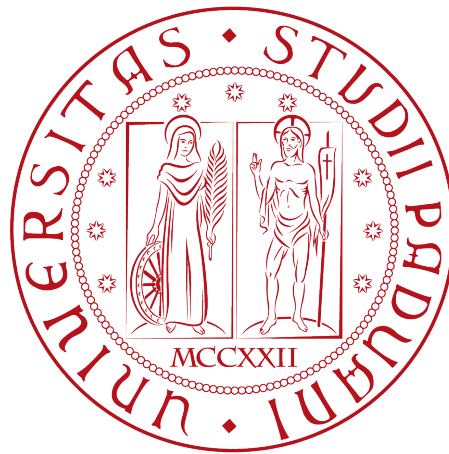


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA ED ASTRONOMIA “GALILEO GALILEI”

CORSO DI LAUREA IN FISICA



STUDIO DELLA BAGNABILITÀ DI SUPERFICI STRUTTURATE CON NANOFIBRE

STUDY OF THE WETTABILITY OF SURFACES PATTERNED WITH NANOFIBERS

Laureando: CASSOL MICHELE

Relatore: MISTURA GIAMPAOLO

Anno accademico 2013/2014

Indice

1	Bagnabilità	4
1.1	Caratterizzazione della bagnabilità	4
1.2	Il modello: superficie di separazione e tensione superficiale	6
1.3	Statica di una goccia su una superficie liscia e omogenea	8
1.4	Statica di una goccia su superficie ruvida: i modelli di Wenzel e Cassie	9
1.5	Isteresi dell'angolo di contatto	10
2	Produzione di Nanofibre	12
2.1	Nanofibre	12
2.2	Elettrofilatura	13
	Cenni storici	13
	Tecnologie di filatura convenzionale	15
	Elettrofilatura	15
	Allineamento di fibre	16
2.3	Polimetalmecrilato (PMMA)	18
3	Risultati sperimentali	20
3.1	I campioni	20
3.2	Apparato sperimentale	22
3.3	Definizione operativa delle osservabili	23
3.4	Risultati	26
4	Conclusioni	31

Introduzione

Negli ultimi anni è cresciuto l'interesse per lo studio dei fenomeni di bagnabilità di superfici. La bagnabilità è la proprietà di una superficie a contatto con un liquido di essere bagnata più o meno parzialmente da esso e dipende da molte variabili, tra cui il tipo di liquido, i materiali e la morfologia della superficie. In particolare, a seguito del miglioramento delle tecniche di micro e nanofabbricazione di materiali, l'interesse si è concentrato sulle possibilità di modificare arbitrariamente le caratteristiche di bagnabilità di numerose superfici intervenendo sulla loro struttura micro/nanoscopica. In questa direzione va lo studio delle modificazioni sulla bagnabilità e sul moto di una goccia generate dalla presenza sulla superficie di strutturazioni chimiche ordinate [8] - come ad esempio l'alternanza di regioni micrometriche idrofobe e idrofile secondo pattern precisi (strisce parallele, matrici, triangoli isosceli..) - oppure da vibrazioni calibrate. Lo studio della bagnabilità è fondamentale in numerosissimi campi applicativi industriali, ovunque vi sia esigenza di controllare un'interfaccia solido-liquido: dai vetri delle automobili alle analisi petrolifische, dagli spray per le pulizie a un'infinità di processi industriali intermedi. Per ora il grosso della ricerca si è concentrato sulle strutturazioni della superficie a scala "micro", mentre negli ultimi anni lo studio si sta spostando verso gli effetti determinati dalle più fine strutture di dimensioni nanometriche.

Nell'ultima decade nel settore dei nanomateriali è cresciuto in maniera esponenziale l'interesse per lo studio e la produzione delle cosiddette nanofibre, ovvero fibre aventi diametro nell'ordine di grandezza delle dimensioni "nano" (10^{-9} m), molto più piccole delle precedenti "microfibre", aventi diametro nell'ordine di grandezza delle dimensioni "micro" (10^{-6} m). Il boom di interesse è stato dettato dallo sviluppo di più precise e veloci tecniche di produzione, in particolare il sistema non ancora del tutto compreso dell'elettrofilatura (electrospinning). In particolare è cresciuta enormemente la realizzabilità del salto (scale-up) di questa nanotecnologia dalla produzione sulla "nanoscala" del laboratorio per fini di ricerca alla produzione sulla "macroscala" commerciale per fini applicativi. Le potenziali applicazioni attualmente studiate sono a 360 gradi: dalla rigenerazione di tessuti biologici al materiale sportivo, dalla filtrazione di aria e liquidi al trasporto di farmaci nell'organismo, dai pigmenti per la cosmesi alle celle fotovoltaiche. Un'applicazione in larga ascesa è quella delle superfici autopulenti, che sfrutta le deformazioni nanometriche di una superficie per modificarne la bagnabilità e ottenere materiali superidrofobici.

Lo scopo di questa tesi è quello di caratterizzare la bagnabilità di alcuni campioni di film di nanofibre elettrofilate di PMMA prodotti dal gruppo del prof. Pisignano del Dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università di Lecce, per valutare la possibilità di ricerche future più approfondite. In particolare si è cercato di capire se e in quale modo l'allineamento unidirezionale delle nanofibre genera un'anisotropia nella bagnabilità della superficie rispetto all'allineamento random, e si è misurata una forte adesione della goccia al layer nanofibroso. La presente Tesi è così strutturata. Nel primo Capitolo è brevemente introdotta la teoria di una goccia su una superficie aperta in regime capillare, con particolare riferimento alle forze in gioco e ai modelli empirici di Wenzel e Cassie. Nel secondo Capitolo invece sono descritte le nanofibre in riferimento ai diversi metodi di produzione che determinano le caratteristiche chimiche, fisiche e morfologiche finali. In particolare è presentata la tecnica innovativa di elettrofilatura (electrospinning). Nel terzo Capitolo sono descritti i campioni, l'apparato sperimentale e vengono discussi i risultati ottenuti.

Capitolo 1

Bagnabilità

In questo capitolo saranno brevemente illustrati gli studi teorico e sperimentali relativi al bagnamento di un liquido viscoso su di una superficie aperta. Il concetto fondamentale è quello di wetting (bagnabilità), che esprime la capacità del liquido di bagnare completamente o parzialmente la superficie su cui è depositato. Nel caso particolare ma comune in cui il liquido è acqua distillata, una superficie caratterizzata da alta bagnabilità si dirà idrofila; una superficie caratterizzata da bassa bagnabilità si dirà idrofoba. L'osservabile fisica che quantifica il wetting di una superficie è l'angolo di contatto (CA). Qui verranno prese in esame unicamente superfici piane e infinitamente estese rispetto alle dimensioni della goccia.

1.1 Caratterizzazione della bagnabilità

Si definisce linea di contatto la linea chiusa di intersezione tra le tre interfacce solido-liquido, solido-vapore e liquido-vapore, ovvero il bordo dell'area di superficie bagnata dalla goccia di liquido.

L'angolo di contatto (contact angle, CA) tra una goccia di liquido e la superficie bagnata è definito come l'angolo interno tra la superficie e il piano tangente alla goccia nel punto di contatto (vedi Figura 1.1).

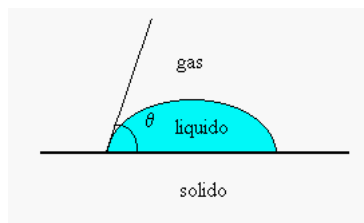


Figura 1.1: Angolo di contatto.

L'angolo di contatto può in generale variare da punto a punto lungo la linea di contatto: è cioè una funzione della posizione lungo la linea di contatto, che a sua volta può essere parametrizzata da un'unica variabile. Tuttavia, solitamente la presenza di simmetrie nella superficie riduce lo studio dell'angolo di contatto ad alcune direzioni privilegiate. Nel caso di superficie isotropa orizzontale la linea di contatto è una circonferenza e l'angolo di contatto assume idealmente lo stesso valore lungo qualunque punto della linea di contatto. Nel caso in cui esista un'unica direzione privilegiata l'angolo di contatto sarà ben descritto dai suoi valori lungo le due direzioni: parallela e perpendicolare rispetto alla direzione in esame. Se la superficie è orizzontale, la differenza tra questi due valori è un indice dell'anisotropia della superficie. Nel caso di superficie inclinata (o, più in generale, se la goccia è sottoposta a forze esterne con componente parallela alla superficie non nulla) è inoltre necessario considerare separatamente l'angolo di contatto anteriore e posteriore.

L'angolo di contatto può in generale variare nel tempo. Si definisce angolo di contatto statico (static contact angle, SCA) l'angolo di contatto all'equilibrio su una superficie orizzontale. Una superficie isotropa si dice idrofila se, a contatto con l'acqua, $SCA < 90^\circ$; idrofoba se $SCA > 90^\circ$; superidrofoba se $SCA > 150^\circ$.¹



Figura 1.2: Esempi di goccia idrofoba e idrofila

¹In letteratura sono talvolta chiamate superidrofobe anche superfici con $SCA > 140^\circ$. Tuttavia in questa tesi verrà usata la convenzione maggiormente diffusa di prendere come valore soglia 150°

Si definisce angolo di contatto dinamico (dynamical contact angle, DCA) l'angolo di contatto raggiunto a partire dalla situazione di equilibrio nell'istante immediatamente precedente all'evoluzione della linea di contatto. Tale evoluzione della linea di contatto può avvenire o per scivolamento (sliding) della goccia su una superficie inclinata, oppure per un progressivo aumento o diminuzione del volume della goccia su superficie orizzontale. In entrambi i casi si definisce angolo (dinamico) di avanzamento l'angolo di contatto nell'istante immediatamente precedente ad un aumento dell'area bagnata dalla goccia, e angolo (dinamico) di recessione l'angolo di contatto nell'istante immediatamente precedente ad una diminuzione dell'area bagnata dalla goccia.

La differenza $\Delta\Theta$ tra l'angolo di advanced e l'angolo di recedeing si chiama isteresi dell'angolo di contatto.

