

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E  
DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**SINTESI DI POLIMERI FUNZIONALIZZATI PER  
CATTURA DELLA CO<sub>2</sub>**

*Relatore: Ing. Alessandra Lorenzetti*

*Correlatore: Maria Grazia De Angelis*

*Laureando: NICOLA BERENGAN*

ANNO ACCADEMICO 2014-2015



# Riassunto

In questo lavoro sono stati sintetizzati polimeri funzionalizzati da utilizzare in seguito per produrre membrane per l'assorbimento dell'anidride carbonica. Il polimero di partenza è il poliacrilonitrile (PAN), nel quale si vogliono introdurre dei gruppi amminici primari, i più attivi verso la CO<sub>2</sub>, rispetto ai secondari e terziari. Per la funzionalizzazione sono state seguite due strade sintetiche: funzionalizzazione con ammine primarie, in particolare etilendiammina e esametildiammina, e idrolisi alcalina. Si è poi studiato come la lunghezza delle catene amminiche laterali introdotte nel polimero incidessero sulle caratteristiche delle membrane prodotte.

In primo luogo si sono ricercate quindi le condizioni ottimali per condurre queste reazioni in modo da ottenere polveri con un elevato grado di funzionalizzazione ma che, allo stesso tempo, non portassero alla reticolazione del polimero, data la successiva necessità di elettrofilare per ottenere membrane. Le membrane prodotte sono state caratterizzate tramite spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR), microscopio elettronico a scansione (SEM), analisi dinamico-meccanica (DMA), e si sono poi condotte prove di permeabilità e di assorbimento dell'anidride carbonica. Quello che si è osservato è che la polvere prodotta da PAN ed etilendiammina è quella che presenta, nelle condizioni ottimali, il maggior grado di funzionalizzazione, pur rimanendo solubile, perché il polimero prodotto ha catene laterali amminiche più corte; questo porta a migliori risultati per quanto riguarda la permeabilità e l'assorbimento della CO<sub>2</sub> delle membrane prodotte da essa. In particolare, si è osservato che, in ambiente secco, le membrane funzionalizzate hanno performance peggiori rispetto alle membrane elettrofilate di PAN, mentre in condizioni di umidità relative più elevata si ha un netto miglioramento delle prestazioni; questo è dovuto all'attivazione del meccanismo di trasporto facilitato della CO<sub>2</sub> per la presenza dei gruppi amminici. Quello che si è visto dunque è che la diminuzione della lunghezza delle catene laterali delle ammine primarie con cui si è modificato il polimero fa sì che diminuisca la probabilità di reticolazione, e di conseguenza, avendo più gruppi amminici disponibili, le prestazioni delle membrane aumentano. Questo non è però valido per le membrane di poliacrilonitrile idrolizzato sia perché non si raggiunge una funzionalizzazione adeguata, sia probabilmente perché i gruppi amminici sono legati direttamente alla catena polimerica e non sono quindi facilmente accessibili alla CO<sub>2</sub>.



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 - Rimozione dell'anidride carbonica</b> .....	3
1.1 Anidride carbonica e problematiche .....	3
1.2 Modalità di rimozione dell' anidride carbonica .....	6
1.2.1. Assorbimento in soluzione di ammine .....	6
1.2.2 Membrane per assorbimento .....	9
<b>CAPITOLO 2 - Sintesi del poliacrilonitrile funzionalizzato</b> .....	13
2.1 Polimeri modificati .....	13
2.2 Sintesi di poliacrilonitrile terminato con gruppi amminici per reazione con acido cloridrico ed etanolo .....	15
2.3 Sintesi di poliacrilonitrile terminato con gruppi amminici per reazione con tetraidroalluminato di litio e dietilere .....	16
2.4 Sintesi di poliacrilonitrile terminato con gruppi amminici per reazione con ammine .....	16
2.4.1 Reazione tra poliacrilonitrile e amminoalcoli alifatici .....	17
2.4.2 Reazione tra poliacrilonitrile e diammine N,N disostituite .....	18
<b>CAPITOLO 3 - Nanofibre ed elettrospinning</b> .....	23
3.1 Le nanofibre .....	23
3.1.1 Tecniche di produzione .....	24
3.1.1.1 Template synthesis .....	24
3.1.1.2 Self assembly .....	24
3.1.1.3 Separazione di fase .....	24
3.1.1.4 Drawing .....	24
3.1.1.5 Meltblown .....	25
3.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente .....	25
3.1.1.7 Elettrospinning .....	25
3.2 L'elettrospinning .....	26
3.2.1 Descrizione del processo di elettrospinning .....	26
3.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre .....	29
3.2.2.1 Avvio del getto .....	29
3.2.2.2 Elongazione del segmento .....	32
3.2.2.3 Regione di instabilità .....	32
3.2.2.4 Evaporazione del solvente .....	33

3.2.3 Parametri .....	34
3.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica .....	34
3.2.3.2 Condizioni di processo .....	36
3.2.3.3 Parametri ambientali.....	39
3.2.4 Modelli teorici.....	40
3.2.5 Possibili strutture delle nanofibre.....	43
3.2.6 Applicazioni .....	44
3.2.6.1 Bioingegneria.....	44
3.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologia .....	45
3.2.6.3 Energia ed Elettronica .....	46
3.2.6.4 Difesa e sicurezza .....	46
3.3 L'elettrospraying.....	47
<b>CAPITOLO 4 - Materiali e metodi .....</b>	<b>51</b>
4.1 Materiali.....	51
4.1.1 Polimero .....	51
4.1.2 Ammina.....	52
4.1.3 Solventi.....	53
4.1.4 Idrossido di sodio .....	53
4.2. Strumenti per l'elettrospinning e l'elettrospraying.....	54
4.2.1 Apparecchiatura per l'elettrospinning e l'elettrospraying.....	54
4.3 Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura.....	55
4.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).....	55
4.3.2 Spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR).....	61
4.3.3 Analisi termogravimetrica (TGA).....	66
4.3.5 Analisi dinamico meccanica (DMA).....	68
4.3.6 Apparato sperimentale pressure decay .....	70
4.3.6.1 Procedura sperimentale per le prove di assorbimento e desorbimento di anidride carbonica .....	71
4.3.6.2 Calcolo della massa assorbita .....	72
4.3.6.3 Calcolo della diffusività.....	73
4.3.7 Test di permeabilità all'anidride carbonica .....	76
4.3.7.1 Modello solution-diffusion .....	76
4.3.7.2 Metodo time lag.....	80
<b>CAPITOLO 5 - Sintesi di polimeri funzionalizzati.....</b>	<b>83</b>
5.1 Funzionalizzazione del poliacrilonitrile con etilendiammina.....	83
5.2 Funzionalizzazione del poliacrilonitrile tramite idrolisi.....	87

5.3 Caratterizzazione delle polveri funzionalizzate tramite FT-IR e scelta delle condizioni ottimali .....	89
5.2.1 Analisi FT-IR per il poliacrilonitrile funzionalizzato con etilendiammina.....	90
5.2.2 Analisi FT-IR per il poliacrilonitrile idrolizzato .....	96
<b>CAPITOLO 6 - Preparazione e caratterizzazione di membrane funzionalizzate .....</b>	<b>99</b>
6.1 Spettroscopia infrarossa (FT-IR) .....	99
6.2 Analisi al microscopio elettronico (SEM) .....	102
6.3 Analisi termogravimetrica (TGA).....	104
6.4 Analisi dinamo meccaniche (DMA) .....	105
6.5 Studio dell'assorbimento tramite apparato "pressure decay" .....	106
6.6 Studio della permeabilità .....	108
6.7 Valutazioni economiche.....	111
Conclusioni .....	115
Riferimenti bibliografici .....	117





# Introduzione

Negli ultimi anni è aumentata notevolmente la sensibilità verso il problema della CO<sub>2</sub>, questo a causa del forte innalzamento della temperatura terrestre che ha portato ad un netto cambiamento climatico.

L'emissione di questo gas ha avuto un incremento significativo in seguito allo sviluppo delle attività umane con la rivoluzione industriale ed è in continuo aumento negli anni; questo ha portato a drastiche conseguenze a livello mondiale in quanto ha alterato l'equilibrio naturale dell'ecosistema portando ad esempio allo scioglimento dei ghiacci polari, all'innalzamento del livello dei mari e al loro riscaldamento.

Nel tempo gli stati industrializzati hanno sviluppato delle politiche ambientali e sono state varate un gran numero di norme per limitare le emissioni in atmosfera di anidride carbonica derivanti da scarichi industriali.

Per rispettare i limiti imposti sono stati quindi sviluppati metodi per la cattura e l'abbattimento dell'anidride carbonica, i più comuni consistono nel assorbimento con ammine; queste tecnologie però richiedono elevati dispendi di materie prime ed energia, quindi si sono cercate delle valide alternative per risolvere il problema.

Si è puntato negli ultimi anni sul processo di assorbimento tramite membrane, ed in particolare recentemente si sono sviluppate membrane nanofibrose che hanno una più elevata area superficiale e dunque permettono una maggiore efficienza di assorbimento, ma al tempo stesso possono essere usate anche in processi per la separazione di gas. Nel seguente studio si è cercato di progredire in questa direzione, cercando di migliorare queste tecniche, e lo si è fatto analizzando come diversi metodi di funzionalizzazione vadano ad alterare le proprietà delle membrane polimeriche e le loro capacità di assorbimento e permeabilità.

Dunque sono state individuate e studiate alcune particolari reazioni per legare gruppi amminici alle catene polimeriche e sono state ricercate le condizioni ottimali per farle avvenire in modo da ottenere i polimeri desiderati; in seguito si sono valutate le caratteristiche delle membrane prodotte utilizzando i polimeri ottenuti da queste prove.

Le membrane sviluppate sono costituite da poliacrilonitrile, polimero con elevata resistenza chimica, termica e meccanica, funzionalizzato con gruppi amminici terminali. Tali materiali presentano la capacità intrinseca di catturare molecole specifiche quali la CO<sub>2</sub> grazie a legami

con i gruppi amminici presenti, in particolare quelli primari, che presentano maggior affinità nei confronti dell'anidride carbonica rispetto a quelli secondari e terziari.

La quantità di CO<sub>2</sub> assorbita è un importante indicatore della prestazione di separazione sia in processi a membrana che di assorbimento.

In base ai risultati di queste prove si sono quindi identificate le membrane migliori da utilizzare in questo tipo di applicazioni, sia da un punto di vista di permeabilità e assorbimento, sia per quanto riguarda le caratteristiche di resistenza meccanica e termica.

La seguente tesi è sviluppata in sei capitoli; nel Capitolo 1 vengono delineate le problematiche indotte dall'aumento della concentrazione dell'anidride carbonica a livello ambientale e le tecniche maggiormente adottate industrialmente per la sua eliminazione concentrandosi in particolar modo sulla tecnica di assorbimento e stripping con ammine.

Il Capitolo 2 riporta un quadro generale sulle caratteristiche e le applicazioni dei polimeri modificati, descrivendo le reazioni riportate in letteratura in cui il polimero di partenza, il poliacrilonitrile, viene funzionalizzato con gruppi amminici terminali, in particolare tramite etilendiammina e idrolisi in ambiente alcalino.

Nel Capitolo 3 si descrivono i diversi processi che possono essere impiegati per la produzione delle membrane descrivendo in particolare le tecniche di *elettr spinning* mettendo in evidenza quali sono i parametri che di volta in volta regolano il processo.

Nel Capitolo 4 si descrivono i materiali utilizzati per la reazione di funzionalizzazione, cioè il poliacrilonitrile, le ammine e il solvente adoperato per produrre le membrane.

Sono inoltre state descritte le analisi svolte per la caratterizzazione del polimero funzionalizzato e delle membrane, per valutare le proprietà meccaniche, fisiche, chimiche e termiche dei campioni. Infine vengono descritte le tecniche per valutare l'assorbimento di CO<sub>2</sub>.

Il Capitolo 5 racchiude la parte sperimentale riguardante la produzione delle polveri funzionalizzate e lo studio delle condizioni ottimali per le reazioni scelte, che sono la reazione tra PAN ed etilendiammina e quella di idrolisi del poliacrilonitrile.

Infine nel Capitolo 6 si confrontano le membrane prodotte utilizzando le varie tipologie di polveri ottenute e se ne fa una caratterizzazione valutando, per ognuna di esse, le caratteristiche fisiche, meccaniche e chimiche e le proprietà di trasporto e di assorbimento.

# Capitolo 1

## Rimozione dell'anidride carbonica

### 1.1 Anidride carbonica e problematiche

Joseph Black, un chimico e un medico scozzese, fu il primo ad identificare l'anidride carbonica nel 1750.

A temperatura ambiente (20-25°C), l'anidride carbonica è un gas inodore, incolore, e non infiammabile, presenta una molecola lineare mostrata in Figura 1.1 che consiste di un atomo di carbonio doppiamente legato a due atomi di ossigeno.



**Figura 1.1.** *Formula di struttura dell'anidride carbonica*

Anche se l'anidride carbonica è principalmente reperibile in forma gassosa, è infatti uno dei gas più abbondanti nell'atmosfera, può anche avere forma solida e liquida. Essa gioca un ruolo importante nei processi vitali di animali e piante, come fotosintesi e respirazione. L'anidride carbonica è infatti essenziale per la respirazione interna del corpo umano cioè il processo attraverso il quale l'ossigeno è trasportato ai tessuti del corpo e l'anidride carbonica è allontanata da essi.

L'anidride carbonica è inoltre indispensabile per la regolazione del pH del sangue svolgendo un ruolo importante nel tampone a carbonato, composto da ioni di bicarbonato e da anidride carbonica disciolta, con acido carbonico.

L'anidride carbonica è assieme a metano e vapore acqueo uno dei principali gas serra.

Quello che viene citato come "il problema dell'effetto serra" è in realtà un fenomeno naturale da sempre presente sulla terra. Dall'effetto serra deriva infatti la temperatura terrestre poiché senza di esso la temperatura del globo sarebbe in media 30°C più fredda, ovvero oscillerebbe intorno ad una temperatura di -18°C .

I gas ad effetto serra svolgono due importanti funzioni: filtrano le radiazioni provenienti dal sole, evitando in tal modo di far giungere fino alla superficie terrestre quelle più nocive per la

vita e ostacolano l'uscita delle radiazioni infrarosse. I raggi solari rimbalzano sul suolo terrestre dirigendosi nuovamente verso l'alto ma i gas serra presenti nell'atmosfera impediscono la loro completa dispersione nello spazio, facendoli scendere nuovamente.

