce. Sono state studiate nanofibre utilizzabili come sensori per il gas, ottici, chimici e biosensori.

Altri usi delle nanofibre sono le batterie e i condensatori a base di polimeri ed i nano compositi. I ricercatori hanno provato fino ad oggi, come materiali rinforzanti, nanofibre polimeriche, in carbonio e nano tubi in carbonio per migliorare le proprietà meccaniche della matrice polimerica.

Dalla molteplicità delle possibili applicazioni si può senza dubbio affermare che ci si trova di fronte ad una tecnica estremamente interessante in quanto a potenzialità e innovazione.

1.1.8. Modelli teorici

Nel 1969 Taylor (³⁰) ha identificato la condizione per determinare il potenziale critico per cui la goccia di liquido situata sulla punta dell'ago si trasforma in un cono e rimane in equilibrio sotto l'azione del campo elettrico e della tensione superficiale:

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0.117\pi\gamma R), \quad (1.1.1)$$

dove V_c [kV] è il voltaggio critico, H [m] è la distanza tra il capillare e il collettore, L [m] è la lunghezza del capillare, R [m] è il raggio del capillare e γ [N/m] è la tensione superficiale del liquido.

Una relazione simile è stata trovata da Hendriks et al. ⁽³¹⁾, riferita al processo di elettrospraying:

$$V = 300\sqrt{20\pi\gamma r} \quad (1.1.2)$$

dove r [m] è il raggio della goccia pendente.

Anche se non tengono conto dell'influenza della viscosità e della conducibilità, le due relazioni soprascritte servono come guida nell'elettrospinning di soluzioni con viscosità basse o medie e poco conduttive.

Nel 1971 Baumgarten ⁽³⁾ osserva che l'aumento della viscosità provoca un aumento del diametro delle fibre e formula la seguente equazione empirica:

$$d = \eta^{0.5}, \quad (1.1.3)$$

dove d [μm] è il diametro della fibra e η [Poise] è la viscosità della soluzione.

Altri ricercatori ⁽¹⁹⁾ hanno sviluppato metodi quantitativi per determinare quando ha luogo il processo di elettrospinning, cercando di analizzare i vari aspetti coinvolti come la forma e la densità di carica del getto che esce dal capillare.

In questi metodi si applicano i bilanci di conservazione della massa, della quantità di moto e della carica.

Conservazione della massa

Considerata una porzione infinitesima di getto di lunghezza dz , la sua massa viene espressa da:

$$m = \rho\pi R^2 dz \quad (1.1.4)$$

dove ρ = densità del liquido,

R = diametro del getto.

Dopo un tempo infinitesimale dt :

$$\rho\pi R^2 v dt|_z - \rho\pi R^2 v dt|_{z+dz} = 0 \quad (1.1.5)$$

dove v è la velocità del liquido.

Dalla (1.1.5) risulta:

$$\frac{\partial R^2}{\partial t} + \frac{\partial v R^2}{\partial z} = 0 \quad (1.1.6)$$

Conservazione della quantità di moto

$$\rho \pi R^2 v^2 dt|_z - \rho \pi R^2 v^2 dt|_{z+dz} + p \pi R^2 dt|_z - p \pi R^2 dt|_{z+dz} = 0 \quad (1.1.7)$$

dove p è la pressione del liquido.

Dalla (1.1.7) risulta:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho R^2} \frac{\partial p R^2}{\partial z}. \quad (1.1.8)$$

Un bilancio più dettagliato è stato ricavato da Feng ⁽³²⁾:

$$\frac{d}{dz}(\pi R^2 \rho v) = \pi R^2 \rho g + \frac{d}{dz}[\pi R^2(-p + \tau_{zz})] + \frac{\gamma}{R} 2\pi R R' + 2\pi R(t_t - t_n R') \quad (1.1.9)$$

dove g = accelerazione gravitazionale,

γ = tensione superficiale,

R' = distanza tra la superficie del getto e l'asse del getto,

t_t e t_n = forze di trazione rispettivamente tangenziale e normale alla superficie del getto, dovute al campo elettrico.

Conservazione della carica

La relazione della conservazione della carica è stata proposta da Feng ⁽³²⁾:

$$I = \pi R^2 K E + 2\pi R v \sigma \quad (1.1.10)$$

dove K = conduttività del liquido,

E = componente verticale del campo elettrico,

I = corrente elettrica,

σ = densità superficiale di carica.

Le forze che agiscono sul getto devono soddisfare la seconda legge di Newton. Un modello, che non tiene conto però dell'instabilità del getto, è stato suggerito da Reneker et. al. ⁽³³⁾:

$$m \frac{d^2 P}{dt^2} = f_C + f_E + f_V + f_S + f_A + f_G \quad (1.1.11)$$

Forza Coulumbica $f_C = \frac{e^2}{l^2} \quad (1.1.12)$

$$\text{Forza elettrica} \quad f_E = -\frac{eV}{h} \quad (1.1.13)$$

$$\text{Forza viscoelastica} \quad f_V = \frac{d\sigma_V}{dt} = \frac{G}{l} \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\mu} \sigma_V \quad (1.1.14)$$

$$\text{Tensione superficiale} \quad f_S = \frac{\alpha \pi R^2 k}{\sqrt{x_i^2 + y_i^2}} [i|x| \text{sign}(x) + j|y| \text{sign}(y)] \quad (1.1.15)$$

$$\text{Forza di attrito con l'aria} \quad f_A = 0.65 \pi R \rho_{aria} v^2 \left(\frac{2vR}{v_{aria}} \right)^{-0.81} \quad (1.1.16)$$

$$\text{Forza gravitazionale} \quad f_G = \rho g \pi R^2 \quad (1.1.17)$$

Dove e = carica elettrica,

l = lunghezza del getto rettilineo ideale,

V = differenza di potenziale,

h = distanza tra la goccia pendente e il collettore,

σ_V = tensione viscoelastica,

G = modulo elastico,

μ = viscosità,

α = coefficiente della tensione superficiale,

k = curvatura del getto,

ρ = densità,

v = viscosità cinematica.

Questo modello suggerisce che quello dell'elettrofilatura è un processo complesso, con numerosi parametri in gioco. Pertanto eventuali semplificazioni vanno attentamente ponderate caso per caso, per trovare quali parametri abbiano maggior influenza nel sistema che si vuole adoperare, che possono essere molto diversi a seconda dei polimeri, dei solventi e delle configurazioni utilizzate.

Capitolo 2

La filtrazione

Per comprendere al meglio i vantaggi derivanti dalla modifica dei mezzi filtranti che viene proposta in questo lavoro di tesi, si discuterà nel seguito su cosa si intende con il termine filtrazione, quali sono i meccanismi che stanno alla base del fenomeno e in che modo le performance dei filtri vengono espresse. Si cercherà di spiegare perché la permeabilità sia una caratteristica fondamentale per i filtri e verranno illustrati i parametri da cui essa dipende. Infine vengono elencate le differenze tra sistemi filtranti in nanofibre e mezzi tradizionali.

2.1. Introduzione

La filtrazione è un processo di separazione di una o più fasi da un'altra che sfrutta le differenze fisiche tra le varie fasi (come la dimensione delle particelle o la densità o la carica elettrica). Anche se nuovi tipi di membrane permettono separazioni più complesse, generalmente si intende per filtrazione la separazione di un contaminante solido da un flusso liquido o gassoso.

Un filtro è fondamentalmente un apparecchio per separare una sostanza da un'altra; per farlo richiede che un mezzo filtrante venga posizionato in modo da essere investito dal flusso di fluido e quindi intrappolare in qualche modo i solidi in esso presenti. Il filtro è quindi un qualsiasi congegno in grado di fissare il mezzo filtrante in modo che la separazione desiderata abbia luogo ⁽³⁴⁾.

La filtrazione opera in base alla dimensione (e, in qualche caso, alla forma) delle particelle o delle gocce, così che particelle al di sotto di una certa dimensione passino attraverso la barriera, mentre le particelle più grandi sono trattenute sulla o nella barriera, per essere rimosse in un secondo momento. L'ampiezza della separazione è una caratteristica del mezzo filtrante. Per poter operare, un filtro generalmente necessita di una differenza di pressione attraverso la barriera, che può essere ottenuta tramite una pressione di fluido a monte del mezzo (*pressure filters*) oppure un'aspirazione a valle (*vacuum filters*).

Esiste in commercio un'ampia gamma di filtri di diverse fatture, in conseguenza alla necessità di gestire i solidi accumulati nel filtro, ma anche per poter disporre di una maggior area filtrante in spazi ridotti.

La dimensione delle particelle separate è usata per stabilire il termine che indica i vari processi di filtrazione. Così il termine *filtrazione* o *macrofiltrazione* è usato per particelle da

approssimativamente 1 mm fino a 5 μm . Da 5 μm a 0.1 μm il processo è detto *microfiltrazione*, mentre al di sotto si parla di *ultrafiltrazione* (UF). L'*ultrafiltrazione* si applica alle particelle più sottili, come i colloidi, e il limite inferiore è di solito espresso in termini di pesi molecolari, misurati in Dalton.

Al di sotto dell'*ultrafiltrazione*, in termini di dimensioni, si trovano la *nanofiltrazione* (NF) e l'*osmosi inversa* (RO), che utilizzano membrane semi-permeabili come barriere per flussi liquidi. Tuttavia NF e RO si differenziano dall'UF nel principio operativo: il liquido trattato è in questi casi una soluzione senza solidi in sospensione. Le membrane non sono forate, ma sono in grado di dissolvere una o più piccole specie molecolari (come l'acqua nel caso di desalinizzazione via RO) attraverso il materiale stesso della membrana. Queste specie diffondono attraverso la membrana, a causa dell'alta differenza di pressione, ed emergono dall'altro lato nel loro stato puro.

In Tabella 2.1.1 sono riportati i valori caratteristici dei processi citati:

Tabella 2.1.1: Valori tipici dei processi di filtrazione

Processo	Pressione di esercizio [bar]	Flusso [l/m ² h bar]	Dimensione pori
microfiltrazione	0.1-2.0	>50	0.1-10 μm
ultrafiltrazione	1-5	10-50	1-100 nm
nanofiltrazione	5-20	1.4-12	< 2 nm
osmosi inversa	10-100	0.05-1.4	< 2 nm

Legislazioni sempre più restrittive stanno spingendo i produttori di filtri a trovare nuove tecniche in grado di garantire la filtrazione di particelle molto piccole a costi di esercizio ragionevoli. In quest'ottica (e grazie anche a nuove tecnologie di filatura come l'*electrospinning*) si sono iniziati a mettere a punto sistemi filtranti composti da fibre sempre più sottili, fino alla scala nanometrica. Generalmente sono usate in mezzi filtranti compositi, in cui una rete di nanofibre è supportata da un substrato più grossolano (³⁵).

La filtrazione molto spinta che può essere raggiunta con le nanoreti porta il processo di separazione (che è una *ultrafiltrazione* a tutti gli effetti) a limiti inferiori ancora più piccoli dell'UF. Ci si riferisce a questi materiali come a delle membrane, anche se sono in realtà molto diversi dai fogli semi-permeabili a cui si pensa quando si nominano le membrane.

Trattandosi di fenomeni ben diversi è quindi necessario fare attenzione a non confondere la nanofiltrazione con la filtrazione ottenuta mediante l'utilizzo di nanofibre.

2.2. Meccanismi di filtrazione

Il filtro è un separatore meccanico e consta nel posizionare una barriera, il mezzo filtrante, in modo che il flusso di fluido da trattare la attraversi. Il mezzo filtrante si comporta come uno

schermo poroso, permettendo alle particelle al di sotto di una certa dimensione di passare attraverso le aperture (che determinano la porosità del mezzo) assieme al fluido che le trasporta. Le particelle che sono troppo grandi per passare vengono trattenute sul (o nel) mezzo, per essere rimosse in seguito in altra maniera.

La natura del mezzo filtrante è ciò che più influenza il processo. Essendo la maggior parte dei filtri di forma fibrosa, è necessario capire in che modo un letto di fibre può fermare una particella che lo attraversa per comprendere il meccanismo di filtrazione. In Figura 2.2.1 è mostrata la sezione di una fibra investita da un flusso contenente particelle in sospensione.

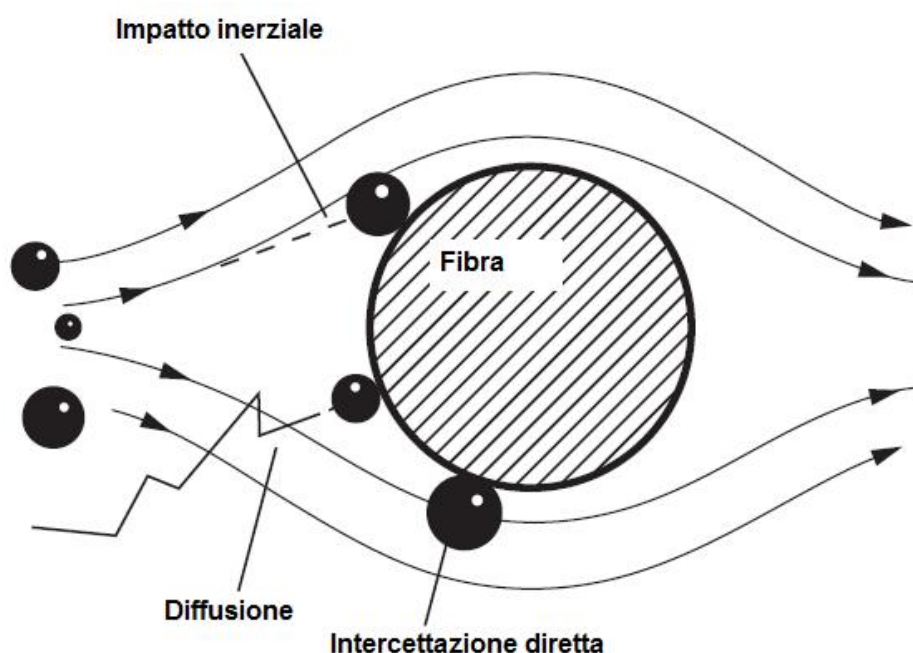


Figura 2.2.1: Meccanismi di raccolta delle particelle

La prima cosa da notare è che ogni particella, in assenza di cariche elettriche sulle fibre o sulle particelle, una volta avvicinata a sufficienza alla fibra, viene attratta da questa fino ad entrare in contatto. La forza attrattiva è una forza debole (entrano in gioco le forze di Van der Waals), ma sufficientemente forte da mantenere la particella sulla superficie della fibra, indipendentemente dal modo in cui ci è arrivata. Affinché il fenomeno avvenga, la particella dovrà essere molto vicina alla fibra, ma una volta che è stata intrappolata essa agisce come un'estensione della fibra e può a sua volta intrappolare altre particelle.

Ne segue che se il flusso è tale da portare in contatto le particelle con le fibre, queste saranno catturate e trattenute, e il fluido sarà quindi filtrato. Un altro punto da ricordare è che il flusso all'interno del mezzo filtrante è quasi, se non del tutto, laminare, perciò segue traiettorie regolari attorno agli ostacoli, come si può notare in Figura 2.2.1. A meno che non vengano perturbate in altro modo, anche le particelle seguono le stesse traiettorie attraverso il letto di fibre. Se la particella è piccola, si troverà "impacchettata" dalle traiettorie ed oltrepasserà le fibre senza essere catturata.

Le traiettorie seguite dal fluido che trasporta le particelle formano anse attorno all'ostacolo. Se in questo modo una particella è portata ad una distanza dalla fibra pari a metà del suo diametro (come nel caso della particella più in basso in Figura 2.2.1), allora questa si troverà a contatto con la fibra e sarà quindi intrappolata. Questo meccanismo è conosciuto col nome di *intercettazione diretta* e, per definizione, avviene sul fianco della fibra, non direttamente di fronte ad essa.

Se una particella è troppo grande, o si muove troppo velocemente, porterà con sé troppa inerzia per seguire le curve formate dal fluido attorno all'ostacolo. Pertanto seguirà una traiettoria diversa che la porterà a collidere con la fibra, e quindi a restare intrappolata. Il meccanismo si chiama *impatto inerziale* ed è il caso della particella più in alto in Figura 2.2.1. Un altro gruppo di particelle non segue esattamente le traiettorie, ma si muove secondo un moto oscillatorio lungo la generale direzione del fluido. Questo comportamento, detto *diffusione*, riguarda principalmente particelle molto piccole che seguono moti browniani.

Oltre a questi tre fenomeni principali di raccolta delle particelle ve ne sono altri, tra cui ricordiamo l'effetto *setaccio* che si manifesta per particelle grossolane, cioè per quelle più grandi dello spazio vuoto tra una fibra e quella successiva.

2.3. Classificazione dei filtri

I filtri vengono classificati in base alla loro capacità di rimuovere particelle di dimensione specifica da una sospensione in un fluido. Esistono molti metodi diversi con cui può essere esplicitata questa abilità, e informazioni quantitative riguardanti le performance del filtro devono sempre essere associate al corrispondente metodo utilizzato per ricavarle.

L'obiettivo di un filtro è quello di rimuovere particelle da un fluido completamente o almeno quelle fino ad una certa dimensione. Ad eccezione di alcune sospensioni preparate specificamente per i test, le sospensioni reali contengono particelle di dimensioni anche molto diverse e l'effettiva efficienza di filtrazione è quindi un compromesso tra la quantità di solidi che possono attraversare il filtro e l'energia richiesta per catturare il resto.

2.3.1. Rating assoluto

Posto che un filtro non sia in grado di rimuovere tutti i solidi in sospensione, esiste tuttavia una dimensione limite al di sopra della quale nessuna particella è in grado di oltrepassare il filtro. Il punto limite si riferisce al diametro, di solito espresso in micrometri (μm), della più grande particella che riesce a passare attraverso il filtro, anche se questa dimensione non corrisponde alla particella più piccola trattenuta dal filtro, per quanto detto riguardo i meccanismi di filtrazione.

Se il mezzo filtrante ha un'apertura dei pori esatta e costante, questo valore può essere preso come caratteristica assoluta del mezzo. Nella realtà tale condizione è difficile da raggiungere, così come è difficile trovarsi in presenza di sospensioni composte da particelle perfettamente sferiche.

La forma reale delle particelle può, infatti, avere un marcato effetto sull'efficacia del filtro: una particella aciculare o lamellare può passare attraverso un poro di dimensioni notevolmente minori al suo diametro equivalente.

Alcuni tipi di mezzi filtranti, come carta, feltro o tessuti, hanno dimensione dei pori variabile, quindi non hanno un rating assoluto. Il limite effettivo è largamente determinato dalla disposizione randomica dei pori e dallo spessore del mezzo. Le performance possono quindi essere descritte da valori nominali.

Se ne deduce quindi che il rating "assoluto" non fornisce, in molti casi, una descrizione realistica del filtro, anche perché le prove sperimentali effettuate per determinarlo sono spesso lontane dalle condizioni operative effettive.

2.3.2. Rating nominale

Per *rating nominale* si intende un valore arbitrario delle performance di un filtro, determinato dal produttore ed espresso in termini di ritenzione percentuale di uno specifico contaminante (di solito sferette di vetro) di dimensione nota. Esso rappresenta anche il valore di efficienza nominale per un filtro. Valori tipici riportati si riferiscono al 90, 95 o 98% di particella di una data dimensione trattenute. Molti produttori utilizzano questo tipo di test, ma la mancanza di uniformità e riproducibilità li rendono inadeguati.

Le variazioni possono essere piuttosto marcate. Per esempio, un elemento in feltro con rating nominale di 30 μm può lasciar passare il 20-40% delle particelle di quella dimensione. Allo stesso tempo però, riesce a trattenere una considerevole quantità di particelle molto più piccole. Questo fenomeno di ritenzione di particelle minori è sempre presente, e la sua intensità dipende dalla progettazione dell'elemento.

2.3.3. Rating mediato

Questo tipo di classificazione si basa sulla media delle dimensioni dei pori del filtro. È un valore molto più significativo di quello nominale e, per filtri con dimensioni dei pori variabile, molto più realistico del rating assoluto. Stabilisce la dimensione delle particelle al di sopra della quale il filtro inizia ad essere efficace ed è relativamente di facile determinazione.

2.3.4. Beta ratio

Il *beta ratio* è un valore che è stato introdotto con lo scopo di dare ai produttori ed agli utilizzatori un paragone accurato e rappresentativo tra i diversi mezzi filtranti. Si calcola come

rapporto tra il numero di particelle per unità di volume con dimensione maggiore ad una prestabilita presenti nel flusso a monte del filtro e lo stesso parametro nel flusso a valle. Viene determinato tramite un apposito strumento in grado di contare con elevata precisione le particelle nelle due regioni del flusso. Il *beta ratio* è quindi:

$$\beta_x = N_u / N_d \quad (2.3.1)$$

dove: β_x è il rapporto beta per particelle più grandi di $x \mu\text{m}$, N_u è il numero di particelle per unità di volume più grandi di $x \mu\text{m}$ nel flusso a monte (*upstream*), N_d è il numero di particelle per unità di volume più grandi di $x \mu\text{m}$ nel flusso a valle (*downstream*).

Ne segue che tanto maggiore è il valore del *beta ratio*, tante più particelle della dimensione stabilita (o più grandi) sono trattenute dal filtro. L'efficienza filtrante per particelle di questa dimensione può quindi essere determinata da β :

$$E_x = 100 (\beta_x - 1) / \beta_x \quad (2.3.2)$$

Il *beta ratio* e la corrispondente efficienza sono illustrati in Tabella 2.3.1 per un test in cui il filtro è attraversato da un milione di particelle per unità di volume (i numeri in Tabella 2.3.1 si riferiscono, ovviamente, a particelle della stessa dimensione).

Tabella 2.3.1: Beta ratio ed efficienza filtrante

Beta ratio	Efficienza (%)	Numero particelle a valle
1,0	0	1000000
1,5	33	670000
2,0	50	500000
10	90	100000
20	95	50000
50	98	20000
75	98,7	13000
100	99	10000
200	99,5	5000
1000	99,9	1000
10000	99,99	100

2.3.4.1. Efficienza filtrante

Il rating nominale di un filtro può essere espresso per mezzo dell'efficienza filtrante. Espressa in percentuale, può essere calcolata dal *beta ratio* o direttamente dal conteggio delle particelle:

$$E_x = 100 (N_u - N_d) / N_u \quad (2.3.3)$$

ed è specifica per una determinata dimensione delle particelle. Si applica all'intero intervallo di dimensioni delle particelle, fino al valore limite del filtro, in cui il numero di particelle che lo oltrepassano dovrebbe essere pari a zero e l'efficienza al 100%. Per particelle con

dimensioni inferiori al limite assoluto, l'efficienza deve necessariamente essere minore del 100%.

2.3.5. Permeabilità dei filtri

La permeabilità è il reciproco della resistenza che il filtro oppone al flusso, perciò alta permeabilità significa bassa resistenza e *vice versa*. La permeabilità è generalmente espressa attraverso un coefficiente di permeabilità, che è direttamente proporzionale al prodotto di portata, viscosità del fluido e spessore del filtro, ed inversamente proporzionale al prodotto di densità del fluido e area del filtro. Il coefficiente di permeabilità ha pertanto le dimensioni di una lunghezza.

Questa definizione è tuttavia scomoda, e il comportamento della permeabilità è espresso in modo migliore da una serie di curve che correlano la perdita di carico attraverso il mezzo filtrante e la portata di flusso. Diverse curve possono essere tracciate al variare di:

- dimensione del filtro (area filtrante)
- temperatura del fluido
- tempo di filtrazione (grado di contaminazione del mezzo).

Un tipico set di curve riguardanti la dimensione del filtro è mostrato in Figura 2.3.1. Per una data portata, un aumento dell'area del filtro diminuisce la perdita di carico attraverso il filtro, perché la quantità di fluido passante per l'unità di area filtrante diminuisce (le perdite di carico sono inversamente proporzionali all'area del filtro). Un metodo standard per dimensionare un filtro prevede che la portata richiesta dal processo comporti una caduta di pressione accettabile, prima di occuparsi dell'area ottimale (anche se va notato che la caduta di pressione aumenta col tempo di filtrazione perché il mezzo si ostruisce).

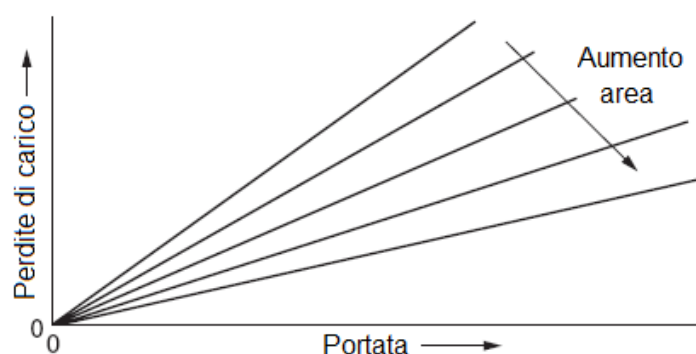


Figura 2.3.1: Andamento delle perdite di carico al variare di portata e dimensioni del filtro

Se lo spessore del mezzo viene aumentato assieme all'area, allora le curve avranno un diverso andamento, in quanto anche il mezzo impone una limitazione al flusso del fluido. Ogni elemento del filtro ha una specifica curva perdite di carico-portata, dipendente da area, spessore e permeabilità.