Esistono diversi metodi per la misura dell'angolo di contatto. Nel presente lavoro è stato usato il metodo della goccia sessile, descritto nel 3.2.

Si definisce angolo di scivolamento (sliding angle, SA) il minimo valore dell'angolo cui è necessario inclinare la superficie per ottenere l'evoluzione della linea di contatto, ovvero il moto della goccia. L'angolo di scivolamento è ovviamente una funzione del volume della goccia. Empiricamente si vede che solitamente esiste una correlazione tra isteresi dell'angolo di contatto e angolo di scivolamento: ad alti valori di $\Delta\theta$ corrispondono alti valori di SA (effetto "petalo di rosa"); a bassi valori di $\Delta\theta$ corrispondono bassi valori di SA (effetto "foglia di loto").

[immagini petalo di rosa e foglia di loto]

Un'altra osservabile importante è il massimo volume di liquido che è possibile deporre sulla superficie posta in verticale senza che si abbia scivolamento, ovvero il massimo volume di liquido V tale che $SA(V) > 90^\circ$. D'ora in avanti chiameremo questa osservabile massimo volume supportato (a superficie verticale).

1.2 Il modello: superficie di separazione e tensione superficiale

Anzitutto dobbiamo introdurre il concetto di superficie (o interfaccia) di separazione, modellizzazione utile ogni qualvolta vi sia separazione netta tra due diverse fasi (solido-liquido, solido-gas o liquido-gas). Dalla teoria atomico-molecolare sappiamo che ogni molecola di liquido o di gas è attratta dalle vicine tramite interazioni molecolari descritte da un potenziale di tipo Lenard-Jones. Le molecole distanti dalla superficie sono attratte in ogni direzione dalle molecole vicine e possiedono una certa energia di legame; le molecole vicine alla superficie invece risentono solo dell'attrazione verso l'interno del liquido, ed hanno di conseguenza un'energia di legame maggiore.

Si definisce superficie di separazione la zona di bordo in cui si verifica questa asimmetria. Trattasi di una superficie in senso fisico e non geometrico, poiché a rigore si tratta di un volume sottilissimo dello spessore di qualche Angstrom e

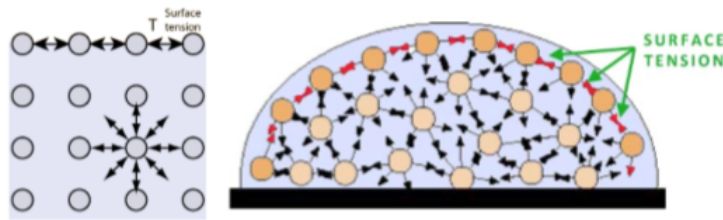


Figura 1.3: (SX) : interazioni molecolari all'interno di un liquido e sulla sua superficie; (DX) : rappresentazione delle interazioni in una goccia, dove in rosso sono state evidenziate quelle sulla superficie che generano la tensione superficiale

di area uguale all'area esterna del liquido o del gas. Per minimizzare la propria energia, il sistema tende a minimizzare la superficie di separazione tra le sue fasi, e risponde a piccole sollecitazioni tendendo a riportarsi nella configurazione di equilibrio, rendendola “liscia” ed “elastica”.

Possiamo ora introdurre il concetto di tensione superficiale (o interfacciale). In particolare se ne possono dare tre definizioni: meccanica, fluidodinamica, termodinamica.

Meccanica. Si definisce tensione superficiale γ il lavoro necessario per aumentare la superficie di separazione di un'area unitaria: $\gamma = \frac{dW}{dA}$

Termodinamica. Trattando la superficie di separazione come una fase termodinamica a sè stante (descritta dalle solite variabili termodinamiche, sostituendo però il volume con l'area), la tensione superficiale è una funzione di stato definita come la derivata parziale dell'energia interna rispetto all'area: $\left. \frac{\partial U}{\partial A} \right|_{T,n}$ ed è l'analogo in due dimensioni della pressione.

Fluidodinamica. Si definisce tensione superficiale γ la “forza specifica lineare che tiene uniti i lembi di un ipotetico taglio praticato sulla superficie del liquido”: $\gamma = \frac{dF_{\perp}}{dl}$.

Quest'ultima definizione è quella che meglio mette in evidenza il significato fisico della tensione superficiale: è l'agente fisico che tiene tesa la superficie del liquido e le dona proprietà elastiche.

Dalle prime due definizioni invece si nota come le forze interfacciali siano proporzionali all'area superficiale. Diventano quindi confrontabili con le forze inerziali e di volume quando il rapporto superficie/volume assume valori elevati, come nel caso di una goccia d'acqua distillata del diametro di pochi millimetri. La microfluidica si occupa proprio dello studio dei fluidi nella regione in cui le forze interfacciali assumono importanza predominante. Nel caso della gravità, il parametro che quantifica questo cambio di regime è la lunghezza capillare, definita come $k^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g}$, dove γ è la tensione superficiale, ρ è la densità del liquido e g l'accelerazione di gravità. Per valori della dimensione lineare caratteristica del liquido (come il diametro di una goccia) inferiori alla lunghezza capillare, la gravità può essere trascurata.

1.3 Statica di una goccia su una superficie liscia e omogenea

Come si nota dall'esperienza quotidiana e come analizzato da numerosi studi, la forma della goccia, l'area di superficie bagnata e l'angolo di contatto dipendono dal tipo e dal volume di liquido depositato, dalle caratteristiche del vapore che "circonda" goccia e superficie, dal materiale (o materiali) di cui è composta la superficie, e dalla morfologia microscopica della superficie (rugosità, impurità, presenza e allineamento di fibre, etc.). In questo paragrafo analizziamo le forze che agiscono sulla goccia nell'ipotesi ideale di superficie orizzontale piana perfettamente liscia e omogenea. Il nostro sistema è composto da tre fasi: liquido (la goccia), solido (la superficie del piano su cui poggia la goccia), vapore (l'aria); e da altrettante superfici di separazione: liquido-solido, solido-vapore, liquido-vapore. Su ogni interfaccia agiscono le relative tensioni superficiali. La linea di contatto definita nel 1.1 è anche la linea di intersezione delle tre interfacce (linea tripla), sulla quale agiscono contemporaneamente: la tensione superficiale solido-liquido, diretta verso l'interno della goccia; la tensione superficiale solido-aria, diretta verso l'esterno della goccia; la tensione superficiale liquido-aria, diretta lungo la tangente alla goccia nel punto di contatto (vedi Figura 1.4). La simmetria del problema ci permette di considerare unicamente una sezione verticale di taglio della goccia passante per l'asse centrale di questa.

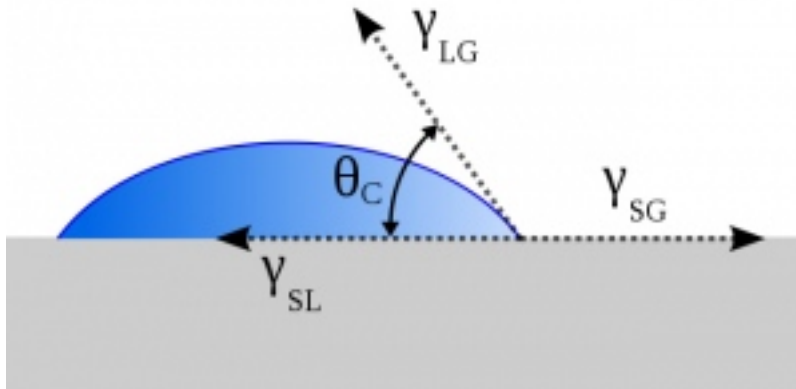


Figura 1.4: Goccia su un piano orizzontale. All'equilibrio a somma vettoriale delle tensioni superficiali deve essere nulla.

L'equilibrio delle forze e l'angolo di contatto in questo caso sono espressi dall'equazione di Young

nota a piè pagina: ²

²T. Young, Philos. Trans. Soc. London 95,65 (1805)

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (1.1)$$

Si può dimostrare [5] che nella condizione ideale di superficie piana, liscia e omogenea l'angolo di contatto non dipende dal volume della goccia. Infatti: per diametri inferiori alla lunghezza capillare, la gravità può essere trascurata; per valori superiori alla lunghezza capillare, ciò che varia col volume è la forma della goccia e non l'angolo di contatto.

1.4 Statica di una goccia su superficie ruvida: i modelli di Wenzel e Cassie

Analizziamo ora il caso maggiormente realistico di una goccia depositata su superficie orizzontale piana e ruvida. In questo caso sulla superficie, che continueremo a supporre piana in senso macroscopico, possono essere presenti difformità e difetti di vario tipo, chimici o fisici, sia prodotti artificialmente al fine di modificarne la bagnabilità (e quindi dotati di una certa regolarità), sia casuali o intrinseci alla struttura microscopica del materiale usato. In un primo momento manteniamo l'ipotesi di superficie composta da un unico materiale. Occorre in questo caso introdurre una distinzione nel concetto di area superficiale. Si definisce area superficiale proiettata (o apparente, o geometrica) la proiezione della goccia sul piano geometrico della superficie, ovvero l'area che macroscopicamente appare essere l'area bagnata dalla goccia. Si definisce area superficiale vera l'area della superficie concreta realmente bagnata dalla goccia, tenendo conto delle sue rugosità. Il parametro che descrive il sistema è il rapporto tra l'area superficiale vera e quella proiettata, indicato con r .

Nel modello di Wenzel la goccia di liquido è in contatto con tutti i punti della superficie sottostante, ovvero l'area superficiale vera è maggiore di quella apparente, ovvero $r > 1$. In questo caso l'angolo di contatto statico è dato dalla legge di Wenzel:

$$\cos \theta_w = r * \cos \theta$$

dove θ è l'angolo di Young (definito sempre dall'Eq. 1) e θ_r è l'angolo di Wenzel (o angolo apparente).