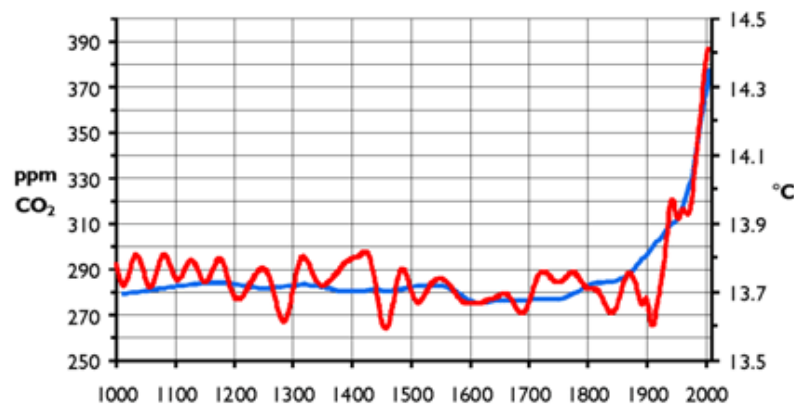
Come conseguenza di questo naturale effetto serra, la quantità di calore intrappolata nella troposfera regola la temperatura sulla terra.

La quantità di calore nella troposfera dipende dalle concentrazioni dei gas serra atmosferici e dal tempo in cui tali gas rimangono nell'atmosfera.

Il problema è causato dall'eccessiva presenza di questi gas serra nell'atmosfera tale da causare un eccessivo aumento della temperatura terrestre. La temperatura globale è aumentata di circa 0,8 °C negli ultimi 150 anni e si prevede un ulteriore incremento.

Da quando la rivoluzione industriale iniziò nel 1850, le attività umane hanno aumentato di molto le emissioni di gas serra nell'atmosfera, come CFC's e anidride carbonica. Ciò ha prodotto un problema ambientale: la quantità dei gas serra è aumentata così estesamente da causare cambiamenti nel clima della terra a causa dell'aumento delle temperature.

Questa aggiunta artificiale all'effetto serra è nota come riscaldamento globale. Si sospetta che il riscaldamento globale possa causare cambiamenti climatici, fusione delle calotte polari, ed altri problemi ambientali.



**Figura 1.2.** *Relazione tra temperatura e anidride carbonica*

Il grafico in Figura 1.2 mostra la relazione diretta tra l'aumento di temperatura e la concentrazione di anidride carbonica in atmosfera, che è stata resa nota attraverso l'effettuazione di trivellazioni nei ghiacci antartici: le temperature andrebbero di pari passo

all'aumento dell'anidride carbonica, le cui emissioni crescono a partire dalla Rivoluzione Industriale.

I gas ad effetto serra sono emessi sia attraverso processi naturali sia attraverso attività umane ma queste ultime ne rilasciano una grande quantità nell'atmosfera, aumentando le concentrazioni nell'ambiente di tali gas, potenziando così l'effetto serra e surriscaldando il clima.

A causa di ciò la quantità di CO<sub>2</sub> scaricata nell'atmosfera è aumentata intensamente negli ultimi 150 anni e di conseguenza ha superato la quantità consumata da biomassa, dagli oceani, e da altri dispersori.

La concentrazione di anidride carbonica è passata da circa 280 ppm nel 1850 fino a 364 ppm nel 1998, principalmente a causa delle attività umane durante e dopo la rivoluzione industriale, che iniziò nel 1850.

Le principali fonti di gas a effetto serra generati dall'uomo sono:

- la combustione di carburanti fossili (carbone, petrolio e gas) nella produzione di energia, nel trasporto, nell'industria e nell'uso domestico (CO<sub>2</sub>);
- l'agricoltura (CH<sub>4</sub>) e le modifiche della destinazione dei suoli come la deforestazione (CO<sub>2</sub>);
- la messa a discarica dei rifiuti (CH<sub>4</sub>);
- l'utilizzo dei gas fluorurati di origine industriale.

L'aumento delle emissioni di anidride carbonica causa circa il 50-60% del riscaldamento globale, la combustione del combustibile fossile per la produzione di energia causa circa il 70-75% delle emissioni di anidride carbonica, essendo la fonte principale della sua emissione.

Il restante 20-25% delle emissioni è causato da disboscamento, incendi e dalle emissioni dagli scarichi degli autoveicoli. La maggior parte di tali emissioni derivano dai processi industriali dei paesi sviluppati, come Stati Uniti ed Europa, tuttavia stanno aumentando anche quelle provenienti dai paesi in via di sviluppo.

La prima persona che predisse che le emissioni di anidride carbonica prodotte dalla combustione dei combustibili fossili e da altri processi di combustione avrebbero causato un riscaldamento globale fu Svante Arrhenius, che pubblicò un articolo "Sull'influenza dell'acido carbonico presente nell'aria sulla temperatura della terra" nel 1896.

All'inizio del 1930 fu confermato che l'anidride carbonica atmosferica stava realmente aumentando. Verso la fine degli anni '50, quando furono sviluppate tecniche di misura

maggiormente accurate, si trovò un'ulteriore conferma. Entro gli anni '90, la teoria del riscaldamento globale fu ampiamente accettata, anche se non da tutti, infatti se il riscaldamento globale sia realmente prodotto dall'aumento dell'anidride carbonica nell'atmosfera, è ancora argomento di dibattito.

I capi del mondo si sono riuniti a Kyoto, in Giappone, nel mese di dicembre del 1997 per considerare un trattato per la limitazione delle emissioni dei gas serra, soprattutto dell'anidride carbonica, per limitare il fenomeno del riscaldamento globale.

Risulta quindi necessario che le emissioni globali di gas a effetto serra siano stabilizzate nel decennio attuale e vengano ridotte del 50 %, rispetto ai livelli del 1990, entro il 2050. Prendendo in considerazione gli sforzi necessari da parte dei paesi in via di sviluppo, l'UE sostiene l'obiettivo di ridurre le sue emissioni di gas a effetto serra dell'80-90 % entro il 2050 (rispetto a quelli del 1990) <sup>(1)</sup>.

## **1.2 Modalità di rimozione dell' anidride carbonica**

### *1.2.1. Assorbimento in soluzione di ammine*

Gli impianti dove avviene la combustione di carburanti fossili, che provvedono alla maggior parte della richiesta di energia, sono la fonte più significativa di emissione di anidride carbonica. Dunque la cattura di anidride carbonica in tali impianti è una strategia importante per mitigare le emissioni di anidride carbonica.

Le tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub> basate sulle ammine sono considerate dal punto di vista commerciale le più comprovate ed efficaci economicamente per impianti che utilizzano combustibili fossili e che rilasciano un grande volume di gas a bassa pressione.

L'assorbimento della CO<sub>2</sub> grazie a soluzioni di ammine forma carbammati o bicarbonati e la loro capacità di assorbimento dipende dalle proprietà fisico-chimiche delle ammine e dalle condizioni operative di processo (ad esempio temperatura e pressione parziale di anidride carbonica). Tra le varie ammine adatte all'assorbimento le più studiate e rappresentative alcanolammine sono la monoetanolammina (MEA), un'ammina primaria, la dietanolammina (DEA), un'ammina secondaria, la metildietanolammina (MDEA), un'ammina terziaria e la 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP), un'ammina stericamente impedita. Il vantaggio delle ammine primarie e secondarie è l'alta reattività ma gli svantaggi sono la limitata capacità di

assorbimento e gli alti costi per la rigenerazione del solvente. Al contrario, i legami delle ammine terziarie e stericamente impediti hanno maggiori capacità di assorbimento, richiedono minore richiesta di energia per la rigenerazione e danno minori problemi di corrosione.

Uno dei maggiori svantaggi delle ammine terziarie è la loro bassa velocità di reazione e quindi è necessaria una maggiore altezza di impaccamento per ottenere una data efficienza di assorbimento di anidride carbonica. Inoltre il maggior svantaggio delle ammine primarie stericamente impediti, come ad esempio AMP, è la loro precipitazione a concentrazioni elevate. L'ammina che presenta le maggiori performance di assorbimento (velocità di rimozione dell'anidride carbonica con una data altezza dell'impaccamento) è la monoetanolammina, seguita dalla 2-ammino-2-metil-1-propanolo, dalla dietanolammina e infine la metildietanolammina. Invece l'energia richiesta per la rigenerazione del solvente è maggiore, nell'ordine, per la monoetanolammina, dietanolammina e metildietanolammina.

Un importante parametro utilizzato per caratterizzare il solvente è il calore di reazione tra anidride carbonica e il solvente.

Uno schema di assorbimento di anidride carbonica, seguito dalla colonna di stripping per la rigenerazione del solvente viene mostrato in Figura 1.3.

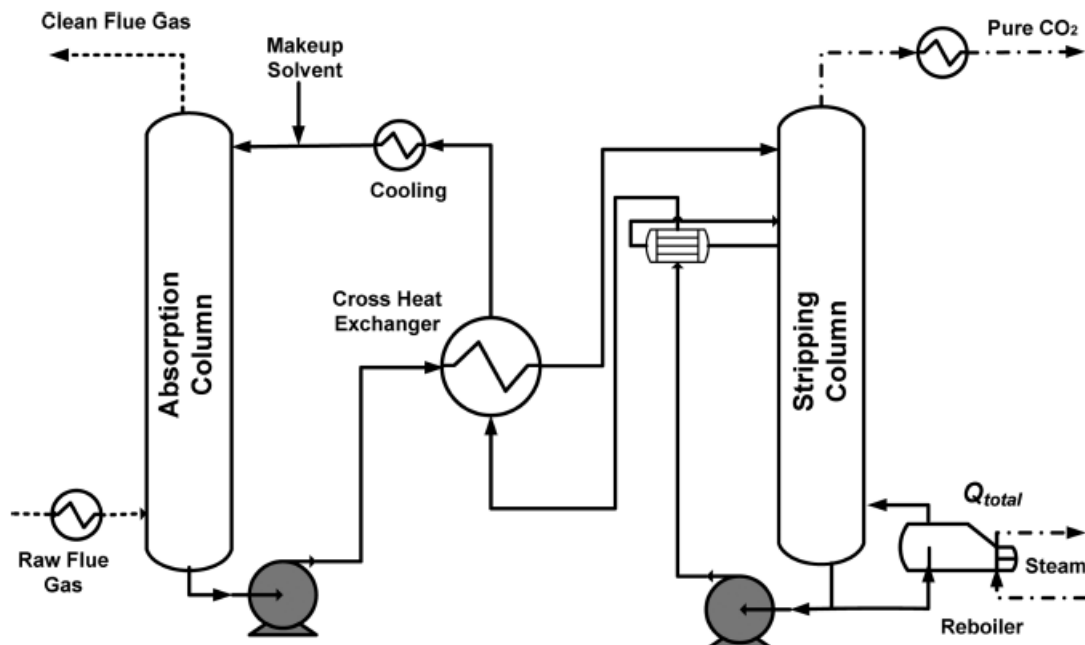


Figura 1.3. Processo di assorbimento / stripping per la cattura dell'anidride carbonica

Dopo il raffreddamento iniziale dei fumi di combustione, essi fluiscono dal fondo della colonna di assorbimento, in controcorrente rispetto al flusso di solvente a base di ammine.

L'anidride carbonica si assorbe nella soluzione e i gas depurati escono dalla parte superiore della colonna di assorbimento. La temperatura del solvente nella colonna di assorbimento è assunta costante attorno a circa 40°C. La pressione parziale di anidride carbonica nella fase gas è assunta essere in equilibrio con la soluzione. La colonna di assorbimento opera ad 1 atm mentre quella di stripping a 2 atm.

La soluzione uscente ricca di anidride carbonica attraversa uno scambiatore di calore dove è scaldata dalla soluzione proveniente dal fondo dello stripper. Poi la soluzione ricca di CO<sub>2</sub> entra nella parte superiore della colonna di stripping e fluisce verso il basso in controcorrente con il flusso di vapore generato dal reboiler al fondo, finché la concentrazione di CO<sub>2</sub> nella soluzione non è ridotta ai livelli iniziali.

L'anidride carbonica così prodotta è separata dalla miscela gassosa passandola attraverso un condensatore dove il vapore d'acqua condensato viene rimosso.

La soluzione a fondo della colonna di stripping fornisce calore alla soluzione tramite uno scambiatore interno alla colonna e uno scambiatore esterno a passaggio incrociato per migliorare l'efficienza del processo e il recupero di calore.

Infine la soluzione viene raffreddata ulteriormente per raggiungere la temperatura desiderata e ritorna in ingresso alla colonna di assorbimento.

Per ridurre il calore di stripping la temperatura iniziale del solvente in ingresso alla colonna di stripping deve essere più bassa possibile e dipende dalla pressione operativa, determinata dalle caratteristiche del solvente. La temperatura massima che può essere adottata nella colonna di stripping è circa 120°C per evitare la degradazione del solvente. La temperatura minima alla fine del lato caldo dello scambiatore è 5°C.

Comunque a causa degli elevati consumi di energia relativi alla rigenerazione del solvente e agli alti costi sia capitali sia per il solvente i processi di assorbimento non vengono spesso usati per il controllo delle emissioni di anidride carbonica da impianti che utilizzano combustibili fossili. Per poter quindi ridurre i costi è necessario limitare quelli relativi al consumo di energia, al punto in cui risulti possibile adottare tale tecnica.

La cattura e lo stoccaggio di anidride carbonica (CCS) usando un processo convenzionale di assorbimento con ammine incrementa i costi energetici dell'80%, dove la cattura di anidride

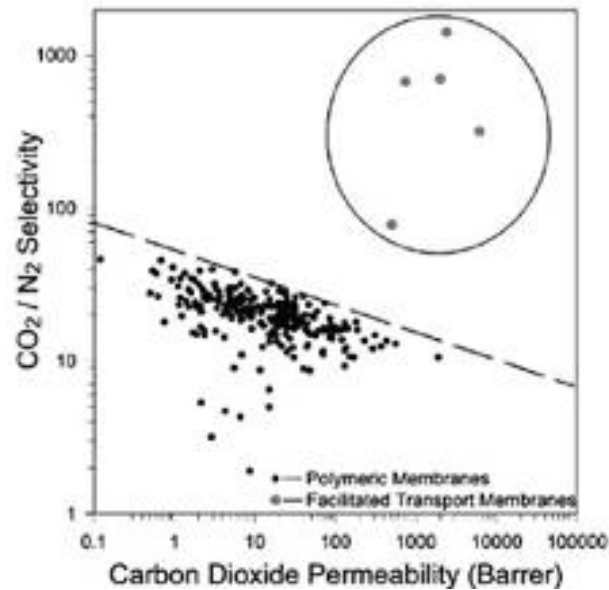


carbonica è responsabile dell'80% di tali costi. Un processo economico ed efficiente dal punto di vista energetico è un prerequisito per il controllo globale delle emissioni da sorgenti di energia fossile. Per poter abbassare i consumi di energia è necessario avere un solvente con le migliori performance possibili cioè bassa energia necessaria per la rigenerazione, alta capacità di assorbimento, rapida velocità di assorbimento, bassa pressione di vapore e alta resistenza alla degradazione. Sebbene siano disponibili un gran numero di solventi per la separazione di anidride carbonica è necessario sviluppare un solvente che abbia tutte le caratteristiche sopraelencate. Negli ultimi anni il focus sull'ottimizzazione dei processi di cattura di anidride carbonica è stato quello di ottimizzare i consumi e cambiare il solvente per abbassare l'energia di rigenerazione. Essa è dovuta principalmente a tre componenti: calore di reazione, calore sensibile e calore di stripping. Per confrontare le quantità di anidride carbonica catturate nei processi si può applicare il concetto di "lavoro equivalente" che corrisponde alla perdita equivalente di energia elettrica negli impianti a causa dell'estrazione di vapore e la richiesta di potenza per la compressione di CO<sub>2</sub>. Il calore di reazione è una proprietà chiave per l'ottimizzazione del processo di cattura dell'anidride carbonica con nuovi solventi.