La temperatura di esercizio del fluido influisce sulla caduta di pressione attraverso il filtro poiché la viscosità del fluido stesso varia con la temperatura. Viscosità minori comportano resistenze minori al passaggio del flusso e quindi sono necessarie minori differenze di pressione per l'esercizio. Ne risulta che le perdite di carico sono inversamente proporzionali alla temperatura: diminuendo la temperatura le perdite di carico aumentano, come mostrato in Figura 2.3.2. Una serie di curve di perdite di carico vs portata a diverse temperature stabiliscono quindi le caratteristiche di un singolo filtro nel range di temperature di esercizio. Questo effetto è più marcato per i liquidi rispetto ai gas.

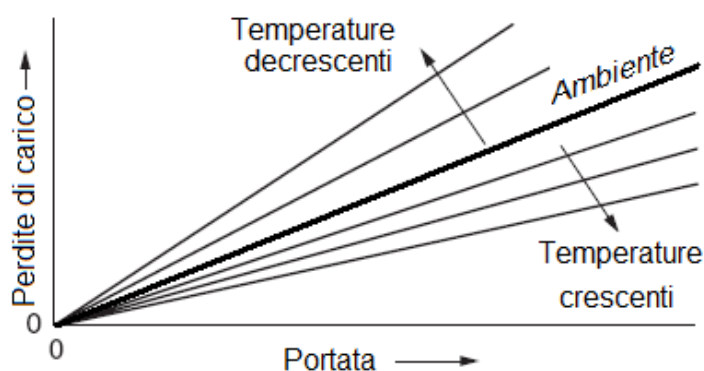


Figura 2.3.2: Effetto della variazione di temperatura

La diversa viscosità del fluido non è l'unico potenziale effetto della variazione di temperatura. A basse temperature, per esempio, l'acqua contenuta nell'olio può congelare e provocare il blocco parziale o totale del filtro, e da qui un incremento anormale delle perdite di carico.

L'effetto di un prolungato tempo di filtrazione è quello di produrre un accumulo di solidi sul o nel mezzo filtrante, riducendo così la permeabilità (e aumentando la resistenza al flusso) proporzionalmente alla quantità di solido depositato, come mostrato in Figura 2.3.3.

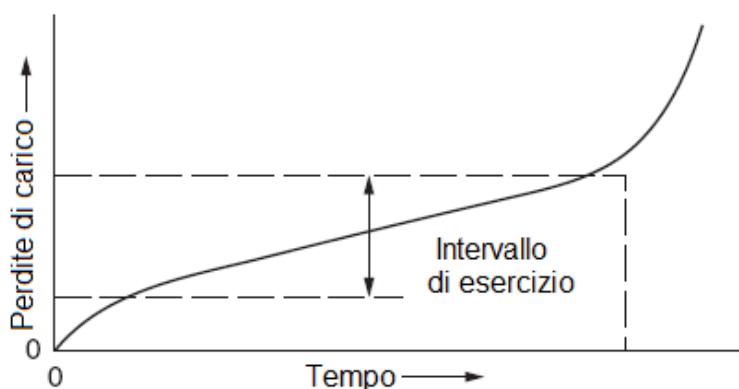


Figura 2.3.3: Curva perdite di carico/tempo

La curva rappresentata ha una forma comune: una pendenza iniziale piuttosto brusca, seguita da un intervallo lineare, che poi cambia nuovamente pendenza in modo marcato. Il punto in cui inizia questa pendenza più ripida è il tempo oltre il quale il filtro è troppo ostruito per

continuare a lavorare efficacemente. L'efficienza continua in questa fase ad aumentare, ma i costi di esercizio diventano troppo alti e l'elemento deve essere pulito o cambiato.

2.4. Mezzi filtranti in nanofibre

Si è parlato in precedenza di nuovi mezzi filtranti costituiti da nanofibre supportate da un materiale a maglia più larga. Il vantaggio di aggiungere le nanofibre risiede nel fatto che si ha una maggior efficienza filtrante senza però una corrispondente caduta di pressione rilevante. Inoltre (nel caso di filtrazione di flussi gassosi) il mezzo può essere riutilizzato dopo un ciclo di pulizia con aria in controcorrente ⁽³⁶⁾.

Le nanofibre sono più efficienti nel raccogliere le particelle delle fibre più grosse, in quanto l'aria non segue un flusso laminare nell'oltrepassarle. In presenza di moto laminare, la velocità del fluido alla parete è nulla. Ma quando il diametro delle fibre è inferiore al cammino libero medio delle molecole di gas, sulla superficie delle nanofibre il gas avrà una velocità finita, aumentando così le probabilità che le particelle da trattenere entrino in contatto con la fibra e ci restino.

Capitolo 3

Materiali e metodi

In questo capitolo verranno illustrati il materiale a disposizione per la sperimentazione, i metodi e la strumentazione utilizzati per la caratterizzazione e l'analisi dei mezzi filtranti prodotti.

3.1. Materiali

I materiali utilizzati nella fase sperimentale consistono principalmente nei polimeri elettrofilati, i solventi utilizzati per disciogliere tali polimeri e i supporti su cui sono state raccolte le nanofibre. I supporti adottati sono dei tessuti anch'essi in materiale polimerico.

Nel seguito vengono descritte anche le apparecchiature utilizzate nel processo di elettrofilatura.

3.1.1. *Polimeri e loro caratterizzazione*

Sono stati utilizzati due diversi polimeri nel produrre nanofibre via elettrospinning: poliuretano termoplastico e polivinilidenfluoruro. Anche i tessuti su cui si sono raccolte le fibre sono di due diversi tipi: il primo in polietilene tereftalato e il secondo in poliammide 6,6.

3.1.1.1. Poliuretano termoplastico (TPU)

Il primo polimero utilizzato per l'elettrofilatura è stato il poliuretano termoplastico Elastollan® B60D (TPU).

Il TPU è un poliuretano termoplastico, ovvero un materiale che ad alte temperature o con solventi specifici si scioglie, poiché si rompono le forze deboli di Van der Waals, viene meno l'ingombro sterico e le catene polimeriche sono in grado di scorrere indipendentemente fra loro l'una sull'altra. Tuttavia questo materiale è particolare, nel senso che apparterebbe ad una categoria di sostanze polimeriche classificate come termoindurenti. I termoindurenti sono polimeri infusibili ed insolubili, per cui ad elevate temperature essi non si sciolgono ma subiscono solamente un processo di degradazione. I poliuretani sono materiali che si formano a seguito della reazione tra polioli (composti poliossidrilico $-OH$) ed isocianati (composti con uno o più gruppi isocianici $-NCO$), a formare, per l'appunto, legami uretanici. In base alla funzionalità dei polioli e degli isocianati si gioca il fatto che un materiale sia termoplastico o

termoindurente. Infatti, se un materiale deriva da monomeri con una funzionalità media maggiore a 2.4 si parla di materiali termoindurenti, viceversa di materiali termoplastici. Infatti se la funzionalità media è superiore a due il materiale forma delle catene polimeriche reticolate, e dunque entrano in gioco non più forze deboli, ma legami secondari covalenti. Sono questi i legami che si dovrebbero rompere affinché le catene polimeriche possano essere libere di scorrere, ma questo non sarebbe possibile senza danneggiare irreversibilmente la molecola.

Questo polimero ha buone caratteristiche meccaniche e termiche. Il produttore dichiara una T_g di -24°C e *melting point* a 230°C .

3.1.1.2. Polivinilidenfluoruro (PVDF)

Il polivinilidenfluoruro $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ è commercializzato con diversi nomi e pesi molecolari.

Per il presente studio sono stati utilizzati tre polimeri con diverso peso molecolare e forma fisica: il PVDF Aldrich® in pellets, con *Melt Flow Index* di 7-20g/10min e due polveri, il KYNAR® 711 e il KYNAR® 500, rispettivamente con *Melt Flow Index* di 19-35g/10min e 4g/10min. Il MFI è legato inversamente al peso molecolare, se ne deduce che il materiale a peso molecolare maggiore è il KYNAR® 500, seguito a decrescere dal PVDF Aldrich® (che ha peso molecolare medio noto: $M_w=275000$) e il KYNAR® 711 con peso molecolare inferiore agli altri.

Il PVDF è un fluoropolimero termoplastico e piezoelettrico con buone proprietà chimiche, alta resistenza elettrica e al fuoco. Esso trova pertanto largo impiego nel rivestimento di cavi elettrici, ma è utilizzato anche per tubature, guarnizioni, componenti per pompe e valvole.

Viene ottenuto mediante polimerizzazione radicalica del vinilidenfluoruro e a seconda del peso molecolare ha una T_g di circa -40°C e una T_m intorno a 160°C .

3.1.1.3. Polietilene tereftalato (PET)

Nel presente studio, la matrice della maggior parte dei tessuti sui quali sono state elettrofilate nanofibre è costituita da PET.

Il PET o polietilene tereftalato fa parte della famiglia dei poliesteri, è una resina termoplastica composta da ftalati adatta al contatto alimentare. In funzione dei processi produttivi e della storia termica può esistere in forma amorfa (trasparente) o semi-cristallina (bianca ed opaca). Viene utilizzato anche per le sue proprietà elettriche, resistenza chimica, prestazioni alle alte temperature, autoestinguenza, rapidità di stampaggio. Viene indicato anche con le sigle PET, PETE, PETP o PET-P. Il PET si decompone alla temperatura di 340°C , con formazione di acetaldeide e altri composti (³⁷).

La produzione del PET può avvenire attraverso uno dei seguenti processi:

- esterificazione tra acido tereftalico e glicole etilenico (con formazione di acqua), attivata termicamente (si opera a temperature comprese tra 230 e 250°C e pressione di 3 atm);
- trans esterificazione del glicole etilenico e dimetil tereftalato (con formazione di metanolo) rappresentata in Figura 3.1.1

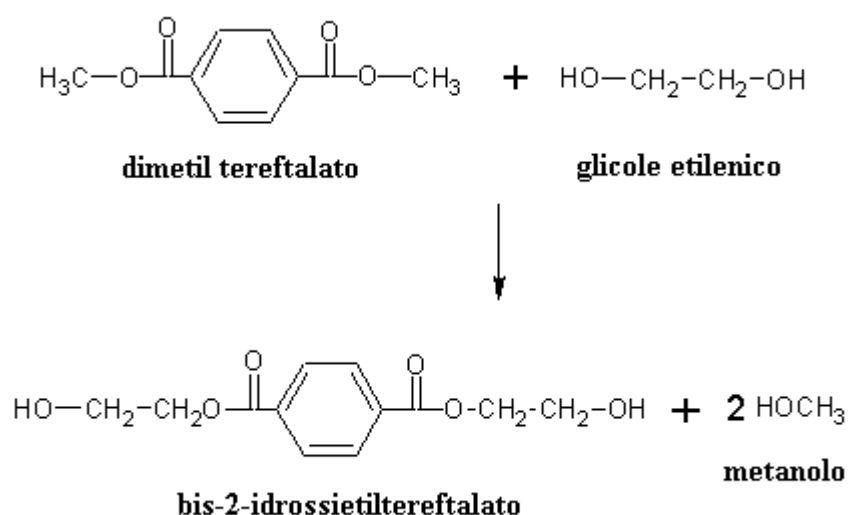


Figura 3.1.1: Processo di trans esterificazione tra glicole etilenico e dimetil tereftalato per la produzione di bis-2-idrossietiltereftalato.

Solitamente il processo industriale più utilizzato è il primo che ha come sottoprodotto acqua, la quale alle temperature e pressioni di processo evapora spostando così l'equilibrio verso i prodotti.

Entrambi i processi portano alla formazione di bis-2-idrossietiltereftalato, che è il monomero del polietilentereftalato.

Segue quindi la polimerizzazione (Figura 3.1.2), che è una reazione di policondensazione dei monomeri (con formazione di glicole etilenico reimmesso nel processo), che viene catalizzata da triossido di antimonio (Sb_2O_3), il quale può migrare e ritrovarsi nei prodotti finiti. Da entrambe le reazioni di esterificazione e transesterificazione si può formare del diglicole etilenico, che può essere assorbito dal polimero e far abbassare le proprietà del polimero stesso a causa della sua termodegradabilità.

Ogni catena polimerica del PET ha due gruppi terminali ossidrilici derivanti dal bis-2-idrossietiltereftalato.

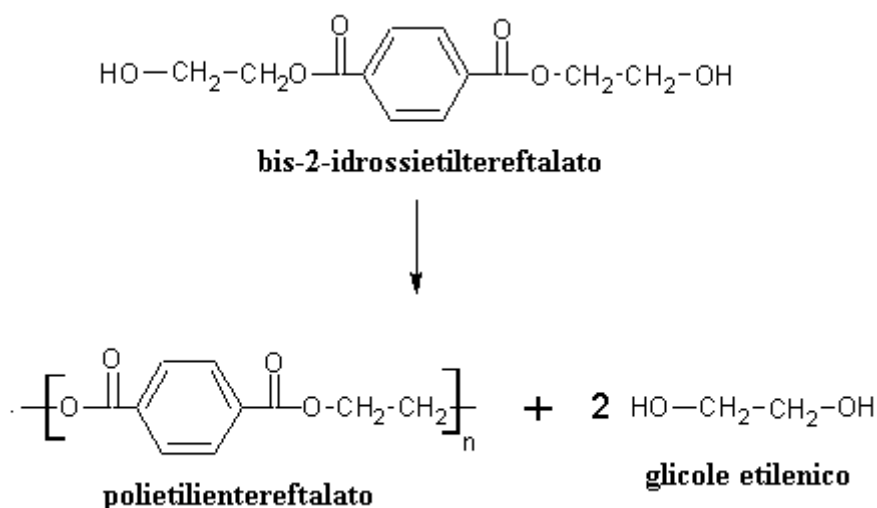


Figura 3.1.2: Polimerizzazione (policondensazione) del monomero bis-2-idrossietiltereftalato con formazione di glicole etilenico reimmesso nel processo

Dal grafico DSC (Figura 3.1.3) si può notare come a circa 230°C avviene il processo di fusione della parte cristallina del materiale. Non è stata effettuata una TGA per valutare a che temperatura il materiale si degrada in quanto questi dati sono già stati forniti dalla ditta: la temperatura massima alla quale il materiale mantiene le sue caratteristiche meccaniche è 150°C, tuttavia il materiale è comunque garantito anche se portato a temperature inferiori a 180°C, ma per tempi brevi. Da un'analisi più approfondita dei risultati ottenuti dalla DSC si può trovare la temperatura di transizione vetrosa. In letteratura (³⁷) si trova per il PET una T_g variabile tra i 69°C e i 115°C. Come si può vedere in Figura 3.1.4 la T_g risulta essere a circa 73°C. Questa informazione dà indicazioni sulla temperatura minima per avere un primo rammollimento del materiale, utile per operare il processo di trattamento termico (§ 6.3) al fine di aumentare l'adesione delle nanofibre al supporto polimerico. Tuttavia non trova una spiegazione sicura l'andamento della curva vicino alla temperatura di 110°C, picco che aveva inizialmente fatto pensare alla T_g in quanto si trova entro il range proposto dalla letteratura. Si può invece supporre, in base a studi effettuati nel laboratorio del DPCI per altri materiali in PET, che si tratti di un picco di ricristallizzazione.

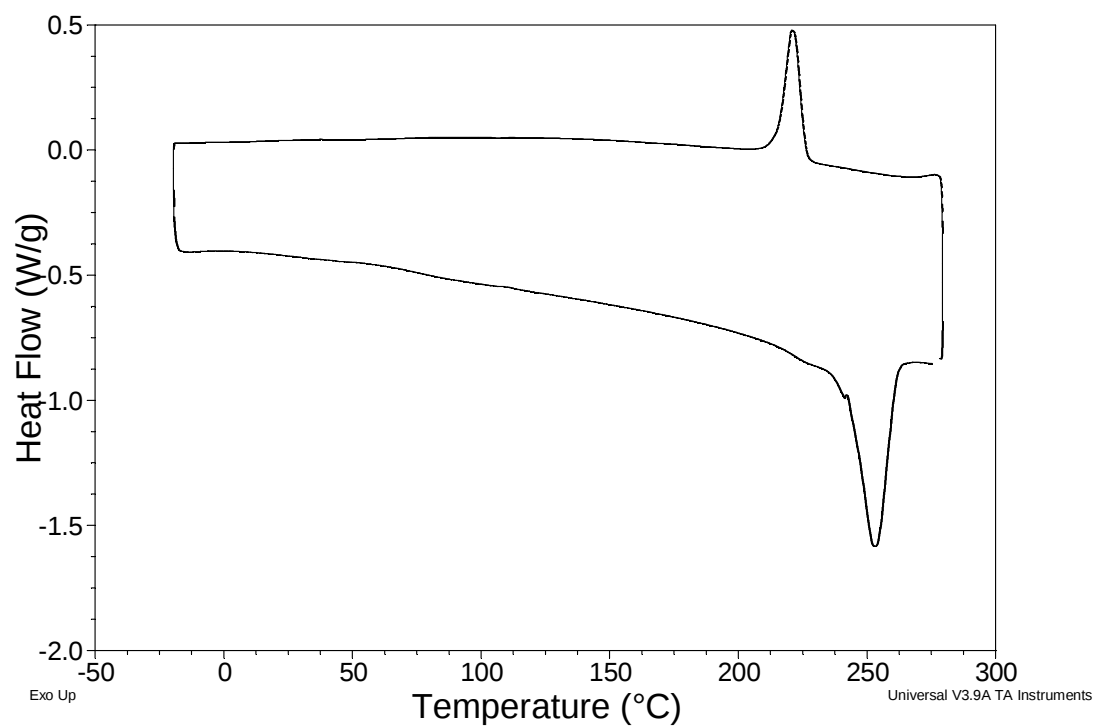


Figura 3.1.3: DSC del PET, primo ciclo in raffreddamento e secondo in riscaldamento

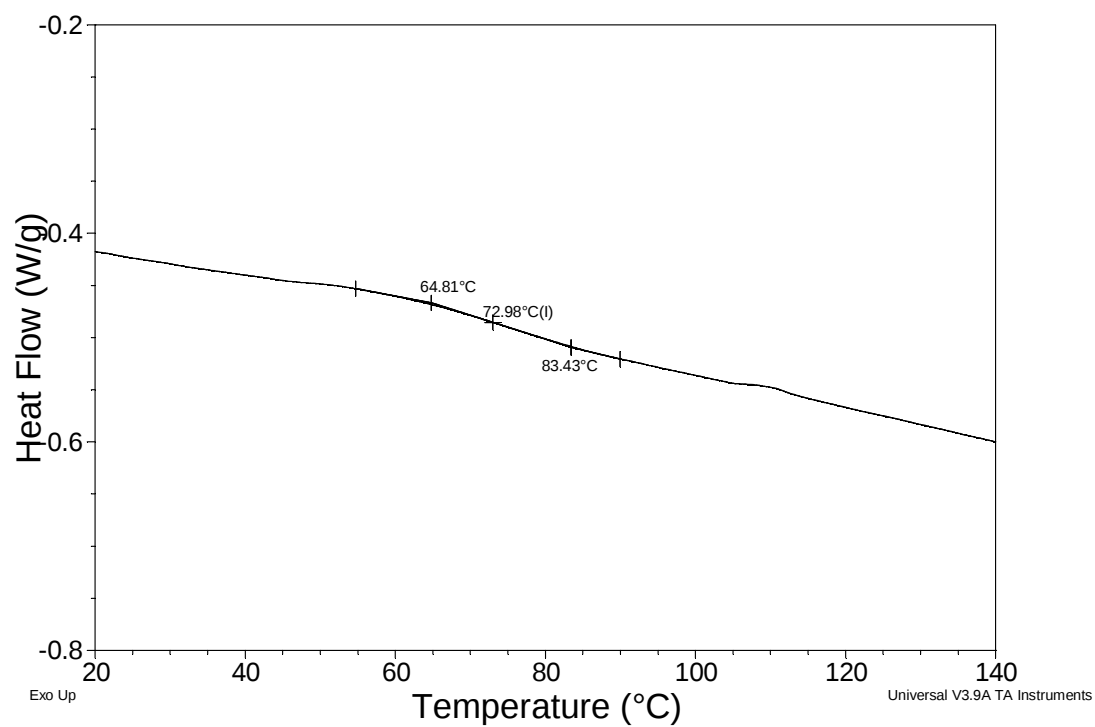


Figura 3.1.4: Particolare della DSC del PET (visualizzazione della T_g), secondo ciclo in riscaldamento.

3.1.1.4. Poliammide 6,6 (PA6,6)

Il secondo tipo di supporto utilizzato per raccogliere le fibre elettrofilate è un tessuto in poliammide 6,6.

La poliammide 6,6 è una delle prime poliammidi ad essere stata prodotta (nota con il nome commerciale di Nylon 6,6), assieme alla PA 6, ed appartiene ad una famiglia particolare di poliammidi sintetiche: le poliammidi alifatiche. Viene usata soprattutto come fibra tessile e per produrre piccoli manufatti. La poliammide 6,6 (come le altre poliammidi) viene sintetizzata attraverso una reazione di polimerizzazione stadi tra un diacido e una diammina; nel caso in esame la reazione è una polimerizzazione per condensazione di esametilendiammina e acido adipico (Figura 3.1.5).

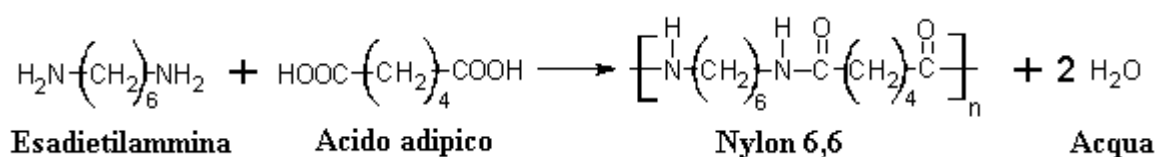


Figura 3.1.5: Reazione per la sintesi della Poliammide 6,6

I numeri 6,6 indicano il numero di atomi di carbonio provenienti rispettivamente dalla diammina e dal diacido. Così si ha la poliammide 6,7, la poliammide 8,10, ecc. Se il numero che segue è singolo allora vuol dire che la catena deriva dalla polimerizzazione di una specie che contiene un acido carbossilico e una ammina sullo scheletro carbonioso (per esempio PA 6). La PA 6,6 ha formula bruta $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ ed è quella più diffusa.

Può essere prodotta anche tramite polimerizzazione interfacciale, utilizzando cloruro acilico ($\text{ClOC}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$) al posto dell'acido adipico. In questo caso la diammina viene disciolta in fase acquosa, mentre il cloruro acilico è disciolto in un solvente organico (ad esempio cloroformio). La reazione di sintesi avviene all'interfaccia tra le due fasi, per questo si parla di *polimerizzazione superficiale*.

Nel processo di produzione da acido adipico si opera a temperatura dell'ordine dei 200°C , mentre nel caso di polimerizzazione superficiale le temperature di esercizio si abbassano intorno agli $0-50^\circ\text{C}$.

Secondo quanto riportato in letteratura la T_g del nylon 6,6 si aggira tra i 47 e i 57°C , tuttavia questa dipende fortemente dal grado di umidità del materiale: per un materiale completamente asciutto la T_g riportata è di 78°C mentre la temperatura di fusione è attorno a 264°C . Per verificarlo è stata effettuata una DSC del tessuto a disposizione (Figura 3.1.6). Si è preferito riportare il primo ciclo di riscaldamento (piuttosto del secondo) perché in questo era più visibile la T_g . Il risultato è una T_g di $51,3^\circ\text{C}$ e la fusione iniziava a 213°C e si completava a 264°C (come riscontrato in letteratura). Particolare è il fatto che sono presenti due picchi di

fusione. Probabilmente ciò sta ad indicare la presenza di due tipi di reticoli cristallini (fase α e fase γ) che sono in parte dovuti alla fase di stiro biassiale al quale il materiale viene sottoposto. Ogni fase ha infatti la propria temperatura di fusione, in particolare lo stiro favorisce la formazione della fase α che ha un *melting point* più basso.