Nel modello di Cassie-Baxter, invece, la goccia di liquido non bagna tutta la superficie sottostante, ma si adagia solo sui picchi delle rugosità superficiali, lasciando intrappolata dell'aria tra di essi. Di fatto, la superficie si comporta come una superficie eterogenea composta dal suo materiale e da aria. Il modello di Cassie Baxter vale infatti anche per superfici eterogenee composte da più materiali e prive di rugosità. Nel caso di più componenti, l'angolo di contatto statico è dato dalla equazione di Cassie:

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

dove θ_c è l'angolo di contatto statico del liquido sulla superficie eterogenea composta dalla frazione f_1 di un gruppo chimico e f_2 dell'altro $f_1 + f_2 = 1$,

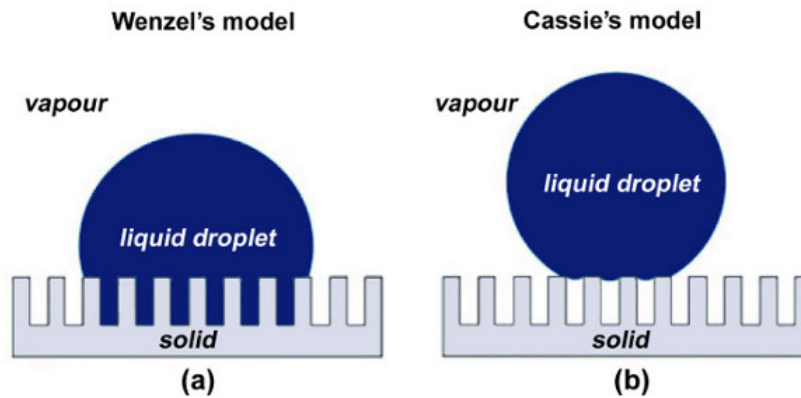


Figura 1.5: Schematizzazione dei modelli di Wenzel e Cassie per gocce su superfici rugose. a) Modello di Wenzel: la goccia bagna penetra completamente le fessure così che l'area bagnata è superiore a quella proiettata b) Modello di Cassie's: la goccia rimane sopra le fessure, così che l'area bagnata è inferiore di quella apparente.

mentre θ_1 e θ_2 sono gli angoli di contatto statico del liquido su porzioni pure ed omogenee di 1 e 2 rispettivamente.

1.5 Isteresi dell'angolo di contatto

La dinamica della goccia su una superficie piana può essere osservata in due casi comuni: il primo consiste nell'inclinazione della superficie; il secondo nel pompare o aspirare il liquido nella o dalla goccia, mantenendo la superficie orizzontale.

Se la superficie fosse perfettamente liscia e omogenea come nel caso ideale, la goccia scivolerebbe come un corpo rigido in assenza di attrito lungo il piano inclinato; oppure aumenterebbe o diminuirebbe di volume in seguito a pompaggio o aspirazione su piano orizzontale senza variare angolo di contatto. Ovviamente, pur che ovviamente si rimanga in regime capillare. Nel caso di piano orizzontale, anche uscendo dal regime capillare la goccia non cambierebbe angolo di contatto, pur variando senz'altro forma sotto effetto della forza di gravità. Quindi per superfici ideali e gocce sufficientemente piccole l'angolo di contatto è sempre quello statico predetto dall'equazione di Young (1).

Nel caso di superficie reale invece si possono osservare una molteplicità di valori dell'angolo di contatto - conseguenza dell'esistenza di una molteplicità di stati di equilibrio - che vanno da un minimo θ_a a un massimo θ_r . Si dice che l'angolo di contatto dipende dalla "preparazione del sistema". Vediamo subito due esempi concreti. Consideriamo due casi.

a) *superficie inclinata e volume fisso.*

Inclinando la superficie la goccia può non scivolare, ma rimanere “incollata” alla superficie mantenendo invariata la linea di contatto. Pur rimanendo “incollata”, la goccia si deforma per effetto della gravità, aumentando l’angolo di contatto anteriore e diminuendo quello inferiore: questo fenomeno si chiama *pinning*. [immagine] Inclinando ulteriormente la superficie, oltre un certo valore (θ_a) dell’angolo di contatto anteriore la parte anteriore della linea di contatto si muove in avanti e la goccia inizia a scivolare, aumentando l’area di superficie bagnata. In un secondo step, al di sotto di un certo valore (θ_r) dell’angolo di contatto posteriore, la parte posteriore della goccia seguirà quella anteriore spostandosi in avanti, diminuendo l’area di superficie bagnata. Come da definizione al 1.1 questi angoli estremali teta a e teta r si chiamano rispettivamente angolo di avanzamento e angolo di recessione.

b) superficie orizzontale e volume variabile

Osserviamo una goccia su una superficie orizzontale con un certo angolo di contatto statico θ_e . Pompando acqua nella goccia, questa inizialmente mantiene inalterata l’area di superficie bagnata, modificando invece forma e aumentando volume e angolo di contatto. Oltre un certo valore θ_a dell’angolo di contatto, la goccia si espande rapidamente. Analogamente, aspirando acqua dalla goccia, è necessario raggiungere un certo valore θ_r dell’angolo di contatto prima che la goccia si contraiga rapidamente e diminuisca l’area di superficie bagnata. Come nel caso precedente, questi angoli estremali θ_a e θ_r si chiamano rispettivamente angolo di avanzamento e angolo di recessione. In entrambi i casi, la differenza delta teta tra l’angolo di avanzamento e l’angolo di recessione si chiama *isteresi dell’angolo di contatto*.

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$$

Per superfici ideali $\Delta\theta = 0$. Per superfici reali $\Delta\theta > 0$, perchè $\theta_a > \theta_r$ per definizione. Se $\Delta\theta$ assume valori molto alti ($\theta_a \gg \theta_r$ e $\Delta\theta \sim \theta_a$) vuol dire che la goccia rimane facilmente “incollata” alla superficie: questo fenomeno si chiama effetto petalo di rosa (o effetto rosa). Se $\Delta\theta$ assume valori molto bassi ($\theta_a \sim \theta_r$ e $\Delta\theta \sim 0$) vuol dire che la goccia scivola facilmente lungo la superficie: questo fenomeno si chiama effetto foglia di loto (o effetto loto). Solitamente l’effetto rosa è associato al modello di Wenzel, mentre l’effetto loto è associato al modello di Cassie-Baxter. Nel caso di Cassie-Baxter estremo infatti, la goccia si comporta come una sfera rigida su una superficie dura.

Capitolo 2

Produzione di Nanofibre

Il lavoro della presente tesi consiste nello studio della bagnabilità di alcune superfici ricoperte da layer di nanofibre elettrofilate di polimetilmetacrilato (PMMA), prodotte dal Dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università di Lecce. In questo capitolo verranno illustrati la storia, la natura e le più comuni tecniche di produzione di nanofibre, con particolare riferimento al metodo dell'elettrofilatura e alle tecniche di allineamento delle fibre così prodotte. Nel capitolo 2.3 è brevemente descritto il polimetilmetacrilato (PMMA).

2.1 Nanofibre

Le nanofibre sono definite come fibre, organiche o inorganiche (chiamate in questo caso nanofibre ceramiche), aventi diametro compreso tra 10^{-9} e 10^{-7} . Rappresentano l'evoluzione e l'ulteriore miniaturizzazione delle micro-fibre, aventi solitamente diametro dell'ordine di grandezza di una decina di micrometri ($10^{-5}m$). (vedi Figura 2.1) La differenza non è però puramente quantitativa, poichè coinvolge proprietà di scala fondamentali che determinano diverse qualità meccaniche e strutturali. In particolare il maggior rapporto superficie/volume rende le nanofibre molto più resistenti agli sforzi di trazione, rendendone possibile in principio una lunghezza fino all'ordine del kilometro [10].

Negli ultimi anni, la strutturazione uni-dimensionale di materiali organici e di fibre polimeriche su scala nanometrica ha ottenuto un crescente interesse scientifico, tecnologico e industriale, con possibili applicazioni in numerosi campi quali: filtrazione di acqua e aria, trasporto di farmaci, ingegneria dei tessuti, medicina rigenerativa, pigmentazione e cosmesi, ricerca ottica. Ciò è dovuto al miglioramento delle tecniche di nanostrutturazione che solo negli ultimi anni ha reso possibile il salto dalla produzione di laboratorio alla produzione industriale e quindi alla commercializzazione, grazie allo sviluppo della tecnica di elettrofilatura (electrospinning) descritta nel successivo capitolo.

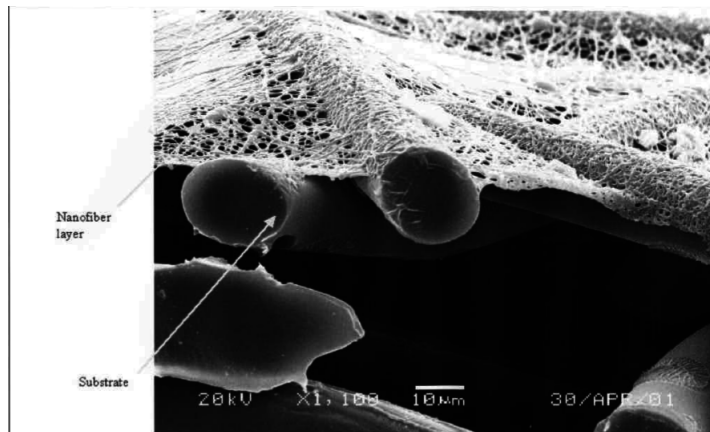


Figura 2.1: L'immagine al microscopio mette in evidenza molto bene la fitta rete di nanofibre (nanofiber layer) e consente il confronto con la dimensione delle normali fibre che costituiscono il substrato su cui le nanofibre sono raccolte.

2.2 Elettrofilatura

Esistono svariati metodi per la sintesi di fibre nanometriche da polimeri organici efficaci sulla scala di laboratorio: polimerizzazione su modelli porosi, auto-assemblaggio, melt-blowing, e vari approcci litografici [3]. L'unico metodo però che ha rivelato di possedere le caratteristiche di riproducibilità e di velocità necessarie per essere esteso alla scala industriale è l'elettrofilatura, consistente nell'allungamento di un getto polimerico visco-elastico per mezzo di un forte potenziale elettrostatico ($10^3V \div 10^6V$)

Cenni storici

L'interesse crescente per questo tipo di tecnica è testimoniato dall'incremento delle pubblicazioni scientifiche e dei brevetti sul tema: tra il 2001 e il 2011 sono stati pubblicati oltre 2.500 articoli corrispondenti alle keywords "polymers", "nanofibers" e "electrospinning", con un picco di oltre $1.4 \cdot 10^4$ citazioni all'anno. Come illustrato in figura 2.3 il numero di pubblicazioni del 2011 è stato approssimativamente dieci volte quello del 2003. Il numero di brevetti ha subito lo stesso andamento, trovando l'interesse sia di compagnie private (DuPont, Donaldson) sia di numerose università.