Per il desorbimento di anidride carbonica un minor calore di reazione riduce l'energia di rigenerazione ma aumenta il calore di stripping, che è il calore portato via dal vapore in uscita dalla parte superiore della colonna <sup>(2)(3)</sup>.

### ***1.2.2 Membrane per assorbimento***

Molti materiali polimerici presentano caratteristiche di permeabilità e selettività ai fluidi tali da consentirne lo sfruttamento in processi di separazione e di purificazione su scala industriale e su scale più piccole, come nel campo biomedico e nelle fuel cells. Le prestazioni di membrane polimeriche dense per la separazione di gas sono determinate dalla solubilità e diffusività nella membrana e limitate ad un ottimo tra la permeabilità e la selettività, il cosiddetto limite superiore di Robeson <sup>(4)</sup>.



**Figura 1.4.** Performance di membrane a trasporto facilitato e curva di Robeson per  $CO_2/N_2$

Nella Figura 1.4 si vede che nel caso della separazione  $CO_2/N_2$  i polimeri presentano un trade-off tra la selettività e la permeabilità alla  $CO_2$ , mentre le membrane a trasporto facilitato superano questo limite. Per superare tale limite, le prestazioni delle membrane possono essere migliorate sintetizzando nuovi polimeri o migliorando gli esistenti. Possono essere applicate due strategie simultaneamente: il miglioramento delle proprietà intrinseche di trasporto dei materiali attraverso la modifica chimica di polimeri per aumentare le interazioni favorevoli con la  $CO_2$  (legando gruppi amminici), come nelle membrane a trasporto facilitato (FTM); e il miglioramento della morfologia dei materiali e della disponibilità dei siti funzionali, usando l'elettrofilatura per ottenere membrane nanofibrose o materiali adsorbenti con un elevato numero di gruppi attivi.

Nella letteratura è riportato che le membrane a trasporto facilitato superano il limite di Robeson nella separazione  $CO_2/N_2$ ,  $CO_2/H_2$ ,  $CO_2/CH_4$  grazie all'interazione chimica tra  $CO_2$  e un carrier basico, mobile o fisso nella matrice, che favorisce la permeazione di  $CO_2$ , mentre il trasporto di tutti gli altri gas avviene secondo il meccanismo soluzione-diffusione. Per evitare problemi di disidratazione, i brevetti più recenti usano carrier fissi legati alla matrice, di solito a base di ammine (poliallilammine, polietilenimmine e polivinilammine) immobilizzate con tecniche diverse<sup>(5)</sup>.

L'elettrofilatura è già stata studiata per la filtrazione di liquidi e biomolecole; lo stesso vale per i processi di assorbimento dove sono studiati solo materiali inorganici porosi o strutture

metallo-organiche. Grazie all'idrofilicità, questi materiali sono in grado, se opportunamente reticolati, di assorbire grandi quantità di acqua necessaria al trasporto facilitato, assicurando allo stesso tempo la disponibilità dei gruppi amminici.

In generale, la caratterizzazione delle performance di una membrana per la separazione di gas, prevede la determinazione della permeabilità del gas in questione e della selettività.

Indicando con  $l$  lo spessore di una membrana il flusso di un generico componente  $i$  è esprimibile in funzione del gradiente di pressione tra monte e valle della membrana come:

$$J_i = P_i \frac{p_i^{\text{monte}} - p_i^{\text{valle}}}{l} \quad (1.1)$$

In validità del modello soluzione-diffusione la permeabilità risulta essere il prodotto di un fattore termodinamico, la solubilità  $S$ , che dipende dalle interazioni polimero-penetrante che si instaurano e generalmente aumenta all'aumentare della condensabilità del penetrante, e di un fattore cinetico, la diffusività  $D$ , che dipende dalle dimensioni delle molecole del gas e decresce generalmente all'aumentare del diametro cinetico di esso.

$$P_i = S_i * D_i \quad (1.2)$$

Nel limite in cui la pressione di valle, o meglio lato permeato, tende a zero e nel caso di miscela di gas binaria costituita da  $i$  e  $j$ , la selettività è esprimibile come:

$$\alpha_{\frac{i}{j}} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i}{D_j} * \frac{S_i}{S_j} \quad (1.3)$$

Pertanto l'obiettivo da perseguire nello sviluppo dei processi di separazione a membrana è sintetizzare materiali che possano garantire sia elevata permeabilità, e quindi elevata produttività del processo, sia alta selettività, e quindi grande efficienza di separazione.

Le prestazioni delle membrane a trasporto facilitato vengono generalmente caratterizzate in base ad un fattore di facilitazione  $F$  definito come il rapporto tra la permeabilità in presenza di reazione chimica e la permeabilità dovuta al trasporto passivo:

$$F = \frac{P_i^{\text{con facilitazione}}}{P_i} \quad (1.4)$$

Pertanto tale fattore  $F$  rappresenta anche l'incremento che la selettività raggiunge in seguito alla funzionalizzazione di una membrana attraverso la quale permeano un gas come la  $\text{CO}_2$  che risente della presenza dei carrier, per cui il suo trasporto è facilitato ed un gas che segue il solo trasporto passivo come l' $\text{N}_2$ , l' $\text{H}_2$  o il  $\text{CH}_4$  <sup>(6)</sup>.



# Capitolo 2

## Sintesi del poliacrilonitrile funzionalizzato

In questo capitolo vengono analizzate le reazioni mediante le quali si possono legare alla catena del poliacrilonitrile i gruppi amminici.

Di ognuna di queste se ne riporteranno inoltre le condizioni più favorevoli, che permettono cioè di ottenere la massima funzionalizzazione, e le loro caratteristiche principali.

### 2.1 Polimeri modificati

Uno degli scopi di questo lavoro, come ripetuto più volte, è la produzione di membrane per l'assorbimento dell'anidride carbonica in modo da costituire un'alternativa rispetto ai tradizionali metodi di assorbimento con soluzioni acquose di ammine.

Per produrre delle membrane assorbenti può essere utilizzata la procedura dell'elettrospinning.

L'elettrospinning è una tecnica semplice e versatile che permette di ottenere nanofibre caratterizzate da un basso costo, un'alta porosità e permeabilità ai gas e un'elevata superficie specifica per unità di massa <sup>(7)</sup>.

Mediante questo processo di filatura si possono creare nanofibre con molteplici tipi di materiali, aventi un diametro variabile da qualche micrometro a qualche decina di nanometri <sup>(8)</sup>.

Si possono ottenere così elevate aree superficiali, e questo rende l'elettrospinning uno dei processi più indicati per la produzione di membrane per l'assorbimento, essendo l'ampia disponibilità di siti superficiali un requisito fondamentale per l'efficacia dell'assorbimento stesso <sup>(9)</sup>.

Negli ultimi anni questa tecnica è stata sempre più utilizzata per la produzione di membrane a base polimerica adatte a moltissime applicazioni, e uno dei polimeri più usati per generare fibre sintetiche, viste le sue eccellenti qualità, è il poliacrilonitrile.

Queste nanofibre, nel tempo, sono state impiegate per vari scopi, i quali però richiedevano spesso una differenziazione delle fibre di PAN tramite un aggiustamento delle loro proprietà o un miglioramento delle tecnologie di produzione <sup>(10)</sup>.

I polimeri funzionalizzati hanno potenzialmente i medesimi vantaggi delle molecole più piccole con gli stessi gruppi funzionali.

L'utilità di tali polimeri è legata sia ai gruppi funzionali che alla natura polimerica, le cui proprietà caratteristiche dipendono principalmente dalla grande dimensione delle molecole <sup>(11)</sup>.

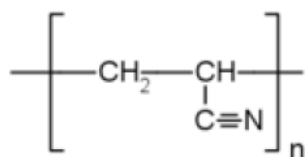
Tra le varie applicazioni delle membrane nanofibrose, una delle più importanti è quella che le vede impiegate nei processi di purificazione del gas naturale o del biogas, come la rimozione di CO<sub>2</sub>. Si devono infatti considerare quelle che sono le specifiche sul tenore dei composti presenti nel gas naturale immesso nelle tubazioni: in particolare, il limite per il diossido di carbonio è del 2% in volume <sup>(13)</sup>, tetto massimo che trova giustificazione nel tentativo di limitare la corrosione delle pipelines, mentre mediamente il suo contenuto nel gas naturale "estratto" è 0-8% in volume.

Ulteriore applicazione è la separazione di diossido di carbonio da miscele CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, derivanti da reazioni di water gas shift, con l'intento di ottenere idrogeno puro per alimentare altri processi della chimica industriale, le celle a combustibile, rendere possibile la sintesi di ammoniaca, metanolo, fertilizzanti, polimeri sintetici <sup>(14)(15)</sup>.

Le tecnologie basate sulle membrane per la cattura dell'anidride carbonica hanno un grande potenziale a causa dei numerosi vantaggi, rispetto alle altre tecnologie di cattura, come i minori costi operativi, minore impatto ambientale e *scale-up* lineare <sup>(12)</sup>.

Per quanto riguarda il poliacrilonitrile (PAN), la cui formula è mostrata in Figura 2.1, esso è un importante polimero che presenta molte proprietà come resistenza ai solventi, resistenza all'abrasione, stabilità termica e meccanica ed alta resistenza a trazione.

Trova per questi motivi molte applicazioni nell'area dei compositi, indumenti protettivi, nano sensori, separazione dei gas, purificazione di prodotti biochimici e applicazioni biomediche <sup>(11)(16)</sup>.



**Figura 2.1.** Formula di struttura del poliacrilonitrile

Tale polimero si ottiene grazie ad una reazione di polimerizzazione per precipitazione in soluzione acquosa a partire dall'acrilonitrile <sup>(17)</sup>.

I gruppi nitrile presenti nel poliacrilonitrile permettono l'introduzione di nuovi gruppi funzionali mediante specifiche reazioni.

Alcune reazioni che sono state studiate sono ad esempio l'idrolisi e la riduzione per produrre funzionalità carbossiliche o amminiche utili per applicazioni di tipo medicale <sup>(11)(18)</sup>.

Le funzionalità di tipo amminico possono essere introdotte all'interno del poliacrilonitrile tramite diversi meccanismi, illustrati di seguito, che portano a polimeri con caratteristiche, funzionalità e proprietà anche molto diverse tra loro.

## 2.2 Sintesi di poliacrilonitrile terminato con gruppi amminici per reazione con acido cloridrico ed etanolo

La reazione è stata studiata su poliacrilonitrile elettrofilato, dunque sottoforma di membrana <sup>(8)</sup>.

Sulle nanofibre avviene la reazione di ammidinazione che porta ad attivazione dei gruppi nitrili, che passano ad ammina secondaria. La membrana viene posta a contatto con etanolo assoluto ed acido cloridrico a temperatura ambiente, formando quindi il corrispondente derivato immidoestereo, mostrato in Figura 2.2.

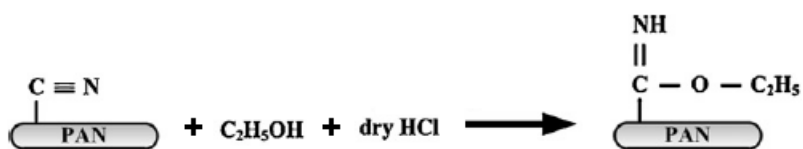


Figura 2.2. Reazione tra PAN, etanolo ed acido cloridrico

Questo tipo di membrana può essere utilizzata per l'immobilizzazione di determinate molecole enzimatiche tramite legami covalenti alla superficie e formazione di aggregati sulla fibra, rendendola al contempo più idrofila e robusta <sup>(8)(19)</sup>.

### 2.3 Sintesi di poliacrilonitrile terminato con gruppi amminici per reazione con tetraidroalluminato di litio e dietilere

Un altro tipo di reazione che porta alla formazione di poliacrilonitrile terminato con gruppi amminici è quella che coinvolge tetraidroalluminato di litio e dietilere <sup>(20)</sup>. In Figura 2.3 è riportata una rappresentazione di ciò che avviene nella reazione.

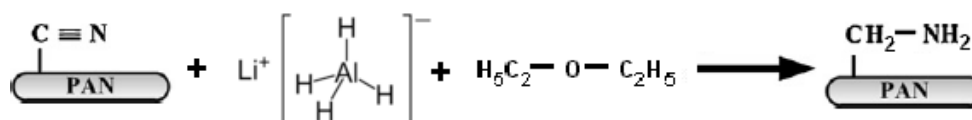


Figura 2.3. Reazione tra PAN, tetraidroalluminato di litio e dietilere

Sulla superficie del poliacrilonitrile, dopo la reazione di riduzione, si formano gruppi amminici primari. Nel caso di membrane elettrofilate tale modifica comporta cambiamenti nella morfologia delle fibre per quanto riguarda il colore del polimero che passa da bianco a giallo-arancio e comporta un incremento della rugosità della membrana. Diametro delle fibre e porosità rimangono invece inalterate.

La caratterizzazione effettuata mediante titolazioni acido-base mostra come il tempo di reazione risulti un parametro molto importante che influenza la quantità finale di gruppi amminici presenti nel polimero. In particolare, all'aumentare del tempo di reazione il contenuto di ammine primarie aumenta, aumenta cioè la conversione di un maggior numero di gruppi nitrile a gruppi amminici. Superate però le 24h il contenuto di gruppi amminici risulta diminuire. Il polimero così modificato può essere utilizzato per l'immobilizzazione di enzimi o proteine quali glutatione o anticorpi <sup>(20)(21)</sup>.

### 2.4 Sintesi di poliacrilonitrile terminato con gruppi amminici per reazione con ammine

La modificazione chimica del poliacrilonitrile è stata oggetto di numerosi studi che descrivono l'utilizzo di composti amminici per migliorare le caratteristiche fisico-meccaniche dei materiali polimerici o sviluppare nuove proprietà. La modifica del poliacrilonitrile può avvenire grazie all'introduzione di amminoalcoli alifatici o di diammine N,N-disostituite <sup>(22)</sup>.



### 2.4.1 Reazione tra poliacrilonitrile e amminoalcoli alifatici

Il meccanismo di tale reazione, analoga alla polimerizzazione, è stato particolarmente studiato nel caso della monoetanolammina, che conduce alla formazione di un prodotto contenente strutture eterocicliche, solubile in acqua, mostrato in Figura 2.4.