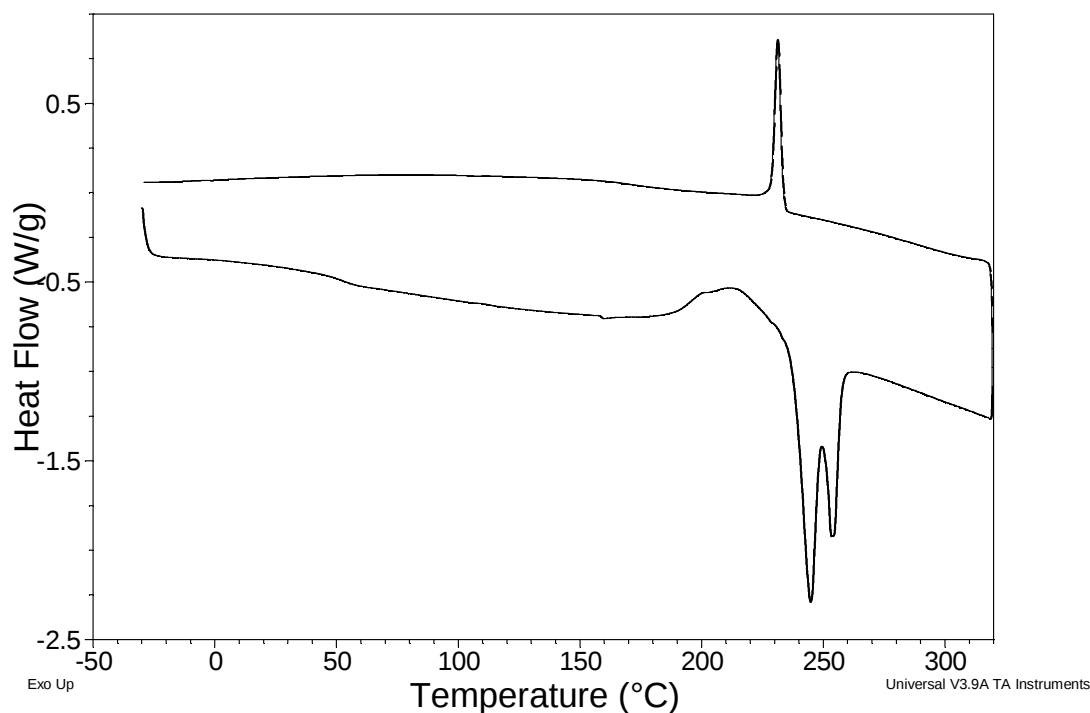


Figura 3.1.6: DSC del Nylon 6,6; primo ciclo in riscaldamento e primo ciclo in raffreddamento.

3.1.1.5. Tessuti SAATITech S.p.a.

Le nanofibre ottenute per elettrofilatura vengono utilizzate per andare a modificare dei mezzi filtranti esistenti. I filtri che si vogliono così modificare sono dei tessuti tecnici di precisione forniti dalla SAATITech S.p.a., le cui caratteristiche vengono riassunte in Tabella 3.1.1.

Tabella 3.1.1: Caratteristiche tecniche dei filtri SAATITech

tessuto	n°fili [-/cm]	diametro fili [μm]	apertura maglia [μm]	superficie libera [%]	permeabilità all'aria [l/m ² s]
PET 38/31	150	27	38	31	4550
PA 38/28	140	30	38	28	4100

La superficie libera indica il rapporto fra la superficie effettivamente aperta del tessuto e quella totale, mentre la permeabilità all'aria è la portata d'aria che una superficie unitaria di tessuto è in grado di far fluire se sottoposto ad una differenza di pressione assegnata e costante (200 Pa). I concetti di numero di fili, diametro e apertura maglia sono intuitivi e vengono illustrati in Figura 3.1.7.

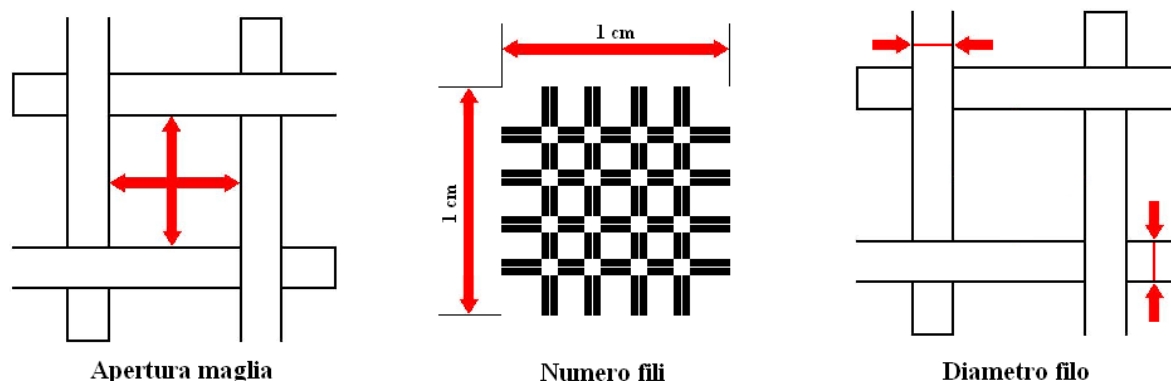


Figura 3.1.7: Caratteristiche dei tessuti

Tecnicamente la misura dell'apertura maglia dovrebbe coincidere con la dimensione delle particelle di contaminante che il tessuto è in grado di fermare. In pratica ciò non è rigorosamente vero per diversi motivi. Possono influire fattori esterni legati all'applicazione finale quali il tipo di contaminante, la portata, la pressione. Esiste inoltre una pur piccola tolleranza sulla dimensione delle diverse maglie del tessuto e, non ultimo, può essere commesso un certo errore di misura della dimensione della maglia, specialmente per i tessuti più fini.

3.1.2. Solventi

Per sciogliere il TPU si è utilizzato principalmente il dimetilsolfossido (DMSO), con formula $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ e struttura riportata in Figura 3.1.8. Questo ha punto di ebollizione di 189°C , punto di fusione di 18.5°C (dunque non è utilizzabile al di sotto di tale temperatura perché solidifica), densità specifica di 1.1, tensione di vapore a 20°C di 59.4 Pa, punto di infiammabilità di 87°C , temperatura di autoaccensione di 215°C , tensione superficiale a 25°C di 42.65 mN/m e costante dielettrica a 20°C di 48.9.

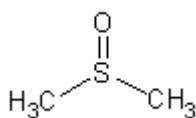


Figura 3.1.8: Struttura del dimetilsolfossido

Altro solvente utilizzato per il TPU è l'acetone, con formula $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$. Questo ha punto di ebollizione di 56°C , densità specifica di 0.79, tensione di vapore a 20°C di 24.7 kPa, punto di infiammabilità di -18°C , temperatura di autoaccensione di 540°C , tensione superficiale a 20°C di 23.29 mN/m e costante dielettrica a 20°C di 20.7.

Per il PVDF è stata utilizzata la DMF (N,N-dimetilformammide), che ha formula $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ e struttura riportata in Figura 3.1.9. Questa ha punto di ebollizione di 153°C , densità specifica di 0.95, tensione di vapore a 25°C di 492 Pa, punto di infiammabilità di

58°C, temperatura di autoaccensione di 445°C, tensione superficiale a 25°C di 37.31 mN/m e costante dielettrica a 25°C di 36.7.

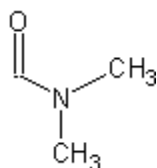


Figura 3.1.9: Struttura della *N,N*-dimetilformammide

Si è utilizzata anche la DMAc (*N,N*-dimetilacetammide), con formula $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ e struttura riportata in Figura 3.1.10. Questa ha punto di ebollizione di 165°C, densità specifica di 0.94, tensione di vapore a 20°C di 330 Pa, punto di infiammabilità di 63°C, temperatura di autoaccensione di 490°C, tensione superficiale a 25°C di 36.45 mN/m e costante dielettrica a 25°C di 37.8.

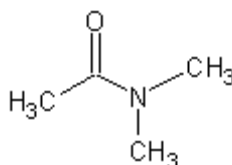


Figura 3.1.10: Struttura della *N,N*-dimetilacetammide

3.1.3. Apparecchiatura elettrofilatura

I principali componenti costituenti l'impianto di processo sono:

- generatore alta tensione;
- pompa volumetrica;
- siringa in plastica nella quale è contenuto il fluido polimerico;
- collettore metallico.

Per questi esperimenti l'ambiente di lavoro è stato delimitato da una camera in policarbonato (PC) al fine di evitare perturbazioni esterne; nella Figura 3.1.11 si può osservare la fotografia dell'impianto utilizzato in laboratorio per lo svolgimento di questa tesi.

Inoltre è stato usato un termo igrometro HD 2301 della Delta Ohm al fine di determinare temperatura ed umidità relativa media, con una precisione del decimo di grado sulla temperatura e dello 0.1% per quanto riguarda l'umidità relativa.



Figura 3.1.11: Apparecchiatura per l'elettrospinning

In alcuni casi si è reso necessario innalzare l'umidità relativa all'interno della camera. Ciò è stato possibile semplicemente immettendo nella camera dell'aria con umidità relativa maggiore, ottenuta da aria compressa fatta gorgogliare in acqua.

Esistono in commercio apparati semi-industriali in grado di elettrofilare polimeri su aree maggiori rispetto a quelle ottenute in laboratorio. Tali apparati dispongono di molti aghi posizionati opportunamente ed elevata automazione del processo.

Oltre alla produzione dei sistemi filtranti, in questo studio sono stati anche caratterizzati tessuti provenienti da macchinari semi-industriali di diversi produttori, di provenienza Giappone, Turchia e Repubblica Ceca.

3.2. Metodi e strumenti di misura

La caratterizzazione dei sistemi filtranti è stata ottenuta principalmente mediante l'analisi morfologica degli stessi, misure di adesione tra nanofibre e tessuto di supporto, misure di permeabilità all'aria e, in alcuni casi, efficienza filtrante.

Per verificare la morfologia si è ricorso al microscopio elettronico a scansione.

La permeabilità all'aria è stata misurata mediante un apposito strumento, mentre per l'adesione è stato appositamente messo a punto un metodo (descritto nel § 6.1) avvalendosi della DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*).

I polimeri utilizzati sono stati caratterizzati anche mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termo gravimetriche (TGA).

I post-trattamenti volti a migliorare l'adesione sono stati condotti principalmente in pressa.

3.2.1. Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione è un tipo di microscopio che non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni. Fu inventato dai tedeschi Ernst Ruska e Max Knoll nel 1931 e perfezionato dai fratelli Hans e Zacharias Janssen nel 1935.

Il microscopio elettronico utilizza un fascio di elettroni e non di fotoni, come un microscopio ottico, poiché i fotoni che compongono un raggio di luce posseggono una lunghezza d'onda molto maggiore degli elettroni: dato che il potere di risoluzione di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione che utilizza, usando elettroni si raggiunge una risoluzione di parecchi ordini di grandezza superiore.

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) è uno strumento elettro-ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame.

L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione.

Il SEM, infatti, pur essendo nato con una vocazione di microscopio ad elevata risoluzione e tridimensionalità, negli ultimi anni si è rivelato assai efficace anche nell'analisi della composizione chimica e dell'orientazione cristallografica di un campione, permettendo analisi puntuali e reali, sia qualitative che quantitative. L'estrema versatilità di questo strumento è inoltre garantita dalla varietà tipologica dei campioni che possono essere analizzati, sia per quanto riguarda la loro natura (solo materiali contenenti fluidi non sono analizzabili) che la loro forma e dimensioni (di qualunque forma, fino a circa un decimetro cubo), nonché per la facile preparazione dei campioni stessi che, qualora non siano naturalmente conduttivi come i metalli, devono solo essere ricoperti da un sottilissimo strato di un elemento conduttore (in genere grafite o oro).

Il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Figura 3.2.1):

1. colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni
2. camera da vuoto, ove il fascio elettronico interagisce con il campione
3. vari tipi di rilevatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori
4. schermo, in cui si ricostruisce l'immagine del segnale.

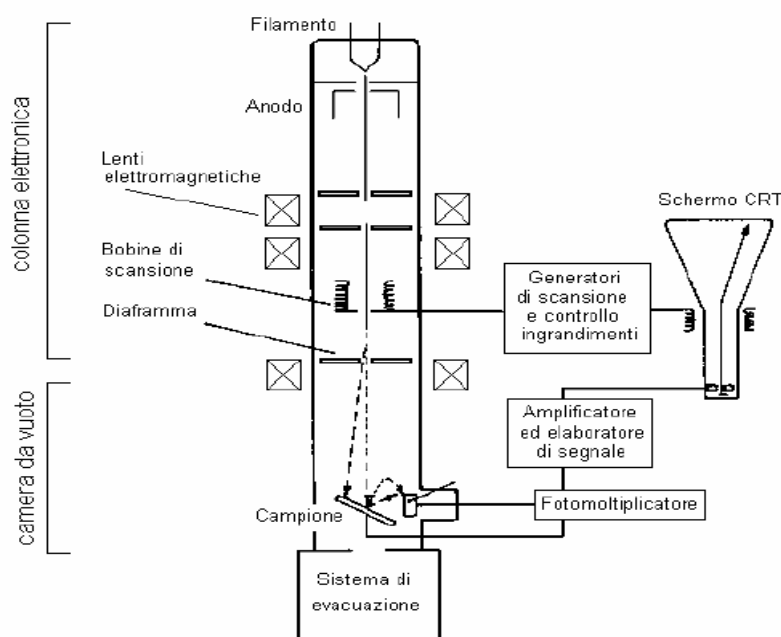


Figura 3.2.1: Schema di un SEM-EDX

La sorgente elettronica in cima alla colonna genera il fascio elettronico, mediante un filamento (di tungsteno o LaB_6) che, portato ad elevata temperatura, produce elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni vengono quindi fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (in genere da 200 eV a 30 keV) grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio che emerge dalla sorgente è divergente, ma viene fatto riconvergere ed è focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure all'interno della colonna. All'estremità inferiore della colonna, una serie di bobine di scansione deflette il fascio fornendogli un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti, in modo che, una volta raggiunta la superficie del campione, vada a ricoprirne un'area predefinita. Il fascio infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera da vuoto. Come gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione, essi perdono energia, che viene riemessa dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine. Dall'istante in cui il fascio elettronico colpisce la superficie del campione, gli elettroni del fascio iniziano ad interagire con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi di cui è costituito il campione, attraverso due meccanismi principali: diffusione elastica e diffusione anelastica. Il risultato di questi processi è la produzione di una notevole varietà di segnali: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni assorbiti, elettroni trasmessi, elettroni Auger, coppie elettrone-lacune, radiazione elettromagnetica (nello spettro UV-IR) e radiazione X.

La regione del campione da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui questi escono per venire rilevati è chiamata volume di interazione. La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del

campione e, in molti casi, risultano più estese del diametro del fascio determinando così il limite di risoluzione, che nel caso del microscopio utilizzato è di 50 Å.

A differenza del microscopio ottico, che fornisce un'immagine reale del preparato in esame, il SEM, grazie alla scansione del fascio elettronico, restituisce un'immagine virtuale a partire dai segnali emessi dal campione. La scansione infatti consente al fascio di colpire la superficie del campione linea per linea, fino a coprire l'area da esaminare, e i segnali così generati variano di intensità, punto per punto, in funzione delle anisotropie morfologiche, chimiche e strutturali del campione. Tali segnali vengono raccolti dagli appositi rilevatori e da analogici sono poi convertiti in segnali digitali per poter essere elaborati in maniera opportuna.

Per visualizzare i segnali in un'immagine attraverso uno schermo a tubo catodico (CRT), la deflessione del fascio avviene in sincronia con il pennello del CRT, che è modulato con l'intensità del segnale. In questo modo il sistema riporta il segnale punto per punto sul monitor, facendo corrispondere ad ogni punto un pixel, creando così l'immagine.

Per "controllo delle funzioni dello strumento" si intende tutta quella serie di operazioni che l'operatore deve compiere per ottenere "la migliore analisi possibile", che sarà, a seconda del rilevatore utilizzato, un'immagine tridimensionale, un'analisi chimica, ecc., che è lo scopo finale del lavoro.

Ad eccezione di poche operazioni che possono essere compiute anche meccanicamente dall'operatore (ad esempio il movimento del campione) il controllo dello strumento è completamente automatizzato ed avviene attraverso alcuni software specifici. Le più intuitive tra queste operazioni riguardano direttamente il campione: il suo posizionamento, la sua distanza dall'uscita del fascio (*Working Distance*), la posizione del rilevatore, quindi il suo movimento laterale e verticale, la sua messa a fuoco e la scelta dell'ingrandimento da utilizzare. Altre funzioni fondamentali riguardano invece il fascio elettronico, che può essere adeguatamente configurato a seconda del tipo di analisi da effettuare. I parametri che possono essere modificati sono sostanzialmente due: l'accelerazione (agendo sulla differenza di potenziale, variabile da alcune centinaia di Volt a 30 kV) e il diametro finale o *spot-size* (che può variare da circa un micron ad alcuni micron, intervenendo sulle lenti elettromagnetiche). Il SEM utilizzato nello studio è equipaggiato con tre diversi rilevatori che permettono quindi l'acquisizione di tre tipi diversi tra i segnali citati precedentemente:

- elettroni secondari (*Secondary Electrons*, SE)
- elettroni retrodiffusi (*Backscatter Electrons*, BSE)
- radiazione X.

Gli elettroni secondari sono elettroni a bassa energia (fino a poche decine di eV) provenienti dalla porzione più superficiale del campione (pochi nm). La proprietà principale di questo tipo di segnale è quella di essere fortemente controllato dalla morfologia del campione, pertanto l'immagine risultante sarà l'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto l'aspetto tridimensionale

dell'oggetto in esame. L'utilizzo di questo tipo di segnale, è intuitivo, sarà rivolto allo studio delle caratteristiche morfologiche di oggetti tridimensionali o dei loro rapporti strutturali.

Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni ad alta energia (da 50eV all'energia degli elettroni del fascio) prodotti fino ad una certa profondità del campione (pochi micron). La loro energia dipende direttamente dall'energia del fascio incidente e dalla composizione chimica (più precisamente dal peso atomico medio) del materiale di cui è costituito il campione, quindi l'immagine risultante sarà un'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto la diversità di composizione chimica delle diverse parti che compongono il campione. In particolare, risulteranno relativamente più chiare le parti composte da un materiale a peso atomico medio elevato e più scure le parti a peso atomico medio inferiore; il caso estremo è il nero che corrisponde a non emissione (parti vuote del campione).

A differenza dei primi due tipi di segnale (elettroni) la radiazione X non fornisce un'immagine legata ad un contrasto topografico (SE) o compositivo (BSE) dell'area interessata dalla scansione. Infatti lo scopo della microanalisi RX è quello di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. Per questo motivo viene interrotta la scansione del fascio che può essere quindi posizionato a piacere su un qualsiasi punto dell'area da analizzare. L'immagine risultante sarà uno spettro di Raggi X da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato, dal momento che ogni picco dello spettro è riconducibile ad una ben precisa specie atomica.

La radiazione X deriva dalla ionizzazione dell'atomo nelle orbite più interne da parte del fascio incidente. L'atomo ionizzato potrà riacquisire la stabilità scendendo a livelli energetici inferiori, sia mediante l'occupazione della lacuna da parte di elettroni più esterni, con concomitante emissione del fotone X corrispondente, sia mediante l'emissione di un altro elettrone che ha assorbito l'energia appena liberata (elettrone Auger).

Le radiazioni X così emesse sono caratteristiche dell'atomo che le hanno prodotte e ne consentono il riconoscimento. Poiché il bombardamento elettronico genera non solo lo spettro caratteristico, ma anche uno spettro continuo (radiazione di fondo), dovuto all'interazione fra gli elettroni primari e i nuclei degli atomi, è necessario far uso di opportuni sistemi di rilevazione (spettrometro EDS, nel nostro caso) che permettano di analizzare e separare le diverse energie delle radiazioni, per poterne poi fare una misura, da cui infine sarà possibile ricavare la composizione del campione.

Altro microscopio elettronico (non utilizzato nello studio) è il TEM (*Transmission Electron Microscope* – Microscopio elettronico a trasmissione). In questo strumento gli elettroni che costituiscono il fascio attraversano una sezione dove è stato creato precedentemente il vuoto, per poi passare completamente attraverso il campione. Nell'ambito della microscopia elettronica, sono state messe a punto diverse altre tecniche, che consentono prestazioni ancora migliori di quelle dei modelli tradizionali. Il microscopio elettronico a scansione e a

trasmissione (*Scanning Trasmission Electron Microscope*, STEM), ad esempio, combina le caratteristiche di un SEM con quelle di un TEM e ha potere risolutivo estremamente elevato, tale da arrivare a distinguere perfino gli atomi del campione.

3.2.2. Analisi dinamico-meccanica (DMA)

L'analisi dinamico-meccanica (*Dynamic Mechanical Analysis* – DMA) è una tecnica utilizzata per misurare le proprietà meccaniche di un'ampia gamma di materiali. Molti materiali, inclusi i polimeri, si comportano contemporaneamente come solidi elastici e fluidi viscosi (da cui il termine *viscoelastico*). La DMA si differenzia da altri strumenti per misure meccaniche in quanto studia principalmente il comportamento viscoelastico del materiale ed è quindi più sensibile alla struttura.

Generalmente l'analisi si effettua applicando uno sforzo sinusoidale e misurando la relativa deformazione ottenendo le curve *stress/strain*. Da queste curve è possibile ricavare il modulo ed altre informazioni (come la $\tan\delta$) in funzione di tempo, temperatura, frequenza o ampiezza dello sforzo (o della deformazione), a seconda dell'applicazione di interesse.

Lo strumento, come si può vedere in Figura 3.2.2, si compone principalmente del motore che muove l'asticella collegata alla *clamp* in maniera controllata, una fornace che mantiene la temperatura desiderata, un sensore ottico che rileva i movimenti dell'asticella e le *clamp*, che possono essere di diversi tipi a seconda delle analisi che si vogliono effettuare.

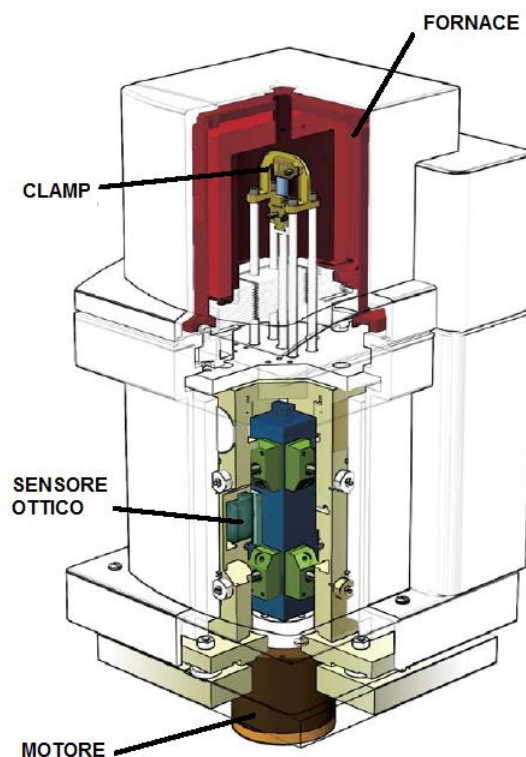


Figura 3.2.2: Schema dell'analizzatore meccanico-dinamico (DMA)

La *clamp* utilizzata per lo studio dell'adesione è quella per la tensione di film, riportata in Figura 3.2.3.



Figura 3.2.3: Clamp per la tensione di film

3.2.3. Misure di permeabilità all'aria

La permeabilità all'aria è un dato che caratterizza i mezzi filtranti utilizzati nel settore industriale.

Lo stesso parametro può essere utilizzato per caratterizzazioni acustiche del mezzo, qualora il prodotto venga utilizzato in tale campo. Infatti la misura di permeabilità è correlabile con la misura di impedenza acustica, il cui modulo è uguale alla differenza di pressione applicata diviso la velocità dell'aria (o portata diviso superficie). Questa relazione è valida per basse velocità, ovvero quando la relazione tra velocità e perdita di carico è lineare.

Lo strumento utilizzato per valutare la permeabilità del filtro è il Tester TEXTEST Air FX 3.300 (in Figura 3.2.4). Con questo strumento si imposta una certa caduta di pressione tra i due lati del filtro e si ottiene in risposta la misura di portata d'aria. La risposta è immediata e l'utilizzo di questo strumento è semplice. La sensibilità è di 1 Pa per la pressione e dello 0.1% per la portata d'aria. Se si vuole ottenere una misura di pressione a velocità impostata (misura utile per un calcolo ancor più preciso dell'impedenza in quanto a velocità inferiori a $0.45 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ si è in regime di moto laminare), si cambia la perdita di carico applicata finché non si legge la velocità d'aria voluta. Lo strumento è formato da una potente pompa da vuoto che aspira aria attraverso un'apertura intercambiabile con un foro circolare. Il diametro dell'apertura va scelto in modo che la portata non superi il fondo scala dello strumento. Appena si fissa il campione sull'apertura si avvia automaticamente la pompa da vuoto. La pressione di prova preselezionata viene mantenuta automaticamente, e dopo pochi secondi la permeabilità all'aria del campione in esame viene visualizzata in modo digitale nell'unità di misura

preselezionata. L'alta stabilità e sensori di pressione di precisione permettono un'eccellente precisione di misura e la riproducibilità dei risultati dei test (Rif. UNI 8727).