La prima osservazione sperimentale riguardante la deformazione dell'interfaccia liquido-aria dovuta a un campo elettrico esterno risale al 1600, quando il fisico inglese W. Gilbert notò la deformazione conica di una goccia d'acqua poggiata su una superficie asciutta e avvicinata da un pezzo di ambra strofinata. Nel 1749 Nollet studiò come un getto di acqua elettricamente carica genera rapidamente gocce separate. Circa 150 anni dopo sono stati depositati da Cooley e Mortoni primi brevetti per un sistema di filatura basato su un campo elettrico

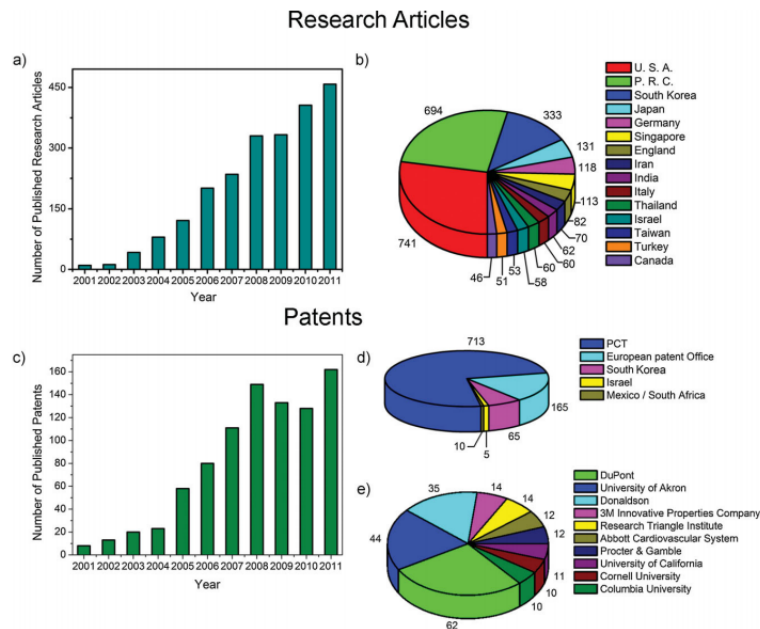


Figura 2.2: (a, b) Statistica degli articoli di ricerca pubblicati su ll'elettrofilatura di polimeri nanofibrosi (keywords: "polymers", "nanofibers" e "electrospinning", dal 2001 al 34 Luglio 2012, Web of Science Database). Fonte: Thomson Reuters Web ok Knowledge. (a) Numero di articoli pubblicati per anno. (b) Numero di articoli pubblicati per Paese (primi 15 risultati). (c -e) Statistica dei brevetti depositati riguardanti nanofibre di polimeri prodotte per elettrofilatura (keywords: "polymers", "nanofibers" e "electrospinning", dal 2001 al 34 Luglio 2012). (c) Numero di brevetti pubblicati per anno. (d) Distribuzione geografica dei brevetti pubblicati. (e) Brevetti pubblicati suddivisi per le principali aziende e istituzioni (primi 15 risultati).

indotto, mentre nel 1934 Formhals fu il primo a depositare negli Stati Uniti un brevetto per l'elettrofilatura della plastica da una filiera priva di ago su un collettore rotante. Ma nessuno di questi brevetti poteva controllare le dimensioni sub-micrometriche e non venne usato dall'industria dei polimeri. Parallelamente in Russia gli esperimenti di Petryanov e Sokolov negli anni '30 condussero rapidamente alla produzione industriale di fibre elettrofilate (i filtri Petryanov) per maschere anti-gas , raggiungendo nel 1960 il ritmo di 1500 kg/h . Il primo prodotto commerciale di fibre nanometriche fu sviluppato nel 1980 negli Stati Uniti da Donaldson&Co ; mentre occorre aspettare il 1995 per la "riscoperta" definitiva dell'elettrofilatura e del suo legame con le nanoscale.

Tecnologie di filatura convenzionale

Prima di descrivere il sistema di elettrofilatura, riassumiamo schematicamente le tecniche di filatura tradizionale dei polimeri. Qualunque processo di filatura consiste in una filiera dalla quale vengono estrusi in maniera continua uno o più filamenti di materiale. Le proprietà della fibra dipendono dal processo specifico e dai parametri adottati. Con riferimento allo stato del materiale, possiamo distinguere: filatura da fuso, filatura da soluzione, filatura per emulsione.

Filatura da fuso (Melt spinning):

Nella melt spinning tradizionale il sistema polimerico si trova nella filiera allo stato fuso, viene estruso sotto forma di filamenti da forze meccaniche e solidifica immediatamente per raffreddamento. Questo processo ha un alto rendimento (1km/min) e il notevole vantaggio di non necessitare di solventi, ma le sole forze meccaniche faticano a vincere l'alta viscosità del fuso e raggiungere diametri di fibra inferiori alla scala micrometrica. Per ovviare a questo inconveniente, esistono tecniche (centrifugal spinning e rotary-jet spinning) che sfruttano la forza centrifuga del getto estruso.

Filatura da soluzione (Solution spinning):

Per sistemi polimerici termicamente instabili o ad alta temperatura di fusione la solution spinning assicura fibre con ottime proprietà meccaniche. Si differenzia dalla melt spinning perchè il sistema polimerico si trova nella filiera non allo stato fuso, ma disciolto in una soluzione. Dopo l'estrusione il solvente viene rimosso tramite evaporazione in seguito a un soffio di aria calda (dry spinning) oppure tramite coagulazione dentro una vasca di liquido viscoso (wet spinning).

Filatura per emulsione (emulsion spinning):

Per composti non solubili, si utilizza la filatura per emulsione, dove i catalizzatori e gli emulsionanti sono separati successivamente dal filamento estruso, o per evaporazione (come nel dry spinning) o per reazione in una vasca coagulante (come nel wet spinning).

Elettrofilatura

In figura 2.3 è riportato schematicamente il funzionamento basilare della tecnica di elettrofilatura.

Il sistema è costituito da tre componenti fondamentali:

1. Un'alimentazione in corrente continua (DC) ad alto voltaggio (1 – 30 kV)
2. La filiera (solitamente un ago metallico) collegata ad una pompa siringa
3. Il collettore metallico

Il materiale polimerico (fuso o soluzione) viene pompato da una pompa siringa nella filiera collegata ad un alto voltaggio, mentre il collettore è solitamente messo a terra. Per effetto del campo elettrostatico la goccia di liquido fuoriuscente dall'ugello si carica elettricamente e le cariche indotte si distribuiscono sulla superficie. La goccia viene così sottoposta a due tipi di forze elettrostatiche: la repulsione elettrostatica tra le cariche superficiali e l'attrazione coulombiana

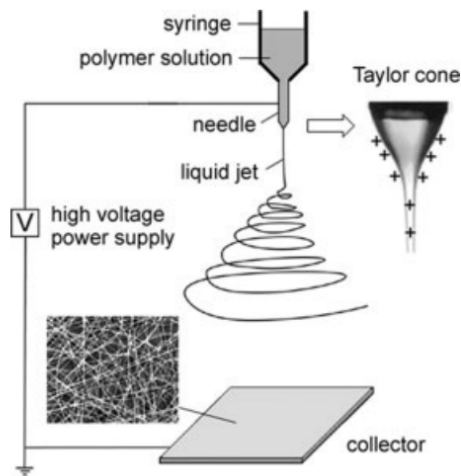


Figura 2.3: Illustrazione schematica di un apparato base per l'elettrofilatura.

esercitata dal campo esterno. Come risultato la goccia di liquido fuoriuscente dall'ugello si deforma e l'interfaccia liquido-aria assume la ben studiata forma del cono di Taylor. (Figura 2.4) Quando le forze elettrostatiche superano la tensione superficiale, un getto di liquido carico viene estruso dal cono di Taylor e attratto sul collettore, dove si deposita solitamente nella forma di non-tessuto orientato casualmente. Durante il tragitto ugello-collettore, il getto liquido viene stirato dal campo elettrico e liberato dell'eventuale solvente, riducendo il proprio diametro fino anche ad alcune decine di nanometri. E' questa la fase più importante e delicata dell'intero processo, dove il getto attraversa una regione di instabilità ed è sottoposto a flessioni e ingrovigliamenti, e dalla quale dipende il diametro e la qualità finale della nanofibra (Figura 2.4).

Allineamento di fibre

Nel paragrafo precedente è descritta la struttura base di un apparato per l'elettrofilatura di polimeri. Esistono tuttavia molte varianti di questa struttura base utilizzate per migliorare la qualità delle fibre prodotte e per regolarne determinate caratteristiche. Una delle proprietà più ricercate è la possibilità di orientare a piacere le nanofibre nello spazio, per produrre pattern specifici. In particolare, il primo obiettivo è la produzione di nanofibre allineate unidirezionalmente. E' questo anche il caso di una parte dei campioni la cui bagnabilità è analizzata in questa tesi. La modifica che si rende necessaria nell'apparato base per ottenere questa caratteristica riguarda il collettore. Esso non può più essere una struttura piana, come nel caso di nanofibre ad allineamento random descritte sopra. I metodi più usati sono due: collettore a tamburo rotante e collettore a elettrodi separati. (vedi Figura 2.5)

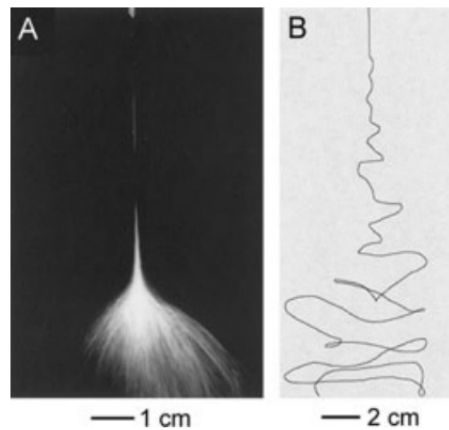


Figura 2.4: Sulla sinistra è mostrata una foto del *Cono di Taylor*. Sulla destra è illustrata la zona di instabilità per il polimero elettrofilato dopo essere estruso dall'ugello.