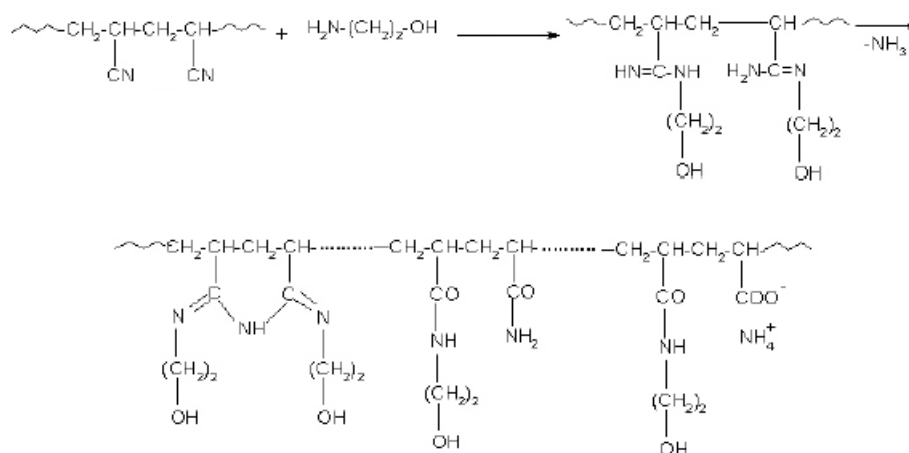


Figura 2.4. Reazione tra PAN e monoetanolammina

Il prodotto di reazione, ha inizialmente l'aspetto di un gel che dopo ulteriori stadi inizia a dissolversi in una soluzione chiara e viscosa.

La reazione viene influenzata da diversi parametri tra cui il rapporto tra i due reagenti, monoetanolammina (alimentata in eccesso) e poliacrilonitrile: una diminuzione della prima (mantenendo costante la temperatura) comporta un aumento del tempo di reazione inteso come tempo necessario affinché la miscela di reazione passi a soluzione omogenea. Abbassando ulteriormente l'eccesso di ammina non si ha più la formazione di un prodotto solubile, ciò è imputabile alla formazione di reticolazioni dovute ai ponti immidici che si creano tra le catene polimeriche. Un aumento invece nella quantità di monoetanolammina porta ad un aumento dell'indice di ammine definito come mmol NH/ g polimero.

Anche la temperatura è un parametro importante che influenza il tempo di reazione, aumentando la temperatura, infatti, la soluzione omogenea viene ottenuta in un minor tempo.

Il prodotto così ottenuto può essere utilizzato per l'assorbimento di ioni metallici pesanti presenti in soluzione acquosa <sup>(22)(18)</sup>.

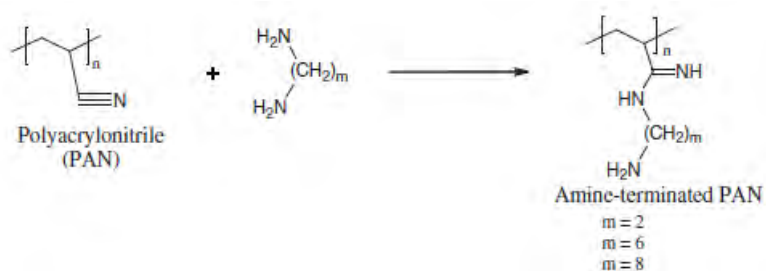
Un altro tipo di aminoalcol utilizzato è il diidrossietilammina che porta alla formazione di un polimero terminato con ammine secondarie <sup>(23)</sup>.

#### 2.4.2 Reazione tra poliacrilonitrile e diammine N,N disostituite

L'interazione del poliacrilonitrile con diammine N,N disostituite può essere definita come una reazione che comporta l'amminolisi dei gruppi nitrilici <sup>(22)</sup>.

In letteratura sono presenti molti studi in cui sono utilizzate una gran varietà di ammine tra cui etilendiammina, esametildiammina e diamminottano <sup>(17)(24)(11)</sup>.

La reazione tra polimero in polvere e ammina, riportata in Figura 2.5 viene condotta in etanolo assoluto, senza la necessità di alcun catalizzatore, utilizzando un eccesso di diammina (pari a dieci volte la quantità stechiometrica) in modo da impedire la formazione di reticolazioni <sup>(17)</sup>.



**Figura 2.5.** Reazione tra PAN ed etilendiammina ( $m=2$ ), esametildiammina ( $m=6$ ) e diamminottano ( $m=8$ )

Conducendo la reazione a diverse temperature, tempi e rapporti tra i reagenti si può stabilire quali siano le condizioni ottimali in termini di funzionalizzazione.

Il polimero così ottenuto risulta insolubile in acqua e nei comuni solventi organici ad eccezione di dimetilsolfossido (DMSO) e dimetilformammide (DMF).

La quantità di gruppi amminici può essere valutata tramite blu di bromofenolo (BPB) preparato per dissoluzione in DMF, a cui poi viene aggiunto il PAN funzionalizzato. Dopo aver agitato per 30 minuti il precipitato è filtrato e lavato con una soluzione al 20% di piridina in DMF per 20 minuti e il precipitato rifiltrato è analizzato all'UV-visibile per valutare la quantità di gruppi amminici. La presenza dei gruppi amminici caratteristici è confermata dallo spettro H NMR che presenta picchi a 2.04 - 2.15ppm. Per verificare l'introduzione dei gruppi funzionali si utilizza la spettroscopia FT-IR: nel PAN funzionalizzato si attesta una

diminuzione della banda di assorbimento relativa ai gruppi  $-\text{CN}$  a  $2243\text{ cm}^{-1}$  e  $1252\text{ cm}^{-1}$ , e la comparsa di nuovi picchi a  $3339\text{ cm}^{-1}$  e a  $1561\text{-}1571\text{ cm}^{-1}$  attribuibili ai legami N-H.

In letteratura viene analizzata anche la stabilità termica dei polimeri ammino-modificati prodotti.

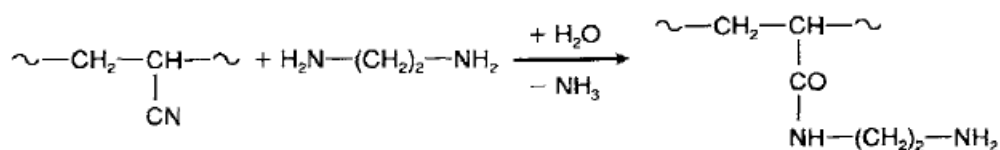
L'analisi riguardante la degradazione termica effettuata con la velocità di riscaldamento di  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  in azoto mostra tre step di degradazione. La temperatura di inizio decomposizione per il PAN è  $287^\circ\text{C}$  e lascia un residuo di 39.6% a  $600^\circ\text{C}$ . Il primo step, con una perdita di peso dello 0,1% a  $30\text{-}260^\circ\text{C}$ , si può attribuire all'umidità, il secondo step con una perdita in peso del 36.6% a  $260\text{-}358^\circ\text{C}$ , si può attribuire alla degradazione delle strutture cicliche e alla decomposizione dei gruppi nitrile e l'ultimo step rappresenta la degradazione delle catene del poliacrilonitrile a  $358\text{-}500^\circ\text{C}$  con una perdita in peso del 21.2%.

Con gli stessi step avviene la degradazione del poliacrilonitrile modificato: il primo stadio tra la temperatura ambiente e i  $150^\circ\text{C}$ , attribuibile all'umidità, un secondo step dai  $150^\circ\text{C}$  che continua fino ai  $335\text{-}400^\circ\text{C}$  a causa della degradazione delle diammine. L'ultimo step infine inizia dai  $350^\circ\text{C}$  fino agli  $800^\circ\text{C}$  a causa della degradazione delle catene polimeriche. Non c'è quindi variazione di stabilità termica rispetto al materiale di partenza <sup>(17)</sup>.

Un altro metodo riportato in letteratura per produrre poliacrilonitrile funzionalizzato con etilendiammina segue un'analogia procedura di quella descritta in §2.4.1 per la reazione tra PAN e MEA anche se si ottiene una soluzione più viscosa e di colore rosso scuro-marrone <sup>(22)</sup>. La reazione è stata studiata a varie concentrazioni di ammina e con diverse quantità di acqua nella miscela reagente, con lo scopo di indagare non tanto le condizioni ottimali di reazione ma l'influenza dei due parametri appena citati. Rispetto al caso PAN-MEA la reazione avviene in modo più lento ma porta ad una maggiore indice di ammine.

L'aumento dell'eccesso di ammina da 3 a 5 mol/mol AN non genera un sostanziale aumento di gruppi amminici nel prodotto.

Nello schema di reazione, mostrato in Figura 2.6, si può vedere come anche l'acqua sia coinvolta nel processo:



**Figura 2.6.** Reazione di tra PAN ed etilendiammina

I risultati hanno mostrato come, l'aumento della quantità di acqua in miscela, faccia abbassare la velocità di reazione e porti ad un minor contenuto di azoto e gruppi amminici nel polimero finale. Questo perché si innesca una reazione competitiva di idrolisi del PAN, influenzata anche dal diverso pH della soluzione reagente, che porta alla formazione del polimero mostrato in Figura 2.7.

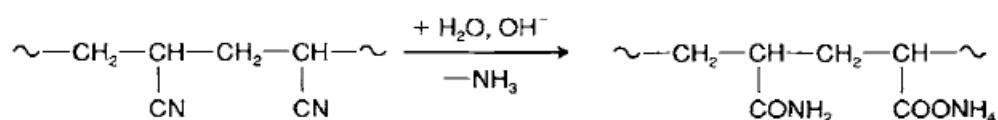


Figura 2.7. Reazione competitiva di idrolisi del PAN

## 2.5 Sintesi di poliacrilonitrile terminato con gruppi amminici per reazione di idrolisi

Le proprietà delle fibre di poliacrilonitrile possono essere modificate anche attraverso l'idrolisi in soluzione alcalina del gruppo nitrile.

Gli studi condotti prevedevano sempre di partire da una membrana di PAN, sulla superficie della quale viene poi fatta avvenire la reazione.

L'idrolisi in condizioni alcaline è uno dei metodi più frequenti e importanti per produrre membrane polimeriche, in quanto esse sono poi facilmente modificabili e si utilizzano come supporto per creare membrane adatte per la pervaporazione e la nanofiltrazione di composti (27).

Il poliacrilonitrile si trasforma inizialmente in un copolimero che alterna un gruppo amminico primario e un gruppo sodio carbossilico e successivamente si formano gruppi carbossilici, come riportato in Figura 2.8 (26).

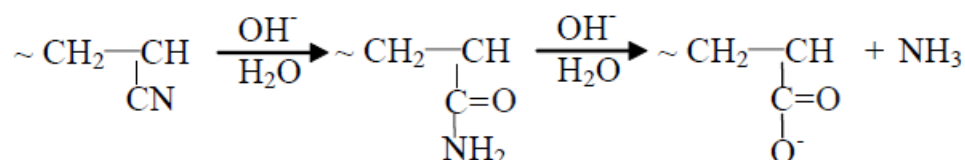


Figura 2.8. Reazione di idrolisi del poliacrilonitrile

L'idrolisi del PAN può essere fatta avvenire in soluzioni alcaline di tipo diverso; sono state studiate ad esempio soluzioni a base di KOH, di NaOH e di LiOH, ed è stato analizzato come cambiasse il grado di idrolizzazione delle fibre nei tre casi <sup>(27)</sup>.

Nello studio citato, la reazione viene fatta avvenire immergendo le fibre di poliacrilonitrile in una soluzione acquosa di uno dei composti sopra citati e il tutto viene inserito in un bagno termostatico ad olio in cui si può fissare la temperatura voluta.

Dopo aver lasciato correre la reazione per un tempo prestabilito, la membrana viene tolta e lavata con acqua distillata fino a che non raggiunge un pH pari a circa 7.

Sono state studiate intensamente l'effetto che hanno la concentrazione della specie alcalina, il tempo di reazione e la temperatura a cui avviene l'idrolisi, sul grado di funzionalizzazione e le condizioni appropriate per raggiungere la funzionalizzazione necessaria per poter poi usare le membrane ottenute come supporto per creare membrane composite PAN/PEI, sono state individuate essere: concentrazione di specie alcalina 2N, tempo di idrolisi 60 minuti e temperatura 65°C.

Per quanto riguarda il tipo di specie alcalina, dall'FT-IR è riportato che il picco dovuto ai gruppi -CN diminuisce in tutti e tre i casi, mentre si ha la comparsa di picchi a 1568 cm<sup>-1</sup> e a 1401 cm<sup>-1</sup> che testimoniano la comparsa dei gruppi carbossilici. Per quanto riguarda il KOH il picco a 1568 cm<sup>-1</sup> è molto più marcato rispetto agli altri due composti, e lo stesso accade per il picco a 1401 cm<sup>-1</sup>. Pertanto il grado di idrolisi è, nell'ordine KOH>NaOH>LiOH. La differenza tra i vari gradi di idrolisi è dovuta alla diversa forza con cui i gruppi idrossili attaccano i gruppi nitrili del poliacrilonitrile, e quindi può essere collegato con la basicità della soluzione.



# Capitolo 3

## Nanofibre ed elettrospinning

In questo capitolo viene presentata una panoramica sulle nanofibre e sulle loro tecnologie di produzione. Attenzione particolare verrà posta sull'elettrospinning e sull'elettrospraying, dei quali verranno descritti i meccanismi di funzionamento e i parametri che li governano.

### 3.1 Le nanofibre

Le nanofibre rientrano nel campo della nanotecnologia, definita come la scienza che lavora con materiali, strutture o dispositivi che hanno almeno una dimensione uguale o inferiore a 100 nm. Nonostante convenzionalmente 100 nm rappresentino il valore soglia per rientrare nell'ambito delle nanotecnologie, si considerano “nano” anche strutture, materiali o dispositivi con dimensione di qualche centinaio di nanometri (anche fino a 500 nm).

Scomponendo il termine nanofibra in due parti (*nano* e *fibra*), il significato del termine risulta evidente. Nel linguaggio tecnico il prefisso “nano” indica una quantità fisica un miliardo di volte più piccola rispetto all'unità di misura di riferimento (per esempio un nanometro corrisponde a un milionesimo di metro, cioè  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Con il termine “fibra” invece si intende un materiale lungo, sottile e filiforme, 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 a idrogeno, forze dipolo-dipolo, forze di Van der Waals) che impediscono alle catene estese di ripiegarsi.

Nell'ambito di questo studio quindi con il termine nanofibra si indica una struttura monodimensionale, in cui la lunghezza è di gran lunga superiore al diametro, che è nell'ordine di qualche centinaio di nanometri.

### 3.1.1 Tecniche di produzione

Le tecniche per la produzione di nanofibre sono svariate e diverse tra loro. Le principali sono: *template synthesis*, *self assembly*, separazione di fase, *drawing*, *meltblown*, separazione di fibre multi-componente ed elettrospinning. Di ognuna di queste si presenta di seguito una breve descrizione.

#### 3.1.1.1 Template synthesis

Nel metodo *template synthesis* si usa una membrana con pori nanometrici 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.