Figura 3.2.4: TEXTEST Air FX 3.300, strumento per la misura della permeabilità all'aria.

3.2.4. Misure di efficienza filtrante

L'efficienza di filtrazione viene espressa come percentuale di contaminante filtrato in rapporto al numero totale di particelle di contaminante di dimensione uguale o maggiore all'apertura nominale della maglia.

Per la misura di tale parametro ci si è avvalsi della metodologia sviluppata da SaatiTech S.p.a, che comporta lo svolgimento di prove interne all'azienda su attrezzatura appositamente realizzata, costituita da un banco di prova dotato di due sensori conta particelle laser Hiac-Royco, mostrato in Figura 3.2.5.

Contrariamente ai comuni banchi prova per filtrazione, dedicati alla valutazione di elementi filtranti finiti (tipicamente cartucce), in questo caso lo strumento è stato ottimizzato per testare il solo media filtrante. Ciò ha imposto la definizione di uno standard interno, implementato attraverso opportune istruzioni di lavoro che definiscono tutte le condizioni di prova.



Figura 3.2.5: Banco di prova per l'efficienza filtrante

Il circuito di prova è costituito secondo un'architettura di tipo “*single-pass*”, il che significa che il liquido contaminato passa una sola volta attraverso il sensore conta particelle di monte, il filtro e il sensore a valle, fornendo così i conteggi per il calcolo dell'efficienza e del *beta ratio* (come definito nel § 2.3.4).

La prova si svolge attraverso una successione di 10 conteggi consecutivi, ciascuno della durata di 2 minuti, svolti in corrispondenza di 8 valori preassegnati di dimensione particellare. Il conteggio è sempre cumulato, vale a dire che vengono contate tutte le particelle di dimensioni maggiori o uguali al valore di riferimento. Al termine della prova, i valori di efficienza di filtrazione sono calcolati come media delle efficienze nei diversi periodi parziali. Sono possibili il calcolo e la stampa dei valori dell'efficienza di filtrazione, del *beta ratio*, della perdita di carico a cavallo del filtro, nonché dei diversi conteggi particellari.

3.2.5. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica che misura i flussi di calore e le temperature associate a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, il calore specifico e la quantità endo o eso termica delle transizioni stesse.

Lo strumento (Figura 3.2.6) è formato da due riscaldatori a resistenza elettrica su cui vengono posti rispettivamente il provino e il campione di riferimento in capsule ermetiche in alluminio. Un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli si scaldino allo stesso modo, in

modo che le loro temperature siano uguali istante dopo istante. Quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo che lo contiene genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e ne adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo alla stessa temperatura del crogiuolo di riferimento.

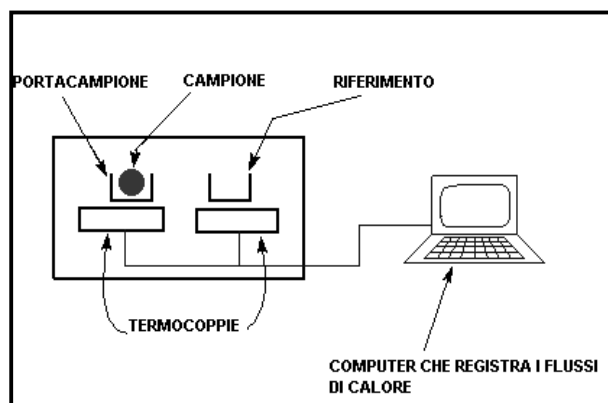


Figura 3.2.6: Schema di funzionamento della DSC

Le prove vengono eseguite in atmosfera inerte, al 100% di azoto, al fine di evitare lo sviluppo di fenomeni degradativi che potrebbero falsare la rilevazione dei fenomeni transitori.

3.2.6. Pressa

Per i post-trattamenti è stata utilizzata la pressa da laboratorio a quattro montanti 200P della Collin GmbH.

La pressa consiste in un telaio, un bancale saldato con impianto idraulico incorporato e un quadro elettrico applicato lateralmente. La piastra superiore è montata sospesa, in modo da consentire una compressione praticamente senza pressione. La piastra inferiore viene premuta contro la piastra superiore per mezzo di un cilindro idraulico. La forza di compressione viene regolata per mezzo della pressione idraulica che può essere impostata sul display digitale. Le piastre sono riscaldate elettricamente per mezzo di corpi radianti a cartuccia e raffreddate con l'acqua di raffreddamento. I profili della pressione e della temperatura sono regolati per mezzo di un sistema integrato PCS II "Press-Control-System".

È possibile impostare un ciclo automatico con un massimo di cinque fasi, definite dalle coppie di valori per temperatura, pressione e tempo di mantenimento. Se sono necessarie meno di cinque fasi, è possibile saltare la fase immettendo il numero 0 nel relativo campo dei tempi.

Capitolo 4

Ottimizzazione del processo di elettrofilatura per TPU e PVDF

Lo studio che viene qui presentato si ripropone di trovare delle condizioni di filatura di massima sia per il poliuretano termoplastico (TPU) che per il polivinilidenfluoruro (PVDF) e di analizzare l'effetto dei vari parametri, per decidere quali debbano essere monitorati in un processo semi-industriale.

Per il primo dei due polimeri lo studio è stato più approfondito, vista la versatilità del processo e la facile reperibilità del polimero stesso, mentre per il secondo lo studio è ancora nella fase iniziale di ricerca delle condizioni di filatura ottimali.

4.1. Ottimizzazione del processo per TPU

Il sistema nanofibre in poliuretano-tessuto di supporto in PET è già stato testato nel laboratorio di Polimeri del DPCI. Poiché questa ricerca è strettamente legata al mondo industriale e l'obiettivo fondamentale è quello di ottenere un prodotto finale con caratteristiche riproducibili, è stato necessario standardizzare quanto più possibile il processo di deposizione via elettrofilatura al fine di tenere sotto controllo il processo stesso evidenziando le variabili chiave. In particolare, le condizioni ambientali, a parità di condizioni operative e di soluzione, si sono dimostrate fondamentali per l'ottenimento di nanofibre e nel caso specifico è l'umidità ad essere il fattore determinante.

4.1.1. Stato dell'arte

Il poliuretano è un polimero che è già stato utilizzato nel processo di elettrofilatura⁽³⁸⁾. In particolare all'inizio di questo studio si è cercato di replicare alcune prove condotte nel laboratorio di polimeri del Dipartimento di Processi Chimici per l'Ingegneria⁽³⁹⁾.

Le prove, i cui parametri vengono riportati in Tabella 4.1.1, avevano dato come risultato dei sistemi filtranti interessanti dal punto di vista dell'azienda in collaborazione con la quale il presente studio è stato condotto.

Tabella 4.1.1: Condizioni operative per l'elettrofilatura di TPU

N° prova	POLIMERO	SOLVENTE	% WT	T [°C]	Umidità [RH %]	Distanza [cm]	Pressione [bar]	Voltaggio [KV]	Φ Ago [mm]	Portata [ml/hr]	t DEP. [min]	NOTE
68	TPU	DMSO	17	23	25,5	50	0,2	17	0,4	1	13	PET trattato con DMSO-ISOCOM M (1%) (spugna, STENDINO) in stufa 60°C
82	TPU	DMSO	17	22	18,3	67	0,2	17	0,4	1	34	PET trattato con DMSO-ISOCOM M (1%) (spugna, STENDINO) in stufa 60°C , DMSO sotto
86	TPU	DMSO	17	22,3	17,5	67	0,2	17	0,4	1	30	PET trattato con DMSO-ISOCOM M (1%) (spugna, STENDINO) in stufa 60°C , DMSO sotto

Altre prove, condotte sempre presso il laboratorio di Polimeri del Dipartimento di Processi Chimici per l'Ingegneria, sono state svolte in passato utilizzando come solvente la DMF al posto del DMSO.

4.1.2. Prove di screening

A differenza dello studio citato, per le prove sperimentali effettuate si ha a disposizione un apparato leggermente diverso. L'ambiente di filatura è stato infatti confinato all'interno di un contenitore in polycarbonato, per poter controllare con più precisione i parametri ambientali, come temperatura ed umidità. Ne risulta che la distanza massima raggiungibile tra la punta dell'ago e l'elettrodo di raccolta è di 40 cm, ben inferiore ai 67 cm o ai 50 cm delle prove descritte in Tabella 4.1.1.

Inoltre non si aveva a disposizione il poliuretano termoplastico commercializzato con il nome di Desmopan® e lo si è sostituito con l'Elastollan® B60D.

Per queste ragioni si è reso necessario procedere con delle nuove prove di screening, per trovare delle condizioni di filatura che dessero come risultato fibre simili a quelle delle prove precedenti.

Per prima cosa si è provato a filare con le condizioni della prova 68, utilizzando la distanza massima consentita dal contenitore in polycarbonato, ma sul collettore risultava una grossa chiazza di solvente e le fibre parzialmente ridisciolte. Il fenomeno è dovuto al solvente utilizzato, che ha punto di ebollizione piuttosto alto e pertanto il tempo impiegato per andare dall'ago al collettore è insufficiente a farlo evaporare.

Non potendo aumentare la distanza, si è pensato di modificare il solvente, scegliendone uno con punto di ebollizione minore. La DMF, già utilizzata per elettrofilare TPU, ha temperatura di ebollizione di 153°C, a dispetto dei 189°C del DMSO, quindi necessita di tempi inferiori per evaporare rispetto a quest'ultimo.

Le fibre ottenute da soluzione in DMF risultavano piene di difetti. Modificando altri parametri di processo (la portata, il voltaggio e la concentrazione di polimero) non si è riusciti ad eliminare le imperfezioni. Si è pensato perciò di aggiungere alla soluzione dell'acetone, con lo scopo di diminuire la tensione superficiale.

La strategia ha portato alla definizione di un set di parametri, riportati in Tabella 4.1.2, che garantiscono la produzione di nanofibre con un numero limitato di difetti.

Tabella 4.1.2: Parametri preliminari di elettrofilatura del TPU

Polimero	Solvente	% WT	Distanza [cm]	Voltaggio [kV]	Φ ago [mm]
TPU	DMF:Acetone (5:1)	20	38	20	0,4

Durante tutte le prove di screening non si è trattato il tessuto con isocianati come descritto in Tabella 4.1.1, in quanto quei trattamenti erano volti ad un miglioramento dell'adesione delle nanofibre al tessuto di supporto, mentre in questa fase dello studio si era interessati solamente alla morfologia delle fibre.

Il PET di cui sono fatti i tessuti sui quali le nanofibre vengono raccolte non è un materiale conduttivo. Ciò comporta che, durante il processo di elettrofilatura, le cariche non si distribuiscano uniformemente su tutta la superficie di tessuto interessata dal getto di polimero e di conseguenza anche le fibre non si depositano uniformemente. Si notano infatti dei punti in cui non vi sono fibre ed altri in cui invece ve n'è una quantità maggiore rispetto al resto del tessuto, situazione assolutamente indesiderabile, che influirebbe in maniera negativa sull'efficienza filtrante. Per ovviare al problema, si è ricoperto il tessuto con un sottile strato di acqua che ha il duplice vantaggio di rendere la superficie di raccolta conduttiva in modo omogeneo e di far aderire completamente il tessuto alla piastra metallica sottostante.

Tutte le prove, in seguito, sono state condotte adottando questo accorgimento.

4.1.3. Miglioramento della riproducibilità

Nel corso delle prove di screening è emerso un problema di non poco conto: prove effettuate nelle medesime condizioni presentavano caratteristiche molto diverse, riscontrabili anche ad occhio nudo. Inoltre, saltuariamente, senza modificare alcun parametro, le nanofibre tendevano a distribuirsi casualmente all'interno della camera di filatura, producendo delle ragnatele sospese invece di andare a depositarsi sul collettore. Pertanto il processo risultava scarsamente riproducibile, come anche misure di permeabilità hanno confermato.

Per avere un maggior controllo, rispetto alle condizioni di Tabella 4.1.1, si è pensato di semplificare il processo cercando di:

- eliminare variabili aggiunte come flusso aria per evaporazione del solvente (DMSO);
- abbassare tempo di permanenza e avvicinare l'elettrodo;

- elettrofilare soluzioni con TPU e solventi “classici” di letteratura (DMF);
- stabilizzare il campo elettrico;
- stabilizzare le condizioni ambientali.

Si è ottenuta un’alta riproducibilità (almeno visibile) ponendo l’ago al centro di una rete metallica circolare per direzionare il campo elettrico. In questo modo si sono ottenute prove in cui si aveva una deposizione circolare circoscritta sulla piastra davanti all’ago.

Per migliorare l’uniformità di deposizione si è provato a bagnare il tessuto con soluzioni diverse, a partire da acqua distillata. Si è notato che la conducibilità della soluzione bagnante il supporto influenza il diametro delle fibre, più la si aumenta più si diminuiscono i difetti delle nanofibre. Un liquido puro non è conducibile. La conducibilità avviene a seguito dell’aggiunta di sostanze quali sali, acidi o basi a dare una soluzione elettrolitica. Se all’acqua distillata si aggiunge sale NaCl si migliorano le caratteristiche delle nanofibre ma lasciando asciugare il tessuto si formano i cristalli di NaCl. La cosa è stata risolta lavando il tessuto con acqua distillata.

Per evitare il caricarsi della camera in PMMA e stabilizzare il campo elettrico si è utilizzato una colonna cava in silice come prolungamento dell’ago. In questo modo la soluzione si carica passando attraverso l’ago ma le nanofibre si generano all’uscita della colonna attorno la quale si genera un campo elettrico inferiore ai 2kV. Da letteratura ⁽⁴⁰⁾ si è visto che è possibile stabilizzare ulteriormente il campo elettrico con:

- un anello toroidale posto tra l’ago e l’uscita della colonna;
- un elettrodo cilindrico, simile a quello in Figura 4.1.1;
- un elettrodo “a retina”.

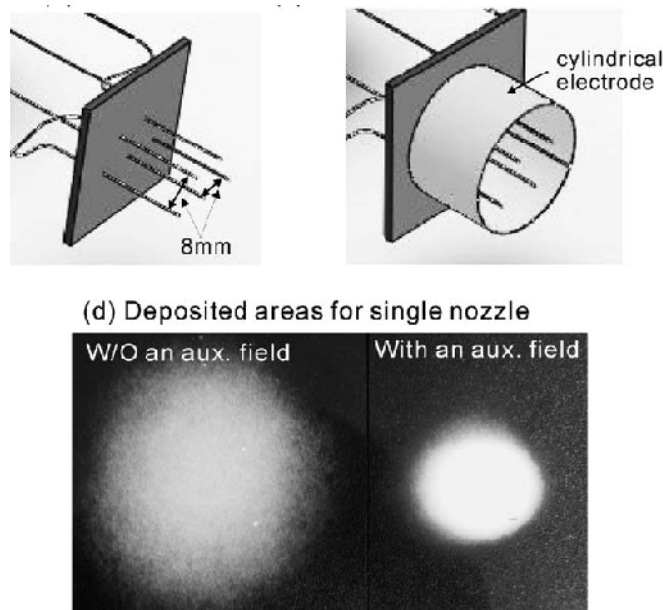


Figura 4.1.1: Elettrodo cilindrico messo a punto da Kim et al.

Questi elettrodi possono essere messi a terra, o mantenuti al potenziale nel quale si trovano o caricati ad un potenziale specifico.

L'elenco delle prove effettuate in questo contesto è consultabile in Appendice A.1.

Si è potuto quindi concludere che la riproducibilità è legata principalmente a:

- tempo di deposizione (diminuito durante le prove);
- movimento degli aghi o del collettore (ma non si sono potute effettuare prove per confermarlo per mancanza di strumentazione idonea);
- stabilizzazione del campo elettrico;
- condizioni ambientali;
- necessità che le nanofibre scarichino la carica una volta giunte al collettore e dunque evitare la formazione di punti localizzati caricati (con tessuto bagnato).

Uno studio più approfondito è stato effettuato sull'effetto delle condizioni ambientali, in particolare dell'umidità.

4.1.4. Effetto dell'umidità

L'umidità dell'ambiente influisce sul processo di elettrospinning dal momento che la conducibilità dell'aria varia con essa. Allo stesso tempo inoltre l'umidità va ad agire sulla velocità di evaporazione del solvente, sul supporto di deposizione e tutto ciò si traduce non solo in una variazione della morfologia delle fibre depositate, ma anche alla capacità di orientare la deposizione stessa. Lo studio presentato di seguito si propone di indagare tali aspetti.

Per regolare l'umidità si ha a disposizione, come detto, un grande contenitore in policarbonato, all'interno del quale trovano posto sia la pompa che il tessuto su cui depositare. In questo modo si riesce a mantenere isolato l'ambiente di filatura. La regolazione dell'umidità relativa si è ottenuta facendo fluire dell'aria compressa (quindi secca) all'interno del contenitore per abbassarla e con flusso di aria compressa precedentemente fatta gorgogliare in acqua (quindi umida) per innalzarla. L'umidità viene misurata attraverso una sonda posta all'interno dell'ambiente di filatura.

Tutte le prove sono state effettuate nelle condizioni di Tabella 4.1.2. Il supporto su cui si è depositato è tessuto in PET intriso di acqua per aderire alla piastra e favorire l'uniformità di deposizione. La temperatura è sempre compresa tra 21 e 22,5°C.

Le deposizioni sono state poi analizzate tramite microscopio ottico.

In un primo momento si è cercato di verificare se esiste un livello di umidità relativa al di sotto del quale non si formano più grosse fibre all'interno della camera di filatura.

A tale scopo si è iniziato a filare a umidità relativa pari al 63% per 3 minuti. Non vedendo fibre depositate sul tessuto si è iniziato quindi a fluire aria compressa all'interno del contenitore con portata molto bassa, in modo da non creare turbolenza nel contenitore e

interferire il meno possibile con la deposizione delle fibre. Una volta che l'umidità è stata così abbassata del 5% (quindi arrivati al 58%) si è spenta l'aria e si è lasciato depositare per altri 3 minuti. L'operazione è stata ripetuta fino a che non si sono viste fibre comparire sul tessuto. In quell'istante è stata letta dalla sonda un'umidità pari a 52,5% e la si è considerata come soglia tra fibre sul tessuto e ragnatele.

In questo caso si è continuato a depositare per tutta la durata dell'esperimento, cioè anche mentre l'umidità veniva abbassata.

Una volta trovato tale valore, si è andati a vedere se abbassare ulteriormente l'umidità influisca sulla morfologia delle fibre.

Si vorrebbe procedere andando ad effettuare diverse deposizioni a umidità costante e via via più bassa per ogni deposizione. Vista però la difficoltà a mantenere l'umidità costante, ci si è accontentati di effettuare esperimenti della durata di 3 minuti, in cui la variazione dell'umidità non fosse maggiore del 5%.

Analizzando al microscopio ottico le fibre ottenute, si nota che ad alte umidità si è in presenza di fibre, mentre ad umidità relative più basse, indicativamente sotto il 35%, oltre alle fibre sono presenti grosse gocce di polimero (Figura 4.1.2). Ciò è vero per ogni tipo di supporto utilizzato.

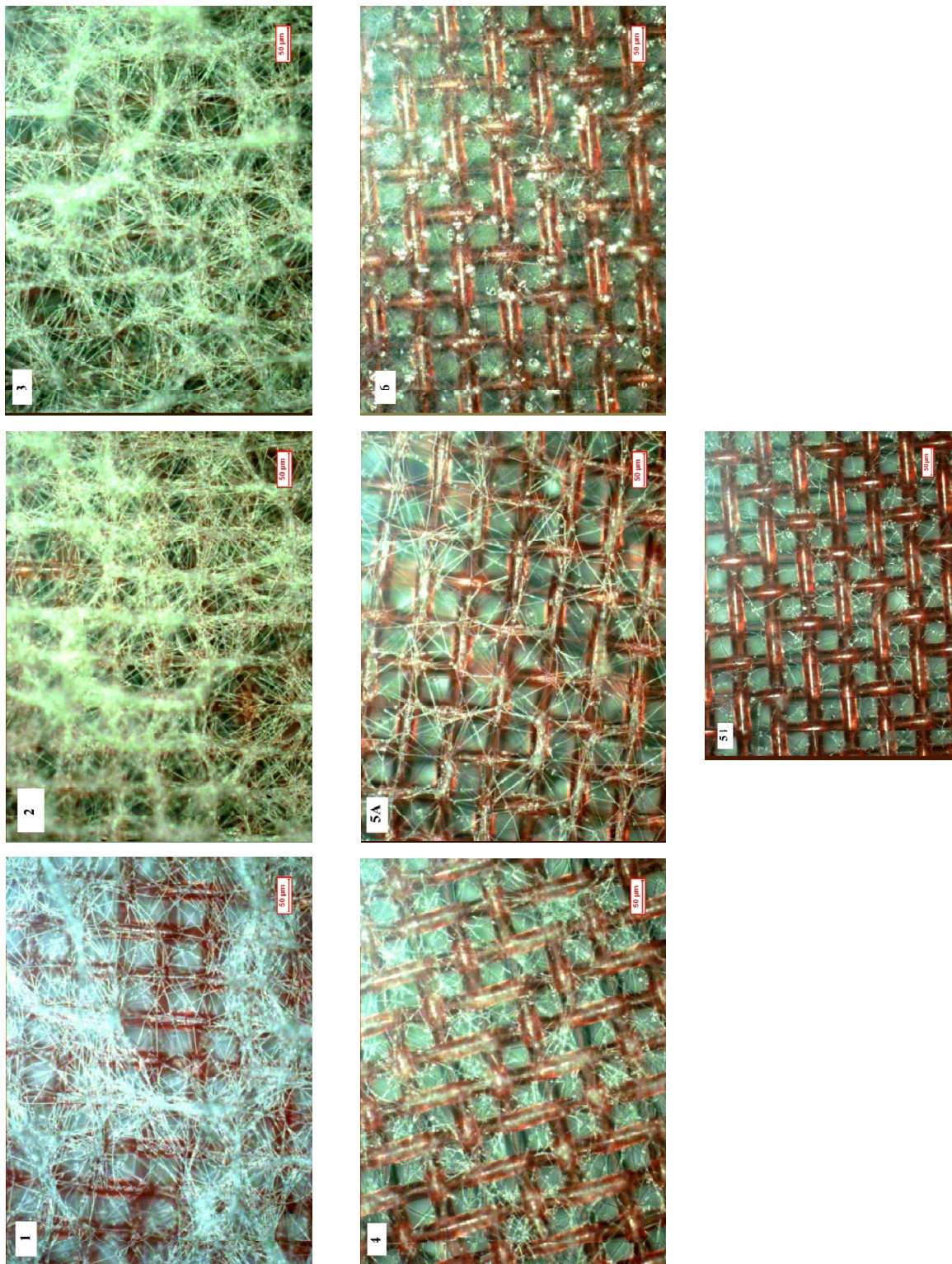


Figura 4.1.2: Immagini al microscopio ottico di campioni prodotti ad umidità relativa decrescente (vedere Tabella 4.1.3 per condizioni)

Alla luce di ciò, si rende pertanto indispensabile lavorare in ambiente con umidità controllata. Per il sistema in esame si suggerisce di lavorare con umidità relativa pari a 45%.

Si è notato che sotto una certa umidità, inoltre, il cono tende a spostarsi e le quantità depositate sono visivamente minori a parità di tempo di deposizione. Questa però è una condizione che andrebbe verificata con ulteriori esperimenti.

Un altro aspetto da indagare potrebbe essere l'esistenza di un'umidità relativa critica al di sotto della quale si iniziano a formare le gocce di polimero, analogamente a quanto fatto per il fenomeno delle ragnatele, per poter stabilire esattamente il range operativo di umidità.

Lo stesso tipo di studio potrebbe essere condotto per valutare se il tipo di solvente utilizzato cambia, e se sì di quanto, tale range operativo.

Le condizioni operative adottate per la produzione dei campioni sono riportate in Tabella 4.1.3. Sono state condotte anche delle prove a due valori di umidità relativa estremi ("alta" e "bassa", compatibilmente con la nostra capacità di raggiungere tali valori) su supporti differenti. Dai risultati al microscopio ottico per deposizioni su Alluminio e su tessuti a base PA e mostrati in Figura 4.1.3, si osserva come anche il substrato risenta ovviamente dell'influenza dell'umidità inficiando talvolta la possibilità di ottenere fibre prive di difetti. Da ciò si è dedotto che l'umidità influenza:

- il processo stesso di elettrospinning attraverso la conducibilità dell'aria nella camera di processo variando inoltre la velocità di evaporazione del solvente,
- il supporto di deposizione, che essendo a base polimerica, risente più o meno, del grado di umidità a seconda della sua natura chimica.