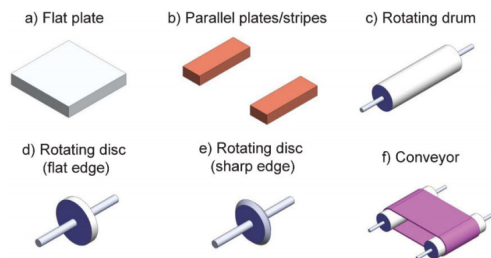


Figura 2.5: Alcune geometrie comunemente usate di collettore per l'elettrofilatura

Collettore a tamburo rotante.

In questo caso il collettore è un cilindro ad alta velocità di rotazione. Lo spostamento d'aria indotto dalla rotazione del collettore sembra favorire l'allineamento delle fibre. Tuttavia questa tecnica non raggiunge precisioni elevate. Una variante a maggior precisione consiste nell'utilizzo di una ruota affusolata. Il meccanismo alla base del funzionamento di queste tecniche non è comunque ancora ben compreso.

Collettore a elettrodi separati

In questo caso il collettore è costituito da una coppia di elettrodi piani separati da una fessura di larghezza variabile, genericamente dell'ordine dei centimetri. La geometria del collettore varia il campo elettrostatico risentito dal getto in filatura: sotto l'effetto di forze elettrostatiche direzionalmente opposte le fibre tendono ad allinearsi perpendicolarmente alla fessura tra gli elettrodi, (figura 2.6). La repulsione elettrostatica tra le fibre depositate può aumentare

il grado di allineamento. Questo metodo è comodo per la produzione di layer di nanofibre da trasferire successivamente su un altro materiale, come ad esempio il substrato vetroso dei campioni analizzati in questa tesi. Una modifica nella configurazione degli elettrodi permette anche la produzione di matrici multilayer diversificate, come il classico pattern a “maglia”, (vedi figura 2.7).

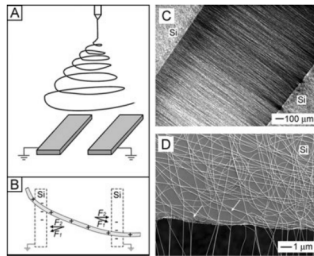


Figura 2.6: Illustrazione schematica di un collettore ad elettrodi separati per l'allineamento uniassiale delle nanofibre.

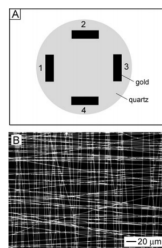


Figura 2.7: Illustrazione schematica di un collettore a quattro elettrodi separati per la produzione di patter di nanofibre incrociate

2.3 Polimetalmecrilato (PMMA)

Il polimetilmetacrilato (Poli(metil-2-metilpropenoato) in nomenclatura IUPAC) - abbreviato con PMMA, diffuso commercialmente con diversi nomi registrati tra cui Plexiglas, Perspex, Lucite). è una materia plastica formata da polimeri del metacrilato di metile ($C_5H_8O_2$), estere dell'acido metacrilico ($C_4H_6O_2$). Qui sotto sono riportate in tabella alcune caratteristiche di questo materiale.

Nome IUPAC	Poli(metil-2-metilpropenato)
Abbreviazioni	PMMA
Nomi alternativi	Plexiglas®, Perspex®, Lucite®, Vitroflex, Acrivill, Perclax, Limacryl, Resartglass, Oroglass®, Setacryl®, Altuglas®
Formula bruta o molecolare	$(C_5O_2H_8)_n$ (monomero)
Massa Molecolare (u)	100,117 (monomero)
Numero Cas	9011-14-7
Densità (g/cm³ in c.s)	1,19

Figura 2.8: Tabella riportante le caratteristiche chimico fisiche principali del PMMA

Benchè le proprietà fisiche, tra cui la bagnabilità, dipendano dal tipo specifico di PMMA nonché dalla sua strutturazione macroscopica, si hanno valori indicativi dell'angolo di contatto statico di una goccia d'acqua distillata su una superficie di PMMA omogenea intorno ai 70° . Nel prossimo capitolo studieremo come cambia la bagnabilità su superfici di PMMA non omogenee, bensì costituite da layer di fibre nanometriche.

Capitolo 3

Risultati sperimentali

In questo capitolo verrà descritto brevemente l'apparato strumentale e saranno poi illustrati i risultati delle misure effettuate e infine discussi alla luce della teoria accennata al capitolo 1. In particolare è stata effettuata la caratterizzazione della bagnabilità dei campioni tramite la determinazione di 4 osservabili:

- angolo di contatto statico,
- angolo di contatto dinamico su superficie orizzontale,
- angolo di scivolamento
- massimo volume supportato a 90° .

3.1 I campioni

Sono stati utilizzati due set di 12 campioni ciascuno, costituiti da un vetrino su una cui faccia è depositata una pellicola di nanofibra di PMMA, così suddivisi: 4 campioni isotropi a nanofibre random distribuite (R1, R2, R3, R4) 4 campioni anisotropi a nanofibre allineate nella direzione del lato lungo del vetrino (LL1, LL2, LL3, LL4); 4 campioni anisotropi a nanofibre allineate nella direzione del lato corto del vetrino (LC1, LC2, LC3, LC4)

I campioni sono stati prodotti dal gruppo del Professore Pisignano nel Dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università di Lecce col metodo di elettrofilatura illustrato nel Capitolo 2. Il diametro delle fibre è compreso tra 700nm e 800 nm per ogni campione. Lo spessore del ricoprimento è approssimativamente $10\mu\text{m}$. Ciascun campione differisce solo casualmente dai campioni dello stesso gruppo, mentre i campioni del gruppo LL e quelli del gruppo LC differiscono solo per la direzione delle nanofibre. Questi dati sono stati forniti dai produttori dei campioni e sono riassunti in Tabella 3.1.

Un primo set di 12 campioni di cattiva qualità è stato subito rimpiazzato da un secondo set di altrettanti campioni di migliore qualità, per il motivo esposto più avanti nel Paragrafo 3.3. Non tutti i campioni sono stati utilizzati per le

misure, a causa della scarsa qualità. In fase preliminare i campioni sono stati fissati tramite nastro biadesivo a dei supporti in vetro, in modo tale da rendere più agevole la manipolazione e diminuire i rischi di rottura e di abrasione della nanofibra. In Figura 3.1 è possibile vedere le immagini scattate con microscopio ottico a riflessione di un campione a nanofibre random (3.2.a) e di un campione a nanofibre allineate (3.2.b). Non per tutti i campioni l'allineamento delle fibre è evidente a questa scala di ingrandimento.

nome campione	Polimero fibrato	diametro fibre (nm)	spessore layer (μm)	allineamento fibre
R1	PMMA	750 ± 50	~ 10	random
R2	PMMA	750 ± 50	~ 10	random
R3	PMMA	750 ± 50	~ 10	random
R4	PMMA	750 ± 50	~ 10	random
LL1	PMMA	750 ± 50	~ 10	lato lungo
LL2	PMMA	750 ± 50	~ 10	lato lungo
LL3	PMMA	750 ± 50	~ 10	lato lungo
LL4	PMMA	750 ± 50	~ 10	lato lungo
LC1	PMMA	750 ± 50	~ 10	lato corto
LC2	PMMA	750 ± 50	~ 10	lato corto
LC3	PMMA	750 ± 50	~ 10	lato corto
LC4	PMMA	750 ± 50	~ 10	lato corto

Figura 3.1: Caratterizzazione dei campioni

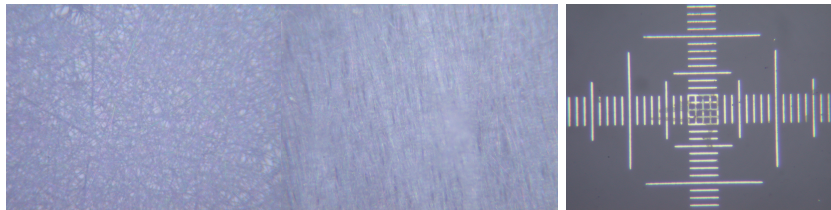


Figura 3.2: a) Immagine al microscopio a riflessione di una porzione di un campione a nanofibre random. b) Immagine al microscopio a riflessione di una porzione di un campione a nanofibre allineate. c) Immagine al microscopio a riflessione con lo stesso ingrandimento del vetrino di calibrazione. Ogni “tacchetta” indica una distanza di $10 \mu\text{m}$

3.2 Apparato sperimentale

L'apparato strumentale utilizzato consiste in: una pompa-siringa a controllo elettronico; un apparato per la fotoripresa della goccia su superficie orizzontale; un apparato per la fotoripresa della goccia su piano inclinato; un software per l'analisi dell'angolo di contatto. Sono stati utilizzati due apparati di misura, rispettivamente per le misure di angolo di contatto (statico e dinamico) e per le misure di massimo volume supportato.