#### 3.1.1.2 Self assembly

Nel processo *self assembly* si parte da piccole molecole che si legano per formare nanofibre macromolecolari. L'assemblaggio delle molecole è reso possibile dalle forze intermolecolari. La forma della nanofibra macromolecolare ottenuta è invece il risultato della forma delle unità fondamentali (ossia le molecole più piccole). Questo processo è però complesso e richiede tempi lunghi.

#### 3.1.1.3 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. In questo modo ciò che si ottiene è una struttura polimerica porosa costituita da una rete di nanofibre.

#### 3.1.1.4 Drawing

Il metodo *drawing* è simile alla filatura a secco, ma su scala molecolare. In questa tecnica si parte da una goccia del materiale che andrà a formare le fibre, depositata sopra una superficie. Una micropipetta del diametro di alcuni micrometri viene poi immersa nella goccia vicino alla linea di contatto; successivamente questa viene estratta dal liquido e viene allontanata a una velocità prefissata, trascinando con sé una nanofibra. Si ripete la procedura più volte



partendo da gocce diverse. Lo svantaggio di questo processo è la necessità di avere un materiale viscoelastico, che possa subire forti deformazioni e al contempo mantenere la sua coesione nonostante gli sforzi elevati cui è sottoposto durante la fase di trascinamento della fibra.

#### 3.1.1.5 Meltblown

Attraverso il processo di *meltblown* si possono ottenere sia micro che nanofibre insieme. Con tale tecnica infatti il polimero viene soffiato attraverso la testa di un estrusore grazie a un flusso d'aria a elevata velocità, depositandosi così su di un collettore, come una rete di fibre, di dimensioni nanometriche e micrometriche. 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 possono adoperare solamente polimeri a basso peso molecolare.

#### 3.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente

Nel caso della separazione di fibre multi-componente inizialmente la singola fibra è costituita da due polimeri differenti. In seguito, la scelta di un opportuno solvente permette di solubilizzare solamente uno dei due polimeri. Aggiungendo il solvente, pertanto, il polimero solubile nel solvente stesso si scioglie; quello che rimane sono fibre costituite dal polimero insolubile nel solvente.

#### 3.1.1.7 Elettrospinning

Nel processo di elettrospinning (descritto con maggior dettaglio nel §3.2) si applica un campo elettrico alla soluzione (o al fuso) di un polimero, situata 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 non tessuto di fibre nanometriche. Si possono usare svariati tipi di polimeri e si possono ottenere fibre di diversa forma e misura andando ad agire sui parametri che influenzano il processo. Per tutti questi motivi, all'interno delle tecniche di produzione della nanofibre, l'elettrofilatura si rivela essere la più flessibile.

## 3.2 L'elettrospinning

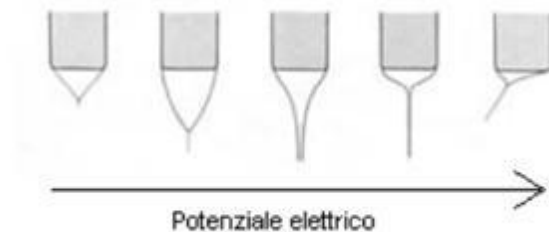
I primi studi riguardanti l'elettrospinning risalgono al 1914 e furono effettuati da Zeleny, che per primo descrisse tale processo nella letteratura tecnica. Il primo brevetto riguardante un processo per la produzione di fibre, fibre micrometriche di acetato di cellulosa, partendo da una soluzione attraverso mezzi elettrostatici risale invece al 1934 per merito di Formhal. Da allora in avanti sono stati condotti diversi studi sull'argomento, che hanno posto le basi per la filatura elettrostatica. Tra questi sono degni di nota quelli di Baumgarten nel 1971, che fu il primo ad ottenere fibre con diametri minori di un micrometro attraverso metodi elettrostatici, e quelli di Larrondo e Manley, che nel 1981 produssero fibre da una soluzione di polietilene e da polipropilene fuso. Tuttavia è soprattutto grazie ai lavori degli ultimi 20 anni che è stato possibile acquisire una conoscenza approfondita e una piena comprensione della tecnica. Determinanti sono stati gli studi di sulla fluidodinamica <sup>(27)</sup> <sup>(29)</sup> e sull'elettrostatica associate all'elettrospinning <sup>(30)</sup> <sup>(31)</sup>. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che i parametri della soluzione, quali viscosità <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup>, conducibilità <sup>(34)</sup> e i parametri di processo, quali distanza <sup>(32)</sup> <sup>(35)</sup> <sup>(36)</sup> e voltaggio applicato <sup>(37)</sup> <sup>(32)</sup> hanno su diametro delle fibre, instabilità del getto e formazione di perline (gocce).

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 e all'elevata distribuzione dei diametri delle fibre prodotte. Conseguentemente, anche oggi, l'informazione scientifica e le tecnologie correlate alla caratterizzazione del prodotto risultano limitate. Tuttavia negli ultimi anni, speciali richieste per applicazioni innovative in svariati campi (dal militare al medicale) hanno stimolato nuovi studi e rinnovato l'interesse per questo processo, dando vita ad una consistente ripresa delle attività di ricerca.

### 3.2.1 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 (solitamente tra i 7 e i 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, si crea così 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.

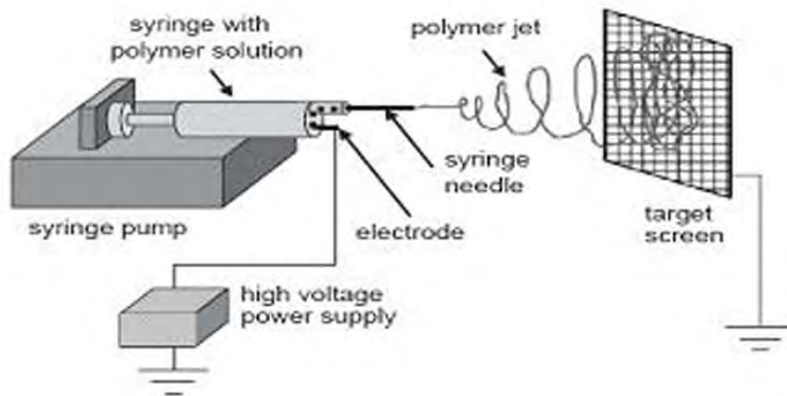


**Figura 3.1.** Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico

Aumentando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed ha inizio il processo di elettrospinning (la direzione del getto è determinata dalla direzione del campo elettrico). Le cariche trasportate dal getto arrivano al collettore 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. L'elevata densità di carica sulla superficie del getto, causa una forte instabilità di carica e fa sì che la fibra elettrofilata oscilli velocemente (il movimento è paragonabile a quello di una frusta). Le frustate sono talmente veloci da dare l'impressione che dalla singola goccia si diramino molte nanofibre; in realtà, fotografie del getto dimostrano che la fibra è solamente una e la rapidità con cui la fibra si muove crea un effetto ottico per cui le fibre sembrano molteplici. La rete di nanofibre depositata sul collettore è composta da un'unica nanofibra che si dispone su di esso in maniera del tutto casuale. Si forma così un non tessuto di fibre con diametri dell'ordine dei nanometri che sono ampiamente inferiori al diametro delle fibre estruse con forze meccaniche.

Il solvente (in genere presente in soluzione in percentuale superiore all'80%) invece evapora nel tragitto dall'ago al collettore. La scelta del solvente, la distanza tra ago e collettore e la temperatura dovrebbero essere tali da assicurare che la fibra filata sia del tutto secca nel

momento in cui raggiunge il collettore e che quindi il solvente sia evaporato completamente. Eventuali cariche residue presenti sulla nanofibra vengono scaricate al contatto con il collettore (collegato alla messa a terra) e la membrana di nanofibre può essere staccata dal collettore. In Figura 3.2 è riportato uno schema del processo di elettrofilatura.

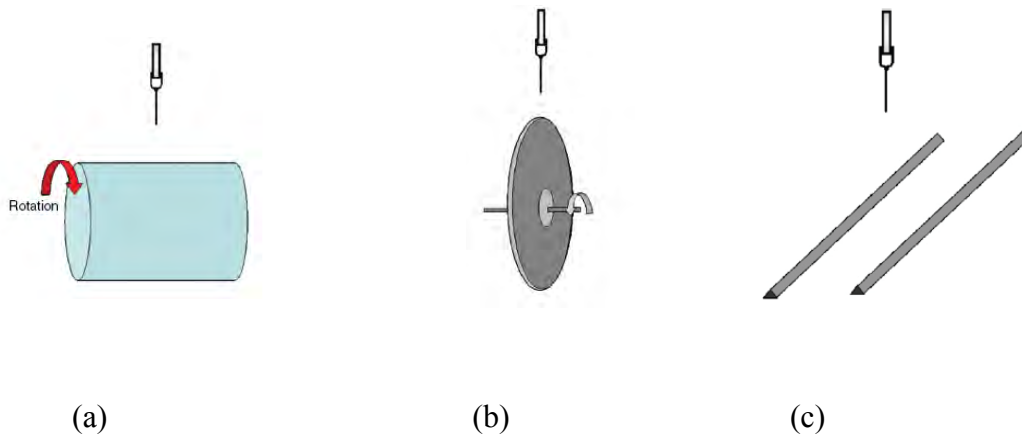


**Figura 3.2.** Rappresentazione schematica del processo di elettrospinning

Come si può notare, a livello strumentale un impianto di laboratorio per elettrospinning è costituito principalmente da:

- siringa in vetro o in plastica nella quale è contenuta la soluzione polimerica;
- pompa volumetrica (*syringe pump*);
- elettrodo in contatto con la soluzione;
- generatore di alta tensione collegato all'elettrodo;
- collettore scaricato elettricamente a terra in cui vengono raccolte le fibre.

In Figura 3.2 il collettore rappresentato è un collettore a piano statico, ma oltre a questo esistono anche altre configurazioni, mostrate in Figura 3.3, come il collettore rotante a disco o a cilindro e i collettori ad elettrodi paralleli.



**Figura 3.3.** Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: (a) collettore cilindrico rotante, (b) collettore a disco rotante, (c) collettore ad elettrodi paralleli

Ogni collettore presenta vantaggi e svantaggi. La scelta quindi dipende dal risultato che si vuole ottenere. Così, ad esempio, il collettore cilindrico è adatto per ricoprire ampie superfici, quello a disco per ottenere fibre molto allineate e quello ad elettrodi paralleli per facilitare il trasferimento della membrana su altri substrati.

### 3.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre

Come si è visto, il meccanismo che porta alla formazione delle nanofibre è molto complesso. Tale meccanismo può essere suddiviso in diversi passaggi chiave: avvio del getto; elongazione del segmento; regione di instabilità (movimento a colpo di frusta); solidificazione con conseguente formazione della fibra (evaporazione del solvente)<sup>(38)</sup>. Nei seguenti sottoparagrafi vengono illustrati uno per uno i passaggi appena elencati.

#### 3.2.2.1 Avvio del getto

Questo primo passaggio si può a sua volta scomporre in due stadi intermedi: la generazione della goccia e la formazione del cono di Taylor.

##### 1. Generazione della goccia.

La soluzione polimerica viene pompata attraverso l'ago della siringa a portate molto basse. In assenza di campo elettrico, sulla punta dell'ago si formano delle goccioline che cadono per

effetto della gravità. La tensione superficiale del liquido (indicata con  $\gamma$ ) e la forza di gravità ( $F_G$ ) sono le uniche forze che agiscono sulla superficie della goccia; il raggio della gocciolina ( $r_0$ ) prodotta all'uscita dall'ago di raggio interno  $R$  è:

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3R\gamma}{2\rho g}} \quad (3.1)$$

dove  $\rho$  è la densità del liquido e  $g$  l'accelerazione di gravità.

Le goccioline possono cadere anche in presenza di campo elettrico, qualora la tensione generata sia bassa. Una volta raggiunto un voltaggio sufficientemente elevato, la forza elettrica ( $F_E$ ) e la forza di gravità si oppongono alla tensione superficiale ( $F_\gamma = F_E + F_G$ ) e il diametro massimo che consente di mantenere la goccia in equilibrio sulla punta dell'ago diminuisce al valore  $r$ , con  $r < r_0$ . La forza elettrica del campo che si crea tra l'ago e il collettore, posti a distanza  $L$  l'uno dall'altro, è:

$$F_E = \frac{4\pi\epsilon V^2}{\ln(4L/R)^2} \quad (3.2)$$

dove  $\epsilon$  è la permittività del mezzo (in genere aria) e  $V$  è il voltaggio applicato.

In questo caso il raggio della goccia risulta:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{2\rho g} \left[ R\gamma - \frac{2\epsilon V^2}{\ln(4L/R)} \right]} \quad (3.3)$$

Aumentando il voltaggio applicato, il valore del raggio diminuisce, finché non viene raggiunto il voltaggio critico  $V_C$ , in corrispondenza del quale si raggiunge la condizione di instabilità della goccia. A causa del campo elettrico, all'interno della goccia di soluzione (in grado di condurre elettricità) si ha separazione di cariche. Dal momento che l'ago è caricato positivamente, sulla superficie della gocciolina si accumulano cariche positive, mentre le cariche negative migrano verso l'interno, fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui il campo elettrico all'interno della goccia è nullo. La separazione delle cariche genera una forza che si oppone alla tensione superficiale. La velocità delle cariche dipende sia dal voltaggio applicato sia dalla mobilità delle specie ioniche presenti. La stabilità di una goccia caricata elettricamente sulla punta dell'ago è garantita finché la tensione superficiale (che agisce verso l'interno) prevale rispetto alle forze di repulsione delle cariche accumulate sulla

superficie (rivolte verso l'esterno); la condizione di stabilità della goccia in presenza di campo elettrico è quindi:

$$F_E \leq g\rho \left( \frac{r^2}{\beta} - V \right) \quad (3.4)$$

dove  $\beta$  è il fattore di forma della goccia. Tuttavia la massima carica superficiale che una goccia può sopportare è data dalla condizione di Rayleigh<sup>(39)</sup>:

$$Q_R = 8\pi\sqrt{\epsilon\gamma r^3} \quad (3.5)$$

Per valori di  $|Q| > Q_R$  la goccia dapprima si deforma e successivamente si rompe in tante goccioline a causa della repulsione che si crea tra le numerose cariche positive accumulate sulla sua superficie.

## 2. Formazione del cono di Taylor.

La goccia, sotto l'effetto del campo elettrico, subisce una deformazione. La goccia così stirata assume la forma di un cono, dal quale parte un sottile getto di liquido<sup>(40)</sup>. Questo cono prende il nome da chi l'ha scoperto e viene detto cono di Taylor; si forma in corrispondenza del voltaggio critico  $V_C$ , espresso dalla:

$$V_C^2 = \left( \frac{2L}{h} \right)^2 \left[ \ln \left( \frac{2h}{R} \right) - 1.5 \right] (0.117 \pi RT) \quad (3.6)$$

dove  $h$  è la lunghezza dell'ago e  $T$  è la temperatura dell'ambiente in cui si lavora.