Tabella 4.1.3: Condizioni di produzione dei campioni per lo studio dell'effetto dell'umidità

Campione	Supporto	Tempo deposizione	Range RH%
1	PET fucsia	3 min. da inizio deposizione	< 52
2	PET fucsia	3 min.	47 – 50
3	PET fucsia	4 min.	45
4	PET fucsia	3 min.	38 – 43
5a	PET fucsia	3 min.	> 43,5
5b			< 42
6	PET fucsia	3 min.	28,8 – 33
Alu_alta	Alluminio	3 min.	> 58
Alu_bassa	Alluminio	3 min.	< 35
PA_alta	PA	3 min.	> 62
PA_bassa	PA	3 min.	< 35

Quindi per avere una deposizione controllata è opportuno conoscere a fondo la natura del sistema in esame in termini di solvente utilizzato, polimero elettrofilato e natura del supporto di deposizione.

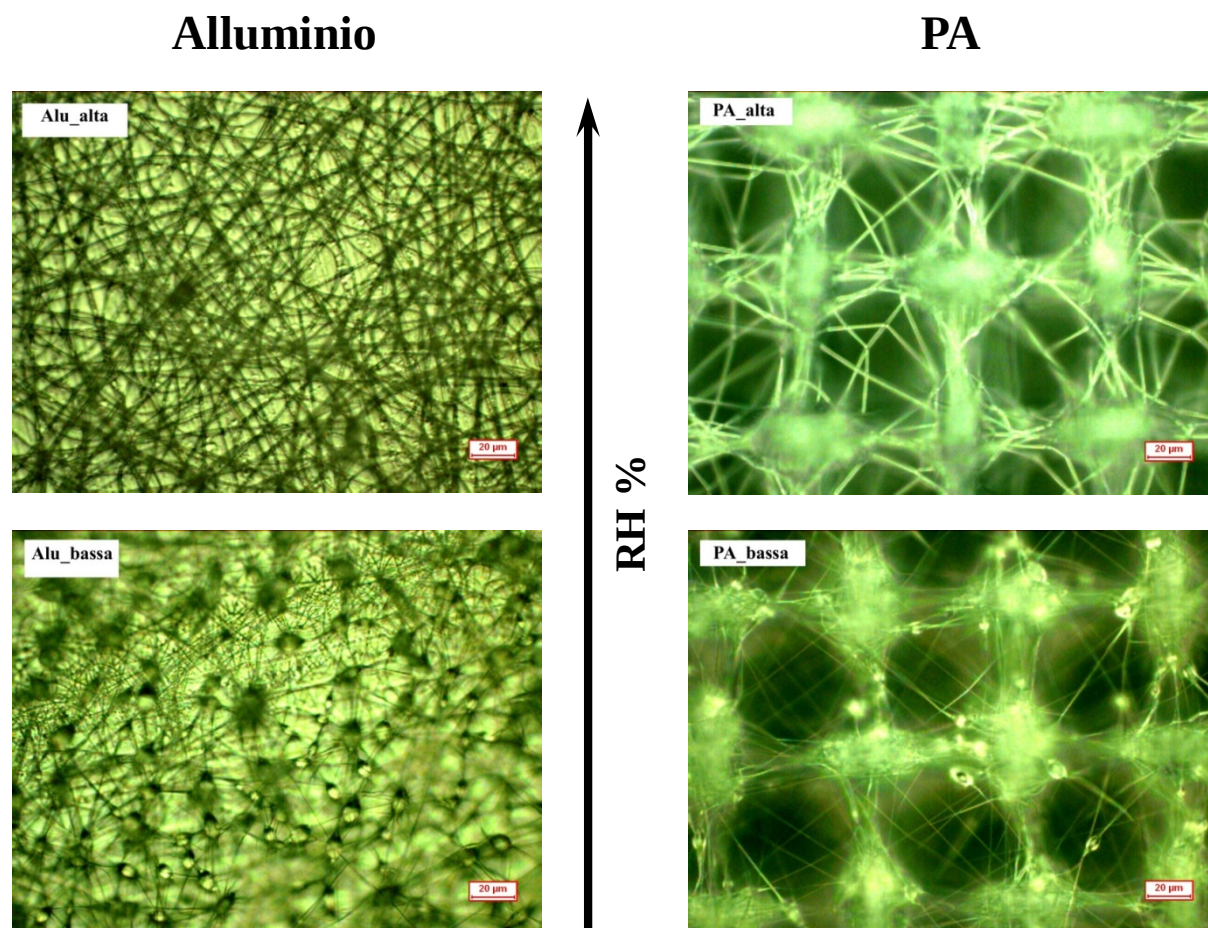


Figura 4.1.3: Immagini al microscopio ottico di campioni di nanofibre depositati su due supporti differenti e a due condizioni di umidità relativa, alta e bassa, in accordo alle condizioni riportate in Tabella 4.1.3

4.2. Ottimizzazione del processo per PVDF

Per il PVDF non si sono ancora studiati gli effetti dei parametri ambientali, ma si è iniziato con una serie di prove di screening per valutare quale dei tre polimeri a disposizione fosse il più adatto al processo e trovare le condizioni di filatura di massima.

4.2.1. Prove di screening

Questo polimero è stato elettrofilato nei laboratori del DPCI per la prima volta nel corso di questa indagine, ma la letteratura a riguardo è piuttosto ampia (^{41,42,43,44}) e documenta l'elettrofilatura di PVDF in soluzioni di DMAc, DMF e/o acetone.

Dopo alcune prove si è scelto di abbandonare la DMAc perché igroscopica e il polimero utilizzato precipita con acqua. Si è preferito utilizzare DMF o miscele di DMF-acetone per non dover tener conto di possibili effetti secondari dovuti all'umidità dell'ambiente.

Le prove di screening sono svolte anche in funzione della scelta del polimero dal peso molecolare più idoneo, avendone a disposizione di tre tipi differenti.

Il primo set di prove ha coinvolto il KYNAR® 711, nell'ottica di filare soluzioni con bassi pesi molecolari ed alte concentrazioni.

Al di sotto di concentrazioni pari al 20% si è notato che la viscosità della soluzione è insufficiente a creare il cono di Taylor e sul collettore si va a depositare una quantità troppo elevata di solvente che ridiscioglie completamente il polimero. Tuttavia al crescere della concentrazione, la viscosità aumenta rapidamente, portando a una serie di problematiche come:

- ostruzione dell'ago;
- solidificazione della soluzione;
- incompleto scioglimento della polvere di partenza.

Si è passati quindi ad utilizzare il KYNAR® 500, che ha peso molecolare maggiore tra i tre, per poter lavorare con concentrazioni più basse.

Si sono prese come punto di partenza le condizioni trovate in letteratura e riportate in Tabella 4.2.1.

Tabella 4.2.1: Condizioni di filatura per il PVDF trovate in letteratura (⁴⁵)

Solvente	Frazione %wt	Distanza [cm]	Voltaggio [kV]	Ago	Portata [ml/h]
DMAc	20	15	10	22G	3

Come già detto si è preferito però lavorare con DMF invece che con DMAc.

Nelle prime prove, gocce di solvente finivano sul supporto, andando a ridisciogliere completamente o parzialmente le fibre, come si può vedere in Figura 4.2.1 (a). Si sono andati quindi a modificare quei parametri che favoriscono l'evaporazione del solvente, si è quindi:

- aumentata la distanza dal collettore fino a 30-35 cm;
- diminuita considerevolmente la portata, arrivando a 0,3-0,5 ml/h.

Si sono ottenute però fibre molto grosse, dell'ordine del micron. Si è passati quindi ad utilizzare un ago più sottile, il 27G, si è aggiunta alla soluzione dell'acetone, in rapporto con DMF pari a 4:1, per abbassare la tensione superficiale e si è alzato il voltaggio fino a 17-20 kV. Le fibre così ottenute sono più sottili ma presentano alcuni difetti, come la presenza di alcune gocce di polimero e il parziale ridiscioglimento di alcune fibre, sintomo che ancora troppo solvente finisce sul collettore (Figura 4.2.1 (b)). Inoltre la distribuzione dei diametri non è uniforme.

Si è aggiunto pertanto dell'altro acetone, arrivando ad un rapporto di DMF:Acetone pari a 2:1 per far sì che ne evaporasse una quantità maggiore, ottenendo fibre prive di difetti e con diametri simili tra loro, ma dell'ordine del micron, quindi molto grosse (Figura 4.2.1 (c)).

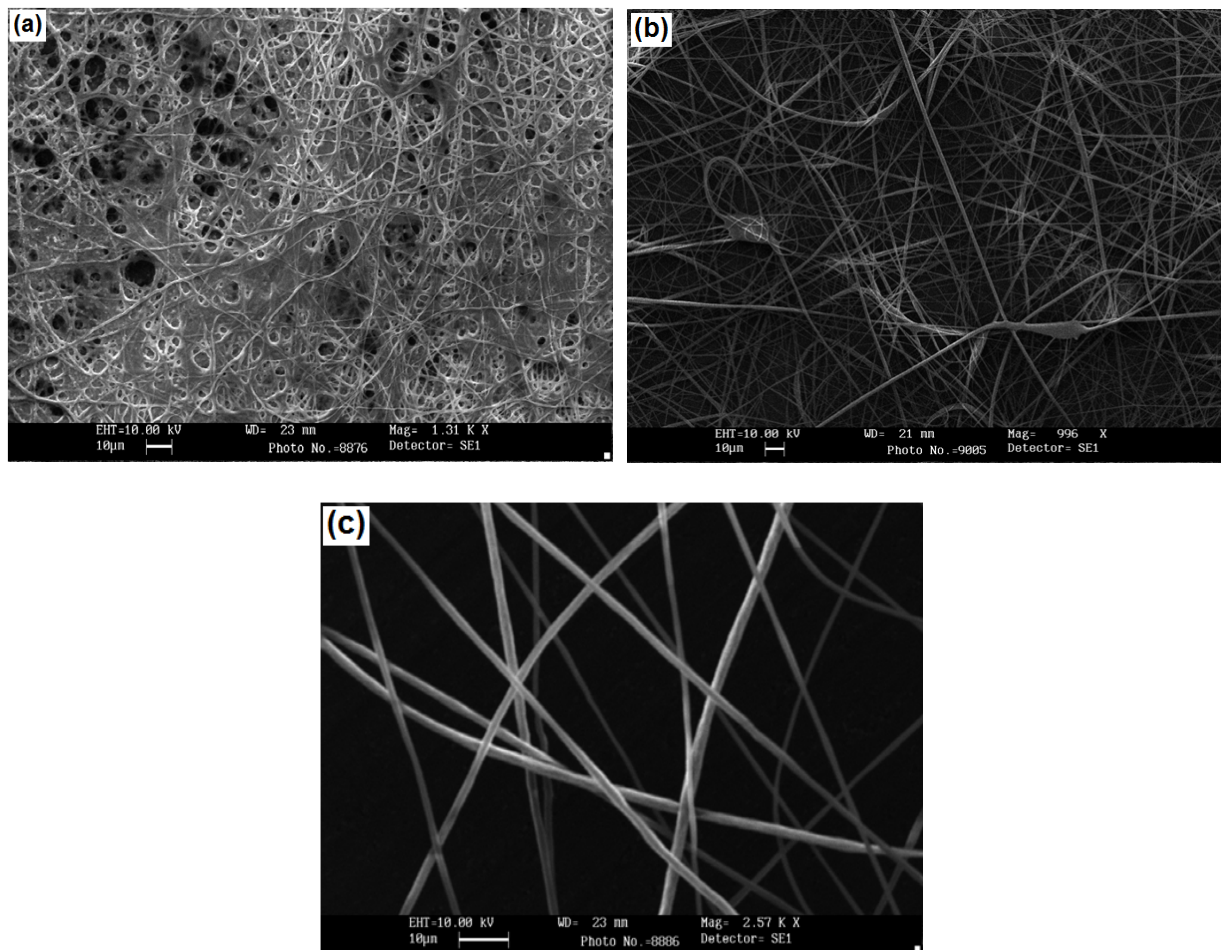
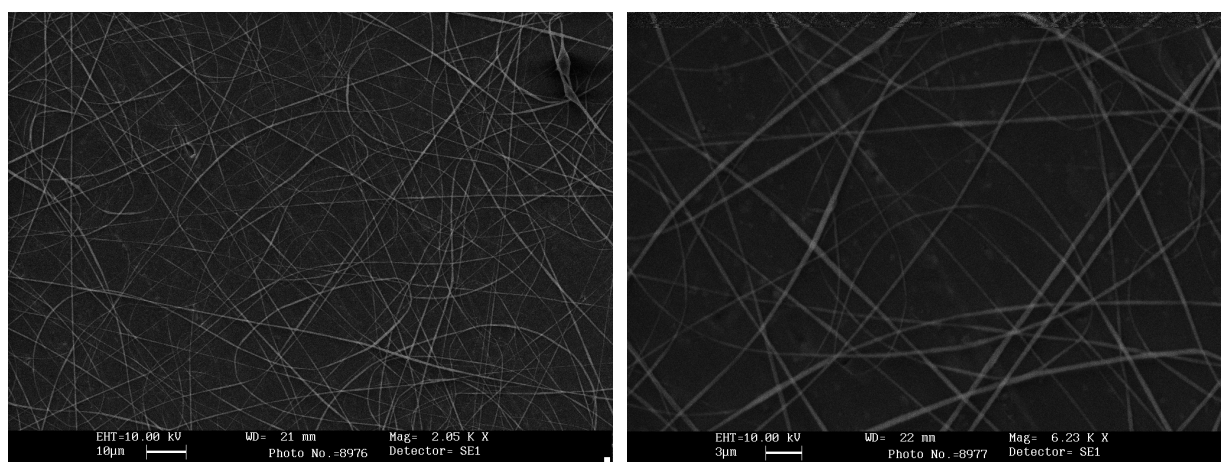


Figura 4.2.1: Micrografie SEM di nanofibre di PVDF ottenute a diverse condizioni in cui si sono riscontrati difetti non accettabili: (a) eccesso di solvente sul collettore; (b) gocce di polimero e parziale ridiscioglimento e (c) fibre troppo grosse, dell'ordine dei 2 μm .

Infine si è diminuita la concentrazione del polimero al 15% per avere diametri più sottili. In questo modo le fibre ottenute hanno diametro medio di 300 nm, con una distribuzione dei diametri piuttosto uniforme, anche se maggiormente dispersa rispetto alle prove precedenti. Si nota anche la presenza di qualche rara goccia di polimero intrappolata nelle fibre. Le condizioni di filatura ritenute ottimali sono riportate in Tabella 4.2.2, mentre in Figura 4.2.2 si possono vedere le fibre ottenute. Le condizioni delle prove effettuate sono consultabili in Appendice A.2.

Tabella 4.2.2: Condizioni di filatura ottimali per il PVDF

Solvente	Frazione %wt	Distanza [cm]	Voltaggio [kV]	Ago	Portata [ml/h]
DMF:Acetone 2:1	15	35	17	27G	0,3

**Figura 4.2.2:** Micrografie SEM di nanofibre in PVDF a due diversi ingrandimenti

Capitolo 5

Caratterizzazione e analisi dei risultati

I tessuti ottenuti come descritto nel capitolo precedente sono stati caratterizzati in termini di permeabilità all'aria e morfologia.

5.1. Verifica del miglioramento della riproducibilità

Le misure adottate per migliorare la riproducibilità del processo sono descritte nel § 4.1.3. Di alcuni dei campioni, riportati in Tabella 5.1.1, si sono prodotte più repliche e di ciascuna replica si è misurata la permeabilità all'aria. I risultati delle misure con relative medie e deviazioni standard percentuali sono mostrati in Tabella 5.1.2.

Tabella 5.1.1: Condizioni prova adottate nella produzione di più repliche dei campioni 155, 156, 166

CAMPIONE	N°REPLICHE	POLIMERO	SOLVENTE	% WT	T [°C]	Umidità [RH %]	Distanza [cm]	Volt [KV]	Φ Ago [mm]	Portata [ml/hr]	t DEP. [min]	NOTE
155	x4	TPU	DMF	15	26,5	34,0	30	25	0,4	1	11	Con retina, H ₂ O
156	x7	TPU	DMF	15	25,7	36,8	30	25	0,4	1	5	Con retina, H ₂ O
166	x3	TPU	DMF	15	26.2	46.8	30	25	0,4	1	5	H2O potabile colonna in silice

Tabella 5.1.2: Risultati di permeabilità all'aria eseguiti sulle repliche dei campioni 155, 156, 166.

CAMPIONE	Permeab.	CAMPIONE	Permeab.	CAMPIONE	Permeab.
155	[l/m ² s]	156	[l/m ² s]	166	[l/m ² s]
1	1450	1	2050	1	2240
2	1700	2	2000	2	2510
3	1040	3	2330	3	1480
4	1650	4	3070		
		5	2140		
		6	1740		
		7	2140		
media	1460		2210		2077
DevSt%	18		18		21

Come si può osservare, in tutti i casi è evidente una variabilità del 18-21%, del tutto inaccettabile se si vogliono classificare i sistemi filtranti prodotti come tessuti tecnici ad alta precisione.

Per verificare se il controllo dell'umidità apporti un miglioramento della riproducibilità dei risultati, sono stati prodotti campioni a tre diversi livelli di umidità e per ciascun campione sono state effettuate più repliche. Di questi si è poi misurata la permeabilità all'aria. Le condizioni operative e i risultati sono disponibili in Tabella 5.1.3.

Tabella 5.1.3: Condizioni e risultati per repliche prodotte in tre range di umidità differenti

Poli m.	Solvente	% WT	T [°C]	Distanza [cm]	Voltaggio [kV]	Φ ago [mm]	t dep. [min]	Note
TPU	DMF:Acet. (5:1)	20	19,2 - 19,4	38	20	0,40	5	PET fucsia intriso di acqua

Camp. n°	Ripetizione	RH% min	RH% max	Permeabilità l/m ² s	Media l/m ² s	dev st%
22	A	50	51	1490	1356	7,60
22	B	50,4	51,5	1290		
22	C	49,3	52,1	1470		
22	D	50,8	52,3	1290		
22	E	49,2	50,6	1240		
23	A	44,8	46,2	1380	1405	8,93
23	B	46,6	47,7	1520		
23	C	45,4	46,7	1510		
23	D	45,2	47,2	1210		
24	A	64,3	67,3	1300	1203	5,93
24	B	64,5	68,1	1130		
24	C	66	68,1	1180		

Come si osserva i risultati sono decisamente migliori rispetto allo studio precedente, in quanto la variabilità è nell'ordine del 6-9%, del tutto accettabile. A questo punto si può concludere

come l'umidità sia di fondamentale importanza per la realizzazione di campioni riproducibili e per le prove a seguire tale fattore verrà mantenuto il più possibile costante al valore prefissato. Dai dati riportati si nota inoltre una certa dipendenza della permeabilità dall'umidità, dipendenza che verrà indagata al fine di massimizzare la permeabilità all'aria.

La caratterizzazione morfologica SEM ha confermato l'ipotesi secondo la quale l'umidità influisce pesantemente, a parità di altre condizioni, con la morfologia delle fibre. In particolare si osserva come un aumento di umidità per il sistema polimero-solvente specifico di questo studio, si traduca in una riduzione dei difetti presenti nelle fibre. Per umidità comprese tra il 44% e il 47% (campioni serie n° 23) si osserva una considerevole presenza di gocce di forma sferica (vedi Figura 5.1.1 (a)) e le fibre risultano di conseguenza avere un diametro inferiore ai 500 nm; per umidità comprese tra il 49% e il 53% (campioni serie n° 22, Figura 5.1.1 (b)) il numero di gocce diminuisce, la loro forma è più allungata, e le fibre hanno un diametro medio maggiore; infine per umidità superiori al 64% (campioni serie n° 24, Figura 5.1.1 (c)) non si osservano difetti e le fibre hanno diametri maggiori.

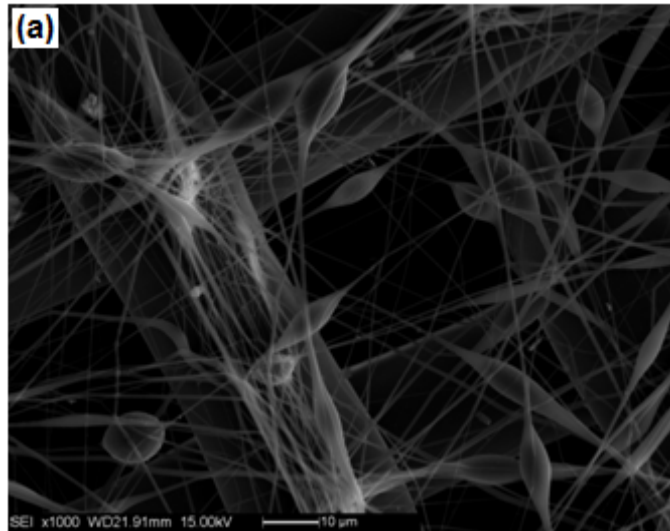
Le morfologie descritte sono in parte in grado di giustificare i diversi valori di permeabilità riscontrati poco sopra. Infatti fibre con diametri più sottili e gocce localizzate dei campioni della serie 23 lasciano una superficie libera maggiore rispetto ai campioni della serie 24, che hanno diametri più grossi e sono distribuite più uniformemente e quindi l'aria riesce a passare con più facilità attraverso i primi piuttosto che attraverso i secondi.

In Tabella 5.1.4 sono riportati i diametri medi per ogni serie di campioni e in Figura 5.1.1 le relative immagini. E' stato calcolato che la deviazione standard dei diametri è sempre intorno al 20-30%, cioè siamo in presenza di una distribuzione di diametri piuttosto dispersa.

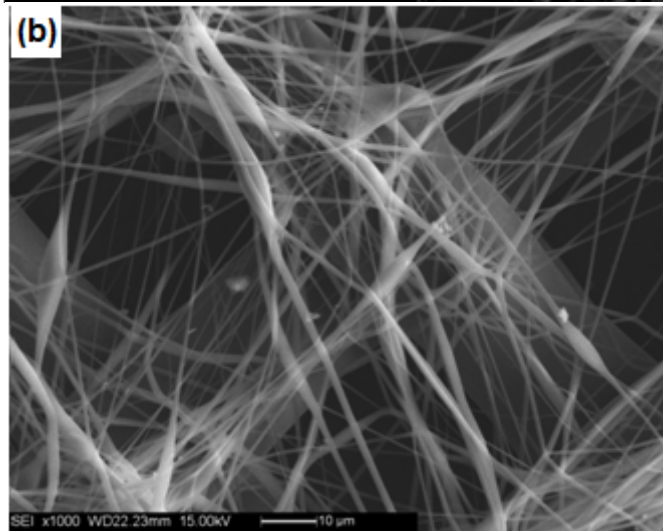
Tabella 5.1.4: Diametri medi delle fibre

Serie Campione	Diametro medio fibre [nm]	Deviazione Standard [%]
22	710	44,3
23	460	51
24	1200	39,7

serie 23
RH 44%-47%



serie 22
RH 49%-53%



serie 24
RH >64%

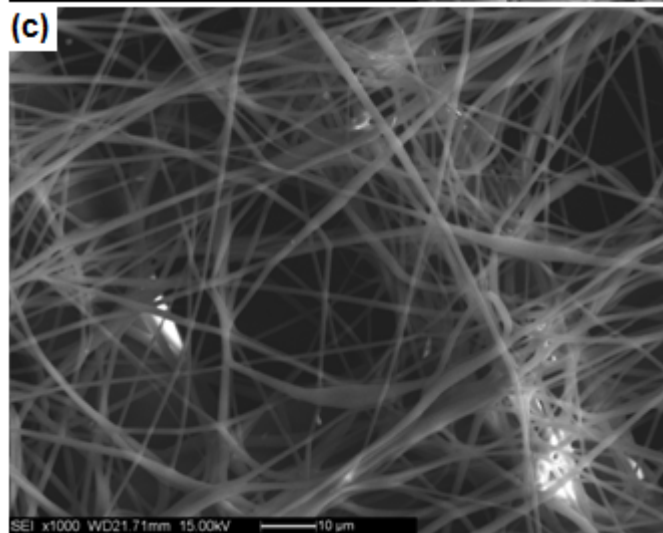


Figura 5.1.1: Micrografie SEM di campioni a diverse umidità: (a) serie 23; (b) serie 22; (c) serie 24 (mag. 1000x)

Da notare che con l'abbassarsi della temperatura, il livello di umidità a cui si osserva un aumentare dei difetti si innalza: con 21-22°C delle prove riportate nel paragrafo 4.1.4 l'ottimo era intorno a 45%, con i 19°C delle prove appena illustrate si arriva a circa 50%.