Iniziamo con la descrizione dell'apparato di misura dell'angolo di contatto (Figura 3.3). Il campione viene posizionato su un apposito sostegno orizzontale, ad altezza regolabile tramite una vite. La goccia viene depositata sul campione tramite una pompa siringa azionata da un motorino elettrico controllato tramite un piccolo computer che permette di dosare il volume della goccia con sensibilità di 200 nL. La goccia è retroilluminata da due lampade a led disposte perpendicolarmente l'una all'altra. Le lampade sono collegate a un potenziometro, che permette di regolare la luminosità delle due lampade separatamente, al fine di ottenere un buon contrasto e determinare con facilità il profilo della goccia. La goccia viene fotoripresa da due viste ortogonali tramite due telecamere digitali posizionate dalla parte opposta della goccia rispetto alle lampade. Le telecamere sono montate su dei movimentatori micrometrici che ne permettono lo spostamento laterale e una facile messa a fuoco. Un software permette l'acquisizione simultanea delle immagini nelle due viste. Un altro software compilato in Labview permette sia il riconoscimento del profilo della goccia tramite l'analisi del contrasto dei pixel dell'immagine, sia una stima dell'angolo di contatto sulla base di un'interpolazione polinomiale - al grado e nell'intervallo prescelti - dei punti di contrasto precedentemente trovati. Questi due gradi di libertà, ovvero il grado del polinomio e l'intervallo di punti usati nell'interpolazione, forniscono un'incertezza intrinseca nella misura dell'angolo di contatto che sarà discussa nel paragrafo 3.3.

Descriviamo ora invece l'apparato di misura usato per gli angoli di scivolamento e il massimo volume supportato (Figura 3.4). Esso consiste di un supporto piano su cui è fissato il campione, retroilluminato da una lampada a led a intensità regolabile analogicamente. Un motorino elettrico permette di far ruotare completamente il supporto attorno a un asse coincidente col fascio di luce della lampada. Il motorino elettrico è a sua volta controllato da un piccolo computer, che permette di impostare l'inclinazione del piano con sensibilità di 1° . Il meccanismo di rotazione è piuttosto lento, cosa che ha reso i tempi di misura molto lunghi, obbligando a un compromesso tra la velocità di esecuzione dell'esperimento e la bontà statistica. Dalla parte opposta del supporto rispetto alla lampada è posta una telecamera, montata su un movimentatore micrometrico che ne permette lo spostamento verticale, laterale e longitudinale, l'ingrandimento e la messa a fuoco. Un software permette l'acquisizione delle immagini in modo continuo.

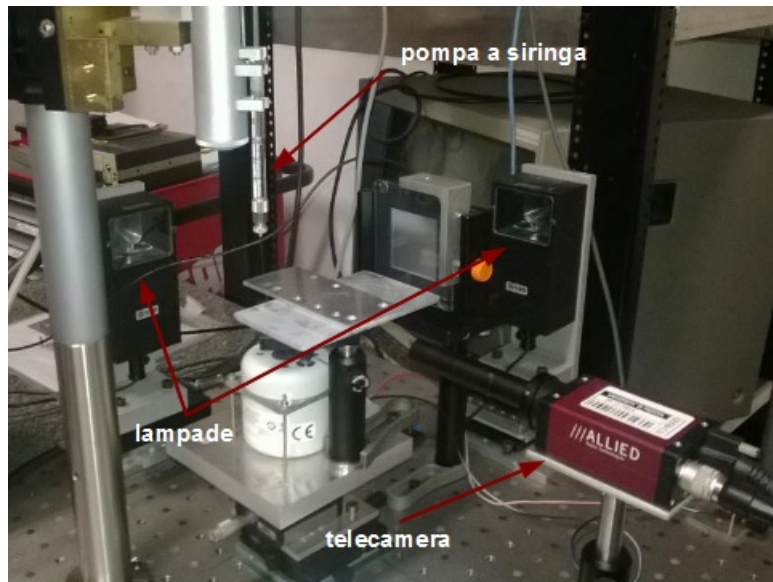


Figura 3.3: Apparato utilizzato per le misure di angolo statico e dinamico. Sono visibili le due lampade, la pompa siringa usata per deporre le gocce, il sostegno per i campioni e una delle due telecamere ortogonali utilizzate.

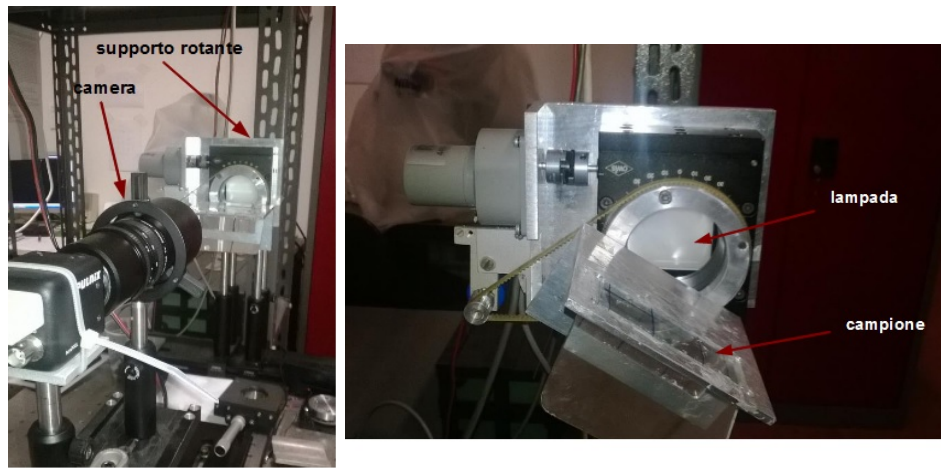
3.3 Definizione operativa delle osservabili

La caratterizzazione della bagnabilità dei campioni effettuata in questo lavoro di tesi triennale consiste nella valutazione dei seguenti parametri ottenuta nelle due direzioni - longitudinale e trasversale rispetto all'eventuale allineamento delle fibre sui campioni: a) angolo di contatto statico; b) isteresi dell'angolo di contatto; c) angolo di scivolamento; d) massimo volume supportato su superficie verticale. Queste osservabili sono state introdotte teoricamente nel Capitolo 1: prima di procedere con la misura di queste grandezze è stato tuttavia necessario darne una definizione operativa, ovvero stabilire un protocollo di tecniche al fine di ottenere una stima coerente e accettabile.

A) ANGOLO DI CONTATTO STATICO.

La definizione concreta di questa osservabile è stata senz'altro la più problematica, e ciò per tre ordini di motivi: "logico", fisico, computazionale.

1) "Logico". La definizione di angolo di contatto statico necessita della definizione di stato di equilibrio. E' stato quindi dapprima necessario accertarsi che la deposizione di gocce sui campioni analizzati non mostrasse evoluzione temporale, ed eventualmente distinguere l'evoluzione temporale della goccia causata da evaporazione con quella causata da assorbimento. Un primo set di misure di evoluzione temporale ha mostrato risultati discordi: alcune gocce evolvevano temporalmente fino a bagnare completamente la superficie; altre evolvevano



(b)

Figura 3.4: Fotografie dell'apparato usato per le misure dell'angolo di scivolamento e di massimo volume supportato.

temporalmente fino ad assestarsi su un certo angolo; altre ancora non esibivano evoluzione temporale alcuna. Non essendoci regolarità vistose (dovute al campione specifico analizzato, al volume della goccia, alla posizione sul campione o alla modalità di deposizione) si è concluso della cattiva qualità dei campioni analizzati, ed è stato richiesto un secondo set di campioni di migliore qualità, successivamente analizzati. Su questo secondo set di campioni si è concluso dell'assenza di evoluzione temporale salvo nei casi sporadici di "cattive misure", si è stabilita l'esistenza di uno stato di equilibrio, e si è definito operativamente l'angolo di contatto statico come l'angolo di contatto nell'istante immediatamente successivo alla deposizione della goccia, nel caso in cui tale angolo rimanga costante per almeno 30-40 secondi.

2) *Fisico*. Come detto nel paragrafo 1.4, su una superficie reale l'angolo di contatto statico non è ben definito e, potendo assumere un range di valori anche molto ampio (soprattutto su superfici ad alta isteresi, come vedremo essere i campioni analizzati), è difficile limitare l'errore statistico sulla media delle misure. E' necessario quindi standardizzare la tecnica di deposizione (in particolare volume della goccia, velocità di deposizione e distanza dell'ago dalla superficie), privilegiando il metodo empirico che fornisce risultati più coerenti. In particolare si è optato per gocce di 1000 nL, una velocità di 9999 mL/s, e una distanza dell'ago dalla superficie di poco superiore al diametro della goccia. Si noti che poiché $l \sim V^{1/3}$, per $V=1000\text{nL}$ $l \sim 10^{-3}$ e quindi siamo in regime di capillarità.

3) *Computazionale*. La misura dell'angolo di contatto è una misura indiretta, in quanto viene chiaramente misurato su un'immagine digitale della goccia e non sulla goccia stessa. Inoltre questa misura viene svolta da un algoritmo del

quale è possibile muovere liberamente alcuni parametri, come descritto nel 3.2. In particolare, variando il grado del polinomio da 3 a 4 e/o aumentando e restringendo il range di pixel interpolati, si ottengono stime dell'angolo di contatto apparentemente buone che differiscono tra loro anche di 15° . Confrontando le diverse stime su diverse immagini con le relative stime ottenute manualmente con goniometro, si è optato per utilizzare sempre l'interpolazione al 3° grado polinomiale per un rettangolo di pixel dell'altezza di circa $\frac{3}{4}$ il raggio della goccia. Ciò comporta un errore rispetto alla stima manuale stimato in 5° . Una difficoltà maggiore dovuta sempre al software di analisi è consistita invece nella scarsa nitidezza di molte immagini, dovuta alla natura "pelosa" del substrato di nanofibre con conseguenti effetti di diffrazione, che in molti casi non permette al programma di rilevare correttamente il contrasto tra i pixel. Questo ostacolo è stato aggirato da un lato modificando a posteriori luminosità e contrasto delle immagini, dall'altro aumentando il numero di misure fino a ottenere un numero accettabile di frame "buoni".

Inoltre, poiché dalle misure si ottengono due angoli di contatto (destra e sinistra) per ogni immagine della goccia, si è considerato come angolo di contatto statico la media delle due misure. L'asimmetria tra gli angoli destro e sinistro è comunque riportata in tabella, ed è un indice dell'omogeneità della superficie.

B) ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

Per la definizione di questa osservabile è necessaria la definizione degli angoli di avanzamento e di recessione. Nel paragrafo 1.5 sono stati descritti due metodi comuni per osservare e definire l'isteresi dell'angolo di contatto. Essendo i campioni altamente adesivi e volendo mantenere il volume delle gocce in regime di capillarità, è stato utilizzato il metodo di volume variabile su superficie orizzontale. Nella definizione teorica data nel 1.1 l'angolo di avanzamento/recessione è stato definito come il massimo/minimo angolo di contatto nell'istante immediatamente precedente l'aumento/diminuzione dell'area di superficie bagnata. Occorre però definire concretamente questo "istante immediatamente precedente". Utilizzando il software descritto nel 3.2, è stata fotografata la goccia per un intervallo di tempo sufficientemente lungo da osservare macroscopicamente l'evoluzione della linea di contatto, con una frequenza di 5,93 frame per secondo. Lo stesso software ha permesso l'acquisizione simultanea delle coordinate dei pixel relativi ai due punti di contatto (destra e sinistra), e dei due angoli di contatto (destra e sinistra). Per ragioni di coerenza tra le diverse misure, quale angolo di contatto dinamico non si è scelto quello per cui il punto di contatto inizia letteralmente a muoversi (avendo notato che questo movimento microscopico è maggiormente influenzato da irregolarità casuali), ma quello per cui l'angolo di contatto inizia a muoversi macroscopicamente.

C) ANGOLO DI SCIVOLAMENTO

Nel 1.1 abbiamo definito teoricamente l'angolo di scivolamento come "l'angolo cui è necessario inclinare il piano per ottenere uno spostamento della linea di contatto, ovvero il moto della goccia". Operativamente si è però proceduto in maniera leggermente diversa: si sono ignorati gli spostamenti microscopici della linea di contatto (in gran parte casuali) ed è stato considerato come sci-

volamento il moto macroscopico della goccia. Ciò sempre in ragione di ottenere una maggiore coerenza di risultati.

D) MASSIMO VOLUME SUPPORTATO SU SUPERFICIE VERTICALE

Anche in questo caso, analogamente all'angolo di scivolamento, si è considerato volume supportato quello per cui la goccia non scivola lungo la superficie, anziché quello per cui la linea di contatto non inizia a muoversi. Ciò sempre in ragione del fatto che piccoli movimenti della linea di contatto sono spesso aleatori e dovuti a irregolarità della superficie piuttosto che alle caratteristiche della nanofibra.

3.4 Risultati

Riportiamo qui i risultati sperimentali in un'unica tabella (Tabella 3.2), discutendo poi separatamente ogni osservabile misurata.

	angolo statico (°)				Isteresi (°)				massimo volume supportato (uL)					
			anisotropia											
	media	errore	media	errore	media	errore	media	errore	media	errore	media	errore		
R1	138	2	0	3	157	1	44	1	44	1	44	1		
R2	136	3	1	4	153	2	44	1	44	1	44	1		
R3	136	11	-1	17	152	6	46	1	46	1	46	1		
R4	135	5	0	5	154	5	44	1	44	1	44	1		
MEDIA	136	4	0	5	154	4	45	1	45	1	45	1		
	parallelo		perpendicolare		anisotropia		parallelo		perpendicolare		parallelo		perpendicolare	
	media	errore	media	errore	media	errore	media	errore	media	errore	media	errore	media	errore
LC1	134	5	140	2	7	6	144	5	150	2	44	1	54	1
LC2	134	2	144	4	10	4	145	5	156	3	52	1	54	1
LC3	133	1	142	4	9	4	134	2	153	3	47	1	59	1
LC4	136	5	143	4	7	6	150	2	152	4	45	1	51	1
LL1	128	6	137	1	9	6	147	3	154	2	49	1	58	1
LL2	133	4	138	4	5	5	145	10	153	4	52	1	54	1
LL3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
LL4	126	7	140	4	13	7	146	11	153	5	45	1	53	1
MEDIA	132	4	141	3	9	5	144	6	153	3	48	3	55	3

Figura 3.5: Caratterizzazione della bagnabilità dei campioni

A) ANGOLO DI CONTATTO STATICO

Sono stati acquisiti gli angoli di contatto statico lungo due viste di gocce di 1000nL sui seguenti campioni random R1, R2, R3, R4 e per i seguenti campioni a nanofibre allineate 1LL, 2LL, 3LL, 4LL, 1LC, 2LC, 4LC

Fibre random

Le medie per l'angolo statico dei campioni a fibre random (R1,R2,R3,R4) sono graficate in Figura 3.6, con relativi errori.

Dai campioni random si ottiene una buona stima dell'angolo di contatto statico: $SCA = 136^\circ \pm 4^\circ$

Lo strato di nanofibre di PMMA è decisamente idrofobico, ma non superidrofobico ($SCA < 150^\circ$). I risultati sono compatibili entro l'errore e, con l'unica eccezione del campione R3, La differenza tra l'angolo di contatto sulle due viste è sempre piccola (circa 1°) e casuale, confermando l'isotropia dei campioni; maggiore di essa è talvolta la differenza tra angolo di contatto medio destro e

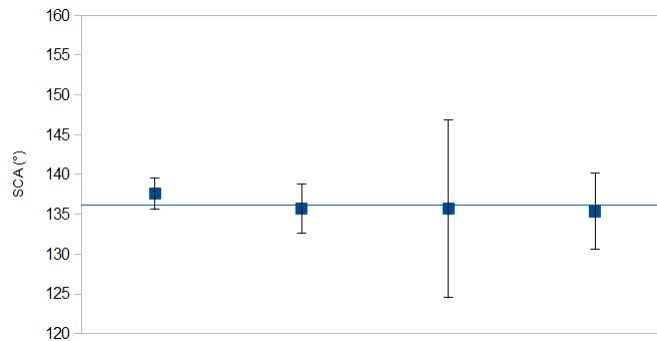


Figura 3.6: Grafico della dispersione delle misure di angolo di contatto statico per i 4 campioni a fibre random, con relativi errori.

sinistro sulla stessa vista: se ne conclude che su questi campioni le irregolarità microscopiche sono maggiori della casuale anisotropia macroscopica.

Fibre allineate

Le medie per l'angolo statico dei campioni a fibre allineate (L1,L2,L3,L4,LC,LC2,LC3,LC4) sono graficate in Figura 3.7, con relativi errori.

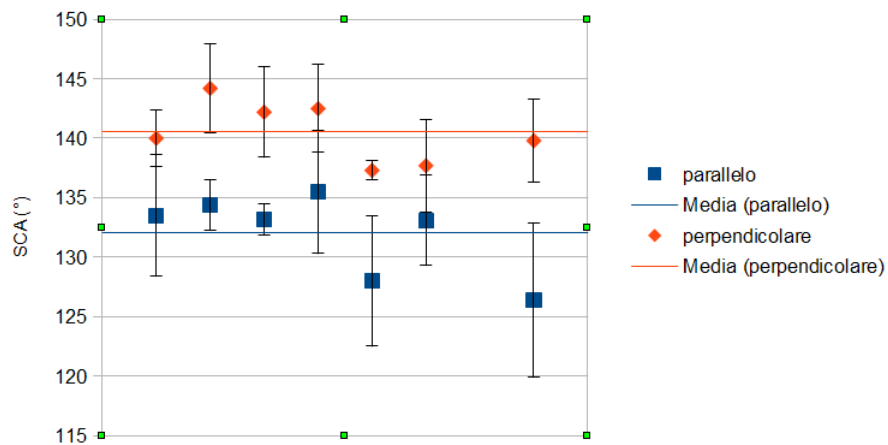


Figura 3.7: Grafico della dispersione delle misure di angolo di contatto statico per 7 campioni a fibre allineate, con relativi errori. I punti rossi e blu sono relativi agli angoli misurati nei piani rispettivamente perpendicolare e parallelo alla direzione delle fibre.

Dai campioni a fibre allineate si nota una sistematica anisotropia della bagnabilità del substrato chiaramente correlata con la direzione delle fibre.

direzione parallela: $SCA_{\parallel} = 132^{\circ} \pm 4^{\circ}$

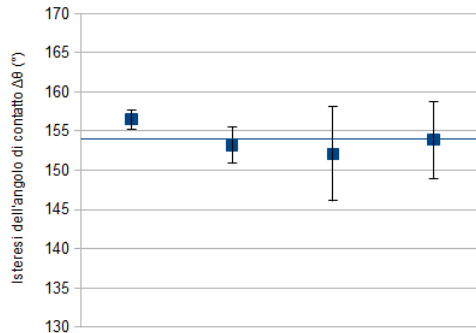


Figura 3.8: Grafico della dispersione delle misure di isteresi dell'angolo di contatto per i 4 campioni a fibre random, con relativi errori

direzione perpendicolare: $SCA_{\perp} = 141^{\circ} \pm 3^{\circ}$

In particolare, il substrato è più idrofobico nella vista perpendicolare, ovvero la goccia tende sempre ad “allungarsi” nella direzione delle fibre. Tale evidenza sistematica non è tuttavia forte.

B) ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

L'isteresi dell'angolo di contatto si vede subito essere molto alta.

Angolo di recessione

Non sono state effettuate misure quantitative dell'angolo di recessione, in quanto è apparso subito evidente essere questo prossimo allo zero, comunque inferiore alla sensibilità dell'apparato. La goccia viene risucchiata senza mai contrarre l'area bagnata fino al limite operativo in cui la siringa non può essere avvicinata ulteriormente al substrato senza rovinarlo. Se ne conclude facilmente che $\theta_r \sim 0$ e quindi .

Angolo di avanzamento

E' stato misurato l'angolo dinamico di avanzamento per i seguenti campioni a fibre random R1, R2, R3, R4 e per i seguenti campioni a fibre allineate LL1, LL2, LL3, LL4, LC1, LC2, LC3, LC4.

Fibre random

Le medie per l'isteresi dell'angolo di contatto $\Delta\theta$ dei campioni a fibre random (R1,R2,R3,R4) sono graficate in Figura 3.8, con relativi errori.

Dai campioni random si ottiene una buona stima dell'angolo di advanced e quindi dell'isteresi dell'angolo di contatto: $\Delta\theta \sim \theta_a = 154^{\circ} \pm 4^{\circ}$

Anche qui la differenza tra angoli sinistro e destro su una stessa vista è spesso superiore alla differenza tra gli angoli medi delle due viste, e si conferma la valutazione fatta sopra: le irregolarità microscopiche sono maggiori della casuale anisotropia macroscopica.