È proprio il passaggio da forma sferica a ellissoide che determina l'insorgere di forze di stiramento che possono poi portare alla formazione di gocce (*elettrospraying*) o di fibre (*elettrospinning*). Dalle considerazioni fatte finora si deduce che liquidi con elevata tensione superficiale richiedono valori più elevati del voltaggio critico; lo stesso vale per liquidi con viscosità elevata e conducibilità bassa. Importante ai fini di questa trattazione è capire da che cosa dipenda la mobilità degli ioni. Una specie ionica che si trovi all'interno della goccia di soluzione caricata, è soggetta a due forze: la forza elettrostatica  $F_E$ , pari al prodotto tra la carica ionica e la forza del campo elettrico, e la forza di trascinamento viscoso  $F_D = 6\pi\eta r'\mu E$  ( $\eta$  è la viscosità della soluzione e  $\mu$  è la mobilità degli ioni). Le due forze sono in contrasto tra di loro e agiscono in modo opposto l'una rispetto all'altra; mentre la forza elettrostatica

tende a muovere le cariche nella direzione del campo elettrico (verso il collettore), le forze di trascinamento viscoso oppongono resistenza e tendono a trattenere le cariche, agendo quindi in direzione opposta (verso la siringa).

In Figura 3.4 è mostrata la geometria del cono di Taylor <sup>(41)</sup>.  $V_1$  e  $V_2$  si riferiscono rispettivamente al volume del getto vero e proprio e al volume dello spazio in cui il getto è contenuto.

### 3.2.2.2 Elongazione del segmento

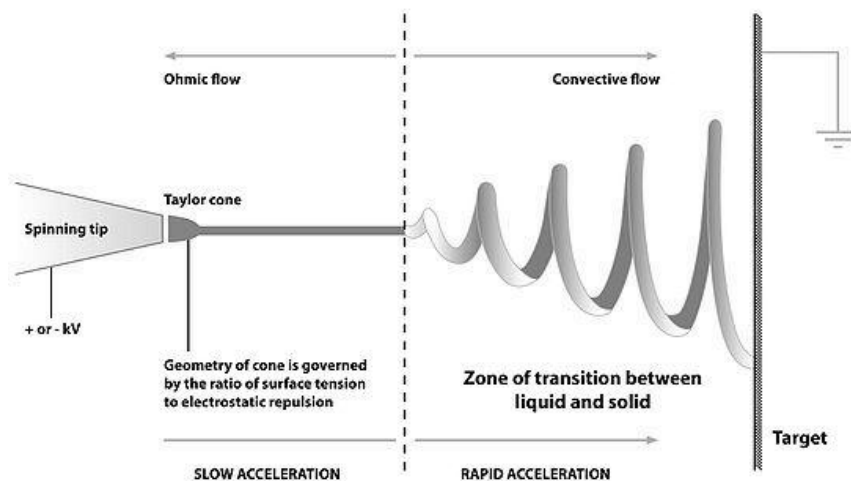
Non appena si oltrepassa il valore del voltaggio critico la formazione del getto è pressoché istantanea. La forza di repulsione delle cariche superficiali accumulate nel getto, dal momento che il campo elettrico ha una specifica direzione, ha essa stessa una direzione. In particolare ha una componente assiale che provoca l'allungamento del getto nel suo transito verso il collettore (la direzione del campo elettrico infatti è dall'ago della siringa verso il collettore). Uno studio condotto da Buer<sup>(41)</sup> dimostra che la velocità del getto aumenta mano a mano che ci si allontana dal cono di Taylor; di conseguenza, il diametro del getto diminuisce, sia per effetto dello stiramento del getto sia per effetto dell'evaporazione del solvente. Il getto pertanto, accelerando sempre di più verso il collettore, si assottiglia sempre di più. In questa prima fase, il getto è stabile, e la sua stabilità è dovuta ai concatenamenti tra le catene polimeriche: il regime di moto è di tipo laminare.

### 3.2.2.3 Regione di instabilità

Il getto, che per il tratto iniziale è dritto, diventa instabile e nel suo transito verso il collettore si incurva e manifesta un andamento ondulatorio e oscillatorio. L'incurvarsi del getto fa sì che l'area superficiale aumenti: la densità delle cariche pertanto diminuisce. Diversi studi sono rivolti alla modellazione del getto sotto l'effetto del campo elettrico <sup>(42)(43)(44)(45)</sup>: il movimento a colpo di frusta è dato dalla concorrenza tra diverse forme di instabilità, quali instabilità di Raleigh, instabilità simmetrica rispetto all'asse, instabilità con incurvature. In particolare, la tipologia di instabilità che si ottiene dipende dal campo elettrico: campi elettrici intensi favoriscono instabilità a colpo di frusta (*whipping mode*). In questo caso la direzione preponderante delle forze repulsive che si instaurano all'interno del getto non è assiale. I movimenti del getto, paragonabili a colpi di frusta, sono racchiusi all'interno di uno spazio di forma conica, e sono arrangiati simmetricamente rispetto all'asse lungo il quale giace il tratto



dritto del getto. In questa fase, sia la velocità di aumento dell'area superficiale sia la velocità di evaporazione del solvente sono piuttosto elevate; il diametro del getto in questo modo si riduce ulteriormente. La fase dell'instabilità a frusta (*whipping instability*) è pertanto quella maggiormente responsabile nella riduzione delle dimensioni delle nanofibre durante il processo di elettrofilatura. In questo stadio, le forze che agiscono sul getto sono: la forza di gravità, la forza elettrostatica (allunga il getto e lo spinge verso il collettore), le forze repulsive di Coulomb (introducono l'instabilità e "movimenti a frusta"), le forze viscoelastiche (si oppongono alla frammentazione del getto nel campo elettrico), le forze di tensione superficiale (lavorano in opposizione allo stiramento del getto), le forze di attrito tra la superficie del getto e l'ambiente circostante (aria o gas che siano). La combinazione di tutte queste forze determina il diametro del getto. La descrizione quantitativa del processo risulta particolarmente difficile, dal momento che la maggior parte di queste forze variano molto velocemente nel tempo a causa dell'evaporazione del solvente e della dissipazione delle cariche. Di conseguenza, i modelli matematici che si hanno a disposizione circa la fase di instabilità non sono pienamente soddisfacenti. In Figura 3.4 si può vedere la forma del getto con il cono di Taylor, il tratto rettilineo e la zona di instabilità.



**Figura 3.4.** Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (*whipping instability*)

#### 3.2.2.4 Evaporazione del solvente

Durante il transito del getto verso il collettore, il solvente evapora. Quello che rimane sono nanofibre polimeriche. Idealmente non dovrebbe rimanere traccia di solvente nel momento i

cui il getto tocca il collettore, altrimenti le nanofibre polimeriche appena formate vengono nuovamente disciolte nel solvente residuo. La velocità di evaporazione del solvente dipende da una serie di fattori, fra i quali per esempio la distanza dal collettore e la tensione di vapore del solvente. Questa fase è molto importante ai fini del valore dei diametri delle fibre: infatti la dimensione delle nanofibre ottenute dipende anche dalla velocità di evaporazione del solvente e dal tempo impiegato da esso per evaporare.

### 3.2.3 Parametri

La tecnica dell'elettrofilatura è di per sé semplice: semplici sono infatti i principi su cui si basa e la strumentazione necessaria per realizzarla. Tuttavia, molto complesso è il sistema di variabili e fattori che vi prendono parte. I parametri in gioco sono diversi e si possono classificare in tre gruppi distinti, a seconda della loro origine e della loro natura: parametri della soluzione polimerica, condizioni di processo e condizioni ambientali. Nei tre paragrafi che seguono saranno esaminati nel dettaglio i gruppi appena elencati <sup>(46)</sup>.

#### 3.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica

I parametri legati alle proprietà della soluzione polimerica sono quelli che hanno un peso maggiore nel processo di elettrospinning. Il peso molecolare del polimero e la natura del solvente, la viscosità, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione, sono determinanti per la riuscita del processo e per la produzione di fibre con le caratteristiche desiderate. Di seguito si illustrano in breve i singoli parametri di soluzione e si dà spiegazione del perché essi risultino così importanti nell'ambito dell'elettrofilatura.

##### **1. Peso molecolare e viscosità**

La viscosità di una soluzione polimerica è strettamente correlata al peso molecolare del polimero da disciogliere; maggiore è il peso molecolare del polimero, maggiore sarà la viscosità della soluzione. Una delle condizioni necessarie per la formazione della fibra è che la soluzione abbia una viscosità sufficiente. Solo così infatti si evita la formazione di gocce; sono gli *entanglements* che si instaurano tra le catene polimeriche a mantenere coeso il getto e a evitare che esso si rompa dando origine a gocce di soluzione. Il numero di *entanglements* è strettamente correlato alla lunghezza delle catene polimeriche, che è direttamente proporzionale al peso molecolare del polimero in soluzione. L'impiego di un polimero ad alto peso molecolare non è l'unico modo per ottenere una soluzione sufficientemente viscosa: un

altro parametro che può giocare a favore della viscosità è la concentrazione del polimero in soluzione. Analogamente, un incremento della concentrazione significa un maggior numero di catene polimeriche e quindi un maggior numero di *entanglements*. Una soluzione non sufficientemente viscosa può portare sia alla rottura del getto e alla formazione di gocce, sia alla formazione di fibre cosparse di perline (si hanno fibre con piccole gocce disposte lungo di esse); in quest'ultimo caso, la viscosità della soluzione non è tale da vincere la tensione superficiale, e si ha come risultato una struttura di questo tipo (detta *a collana*).

## 2. Tensione superficiale

Perché il processo di elettrospinning possa iniziare, è necessario che la soluzione caricata per effetto del campo elettrico sia in grado di vincere la sua tensione superficiale. Tuttavia, anche una volta formato il getto la tensione superficiale può svolgere un ruolo negativo. Si ricordi innanzitutto che la tensione superficiale ha come effetto la diminuzione dell'area superficiale per unità di massa. Nel caso di una soluzione poco viscosa, le interazioni tra le molecole di solvente e le catene polimeriche sono scarse; pertanto ci sono una grande quantità di molecole di solvente libere, che tendono ad agglomerarsi tra loro per effetto della tensione superficiale. Questo non succede nel caso di soluzioni più viscosi, dove le interazioni tra solvente e polimero sono più significative. Quando la soluzione viene stirata sotto l'effetto del campo elettrico, le molecole di solvente vengono distribuite sulle catene polimeriche (a loro volta interagenti attraverso gli *entanglements*): in questo modo si riduce la tendenza delle molecole di solvente a interagire tra loro per formare agglomerati, effetto della tensione superficiale. Partire da soluzioni caratterizzate da tensione superficiale bassa, favorisce la formazione di fibre lisce. Per abbassare la tensione superficiale si può intervenire scegliendo solventi a bassa tensione superficiale, oppure introducendo dei tensioattivi in soluzione.

## 3. Conducibilità

Come detto precedentemente, l'elettrospinning prevede lo stiramento della soluzione per effetto della repulsione delle cariche sulla sua superficie. Di conseguenza, a una più elevata conducibilità corrisponde un maggior numero di cariche nel getto: l'effetto di *stretching* sarà quindi più rilevante, si avrà una riduzione del diametro delle fibre, nonché una minore tendenza a formare *perline*. Per aumentare la conducibilità è sufficiente aggiungere alla soluzione un piccolo quantitativo di sale. Il sale deve essere scelto tenendo presente che la mobilità degli ioni dipende dalla loro dimensione (ioni più piccoli hanno una mobilità maggiore); introdurre in soluzione ioni più piccoli significa quindi poter contare su una

maggiore mobilità degli stessi e ottenere un maggiore stiramento del getto. Un aumento eccessivo della conducibilità tuttavia causa l'instabilità del getto. La conducibilità quindi favorisce la formazione di fibre lisce e sottili, ma solo entro un certo *range*, oltre il quale si sfocia nell'instabilità e nella rottura del getto. Il *range* di conducibilità accettato dipende da sistema a sistema (sistema polimero–solvente).

#### **4. Natura del solvente**

La natura del solvente è un fattore rilevante per l'elettrospinning. In particolare, la costante dielettrica incide direttamente sulla morfologia delle fibre. L'impiego di solventi con elevata costante comporta una maggiore area di deposizione, a dimostrazione del fatto che viene amplificata la zona di instabilità; si ottengono in questo modo fibre lisce e di diametro ridotto (infatti, aumenta il percorso del getto dall'ago al collettore, e il getto viene quindi stirato maggiormente). Tuttavia la scelta del solvente non va fatta esclusivamente sulla base della sua costante dielettrica: non bisogna penalizzare le interazioni che si possono creare con il polimero, con conseguenze negative sulla solubilità. Nella scelta del solvente va perciò privilegiata la solubilità del polimero.

#### **3.2.3.2 Condizioni di processo**

Meno rilevanti dal punto di vista delle conseguenze che hanno sulla morfologia delle fibre, ma non per questo trascurabili, sono i parametri di processo. Tra questi si considerano: il voltaggio applicato, la portata, la temperatura della soluzione, il tipo di collettore, il diametro dell'ago e la distanza tra la punta dell'ago e il collettore.

##### **1. Voltaggio**

Il voltaggio induce le cariche all'interno della soluzione, generando una certa forza elettrostatica. Aumentando il valore del voltaggio fino a superare un determinato valore critico, la forza elettrostatica è tale da vincere la tensione superficiale e consentire lo sviluppo del cono di Taylor e la formazione del getto. In funzione della portata, sarà necessario impostare un voltaggio più o meno elevato per garantire la stabilità del cono di Taylor. Per effetto delle forze repulsive presenti nel getto e del campo elettrico generato dalla differenza di potenziale tra l'ago e il collettore, la soluzione viene stirata. Il voltaggio applicato e il campo elettrico che ne consegue incidono in modo diretto sullo stiramento e sull'accelerazione del getto, hanno quindi un impatto significativo sulla morfologia delle fibre. In generale, voltaggi più elevati determinano un campo elettrico più forte e forze

coulombiane più importanti: lo stiramento del getto aumenta, i diametri delle fibre diminuiscono e aumenta la velocità di evaporazione del solvente. Voltaggi troppo elevati tuttavia causano un'accelerazione del getto tale da ridurre drasticamente il tempo di transito del getto verso il collettore; le fibre non dispongono così del tempo necessario per lo *stretching* e l'elongazione: ne risultano fibre con diametri più elevati. Il voltaggio applicato incide sulla morfologia delle fibre anche relativamente alla formazione di perline e alla cristallinità delle fibre. Dal momento che la forma del campo elettrico (la direzione e la geometria delle linee di campo) influisce non poco sulla morfologia delle fibre, spesso vengono utilizzati elettrodi aggiuntivi e collettori particolari per ottenere delle fibre con determinate caratteristiche.