Il controllo dell'umidità, sebbene sia stato dimostrato essere di fondamentale importanza, è stato di difficile ottenimento con la strumentazione a disposizione. In particolare per umidità elevate non si è stati in grado di mantenere stabilmente e per tempi sufficienti le condizioni desiderate.

5.2. Relazione quantità depositata-permeabilità

Si è scelto di procedere con le prove ulteriori mantenendo un'umidità intorno al 50%, valore per il quale è risultata la permeabilità all'aria intermedia ma con ridotto numeri di difetti, in relazione anche alla temperatura. I set di prove successive, riportati in Tabella 5.2.1 e Tabella 5.2.2, ha visto la deposizione di nanofibre di TPU su supporti a base PES (serie 25, 26, 27) e PA (serie 28, 29, 30), per tempi di deposizione di 3, 6, 9 min, rispettivamente. Inoltre, al fine di verificare costantemente la riproducibilità dei campioni sono state eseguite con 5 repliche per ciascuna serie.

Tabella 5.2.1: Condizioni di umidità e temperatura dei campioni prodotti a tempi di deposizione differenti su supporto PET (* tra parentesi viene riportato il valore di permeabilità all'aria del supporto in l/m²s)

Tessuto*		t dep. [min]	T [°C]	Umidità [RH %]				Permeabilità [l/m ² s]
				min	max	Media	delta RH%	
PET (4550)	25A	3	20,4	48,6	50,1	49,35	1,5	2680
	25B	3	20,6	49,4	50,3	49,85	0,9	2070
	25C	3	20,6	49,2	50	49,6	0,8	3150
	25D	3	20,7	48,8	49,1	48,95	0,3	1420
	25E	3	20,8	48,8	49,2	49	0,4	1770
	26A	6	21	47,7	52,3	50	4,6	1510
	26B	6	20,7	49,8	50,6	50,2	0,8	1260
	26C	6	20,7	49,9	50,3	50,1	0,4	924
	26D	6	20,8	48,1	50,6	49,35	2,5	875
	26E	6	20,8	49,5	51,3	50,4	1,8	866
	27A	9	20,8	48,6	50,4	49,5	1,8	514
	27B	9	20,8	49,4	50,7	50,05	1,3	528
	27C	9	20,8	49,4	50,9	50,15	1,5	430
	27D	9	20,8	48,6	50,9	49,75	2,3	494
	27E	9	20,7	49	51	50	2	621

Tabella 5.2.2: Condizioni di umidità e temperatura dei campioni prodotti a tempi di deposizione differenti su supporto PA (* tra parentesi viene riportato il valore di permeabilità all'aria del supporto in l/m²s)

Tessuto*		t dep. [min]	T [°C]	Umidità [RH %]				Permeabilità [l/m ² s]
				min	max	Media	delta RH%	
PA (4100)	28A	3	19,6	50,5	51,2	50,85	0,7	2120
	28B	3	19,7	50,8	51,8	51,3	1	1840
	28C	3	19,7	50,8	51,6	51,2	0,8	1700
	28D	3	19,7	50,4	51,8	51,1	1,4	1680
	28E	3	19,7	50,4	51,3	50,85	0,9	1910
	29A	6	19,6	50,8	51,7	51,25	0,9	976
	29B	6	19,6	50,1	51	50,55	0,9	1040
	29C	6	19,6	50,6	51,3	50,95	0,7	989
	29D	6	19,6	50	51,3	50,65	1,3	891
	29E	6	19,6	51,1	51,4	51,25	0,3	962
	30A	9	19,5	50	50,4	50,2	0,4	568
	30B	9	19,5	49,9	51,9	50,9	2	521
	30C	9	19,7	50,4	51,8	51,1	1,4	603
	30D	9	19,7	50,9	51,8	51,35	0,9	513
	30E	9	19,7	50,4	51,7	51,05	1,3	657

In Tabella 5.2.3 sono riportati i risultati di permeabilità all'aria in termini di valori medi e deviazione standard relativa. Come si può osservare la deviazione dal valore medio più elevata si riscontra in quei campioni in cui la variazioni di umidità e/o temperatura sono più rilevanti. Infatti, per i campioni prodotti su base PA, per i quali le variazioni di temperatura e umidità erano state molto inferiori rispetto ai campioni prodotti su base PET, si nota come la deviazione standard percentuale non sia mai superiore al 10%.

Tabella 5.2.3: Permeabilità dei campioni serie 25-30

PET	Permeabilità [l/m ² s]	RH%	T [°C]
Prove 25			
media	2218,00	49,35	20,62
dev.st %	31,41	1,20	0,72
Prove 26			
media	1087,00	50,01	20,80
dev.st %	26,39	2,75	0,59
Prove 27			
media	517,40	49,89	20,78
dev.st %	13,34	1,98	0,22

PA	Permeabilità [l/m ² s]	RH%	T [°C]
Prove 28			
media	1850,00	51,06	19,68
dev.st %	9,67	1,09	0,23
Prove 29			
media	971,60	50,93	19,60
dev.st %	5,54	1,10	0,00
Prove 30			
media	572,40	50,92	19,62
dev.st %	10,44	1,58	0,56

Si osserva inoltre un andamento quadratico tra il tempo di deposizione (e quindi la quantità di nanofibre depositate) e la permeabilità del campione, come mostrato in Figura 5.2.1 e Figura

5.2.2. Dalle figure è possibile concludere che l'aumento del tempo di deposizione riduca la deviazione sulla permeabilità, infatti depositando per tempi più lunghi lo strato di nanofibre ottenuto è più uniforme rispetto a tempi inferiori.

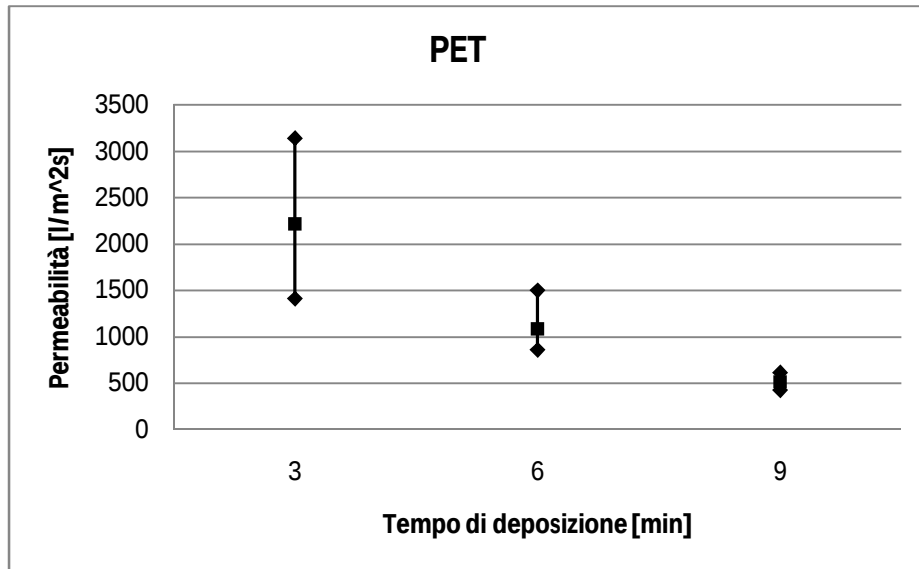


Figura 5.2.1: Andamento della permeabilità all'aumentare del tempo di deposizione per tessuti a base PET. Nel grafico sono indicati i valori di minimo e massimo per ogni tempo.

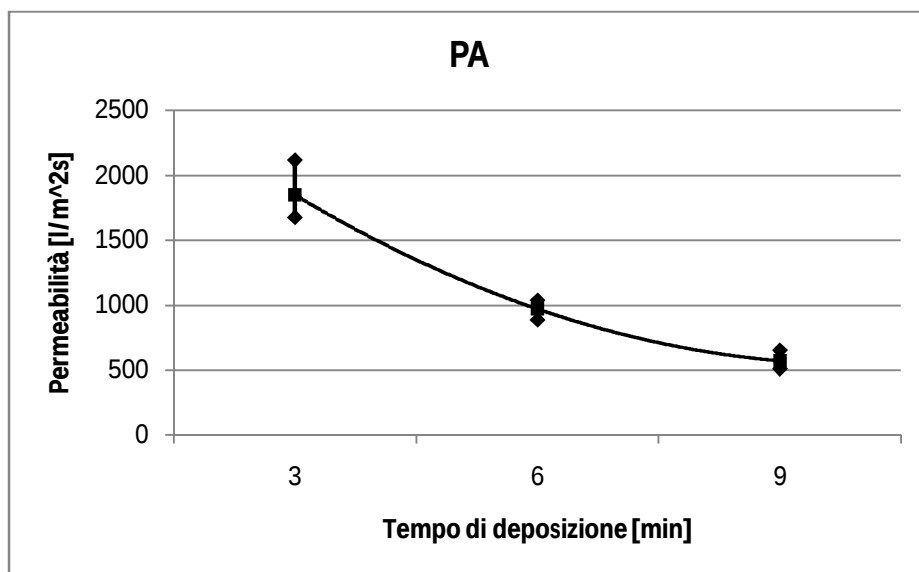
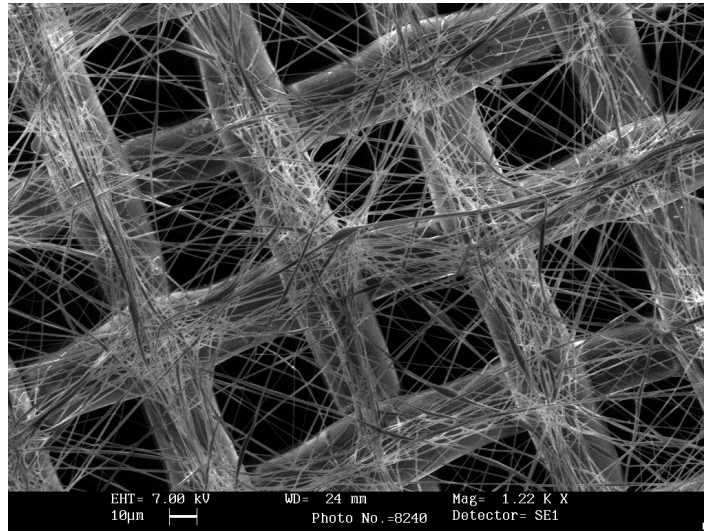


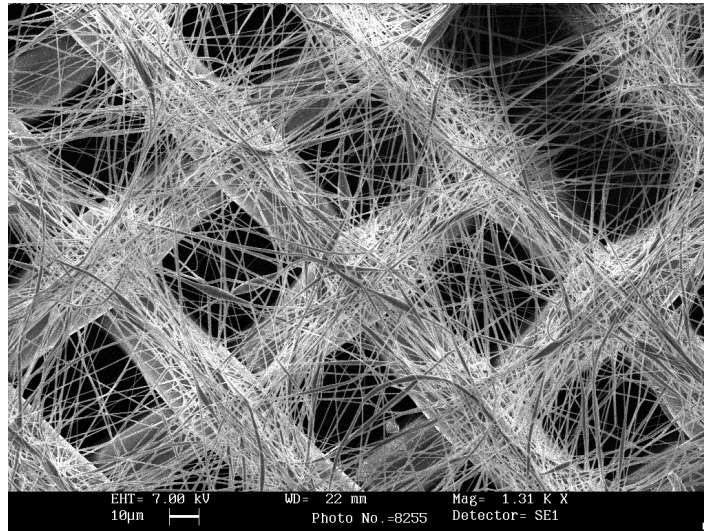
Figura 5.2.2: Andamento della permeabilità all'aumentare del tempo di deposizione per tessuti a base PA. Nel grafico sono indicati i valori di minimo e massimo per ogni tempo e la linea di tendenza delle medie.

La caratterizzazione morfologia via microscopia elettronica è riportata in Figura 5.2.3 nella quale si osserva come il tempo di deposizione crescente si rifletta ovviamente sulla densità di fibre deposte, nonché sulla morfologia degli strati superiori, in cui compaiono fibre ingrossate. Tale morfologia si è verificato essere la medesima per campioni della stessa serie.

serie 25
3 min dep.



serie 26
6 min dep.



serie 27
9 min dep.

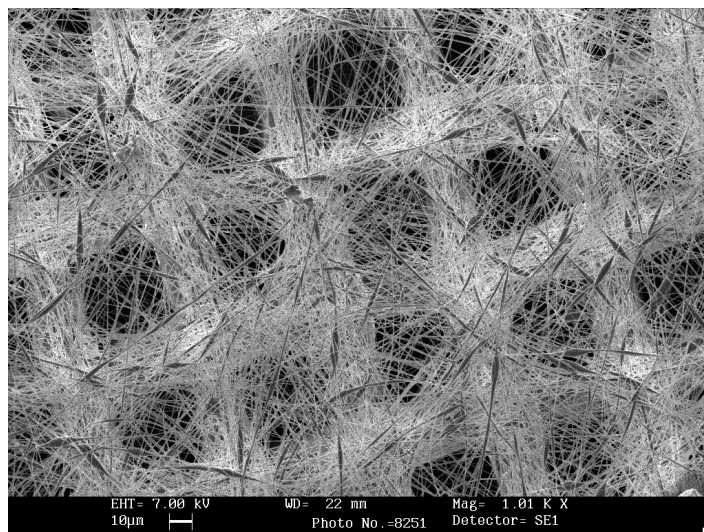


Figura 5.2.3: Micrografie SEM dei campioni a crescenti tempi di deposizione: 3, 6 e 9 min rispettivamente.

Per avere ulteriori dati e ottenere una popolazione statistica significativa per verificare la riproducibilità, si sono prodotti campioni sempre alle stesse condizioni, su supporto PET ma con un numero di repliche maggiori.

Sono state effettuate 15 repliche per ogni campione ed inviate in SAATI S.p.a. per le misure di permeabilità.

In Appendice B si riportano le condizioni di filatura e le permeabilità dei campioni a 3, 6, 9 minuti, rispettivamente e le relative permeabilità, mentre in Tabella 5.2.4 si possono leggere i risultati riguardanti medie e deviazioni standard percentuali della permeabilità di tutte le serie di campioni.

Si noti come le deviazioni si riducano e di molto escludendo dal calcolo il valore massimo e quello minimo di permeabilità, operazione possibile grazie al numero sufficientemente elevato di prove.

Infine in Tabella 5.2.5 sono riassunti i risultati di tutte le prove, comprese le A-E precedenti. Si può osservare che gli andamenti peggiorano considerando prove effettuate in giorni diversi, in quanto probabilmente non si è in grado di riprodurre esattamente le stesse condizioni usate precedentemente. In particolare in questo caso sembra determinante la temperatura, che per le prove da A ad E si aggirava tra i 20 e i 21°C, mentre per le restanti 15 prove era mediamente di un grado più bassa. Inoltre per questo set di prove si è reso necessario innalzare l'umidità in maniera artificiale per avvicinarsi alle condizioni delle prove precedenti. È quindi più opportuno valutare i due set di prove separatamente.

Tabella 5.2.4: Valori medi e deviazioni percentuali della permeabilità dei campioni 25, 26 e 27 calcolate prima considerando tutti i campioni e poi escludendo i valori massimo e minimo

15 ripetizioni		T [°C]	RH %	Permeabilità [l/m ² s]		Permeabilità [l/m ² s] senza min/max	
				nanofibre		nanofibre	
				sopra	sotto	sopra	sotto
25 (F-V)	Media	19,1	50,9	1499	1512	1502	1518
	Dev%	1,3	2,2	11,9	12,2	8,9	8,1
26 (F-V)	Media	19,2	51,7	988	1012	937	962
	Dev%	1,2	3,0	26,1	23,9	6,3	5,4
27 (G-Z)	Media	19,4	50,8	681	676	662	660
	Dev%	1,0	2,7	23,0	20,6	14,4	13,2

Tabella 5.2.5: Valori medi e deviazioni percentuali della permeabilità di tutti i campioni 25, 26 e 27 calcolate prima considerando tutti i campioni e poi escludendo i valori massimo e minimo

20 ripetizioni		T [°C]	RH %	Permeabilità [l/m ² s]	Permeabilità [l/m ² s] senza min/max
				nanofibre sopra	nanofibre sopra
25 (A-E + F-V)	Media	19,5	50,5	1679	1627
	Dev%	3,6	2,4	28,4	20,1
26 (A-E + F-V)	Media	19,6	51,3	1012	979
	Dev%	3,8	3,2	25,8	16,7
27 (A-E + G-Z)	Media	19,7	50,6	640	625
	Dev%	3,2	2,7	24,4	16,7

Si osserva nuovamente una certa relazione tra tempo di deposizione e permeabilità, segno che la maggior quantità di nanofibre deposte va ad aumentare le perdite di carico del filtro.

Viene riportato in Figura 5.2.4 il grafico dell'andamento della permeabilità con il tempo di deposizione per le 15 ripetizioni della Tabella 5.2.4. Come si osserva dal grafico, in questo caso non è possibile estrapolare con certezza nessun andamento tipico data l'elevata deviazione dei dati di permeabilità dal valore medio. In Figura 5.2.5 si può invece notare come l'eliminazione dei valori minimo e massimo della popolazione riduca la deviazione dal valore medio.

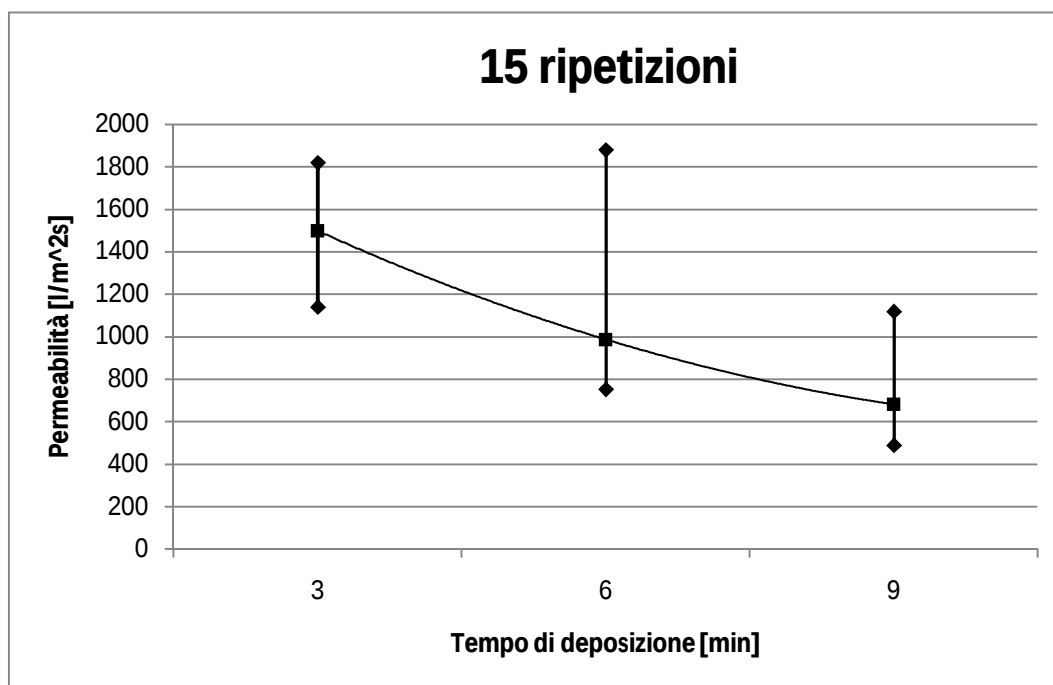


Figura 5.2.4: Grafico permeabilità (nanofibre sopra) vs. tempo dei campioni di Tabella 5.2.4. Oltre al valore medio si riportano il minimo, il massimo e la tendenza delle medie.

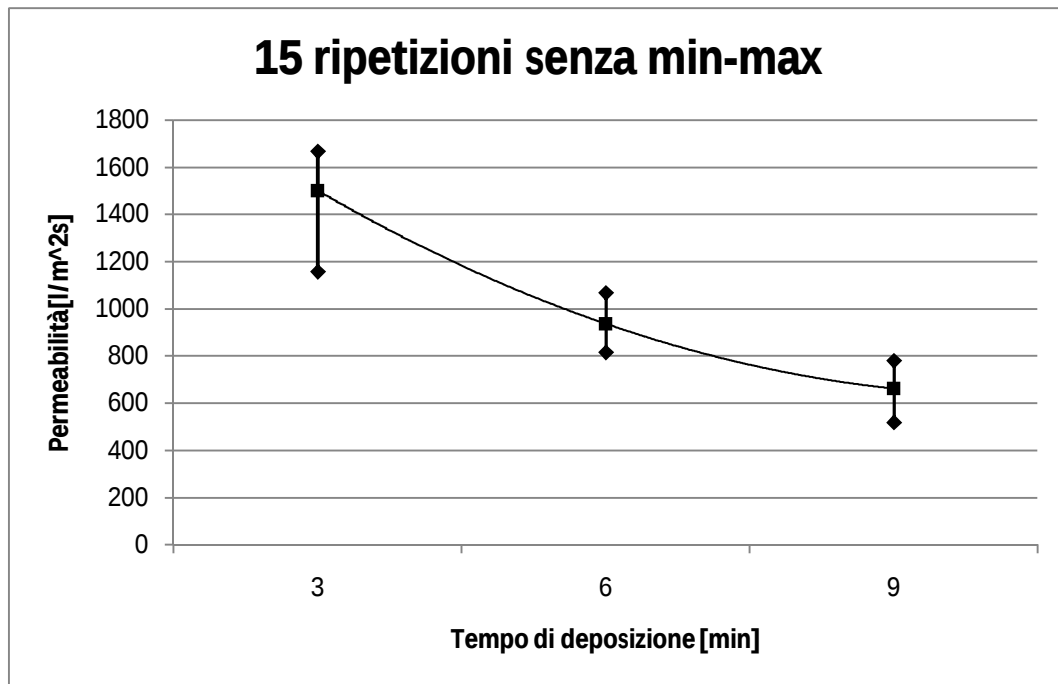


Figura 5.2.5: Grafico permeabilità (nanofibre sopra) vs. tempo degli stessi campioni della Figura 5.2.4 ma escludendo i valori massimi e minimi per ogni tempo.

Concludendo, lo studio della riproducibilità ha rivelato come le condizioni ambientali influiscano in modo considerevole sulla deposizione di nanofibre durante la produzione e quindi sulla variabilità dei risultati. Tenere sotto controllo umidità e temperatura, e produrre numerose repliche dei campioni ha consentito di ridurre la variabilità al di sotto del 14 %. È opportuno sottolineare come l'elettrospinning stesso sia un processo caratterizzato da una variabilità intrinseca, per la natura dei fenomeni elettrici coinvolti, nonché l'utilizzo di un solo ago di distribuzione fa sì che il getto in uscita possa variare molto più frequentemente.

Capitolo 6

Caratterizzazione di prodotti da processi semi-industriali e post-trattamenti

I sistemi filtranti ottenuti dall'accoppiamento tessuto-nanofibre non sempre presentano proprietà tali da consentire le successive lavorazioni, in particolare nelle operazioni di taglio necessarie per adeguare le dimensioni del mezzo filtrante all'applicazione specifica. A volte infatti è sufficiente una leggera manipolazione per staccare lo strato di nanofibre dal tessuto sottostante.

Per migliorare la situazione si sono sottoposti alcuni tessuti a dei post-trattamenti termici e/o meccanici, dove per trattamento meccanico si intende l'applicazione di una pressione al filtro. La valutazione della bontà dei trattamenti è effettuata andando a misurare la forza di adesione tra fibre e tessuto prima e dopo i trattamenti.

6.1. Test di adesione

Non essendo a disposizione uno strumento apposito per misurare la forza di adesione tra le nanofibre e il supporto, si è reso necessario mettere a punto un metodo atto allo scopo.

Si è cercato di sfruttare lo stesso principio del *peel-test* per gli adesivi, (normalmente svolto al dinamometro) adattandolo alla DMA, in quanto questo strumento è in grado di rilevare forze molto minori.

Il provino è formato da una strisciolina di tessuto con sopra depositato il polimero, sotto forma di nanofibre, di dimensioni note. Sulle nanofibre viene applicata una eguale striscia di Scotch[®], lasciandola sollevata ad un'estremità, come mostrato in Figura 6.1.1.

Tirando i due lembi così formati, il nastro adesivo stacca le nanofibre dal tessuto e la resistenza opposta è definita come *forza di delaminazione*.

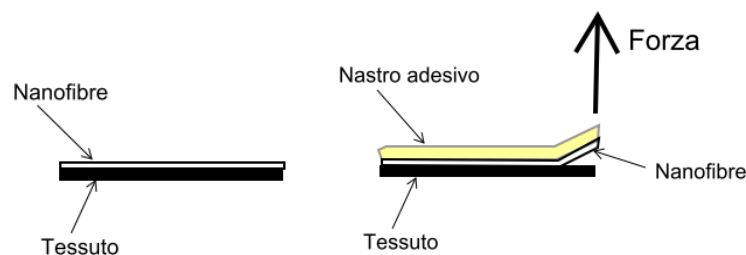


Figura 6.1.1: Aspetto del provino utilizzato per la misura dell'adesione

La prova si svolge utilizzando la clamp disponibile per le prove a trazione facendo variare la forza e misurandone la deformazione.