Fibre allineate

Le medie per l'isteresi dell'angolo di contatto $\Delta\theta$ dei campioni a fibre random (L1,L2,L3,L4,LC,LC2,LC3,LC4) sono graficate in Figura 3.9, con relativi errori.

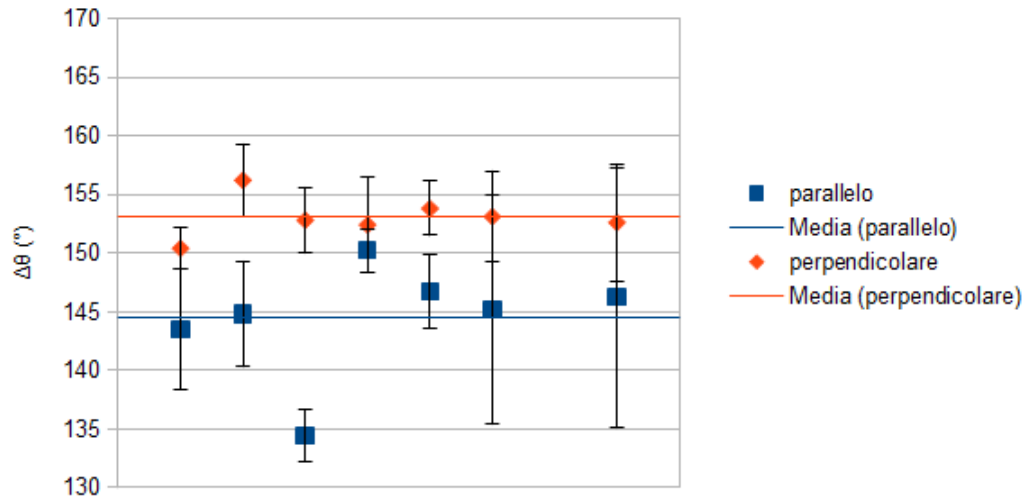


Figura 3.9: Grafico della dispersione delle misure di isteresi dell'angolo di contatto per i campioni a fibre allineate, con relativi errori

I punti rossi e blu sono relativi agli angoli misurati nei piani rispettivamente perpendicolare e parallelo alla direzione delle fibre

L'anisotropia dei campioni emerge chiaramente da una differenza leggera ma sistematica per ogni campione. Passando al valor medio si ottiene:

direzione parallela: $\Delta\theta_{\parallel} = 144^{\circ} \pm 6^{\circ}$

direzione perpendicolare: $\Delta\theta_{\perp} = 153^{\circ} \pm 3^{\circ}$

Si nota una differenza tra le due viste di poco superiore all'errore. In ogni caso si può dire che la superficie è più adesiva nella direzione ortogonale alle fibre. L'angolo di avanzamento nella direzione perpendicolare è compatibile con l'angolo di avanzamento sulle fibre random.

C) ANGOLO DI SCIVOLAMENTO

Sono state acquisite le misure dell'angolo di scivolamento al variare del volume solo per il campione R2, per volumi superiori al massimo volume sostenuto ($44\mu\text{L}$). Il risultato sono riportati in figura 3.10.

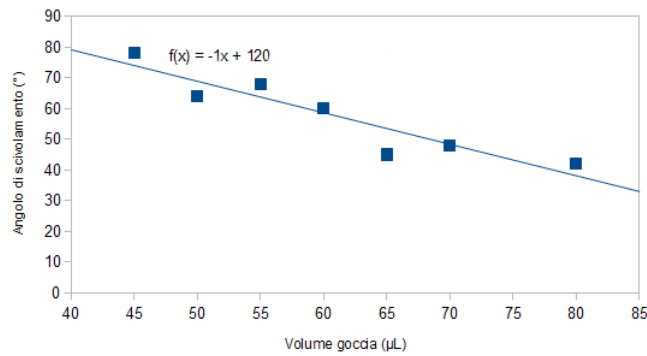


Figura 3.10: Il grafico illustra l'angolo di scivolamento in funzione del volume della goccia per il campione a fibre random R2. Si può vedere che all'aumentare del volume della goccia l'angolo di scivolamento chiaramente diminuisce. Il fit lineare restituisce una pendenza unitaria negativa.

D) MASSIMO VOLUME SUPPORTATO

Sono state acquisite le misure di massimo volume supportato per i seguenti campioni a fibre random R1, R2, R3, R4 e per i seguenti campioni a fibre allineate LL1, LL2, LL3, LL4, LC1, LC2, LC3, LC4. L'errore riportato è in questo caso l'errore massimo, pari a $1\mu\text{L}$, corrispondente allo step con cui sono state deposte le gocce sulla superficie. I risultati sono quelli riportati nella Tabella di Figura 3.5. Non si può concludere molto, se non l'alta adesività di queste superfici e la conferma di una maggiore adesività nella direzione ortogonale alle fibre, già evidenziata dalle misure di angolo dinamico.

Capitolo 4

Conclusioni

Lo scopo di questa tesi era la caratterizzazione preliminare della bagnabilità di alcuni campioni di nanofibre elettrofilate di PMMA prodotti dal gruppo del Prof. Pisignano del Dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università di Lecce. In particolare sono stati misurati alcuni parametri di base: angolo di contatto statico; isteresi dell'angolo di contatto; angolo di scivolamento; massimo volume supportato; anisotropia dovuta all'allineamento delle fibre. Questi parametri dovrebbero servire a fornire delle informazioni preliminari per uno studio più approfondito di superfici in cui sono presenti strati nanofibrosi elettrofilati come quello in esame. Anzitutto si è osservato che il PMMA in forma di nanofibre presenta un angolo di contatto statico decisamente superiore ($136^\circ \pm 4^\circ$) rispetto allo stesso quando si trova in forma di superficie piana ($\approx 70^\circ$). L'elettrofilatura di nanofibre può quindi costituire un valido metodo per aumentare l'idrofobicità del PMMA. Le superfici analizzate non possono tuttavia essere definite superidrofobe secondo la principale convenzione ($\text{SCA} > 150^\circ$). Un aspetto importante che è emerso da questo studio è il carattere altamente adesivo (sticky) di questo tipo di superfici: esse presentano un'alta isteresi dell'angolo di contatto ($154 \pm 4^\circ$) e possono supportare in posizione verticale gocce di volume relativamente grande (da $44 \mu\text{L}$ a $59 \mu\text{L}$, a seconda dell'allineamento delle fibre), se confrontate con le tradizionali superfici lisce o chimicamente strutturate. All'interno di questo dato è emersa una ulteriore particolarità: l'angolo di recessione è nullo entro l'errore dell'apparato ($\sim 5^\circ$). Questo dato è in potenziale accordo con quanto emerso da altri studi di bagnabilità su nanofibre elettrofilate di altri polimeri: valori inferiori ai 10° o anche ai 5° sono assai comuni. [A Review of Recent Results on superhydrophobic Materials Based on Micro- and Nanofibers, Minglin Ma, Randal M. Hill and Gregory C. Rutledge] Un'ultima osservazione riguarda l'anisotropia delle fibre allineate. La goccia è sempre leggermente "allungata" nella direzione preferenziale delle fibre, come emerge dal confronto tra gli angoli di contatto misurati parallelamente e ortogonalmente ad essa. Tale differenza è sistematica in tutti i campioni ma lieve ($\sim 10^\circ$). Complessivamente i risultati sono buoni e in accordo con la poca letteratura presente in materia. La dispersione è talvolta eccessiva, specie per alcuni campioni, sug-

gerendo un miglioramento delle tecniche di produzione dei campioni. L'angolo statico e l'isteresi sono state studiate solo per un volume standard di 1000nL: in futuro potrebbe essere utile osservare queste variabili al variare del volume. Inoltre le nanofibre studiate presentavano un diametro compreso tra i 700 e gli 800nm. Sarebbe interessante caratterizzare la bagnabilità di questo tipo di fibre in dipendenza del loro diametro e/o della loro semi-distanza media. Una volta approfonditi questi aspetti, layer di nanofibre come quelle studiate possono essere utilizzati insieme ad altri materiali per comporre superfici eterogenee strutturate con determinate caratteristiche di bagnabilità.

Bibliografia

- [1] Minglin Ma, Randal M.Hill and Gregory C. Rutledge, A review of Recent Results on Superhydrophobic Materials Based on Micro- and Nanofibers, *Journal of Adhesion Science and Technology* 22, 1799-1817 (2008)
- [2] Dan Li and Younian Xia, *Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?*, *Advanced Materials* (2004)
- [3] Luana Persano, Andrea Camposeo, Cagri Tekmen, Dario Pignano, *Industrial Up-Scaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: a Review*, *Macromolecular Materials and Engineering* 298, 504-520 (2013)
- [4] Patrick Tabeling, *Introduction to Microfluidics*, Oxford University Press
- [5] *Drops, Bubbles, Pearls, Waves, Capillarity and Wetting Phenomena*
- [6] F.L. Huang, Q.Q. Wang, Q. F. Weil, W. D. Gao, H. Y. Shou, S. D. Jian, *Dinamic Wettability and Contact Angles of poly(vinylidene fluoride) nanofiber* (2010)
- [7] College of Science, Inner Mongolia Agriculture University, Hohhot 010018, PR China, and Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Superhydrophobic Behaviours of Polymeric Surfaces with Aligned Nanofibers, *Langmuir* (2009)
- [8] S. Varagnolo, V. Schiocchet, D. Ferraro, M Pierno, G. Mistura, M Sbrabaglia, A. Gupta, G. Amati, *Tuning Drop Motion by Chemical Patterning of Surfaces*, *Langmuir* (2013)
- [9] Thanarath Pisuchpen, Navarum Chaim-ngoem, Narupol Intasanta, Pitt Supaphol, Voravee P. Hoven, *Tuning Hydrophobicity and Water Adhesion by Electrospinning and Silanization*, *Langmuir*
- [10] A. Frenot, I. S. Chronakis, *Curr. Opin. Colloid Interface* 8, 64. (2003)