## **2. Portata**

La portata determina il quantitativo di soluzione disponibile per l'elettrospinning nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: in funzione del voltaggio applicato è necessario impostare un determinato valore di portata se si vuole mantenere costante e stabile il cono di Taylor. All'aumentare della portata ci si aspetta che il diametro delle fibre aumenti, dal momento che maggiore è il volume di soluzione da filare nell'unità di tempo. Questo però non è sempre vero; se la portata è uguale alla velocità con cui la soluzione è 'tirata' dal getto (determinata dalla forza del campo elettrico e quindi dal voltaggio), all'aumentare della portata aumenta il numero di cariche. In tal caso, lo stiramento del getto è maggiore e le fibre prodotte hanno diametri minori, in contrasto con quanto detto precedentemente. Se si lavora con portate maggiori, a causa del maggiore volume di soluzione da trattare, il tempo necessario perché il solvente evapori del tutto è più alto. Se la velocità con cui il getto si sposta verso il collettore è molto elevata, e quindi il tempo impiegato per raggiungere il collettore è molto ridotto, il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare. Le fibre pertanto, quando si depositano sul collettore e entrano in contatto con le fibre già depositate, si fondono insieme e si sciolgono, proprio a causa del solvente residuo. Per questo motivo è quindi più opportuno lavorare con portate più basse, in modo tale da consentire la completa evaporazione del solvente.

## **3. Tipo di collettore**

Il collettore generalmente è una piastra di materiale conduttore, che viene messa a terra per garantire che la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore stesso rimanga stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore, le cariche presenti sulla superficie del

getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente sul collettore, facendo crollare la differenza di potenziale e quindi il numero di fibre depositate. Inoltre, a causa dell'accumulo di carica sul collettore si creano delle forze di repulsione che ostacolano la deposizione di nuove fibre. Ne risulta un *mat* di fibre molto rado rispetto a quello che si ottiene nel collettore messo a terra, dove le cariche che si depositano vengono dissipate non appena toccano il collettore. Anche nel caso di un collettore conduttore si può verificare quello che succede nel caso di un collettore non conduttore: quando lo strato di nanofibre depositato diventa consistente, si ha lo stesso fenomeno di accumulo di cariche e l'insorgenza di forze repulsive che impediscono il depositarsi di nuove fibre. Spesso vengono scelti collettori caratterizzati da un disegno (*pattern*): le linee del *pattern* presente sul collettore diventano le linee preferenziali lungo le quali si depositano le fibre. La rete di fibre depositata riproduce quindi il *pattern* del collettore. C'è poi la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento. I collettori rotanti permettono di ottenere fibre maggiormente allineate. Inoltre danno più tempo al solvente per evaporare, oltre a velocizzare l'evaporazione stessa.

#### **4. Diametro dell'ago**

Aghi con diametro interno inferiore riducono la tendenza a formare goccioline lungo le fibre e consentono di ottenere fibre con diametri ridotti. Questo accade perché nel caso di aghi con diametro interno piccolo la tensione superficiale della soluzione sulla punta dell'ago aumenta ed è necessaria quindi una forza di Coulomb più grande per rompere la goccia e formare il getto (a parità di voltaggio applicato). L'accelerazione del getto pertanto diminuisce e la soluzione dispone di più tempo per essere stirata prima di raggiungere il collettore. Tuttavia, con aghi troppo piccoli talvolta non è possibile riuscire a far uscire una goccia di soluzione dalla punta.

#### **5. Distanza tra la punta dell'ago e il collettore**

Variando la distanza tra la punta dell'ago e il collettore cambiano sia il tempo che il getto impiega per raggiungere il collettore, sia la forza del campo elettrico. Quando la distanza tra l'ago e il collettore è ridotta, il getto avrà uno spazio minore da percorrere prima di raggiungere il collettore; inoltre, aumentando così il campo elettrico, l'accelerazione del getto sarà maggiore. Di conseguenza il solvente non avrà il tempo sufficiente per evaporare. Secondo le caratteristiche della soluzione, la distanza può incidere anche sulla morfologia delle fibre ottenute. Se per esempio la distanza è troppo bassa, la forza del campo elettrico aumenta a tal punto da incrementare notevolmente l'instabilità del getto: si favorisce in questo

modo la formazione di goccioline lungo le fibre. Aumentando la distanza, il getto ha più tempo per essere stirato e si ottengono quindi fibre di diametro inferiore. Tuttavia, se la distanza supera un certo valore, correlato alla differenza di potenziale impostata, il campo elettrico non è abbastanza forte e lo *stretching* delle fibre è minore. Per distanze eccessive non si ha alcuna deposizione di fibre. Fissato il campo elettrico, bisogna quindi trovare la distanza ottimale che permette di massimizzare lo stiramento delle fibre e l'evaporazione del solvente e minimizzare i diametri delle fibre.

### 3.2.3.3 Parametri ambientali

L'effetto dell'ambiente esterno sul processo di elettrospinning non è ad oggi un campo studiato in modo molto approfondito. Qualsiasi interazione tra l'ambiente circostante e la soluzione polimerica può avere effetti sulla morfologia della fibre ottenute. Inoltre, qualsiasi variazione che si presenta nell'ambiente in cui il processo viene condotto può influenzare il campo elettrico e quindi il processo stesso. I principali parametri ambientali indagati sono: umidità, tipo di ambiente, temperatura e pressione.

#### **1. Umidità**

Se l'umidità dell'ambiente è elevata, sulle fibre si possono formare dei pori le cui dimensioni dipendono dallo stesso grado di umidità. Questo accade perché il getto, a causa dell'evaporazione del solvente, si raffredda e al contatto con la sua superficie il vapore acqueo presente nell'aria può condensare. I pori sono dovuti all'evaporazione dell'acqua e del solvente. L'umidità incide anche sulla velocità di evaporazione del solvente: quando l'umidità è molto bassa il solvente evapora in fretta; l'evaporazione del solvente può essere anche maggiore della velocità con cui la soluzione polimerica fuoriesce dall'ago. Se si verifica questo, l'ago si ottura nel giro di pochi minuti. Infine l'umidità influenza anche la distribuzione delle cariche, ma questo è un problema ancora da studiare.

#### **2. Tipo di ambiente**

La composizione dell'aria che costituisce l'ambiente per l'elettrofilatura ha un impatto sul processo. Gas diversi in presenza di campo elettrico si comportano in modo differente.

#### **3. Temperatura**

L'aumento di temperatura gioca un duplice ruolo: da un lato comporta una maggiore velocità di evaporazione del solvente, dall'altro riduce la viscosità della soluzione polimerica e favorisce la solubilità del polimero nel solvente. Ad alte temperature quindi, le forze

coulombiane sono in grado di esercitare sul getto uno *stretching* maggiore dal momento che la viscosità è più bassa (si ricordi che la viscosità è la resistenza che un fluido offre se sottoposto a una forza). L'elettrospinning trae quindi beneficio dall'aumento della temperatura. Bisogna fare attenzione però quando si lavora con sostanze biologiche, quali per esempio enzimi e proteine, che sono estremamente termosensibili.

#### 4. Pressione

In generale, ridurre la pressione dell'ambiente esterno non migliora il processo di elettrospinning. Quando si lavora a pressioni inferiori alla pressione atmosferica, la soluzione polimerica viene risucchiata verso l'esterno, causando forti instabilità nella fase di avvio del getto. Mano a mano che la pressione cala la soluzione inizia a bollire sulla punta dell'ago. A pressioni molto basse non è possibile condurre il processo dal momento che le cariche vengono dissipate istantaneamente.

#### 3.2.4 Modelli teorici

Come già detto precedentemente, Taylor ha introdotto il concetto di voltaggio critico e ne ha determinata la formulazione. Il voltaggio critico è quindi quel valore di voltaggio in corrispondenza del quale, tenendo costanti tutti gli altri parametri, la goccia di soluzione polimerica presente sulla punta dell'ago viene deformata fino a formare un cono (cono di Taylor) e rimane in equilibrio sotto l'azione del campo elettrico e della tensione superficiale. Il voltaggio critico è dato da:

$$V_C^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 1.5\right] (0.117\pi RT) \quad (3.7)$$

dove  $V_C$  è il volume critico,  $h$  è la lunghezza dell'ago,  $R$  il diametro interno dell'ago,  $L$  la distanza tra punta dell'ago e collettore e  $T$  la temperatura.

Si noti come la formula appena riportata non tenga conto né della conducibilità né della viscosità; tuttavia può servire come riferimento nel caso di soluzioni con viscosità medio basse e poco conduttive.

Nel 1971 Baumgarten osservò che l'aumento della viscosità provoca un aumento del diametro delle fibre, secondo la seguente legge:

$$d = \eta^{0.5} \quad (3.8)$$



dove  $d$  è il diametro delle nanofibre e  $\eta$  è la viscosità della soluzione.

Altri studi <sup>(44)</sup> riportano metodi quantitativi in grado di valutare le condizioni ottimali perché il processo di elettrospinning si realizzi, cercando di analizzare i vari aspetti coinvolti, come forma e densità di carica del getto che esce dal capillare. Questi metodi si basano sulle equazioni di conservazione della massa, della quantità di moto e della carica.

## 1. Conservazione della massa

Si consideri una porzione infinitesima di getto di lunghezza  $dz$ ; la massa in essa contenuta risulta essere pari a:

$$m = \rho\pi D^2 (dz) \quad (3.9)$$

dove  $\rho$  è la densità della soluzione e  $D$  il diametro del getto. Dopo un intervallo di tempo infinitesimo  $dt$  si ha:

$$\rho\pi D^2 v(dt) \Big|_z - \rho\pi D^2 v(dt) \Big|_{z+dz} = 0 \quad (3.10)$$

dove  $v$  è la velocità del liquido. Dalla (2.10) segue la (2.11):

$$\frac{\partial D^2}{\partial t} + \frac{\partial v D^2}{\partial z} = 0 \quad (3.11)$$

## 2. Conservazione della quantità di moto

Per la quantità di moto si ha:

$$\rho\pi D^2 v^2(dt) \Big|_z - \rho\pi D^2 v^2(dt) \Big|_{z+dz} + p\pi D^2(dt) \Big|_z - p\pi D^2(dt) \Big|_{z+dz} = 0 \quad (3.12)$$

dove  $p$  è la pressione del liquido. Da questa equazione risulta:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho D^2} \frac{\partial p D^2}{\partial z} \quad (3.13)$$

Di seguito si riporta l'equazione di bilancio ricavata da Feng <sup>(47)</sup>, più precisa e dettagliata dal momento che tiene conto di un maggior numero di fenomeni e fattori che possono incidere sul comportamento del getto:

$$\frac{d}{dz} (\pi D^2 \rho v) = \pi D^2 \rho g + \frac{d}{dz} [\pi D^2 (-p + \tau_{zz})] + \frac{\gamma}{D} 2\pi D D' + 2\pi D (t_t - t_n D') \quad (3.14)$$

dove  $g$  è l'accelerazione di gravità,  $\gamma$  è la tensione superficiale,  $D'$  è la distanza tra la superficie del getto e l'asse del getto,  $t_t$  e  $t_n$  sono le forze di trazione rispettivamente tangenziale e normale alla superficie del getto, dovute al campo elettrico.

### 3. Conservazione della carica

Feng <sup>(47)</sup> ha proposto la relazione di conservazione della carica:

$$I = \pi D^2 K E + 2\pi D v \sigma \quad (3.15)$$

con  $I$  corrente elettrica,  $K$  conduttività del liquido,  $E$  componente verticale del campo elettrico,  $\sigma$  densità superficiale di carica.

Le forze che agiscono sul getto devono soddisfare la seconda legge di Newton. Un modello suggerito che però non tiene conto dell'instabilità del getto <sup>(48)</sup>:

$$m \frac{d^2 P}{dt^2} = f_C + f_E + f_V + f_S + f_A + f_G \quad (3.16)$$

Di seguito sono descritte le espressioni per le forze che rientrano nell'equazione sopra riportata (2.17)-(2.22).

Forza di Coulomb:

$$f_C = \frac{e^2}{l^2} \quad (3.17)$$

Forza elettrica:

$$f_E = -\frac{eV}{L} \quad (3.18)$$

Forza viscoelastica:

$$f_V = \frac{d\sigma_V}{dt} = \frac{G}{l} \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\eta} \sigma_V \quad (3.19)$$

Tensione superficiale:

$$f_S = \frac{\alpha \pi D^2 k}{\sqrt{(x_i^2 + y_i^2)}} [i|x| \text{sign}(x) + j|y| \text{sign}(y)] \quad (3.20)$$

Forza di attrito con l'aria:

$$f_A = 0.65 \pi D \rho_{aria} v^2 \left( \frac{2vD}{v_{aria}} \right)^{-0.81} \quad (3.21)$$

Forza gravitazionale: 
$$f_G = \rho g \pi D^2 \quad (3.22)$$

dove  $e$  è la carica elettrica,  $l$  la lunghezza del getto rettilineo ideale,  $V$  la differenza di potenziale,  $L$  la distanza tra la goccia e il collettore,  $\sigma_V$  la tensione viscoelastica,  $G$  il modulo elastico,  $\eta$  la viscosità,  $\alpha$  il coefficiente della tensione superficiale,  $k$  la curvatura del getto,  $\rho$  la densità e  $\nu$  la viscosità cinematica.

### 3.2.5 Possibili strutture delle nanofibre

Variando i parametri dell'elettrospinning si possono ottenere nanofibre differenti dal punto di vista morfologico. In particolare, diversi studi descrivono la produzione di fibre porose, a nastro, ramificate, elicoidali e cave. A seconda dell'applicazione cui le fibre sono destinate, risulta conveniente scegliere un tipo di nanofibra piuttosto che un altro <sup>(46)</sup>.

Per esempio quando è necessario disporre di superfici elevate, diventano utili nanofibre porose. L'umidità dell'ambiente riveste un ruolo importante per la produzione di fibre porose ma non è l'unico parametro che entra in gioco: significativi sono, infatti, anche il tipo di polimero e il solvente impiegati. Durante la fase di evaporazione del solvente la soluzione diventa instabile dal punto di vista termodinamico e si ha la formazione di due fasi distinte, l'una ricca di polimero, l'altra povera di polimero. La fase ricca solidifica molto in fretta e va a formare la matrice all'interno della quale si creano i pori originati dalla fase povera di polimero (la cui solidificazione è più lenta).

Il meccanismo con cui si producono nanofibre a forma di nastro (piatte) è strettamente connesso all'evaporazione del solvente. In particolare se il solvente non evapora completamente, le fibre sono ancora umide quando raggiungono il collettore e quindi si appiattiscono per l'impatto <sup>(48)</sup>.

Le fibre ramificate si ottengono quando getti secondari più piccoli si sviluppano dal getto principale, oppure quando il getto si rompe in più getti. Questo accade perché durante la fase di stiramento e di evaporazione del solvente, la forma e la quantità di carica per unità superficiale presente nel getto vengono modificate; ne consegue che l'equilibrio tra le forze elettriche e la tensione superficiale non è più rispettato e il getto diventa instabile. Questa instabilità porta al diramarsi di uno o più getti dimensioni inferiori a quelle del getto principale.