La forza viene fatta aumentare linearmente nel tempo (rampa di forza) e il punto di delaminazione viene individuato nell'istante in cui si ha una variazione di pendenza nel grafico *Stress-Static force*. Visto che la variazione non è sempre netta, si utilizza il comando “Onset Point” che restituisce il valore all'intersezione delle tangenti, come mostrato in Figura 6.1.2. Tale valore dovrà poi essere normalizzato, dividendo la forza per la larghezza del provino.

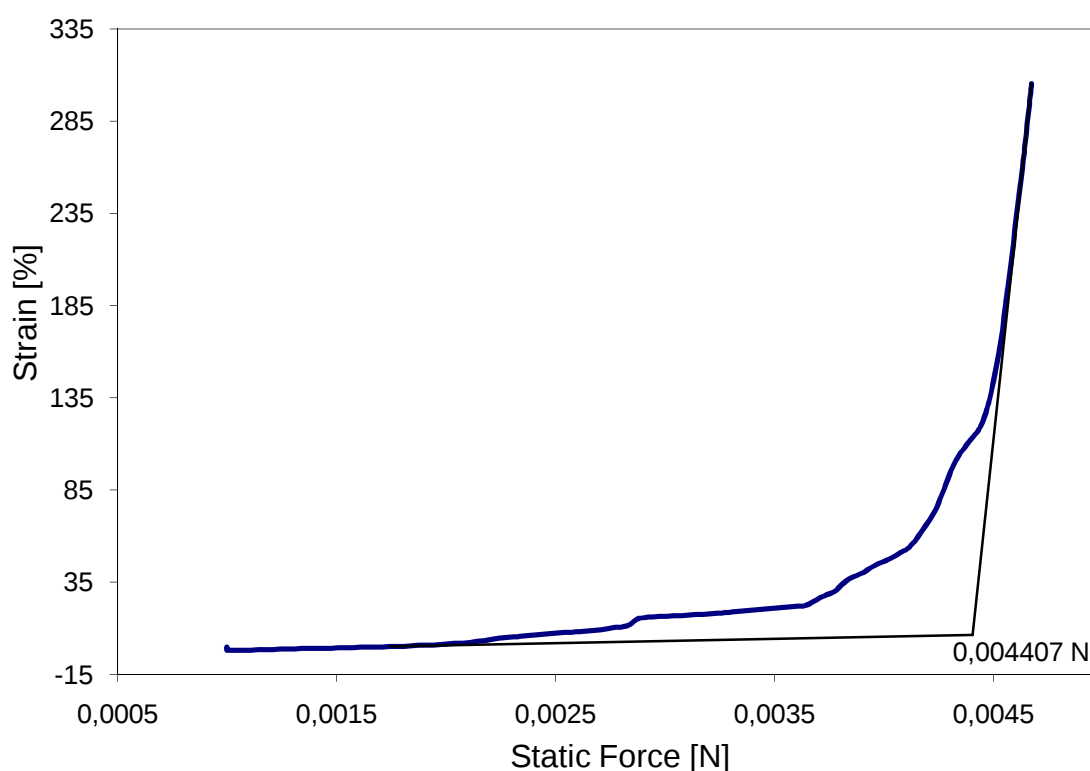


Figura 6.1.2: Esempio di curva *Strain-Static force* in cui viene evidenziato l'Onset-point

La metodologia proposta porta con sé una serie di limitazioni, sia dal punto di vista dello strumento, sia dalla forma e dalla preparazione del provino.

Normalmente le prove di peeling per gli adesivi vengono effettuate al dinamometro in controllo di deformazione. Le forze in gioco nel caso in esame, però, sono troppo piccole per essere misurate con un dinamometro. Si utilizza dunque la DMA come un piccolo dinamometro. Tuttavia lo strumento a disposizione non è in grado di lavorare in controllo di deformazione, perciò si è lavorato in controllo di forza, come descritto in precedenza.

Sono state riscontrate delle difficoltà nella preparazione dei provini, specie per quanto riguarda la loro uniformità. I tessuti analizzati infatti, presentavano disomogeneità nelle deposizioni, tanto che in alcuni punti la colla del nastro adesivo andava ad aderire direttamente al tessuto e non alle nanofibre.

Nonostante ciò il metodo proposto sembra attendibile, infatti zone visivamente omogenee della deposizione restituiscono valori simili, mentre campioni raccolti in zone con caratteristiche diverse danno risultati diversi dai precedenti. Inoltre la validazione del metodo è stata ottenuta caratterizzando un numero elevato di campioni di cui era possibile determinare anche al tatto una sostanziale differenza nell'adesione.

Tutti questi fattori suggeriscono di non usare i valori numerici ottenuti come tali, ma di utilizzare il metodo per avere una comparazione qualitativa tra i vari provini.

6.2. Caratterizzazione campioni semi-industriali

Si sono caratterizzati campioni prodotti da impianti semi-industriali di due aziende diverse: MECC Co. Ltd. (Giappone) e Elmarco s.r.o. (Repubblica Ceca).

6.2.1. Campioni di provenienza Repubblica Ceca

I campioni provenienti dalla Repubblica Ceca, le cui caratteristiche sono riassunte in Tabella 6.2.1, si differenziano sia per materiale di supporto che per polimero filato e due campioni (S4 e S5) sono stati pretrattati per migliorare l'adesione delle nanofibre al tessuto di supporto.

Tabella 6.2.1: Caratteristiche dei campioni di provenienza Repubblica Ceca

Campione	Supporto	Polimero	Quantità [g/m ²]	Pretrattamento
S3	PA	PA6	0,55	con pretrattamento
S4	PA	PA6	0,50	
S6	PA	PVDF	0,48	
S7	PA	TPU	0,43	
S1	PET	PA6	0,52	con pretrattamento
S5	PET	PA6	0,52	
S8	PET	TPU	0,40	

I campioni proposti in Tabella 6.2.1 sono stati caratterizzati con il metodo messo a punto e hanno mostrato un'adesione piuttosto scarsa. Tale aspetto era prevedibile poiché manipolando i campioni, anche quelli sottoposti a trattamento adesivo, si otteneva facilmente la rimozione dello strato di nanofibre. In Tabella 6.2.2 vengono riportati i valori della forza di delaminazione media misurata con il metodo descritto nel paragrafo precedente.

Tabella 6.2.2: Forza di delaminazione ottenuta con DMA per i campioni di origine Repubblica Ceca

Campione	Forza di delaminazione media/lunghezza [N/m]
S3	0,51
S4	0,49
S6	1,02
S7	0,66
S1	0,45
S5	0,56
S8	0,35

Confrontando i campioni con e senza pretrattamento adesivante, cioè S3 con S4 e S1 con S5, non si nota una differenza nella forza di delaminazione misurata, a conferma di quanto osservato in precedenza.

Si riportano le caratterizzazioni morfologiche di un campione per ogni tipo di polimero elettrofilato. Come si può vedere in Figura 6.2.1, le fibre in PA6 e in TPU (campioni S1 e S8 rispettivamente) sono molto fitte e omogenee, mentre il PVDF (S6) presenta delle gocce e le fibre sono molto più rade.

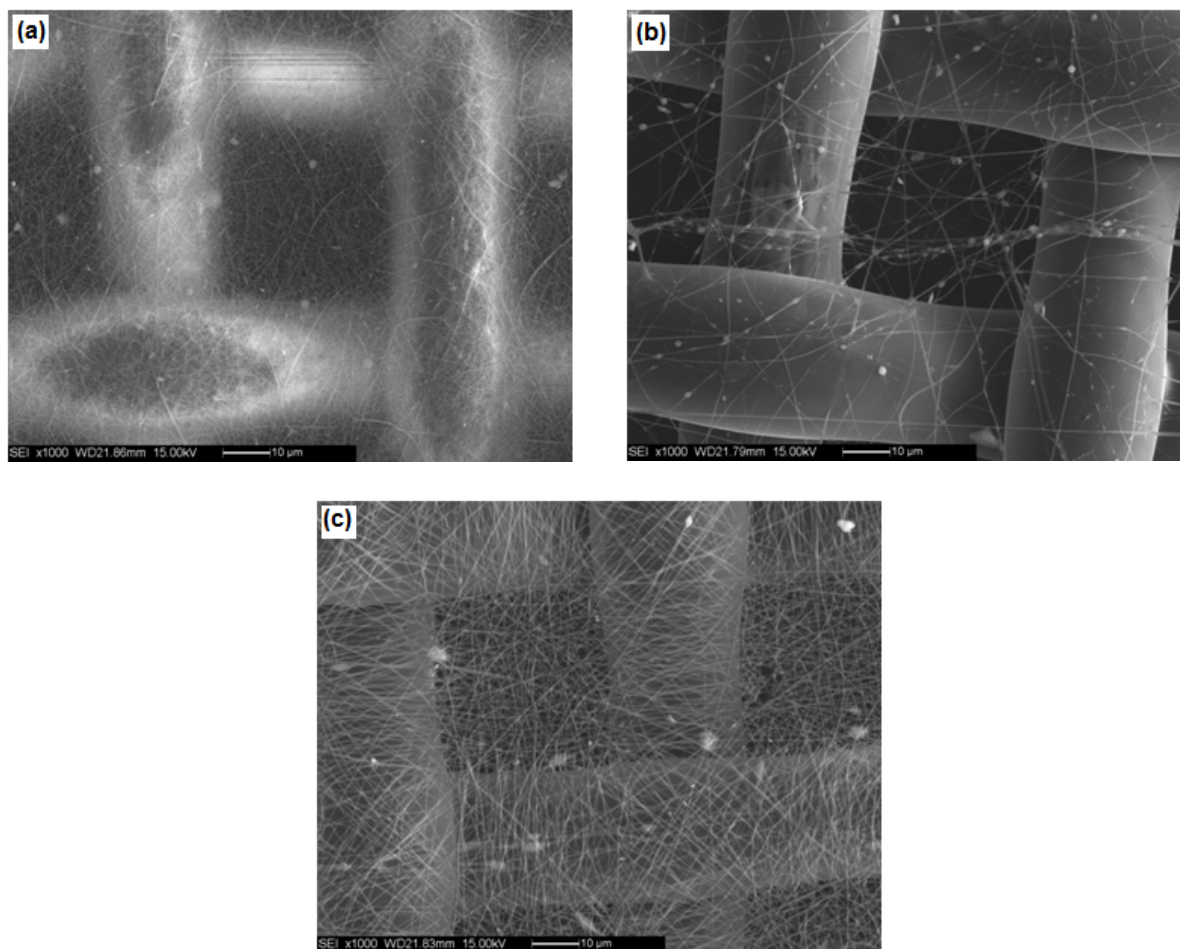


Figura 6.2.1: Immagini SEM ingrandimento 1000X: (a) campione S1, (b) campione S6 e (c) campione S8.

Tabella 6.2.3: Diametro medio dei campioni S1, S6, S8

Campione	Diametro medio fibre [nm]
S1	180
S6	290
S8	330

Andando a guardare la morfologia del campione S6, si può ipotizzare che il risultato ottenuto per la forza di delaminazione di tale campione non sia rappresentativo del campione, poiché si può ipotizzare che la migliore adesione non sia data dalle fibre, ma dalla colla del nastro adesivo che ha lo spazio sufficiente per andare ad attaccarsi direttamente al tessuto.

6.2.2. Campioni di provenienza Giappone

Entrambi i campioni provenienti da MECC Co. Ltd. sono formati da una deposizione di $0,5 \text{ g/m}^2$ di PVDF su PET. Li differenzia l'apertura maglia del tessuto di supporto: per il campione denominato "G_giallo" l'apertura è di $105 \mu\text{m}$ (con permeabilità pari a $8275 \text{ l/m}^2\text{s}$), mentre il "G_nero" ha apertura maglia di $38 \mu\text{m}$ (permeabilità = $4550 \text{ l/m}^2\text{s}$).

In Figura 6.2.2 si possono vedere la morfologia e il diametro medio delle fibre.

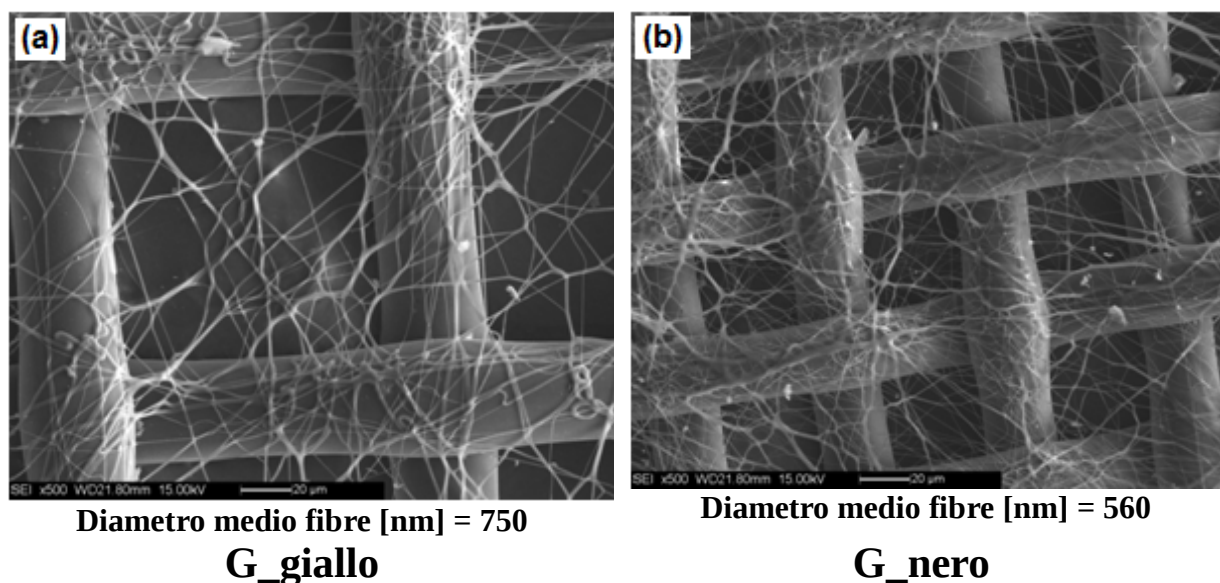


Figura 6.2.2: Immagini SEM 500x dei campioni giapponesi con relativi diametri medi: (a) campione G_giallo: PET 69/40 giallo + $0,5 \text{ g/m}^2$ nanofibre PVDF; (b) campione G_nero: PET 150/27 nero + $0,5 \text{ g/m}^2$ nanofibre PVDF

Si osserva che le fibre hanno un aspetto gelatinoso, come se si fossero parzialmente rifuse una volta depositate su tessuto. Ciò potrebbe essere causato da un eccesso di solvente nella soluzione di partenza.

Per quanto riguarda la caratterizzazione DMA, tali campioni si sono dimostrati non adeguati, ma presentano un'adesione più che soddisfacente al tatto.

Sono stati invece caratterizzati in SAATI in termini di permeabilità all'aria. I risultati sono riportati di seguito in Tabella 6.2.4.

Tabella 6.2.4: Risultati di permeabilità per i campioni giapponesi

G_giallo	Permeabilità all'aria [l/m²s]	G_nero	Permeabilità all'aria [l/m²s]
1	3830	1	1450
2	3680	2	1560
3	3320	3	1640
4	3410	4	1680
5	3630	5	1670
6	3460	6	1640
7	3250	7	1650
8	3530	8	1650
9	3630	9	1680
10	3590	10	1670
media	3533	media	1629
Dev.std. %	5%	Dev.std.%	4,4%

Come si osserva dai risultati la variabilità della misura presenta una deviazione standard percentuale intorno al 5%, che rappresenta un valore decisamente buono rispetto ai risultati ottenuti in precedenza proprio su campioni industriali.

6.2.3. Confronto tra campioni prodotti industrialmente

I campioni S6 e G_nero presentano la medesima quantità di PVDF (circa 0,5 g/m²) depositato su supporti diversi: il primo su PA ed il secondo su PET, ma i due supporti presentano apertura maglia simile.

Confrontando le relative immagini (Figura 6.2.3) e i diametri medi, si nota come la morfologia sia nettamente diversa per i due tipi di campioni: S6 ha fibre molto più sottili dei giapponesi, ma presenta anche un gran numero di difetti. Le fibre sul campione G_nero presentano diametri maggiori e sono parzialmente fuse nei punti di incrocio trama ordito del supporto, a conferma della migliore adesione verificata a livello ottico.

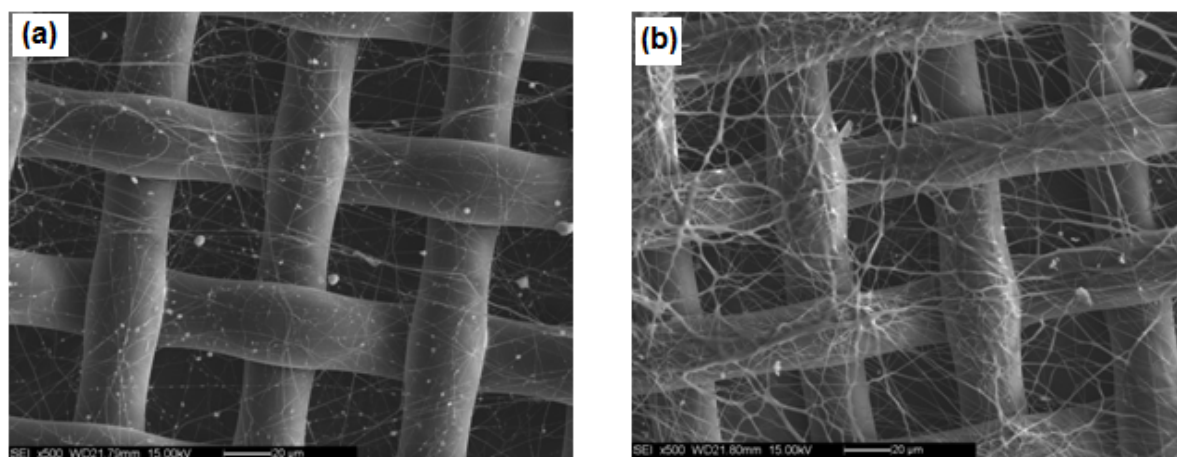


Figura 6.2.3: Micrografie SEM dei campioni (a) S6 e (b) G_nero, prodotti nelle stesse condizioni ma attraverso due impianti industriali differenti.

I campioni prodotti in Giappone presentano una minore deviazione sulla permeabilità ed una migliore adesione al tessuto di supporto rispetto ai campioni prodotti in laboratorio. Ciò è dovuto in larga parte all'apparato utilizzato per l'elettrofilatura. Infatti l'utilizzo di un numero elevato di getti, a dispetto del singolo ago a disposizione in laboratorio, permette una maggiore uniformità di deposizione e il controllo generale del processo riesce ad essere più accurato nel macchinario industriale piuttosto che nella camera in polycarbonato utilizzata per condurre il presente studio.

6.3. Post-trattamenti

Il campione S3, composto da Nylon depositato su Nylon, è stato sottoposto a trattamento in pressa a 100°C e 30 bar per 15 secondi. Quindi è stato eseguito il test di adesione via DMA, i cui risultati, riportati in Tabella 6.2.3, mostrano un netto aumento dell'adesione dopo il trattamento, pari al 40% circa rispetto al non trattato.

Per capire se l'aumento di adesione sia legato più al trattamento meccanico che a quello termico, lo stesso campione è stato sottoposto a un trattamento in pressa a 50°C e ad uno in stufa a 100°C, secondo quanto riportato in Tabella 6.3.1.

Tabella 6.3.1: Trattamenti subiti dal campione S3

	P	T	t
	[bar]	[°C]	[s]
S3_A	30	50	15
S3_B	30	100	15
S3_C	0	100	180

Tabella 6.3.2: Forza di delaminazione e incremento % del campione S3 dopo i vari trattamenti

	S3	S3_A	S3_B	S3_C
Forza di delaminazione media/lunghezza [N/m]	0,40	0,44	0,55	0,50
Incremento% rispetto al campione non trattato		10,74	39,50	25,46

Un buon incremento dell'adesione lo si ha anche con solo trattamento termico, mentre il solo trattamento meccanico apporta un miglioramento inferiore, pari all'11% circa. Dalla Figura 6.3.1, si vede però che il materiale portato in temperatura (S3_B e S3_C) presenta una leggera rifusione, specialmente nei punti di incrocio. La modifica della morfologia delle fibre, non sembra tuttavia essere così marcata e per capire se l'applicazione del post-trattamento è compatibile con le performance finali del prodotto, è necessario caratterizzare tali campioni trattati in termini di permeabilità all'aria.

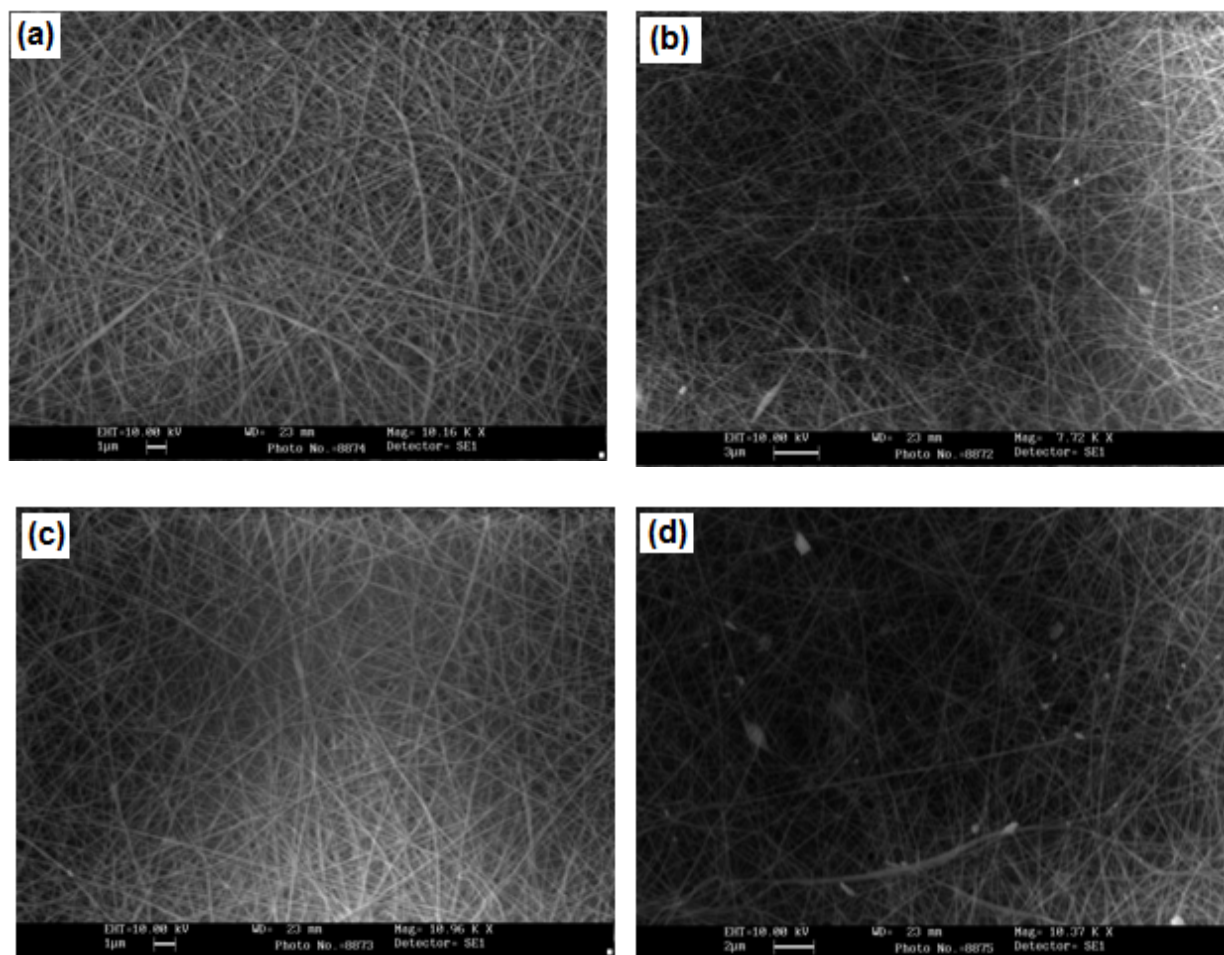


Figura 6.3.1: Micrografie SEM del campione S3 trattato secondo quanto riportato in Tabella 6.3.1: (a) senza trattamenti; (b) S3_A; (c) S3_B; (d) S3_C.

Anche uno dei campioni della serie 27 è stato sottoposto a trattamento in pressa a 24 bar e 100°C per 5 secondi, e quindi al test di adesione. In questo caso si osserva un aumento dell'adesione trascurabile (pari al 14,34%), poiché il valore del campione di partenza è già piuttosto elevato.

Conclusioni

Nel corso di questo lavoro di tesi si sono modificati dei sistemi filtranti tradizionali, costituiti da tessuto con maglie regolari, depositando sulla superficie un sottile strato di nanofibre. Ciò consente di avere una maggiore permeabilità all'aria rispetto a tessuti con pari efficienza filtrante.

In particolare, l'obiettivo principale consisteva nel rendere il prodotto finale industrializzabile, cioè facendo in modo che il processo produttivo fosse riproducibile e soprattutto conferendo allo strato di nanofibre una adesione tale da evitarne il distacco durante le successive lavorazioni.

Le nanofibre sono state prodotte attraverso la tecnica dell'elettrofilatura che è un processo molto versatile, dalle innumerevoli applicazioni e nel quale entrano in gioco un gran numero di parametri, ovvero parametri operativi, di soluzione e ambientali. Risulta quindi necessario uno studio approfondito, a seconda dell'applicazione specifica, per capire quali di questi parametri sia necessario tenere sotto stretto controllo per avere un risultato riproducibile.

Nel caso in esame si sono cercate le condizioni di filatura ottimali per due polimeri: il poliuretano termoplastico (TPU) e il polivinilidene fluoruro (PVDF).

Per il TPU è stato dimostrato come le condizioni ambientali, in particolar modo l'umidità, influiscano in maniera determinante sul processo. Esiste infatti un *range* ristretto di umidità ottimale in cui conviene lavorare per ottenere fibre distribuite in modo uniforme sul supporto. Lo studio sull'umidità ha aumentato la conoscenza del processo e ha quindi contribuito a renderlo riproducibile in termini di permeabilità all'aria dei sistemi filtranti accoppiati.

Un altro aspetto esplorato riguardava l'adesione tra nanofibre e tessuto di supporto, per la cui valutazione è stato messo a punto un test specifico, simile alle tradizionali prove di *peeling*, utilizzando l'analisi dinamico-meccanica (DMA). Il metodo è stato validato su campioni prodotti da apparati per l'elettrofilatura semi-industriali che presentavano diversi gradi di adesione apprezzabili anche al tatto.

Per migliorare l'adesione, i tessuti sono stati inoltre sottoposti a post-trattamenti termici e meccanici, di cui si è potuta valutare la bontà grazie al test messo a punto in precedenza.

Si è riusciti ad ottenere un prodotto finale con le caratteristiche richieste, ovvero un prodotto che presenta caratteristiche riproducibili la cui forma finale consente ulteriori lavorazioni grazie ad una buona adesione delle nanofibre al tessuto di supporto.

Tra gli sviluppi futuri, resta da indagare l'effetto dell'umidità sul secondo dei polimeri elettrofilati, il polivinilidene fluoruro. Inoltre il mezzo filtrante modificato così prodotto potrebbe essere ulteriormente migliorato andando a funzionalizzare le nanofibre per applicazioni particolari, per esempio rendendolo biocompatibile oppure idrofobico.

Appendice A

A.1. Elenco delle prove per il miglioramento della riproducibilità¹

	N°REPLICHE	POLIMERO	SOLVENTE	% WT	T [°C]	Umidità [RH %]	Distanza [cm]	Vtaggio [KV]	Φ Ago [mm]	Portata [ml/hr]	t DEP. [h,min,s]	NOTE
155	x3	TPU	DMF	15	26,5	34,0	30	25	0,4	1	11,00	Con retina, H ₂ O
156	x7	TPU	DMF	15	25,7	36,8	30	25	0,4	1	5,00	Con retina, H ₂ O
157		TPU	DMF	15	27,1	35,3	30	25	0,4	1	35,00	Con retina, DEG potabile (85°C, 1h)
158		TPU	DMF	25	27,2	46,0	30	25	0,4	1	35,00	Con retina
159		TPU	DMF	25	25,8	51,0	30	17 e -17	0,4	1	11,00	Con retina
160		TPU	DMF	25	26,0	47,8	30	17 e -17	0,4	1	11,00	Con retina
161		TPU	DMF	25	26,2	47,9	30	17	0,4	1	4,50	H ₂ O
162		TPU	DMF	15	26,4	48,0	30	25	0,4	1	10,00	H ₂ O + 50g/l NaCl
163		TPU	DMF	15	25,9	47,6	30	25	0,4	1	5,00	H ₂ O + 50g/l NaCl
164		TPU	DMF	15	26,1	47,5	30	25	0,4	1	5,00	H ₂ O potabile + 50g/l NaCl + lavaggio in H ₂ O distillato
165		TPU	DMF	15	26,1	47,7	30	25	0,4	1	15,00	H ₂ O distillata + HCl (0.5M)
166	x3	TPU	DMF	15	26,2	47,8	30	25	0,4	1	5,00	H ₂ O potabile colonna in silice (Si)
167		TPU	DMF	15	26,4	37,0	30	25	0,4	1	5,00	H ₂ O potabile colonna in silice (Si), anello a 25kV a -5cm dall'uscita
168		TPU	DMF	15	26,7	36,7	30	25	0,4	1	5,00	H ₂ O potabile colonna in silice (Si), anello a 0kV a -5cm dall'uscita
169		TPU	DMF	15	26,3	33,0	30	25	0,4	1	5,00	H ₂ O potabile colonna in silice (Si), coperchio x controllo campo
170		TPU	DMF	15f	26,0	35,6	30	25	0,4	1	5,00	H ₂ O potabile colonna in silice (Si), rete x controllo campo

¹ Le prove evidenziate sono state caratterizzate in termini di permeabilità all'aria.

A.2. Prove di screening per il PVDF

	POLIMERO	SOLVENTE	% (frazione) WT	Distanza [cm]	Vtaggio [KV]	Φ Ago [mm]	Portata [ml/hr]	NOTE
44	PVDF K500	DMF	20	15	10	22G	3	
45	PVDF K500	DMF	20	15	10	22G	1	Con filtro
46	PVDF K500	DMF	20	15	10	22G	3	
47	PVDF K500	DMF	20	15	15	22G	3	
48	PVDF K500	DMF	20	15	10	22G	0,5	
49	PVDF K500	DMF	20	20	10	22G	0,5	
50	PVDF K500	DMF	20	25	10	22G	0,5	
51	PVDF K500	DMF	20	30	10	22G	0,5	
52	PVDF K500	DMF	20	30	10	22G	0,3	
53	PVDF K500	DMF	20	30	10	27G	0,3	
54	PVDF K500	DMF	20	35	10	22G	0,3	
55	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	20	25	10	22G	0,5	
56	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	20	30	10	22G	0,5	
57	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	20	30	15	22G	0,5	
58	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	20	30	12	22G	0,5	
59	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	20	35	12	22G	0,5	
60	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	20	35	12	27G	0,5	
61	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	20	35	12	27G	0,3	
62	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	20	15	10	22G	3	
63	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	15	35	12	27G	0,5	
64	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	15	35	20	27G	0,5	
65	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	15	35	17	27G	0,5	
66	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	15	35	17	27G	0,3	

67	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	15	35	17	27G	0,3	Umidità=30%
68	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	15	35	17	27G	0,3	Umidità=40%
69	PVDF K500	DMF:Ac=2:1	15	35	17	27G	0,3	Umidità=60%
70	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	15	35	17	27G	0,3	
71	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	15	35	10	27G	0,3	
72	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	15	35	20	27G	0,3	
73	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	15	25	10	27G	0,3	
74	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	20	35	10	22G	0,3	Con il 20% si tappava l'ago piccolo
75	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	15	35	10	27G	0,5	
76	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	15	35	20	27G	0,5	
77	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	15	25	20	27G	0,5	
78	PVDF K500	DMF:Ac=4:1	15	30	20	27G	0,5	

Appendice B

Condizioni di filatura e permeabilità dei campioni a diversi tempi di deposizione

POLIMERO	SOLVENTE	% WT	Distanza [cm]	Voltaggio [kV]	Φ Ago [mm]	Portata [ml/hr]	Supporto
TPU	DMF:Ac (5:1)	20	38	20	0,4	1	PET fucsia intriso d'acqua
NOTA: L'umidità è stata alzata in modo artificiale per cercare di raggiungere valori simili a quelli delle serie A-E							

Campione	T [°C]			RH%			Permeabilità (l/mq/s)		MINIMO
	max	min	avg temp	max	min	avg temp	nanofibre sopra	nanofibre sotto	MASSIMO
3 min									
25F	19,1	19,0	19,0	52,3	50,8	51,4	1140	1090	
25G	19,1	19,0	19,0	52,2	49,5	51,4	1820	1850	
25H	19,2	19,1	19,1	51,6	49,5	50,8	1550	1560	
25I	19,2	19,2	19,2	51,7	49,5	50,9	1530	1500	
25L	19,3	19,2	19,3	52,7	51,0	52,0	1560	1620	
25M	19,4	19,3	19,3	52,2	50,3	51,5	1450	1420	
25N	19,4	19,4	19,4	52,2	49,6	51,5	1420	1450	
25O	19,5	19,5	19,5	51,6	50,1	51,1	1350	1370	
25P	19,5	19,4	19,4	52,2	49,9	51,1	1560	1480	
25Q	19,3	19,1	19,2	51,6	49,4	51,0	1530	1520	
25R	19,1	18,9	19,0	51,7	48,7	51,0	1580	1600	
25S	18,6	18,6	18,6	51,2	50,0	50,8	1630	1720	
25T	18,7	18,7	18,7	51,9	50,1	51,2	1160	1270	
25U	18,9	18,9	18,9	51,8	50,2	50,8	1670	1660	
25V	19,2	19,1	19,2	52,1	50,4	51,5	1540	1570	

Campione	T [°C]			RH%			Permeabilità (l/mq/s)		MINIMO
	max	min	avg temp	max	min	avg temp	nanofibre sopra	nanofibre sotto	MASSIMO
6 min									
26F	19,3	19,0	19,1	51,7	48,7	50,6	1880	1860	
26G	19,0	18,8	18,9	53,0	50,9	51,9	925	922	
26H	19,1	19,1	19,1	51,8	50,6	51,1	922	950	
26I	19,4	19,3	19,4	52,8	49,8	51,4	753	821	
26L	19,4	19,2	19,3	52,3	49,8	51,1	1070	1090	
26M	19,2	19,0	19,1	54,4	53,2	53,8	943	941	
26N	19,0	18,8	18,9	52,8	50,7	52,2	899	991	
26O	19,0	18,9	18,9	54,0	52,2	53,0	940	943	
26P	19,2	19,2	19,2	53,1	51,2	52,3	935	1000	
26Q	19,5	19,4	19,4	52,9	50,3	51,6	818	884	
26R	19,7	19,6	19,6	52,9	50,4	52,1	958	965	
26S	19,6	19,4	19,5	53,2	49,9	52,3	975	983	
26T	19,3	19,1	19,2	52,4	50,9	51,8	974	974	
26U	19,1	18,9	19,0	54,5	50,6	52,9	867	896	
26V	19,4	19,4	19,4	51,1	49,3	50,6	955	961	
9 min									
27G	19,6	19,5	19,6	52,4	49,4	51,9	607	631	
27H	19,5	19,4	19,5	51,9	50,4	51	520	504	
27I	19,6	19,5	19,6	52,4	51,1	51,5	548	566	
27L	19,7	19,6	19,6	51,9	49,5	50,4	489	533	
27M	19,6	19,6	19,6	51,6	50,8	51,3	559	562	
27N	19,6	19,5	19,5	52	50,3	50,9	578	589	
27O	19,6	19,5	19,6	53,4	50,3	51,3	741	728	
27P	19,4	19,4	19,4	50	49	49,5	585	562	
27Q	19,4	19,3	19,3	52,2	50,6	51,1	729	735	
27R	19,3	19,2	19,2	53	50,2	51,4	783	766	
27S	19,4	19,2	19,3	50,9	48,6	49,2	1120	1060	
27T	19,4	19,3	19,3	50,9	48,1	49,1	758	751	
27U	19,3	19,2	19,1	51,7	49,2	50,1	744	733	
27V	19,2	19,1	19,1	52,2	49	50,3	726	733	
27Z	19,3	19,2	19,3	52,2	49,4	50,4	730	693	

Riferimenti bibliografici

1. Zeleny, J, Phys. ReV., 3, p. 69-91, (1914).
2. Formhals, A. *Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads U.S. Patent No.1,975,504*, (1934).
3. Baumgarten, P.K., *Electrostatic spinning of Acrylic microfibers*, Journal of Colloid Interface Science, **36**, 71-79, (1971).
4. Larrondo, L., Manley, R.S.J., *Electrostatic fibre spinning from polymer melts: Experimental observations on fibre formation and properties*. Journal of Polymer Science, **19**, 909, (1981).
5. Larrondo, L., Manley, R.S.J., *Electrostatic fibre spinning from polymer melts: examination of the flow field in an electrically driven jet*. Journal of Polymer Science, **19**, 921, (1981).
6. Larrondo, L., Manley, R.S.J., *Electrostatic fibre spinning from polymer melts: electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melt*, Journal of Polymer Science, **19**, 933, (1981).
7. Martin, C. R., Chem. Mater. , **8**, 1739-1746 (1996).
8. Liu G. J. et al., Chem-A European J., **5**, 2740-2749 (1999).
9. Ma, P. X.; Zhang, R. J. , Biomed. Mat. Res., **46**, 60-72 (1999).
10. Ondarcuhu, T et al., Europhys Lett., **42**, 215-220 (1998).
11. Torobin, L.; Findlow, R. U.S Patent 6, 183,670 (1998).
12. Bognitzki, M. et al., *Nanostructured fibres via electrospinning*, Adv. Mater., **13**, 70-72 (2001).
13. Koski, A. et al., *Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning*, Materials letters, **58**, 493-497 (2004).
14. Koombhongse S. et al., *Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning*, J. Polym. Sci., Polym.Phys., **39**, 2598-606 (2001).
15. Kessick, R. e Tepper, G., *Microscale polymeric helical structures produced by electrospinning*, Appl. Phys. Lett., **23**, 4807-4809 (2004).
16. Li, D. e Xia, Y., *Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning*, Nano Lett., **3**, 1167-1171 (2004).
17. Zhang Y. Z et al., *Preparation of Core-Shell Structured PCL-r-Gelation Bi-Component Nanofibers by Coaxial Electrospinning*, Chem. Mater., **16**, 3406-3409 (2004).
18. Gupta, P. e Wilkes, G. L., *Some investigations on the fiber formation by utilizing a side-by-side bicomponent electrospinning approach*, Polymer, **44**, 6353-6359 (2004).
19. Ramakrishna et al., *An introduction to electrospinning and nanofibers* , 43-45 (2005).

20. Buchko et al., *Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films*, Polymer, **40**, 7397-7407 (1999).
21. Fong et al., *Beaded nanofibers formed during electrospinning*, Polymer, **40**, 4585-4592 (1999).
22. Gupta P. et al., *Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent*, Polymer, **46** (13), 4799-4810 (2005)
23. Choi, J.S. et al., *Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*, International Journal of Biological Macromolecules, **34**, 249-256 (2004).
24. Son W.K. et al., *The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers*, Polymer, **45**, 2959-2966 (2004).
25. Demir et al., *Electrospinning of polyurethane fibers*, Polymer, **43**, 3303-3309 . (2004).
26. Zhao S.L. et al., *Electrospinning of Ethyl-CyanoethylCellulose/Tetrahydrofuran Solutions*, J. Appl. Polym. Sci., **91**, 242-246 (2004).
27. Ceria, A., *L'elettrofilatura per l'ottenimento di fibre ultrafini*, Industria laniera, tessile, abbigliamento (2004).
28. Li, W.J., Laurencin, C.T., Caterson, E.J., Tuan, R.S., Ko, F.K. *Electrospun nanofibrous structure: A novel scaffold for tissue engineering*. J. Biomed. Mater. Res., **60**, 613-21 (2002).
29. Yoshimoto, H., Shin, Y.M., Terai, H., Vacanti, J.P. *A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering*. Biomaterials, **24**, 2077-82 (2003).
30. Taylor, G.I. *Proc. Roy. Soc. London*, **313**, 453 (1969).
31. Hendriks, C.D., Carson, R.S., Hogan, J.J., Schneider, J.M. *AIAA*, **2**, 733 (1964).
32. Feng, J.J. *The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning*. Phys. Fluids, **14(11)**, 3912-3926 (2002).
33. Reneker, D.H., Yarin, A.L., Fong, H. e Koombhngse, S. *Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning*. J. Appl. Phys., **87**, 4531-4547 (2000).
34. Sutherland, K. *Filter and filtration handbook, fifth edition*, Elsevier (2008).
35. Sutherland, K. *Developments in nanofiltration: what is nanofiltration?*. Filtration & Separation, **32-35** (2008)
36. Graham, K., Ouyang, M., Raether, T., Grafe, T., McDonald, B. e Knauf, P. *Polymeric nanofibers in air filtration applications*, 15th annual Technical Conference and Expo of the American Filtration and Separation Society, Galveston, TX, **9-12** (2002)
37. James, E. M. *Polymer Data Handbook*, University of Cincinnati, Oxford University Press, Inc. (1999).

38. Pedicini, A., Farris, R. J., *Mechanical behavior of electrospun polyurethane*, Polymer, **44**, Issue 22, 6857-6862 (2003).
39. Monetti, S., *Ottimizzazione del processo di elettrofilatura per applicazioni nell'ingegneria tissutale e nella filtrazione*, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile, DPCI, Università di Padova (2010).
40. Kim, G. H., Cho, Y.S., Kim, W. D., *Stability analysis for multi-jets electrospinning process modified with cylindrical electrode*, European Polymer Journal, 42, **2031-2038** (2006).
41. Zheng, J., He, A., Li, J., Han, C. C. *Polymorphism Control of Poly(vinylidene fluoride) through Electrospinning*, Macromol. Rapid Commun., 28, **2159-2162** (2007).
42. Yuan, J., Geng, J., Xing, Z., Shen, J., Kang, I.K., Byun, H. *Electrospinning of Antibacterial Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers Containing Silver Nanoparticles*, Journal of Applied Polymer Science, 116, **668-672** (2010).
43. Choi, S.S., Lee, Y.S., Joo, C.W., Lee, S.G., Park, J.K., Han, K.S. *Electrospun PVDF nanofiber as polymer electrolyte or separator*, Electrochimica Acta, 50, **339-343** (2004).
44. Zhao, Z., Li, J., Yuan, X., Li, X., Zhang, Y., Sheng, J. *Preparation and Properties of Electrospun Poly(Vinylidene fluoride) Membranes*, Journal of Applied Polymer Science, 97, **466-474** (2005).
45. Yingbo, C., Kim, H. *Preparation of superhydrophobic membranes by electrospinning of fluorinated silane functionalized poly(vinylidene fluoride)*, Applied Surface Science, 255, **7073-7077** (2009).

Ringraziamenti

Ringrazio il Professor Michele Modesti per avermi dato l'opportunità di svolgere con lui questo lavoro. Ringrazio inoltre la correlatrice, Ing. Martina Roso, per il supporto e i consigli e le auguro di cuore tanta felicità per la sua nuova famiglia.

Un ringraziamento all'azienda con la collaborazione con la quale il lavoro è stato svolto, in particolare l'Ing. Liuba Napoli per la disponibilità.

Voglio ringraziare la mia famiglia, a partire dai miei genitori per avermi supportata nelle mie scelte, e mia sorella Paola per esserci stata nelle decisioni importanti.

Dedico questa tesi a mia nipote Rebecca perché voglio che sappia che, se ci metterà impegno, potrà ottenere tutto quello che vorrà nella vita.

Ringrazio tutti quelli che hanno frequentato il laboratorio di polimeri in quest'ultimo anno. Grazie a Michela per avermi eletta a "guru" e per il preziosissimo aiuto con il PVDF. Grazie a Fabio per le innumerevoli cazzate ed i consigli, grazie a Denis, ad Alessandra, a Stefano Monetti e un grazie speciale a Romeo per i comizi e le lezioni filosofiche.

Grazie a Katya Brunelli e Luca Peruzzo per le immagini al SEM.

Un ringraziamento a tutti i compagni di corso che hanno condiviso questi anni di gioie e dolori. Innanzitutto grazie a Jessica, un legame che un team project non ha potuto che rinforzare: grazie per i soprannomi, il gabbiano Giamby e la lov density, grazie per tutti gli appunti, le relazioni fatte insieme, gli spritz alla Ramblas, la gita al Santo. Continuando con i miei "amici di pranzo" dell'ultimo anno: Luca, Za e Francesca. Grazie specialmente a Za: senza di te andare in laboratorio avrebbe avuto un sapore diverso.

Grazie agli amici padovani che mi hanno accolta con spontaneità nel loro gruppo. In particolar modo grazie ad Alessia per aver condiviso momenti di sclero, alla Vally per gli spritz-gossip. Grazie a Gillo, Opimo, Tobia e Byto. Grazie ad Elaisa, Alberto e Monica.

Pensando agli anni dell'università non posso che ringraziare la mia seconda casa: il Collegio Don Nicola Mazza. Qui le persone da ringraziare sono tantissime! Partendo dal femminile, la persona più importante che ho trovato è sicuramente Limy: grazie per essere stata una sorella, confidente, amica. Grazie per le notti a guardare X-files, le colazioni al 12, le mille avventure in cui siamo andate ad infilarci, grazie per gli intercollegiali, per i rum-senza-pera, per aver ascoltato i miei silenzi. Grazie di tutto. Anche se le nostre strade hanno preso direzioni diverse ti porterò sempre nel cuore come una delle persone che hanno saputo capirmi: ti auguro che il tuo cammino ti porti alla felicità.

Grazie alla mia compagna di stanza Cinzia, che con la sua risata riempie di sole una stanza! Grazie di aver accettato le mie stranezze e di aver condiviso le tue, grazie per l'esempio che mi dai con la tua vita e le tue esperienze. Grazie a Chiara Centomo per le passeggiate in giardino, per radio Marilù, per gli honey moment, per le esplorazioni della città di notte, per le serate agli appartamenti, il coro. Grazie per essermi stata amica.

Grazie a tutte le "vecchie" che mi hanno insegnato che il collegio è più di un semplice posto dove dormire: grazie a Chiara Rigo, il mio modello di mazziana, grazie a Chiara Piccolo, il mio modello di ingegnere chimico, grazie a Romina Snidero, Lucia Merchetti e Chiara Labate. Grazie a Elisabetta Fregonese, Elena Casanova, Elena Pedrotti, Maria Zordan, Mascia Ortolan. Un grazie speciale a Luisa, che è per noi come una seconda mamma.

Ringrazio anche le mie matricole, che mi hanno fatto sentire in qualche modo una sorella maggiore e che hanno portato una ventata di aria nuova in collegio: Gessica Indorato e Concetta Alfonso per aver reso la mia ultima notte in collegio indimenticabile, Denise De Zanet per le risate, Ana Lukic, Thilelli Chalal.

Un grazie all'anello di congiungimento tra femminile e maschile: grazie al coro per le esibizioni, le grigliate e le prove. Grazie ai coristi e alle coriste per i momenti passati a cantare, specialmente quando lo facevamo per noi stessi. Grazie al maestro, Davide Fagherazzi, per aver scherzato con noi e per aver provato a metterci un po' in riga.

Passando al maschile voglio ringraziare un vero amico: grazie Simo! Il tuo entusiasmo e il tuo non riuscire a dire di no sono sempre stati di grande ispirazione. Grazie anche a Federico Librino che mi è stato vicino in una parte di questo percorso: grazie per il gatto sul tetto, per i Chopicodetool, per le chiacchierate, per il CCR, ... Grazie ad Alberto Monese, per l'anno passato insieme come presidenti a cercare di avvicinare le due residenze. E grazie a tutti i ragazzi che mi hanno fatta sentire a casa anche quando passavo per il maschile.

Ma il più grande ringraziamento di tutti va a Tommaso. Grazie a te ho scoperto una nuova me, più forte, più coraggiosa, perché con te non mi sono mai sentita giudicata, sono libera di essere me stessa, mi sento appoggiata, amata. Grazie per essermi amico, confidente, amante. Grazie perché mi supporti (e mi sopporti!!) nei tanti momenti di panico o di indecisione, anche quando è più difficile. Grazie perché mi nutri, e non solo di cibo! Grazie perché mi stimoli a cercare sempre qualcosa in più, a tenermi informata. Grazie perché stando con te mi viene voglia di essere una persona migliore. Grazie perché sai essere sia duro che comprensivo. Grazie perché credi in me e mi fai sentire bellissima. Grazie perché ti lasci amare. E grazie perché so che questo è solo l'inizio.