Le fibre elicoidali vengono prodotte a partire dalla miscela di due polimeri differenti, dei quali uno dei due è conduttore. Quando la fibra viene depositata sul collettore, le cariche del polimero conduttore risalgono sulla superficie della fibra: in questo modo si crea uno squilibrio tra le forze elettrostatiche repulsive e le forze viscoelastiche. Quello che accade è che la struttura della fibra viene modificata nel tentativo di ritornare a una situazione di equilibrio tra le forze, si formano in questo modo fibre elicoidali <sup>(49)</sup>.

Fibre cave si possono ottenere sfruttando la tecnica dell'elettrospinning coassiale. Vengono usati un polimero e un olio minerale. La parte centrale viene rimossa con un bagno in un solvente che sia in grado di sciogliere l'olio ma non il polimero <sup>(50)</sup>. Le fibre cave permettono di funzionalizzare la superficie esterna e quella interna in maniera differente: questo rende le nanofibre più efficaci in vista del loro utilizzo, oltre che più flessibili dal punto di vista applicativo, dal momento che il tipo di funzionalizzazione sarà specifica a seconda dell'impiego <sup>(51)</sup>.

Ancora grazie alla tecnica dell'elettrofilatura coassiale, si possono ottenere fibre con composizione diversa, usando due polimeri differenti, uno sul lato interno (cuore o *core*) e l'altro sul lato esterno (guscio o *shell*). La tecnica coassiale consiste nell'utilizzare due capillari uno dentro l'altro, dentro i quali passano rispettivamente il polimero che farà da guscio e il polimero che farà da cuore. Un'altra tecnica che permette di ottenere fibre di diversa composizione è quella dell'*electrospinning side-by-side*, dove i due capillari vengono posizionati affiancati <sup>(52)</sup>.

### 3.2.6 Applicazioni

Per quanto riguarda i campi di applicazione delle nanofibre, si possono identificare quattro grandi aree di interesse: Bioingegneria, Ingegneria Ambientale e Biotecnologie, Energia ed Elettronica e, infine, Difesa e Sicurezza <sup>(46)</sup>.

#### 3.2.6.1 Bioingegneria

Nel campo della Bioingegneria le nanofibre vengono utilizzate per l'ingegneria tissutale (ricostruzione dei tessuti), la medicazione di ferite, membrane di affinità e rilascio di farmaci.

Nel caso della ricostruzione dei tessuti e della medicazione di ferite, le nanofibre fungono da *scaffold*, che, opportunamente immersi nella coltura cellulare, favoriscono la crescita e la proliferazione delle cellule. Le cellule stesse vengono impiantate all'interno delle matrici di

supporto, che vengono successivamente inserite nel corpo del paziente al fine di riparare e ricostruire il tessuto lesionato. La maggior parte dei tessuti presenti nel corpo umano presenta una struttura fibrosa; questo ha permesso di focalizzare l'attenzione su *scaffolds* nanostrutturati, come supporti atti a questo scopo. Diversi studi riportano la produzione di *scaffolds* attraverso l'elettrospinning per la ricostruzione di tessuti vascolari, cartilagini, nervosi e ossei.

La medicazione di ferite (*wounddressing*) è una terapia che ha lo scopo di riparare la pelle lesionata a causa di ustioni e ferite. L'impiego di membrane di nanofibre in questo settore permette di soddisfare requisiti quali elevata permeazione di gas e protezione da infezioni e disidratazione. L'obiettivo ultimo è quello di riuscire a realizzare una struttura caratterizzata da elevata porosità, oltre che da ottime proprietà di barriera.

Per quanto riguarda il rilascio di farmaci, le nanofibre vengono utilizzate come "veicolo" per portare e rilasciare appunto il farmaco. Per esempio, sono state realizzate membrane di nanofibre polimeriche in cui sono incorporati farmaci. Il principio attivo viene introdotto nella soluzione polimerica e successivamente vengono prodotte le nanofibre tramite elettrospinning. E' importante, ai fini di questo tipo di applicazione, studiare e monitorare la velocità di rilascio del farmaco da parte delle membrane, e di conseguenza il tempo di rilascio. La velocità di rilascio dipende da diversi fattori, fra cui il quantitativo totale di principio attivo presente, il diametro delle fibre e la distribuzione del principio attivo all'interno delle stesse nanofibre. A seconda delle necessità terapeutiche quindi si può giocare con questi parametri per ottenere un prodotto con le caratteristiche desiderate.

Le membrane di affinità (*affinity membranes*) hanno la funzione di separare le molecole bersaglio usando ligandi legati chimicamente alla superficie delle nanofibre. La separazione si basa sulla selettività delle membrane e della loro capacità di intrappolare determinate molecole, specifiche a seconda dei ligandi presenti sulla superficie delle membrane stesse. Queste membrane, poste a confronto con le tradizionali colonne di filtrazione, presentano un'efficienza di separazione assai maggiore, grazie all'elevata area superficiale che le fibre stesse offrono.

### 3.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologia

In riferimento a questi settori, le nanofibre si rivelano essere ottime per la produzione di membrane per la filtrazione e per la neutralizzazione di batteri (membrane antibatteriche).

La filtrazione consente di purificare l'aria sia da particelle solide, quali virus, polveri di varie origini, etc., sia da particelle liquide, quali smog, umidità, solventi chimici e altri. Si tratta in entrambi i casi di particelle molto piccole; pertanto, per filtrare particelle ultrafini, liquide o solide che siano, è necessario disporre di una struttura porosa caratterizzata da pori molto piccoli o da uno spessore significativo. Le perdite di carico per un gas che attraversa un mezzo di questo tipo sono piuttosto elevate; risulta quindi necessario disporre di un'elevata pressione. È auspicabile, sulla base di queste considerazioni, riuscire a realizzare mezzi filtranti con basse perdite di carico ed è proprio qui che entrano in gioco le nanofibre. Membrane di nanofibre presentano infatti elevata efficienza di filtrazione, pur mantenendo elevata la permeabilità ai gas e quindi basse perdite di carico.

Se la superficie delle nanofibre viene chimicamente modificata con sostanze in grado di uccidere batteri, ecco che questi filtri diventano utili anche come filtri antibatterici.

Inserendo all'interno delle nanofibre particelle di catalizzatore, le membrane di nanofibre possono essere anche utilizzate nell'ambito della fotocatalisi. Inoltre, sempre a questo scopo, si possono realizzare membrane puramente ceramiche.

#### 3.2.6.3 Energia ed Elettronica

Come è noto, grandi sforzi sono stati fatti nella ricerca nel campo dell'energia pulita e delle energie rinnovabili. Ne sono esempio i generatori eolici e solari, la batteria a idrogeno e le batterie polimeriche. Studi recenti si sono rivolti a creare delle batterie costituite da membrane di nanofibre polimeriche come una nuova tipologia di generazione di energia. Le nanofibre diventano utili a questo scopo dal momento che godono di una struttura porosa dovuta alla rete di fibre stesse e di un'elevata area specifica (poco ingombro per elevate superfici disponibili). Pertanto diversi studiosi hanno lavorato alla progettazione e realizzazione di batterie a polimeri usando nanofibre di polimeri conduttori.

#### 3.2.6.4 Difesa e sicurezza

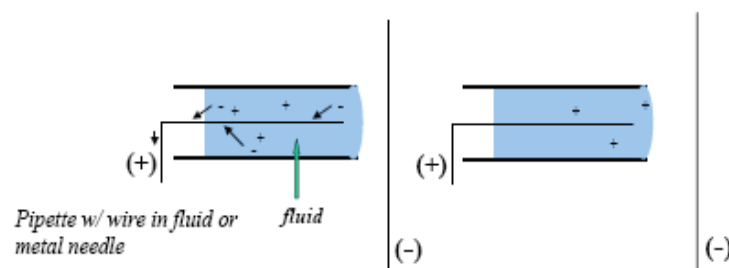
Nel settore della difesa e sicurezza le nanofibre trovano impiego nell'abbigliamento protettivo per agenti chimici e biologici e nei sensori (biosensori, sensori chimici, sensori ottici e sensori di gas). Negli ultimi anni si è spesso parlato di mezzi di distruzione di massa e attacchi terroristici connessi all'uso di sostanze tossiche. Diverse ricerche sono quindi state effettuate nel campo dell'abbigliamento protettivo. Le nanofibre diventano parte di un tessuto filtrante,

in grado di intrappolare sostanze e particelle che possono essere dannose per l'organismo umano. A titolo di esempio si citano mascherine con filtri per il gas nervino.

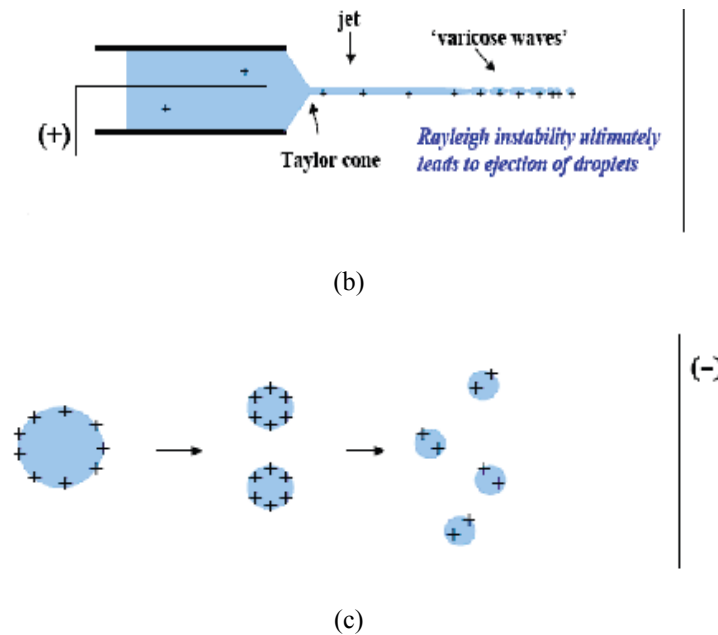
La seconda applicazione nel campo della difesa e della sicurezza è quella relativa ai sensori. I sensori sono dei dispositivi in grado di trasformare risposte fisiche o chimiche in segnali elettrici. Sensori caratterizzati da un'elevata sensibilità si possono produrre a partire da nanofibre con un'elevata area specifica. Il principio su cui si basano questi sensori è quello di sfruttare la reazione chimica o fisica tra la sostanza da rilevare e quella in grado di rilevarla. Successivamente, il sensore converte il risultato del fenomeno fisico o chimico che si verifica in un *output* di natura elettrica; da questo si risale infine a una misura quantitativa della sostanza da rilevare.

### 3.3 L'elettrospraying

Il processo di elettrospraying è, per molti aspetti, simile all'elettrofilatura poiché anch'esso si basa sull'utilizzo di un potenziale applicato al fine di generare un getto elettricamente carico. La sostanziale differenza sta nel fatto che, mentre nell'elettrospinning il getto viene stirato generando sottili fibre sul collettore, nell'elettrospraying si ha l'atomizzazione del getto liquido della soluzione/sospensione trattata. Il vantaggio di tale processo è che le gocce dello spray possono essere estremamente piccole, anche dell'ordine dei nanometri. La loro dimensione dipende direttamente dal voltaggio e dalle forze elettriche che si applicano allo spray. Più precisamente il meccanismo di funzionamento dell'elettrospraying prevede, a seguito dell'induzione di carica impartita da un generatore di tensione, l'emissione di un getto liquido da un orifizio nel momento in cui la repulsione tra le cariche sovrasta la tensione superficiale.



(a)



**Figura 3.5.** Fasi del processo di elettrospraying. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce

L'evaporazione del solvente comporta poi la riduzione delle dimensioni delle gocce e la loro ulteriore frammentazione; tali fasi sono illustrate in Figura 3.5.

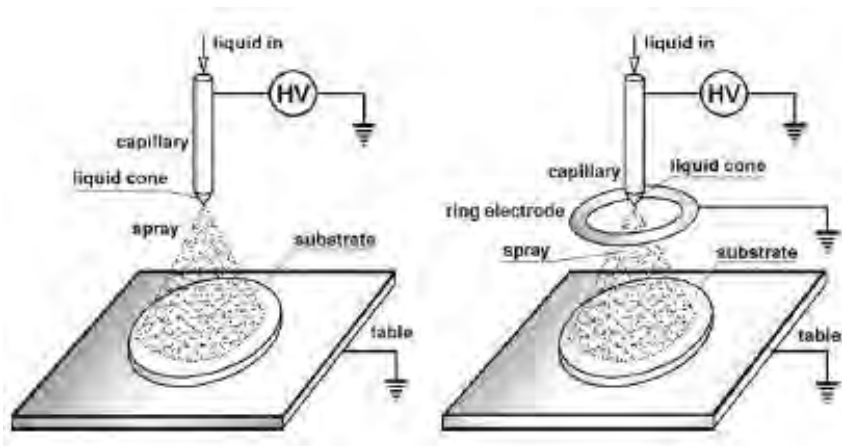
La transizione "spray-spin", e quindi la formazione di gocce piuttosto che di fibre, dipende dalla presenza e dall'intensità delle forze viscoelastiche, nonché dalla tensione superficiale e dalla conducibilità elettrica delle soluzioni trattate.

L'attrezzatura richiesta dal processo di elettrospraying è praticamente la medesima dell'elettrospinning. L'apparato strumentale è infatti composto da: una siringa (non più contenente una soluzione polimerica, ma la sospensione da atomizzare), una pompa volumetrica, un elettrodo in contatto con la sospensione, un generatore di alta tensione collegato all'elettrodo e un collettore, collegato a terra, per la raccolta delle nanoparticelle.

Tuttavia esistono svariate configurazioni di processo in letteratura, tra queste risultano particolarmente interessanti le due configurazioni mostrate in Figura 3.6, che si differenziano l'una dall'altra a seconda dell'impiego o meno di un elettrodo aggiuntivo. L'elettrodo aggiuntivo è una soluzione impiegata per ottenere uno spray più ampio, uniforme, meno instabile e che dà vita a gocce di dimensione minore. A ridosso dell'anello infatti la componente orizzontale del vettore campo elettrico è maggiore di quella verticale e ciò



comporta una deposizione più ampia ed uniforme. Inoltre l'elettrodo aggiuntivo serve ad incrementare l'intensità del campo elettrico che, viceversa, diminuirebbe anche a distanze molto brevi tra l'elettrodo di induzione ed il collettore. Adottando questa configurazione vi è però uno svantaggio che deriva dalla parziale perdita di aerosol sull'anello che, essendo a potenziale zero, rappresenta una superficie di deposizione delle gocce elettrificate uscenti dall'orifizio.



**Figura 3.6.** Due configurazioni differenti del processo di elettrospraying: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra)

Per quanto riguarda i parametri che governano il processo di elettrospraying si rimanda al §3.2.2. Essi infatti sono gli stessi dell'elettrospinning, con la differenza che, ad esempio, i parametri che nell'elettrofilatura causano un maggior *stretching* sulle fibre, in questo caso produrranno una maggior frammentazione e una migliore uniformità di distribuzione delle particelle.

Per ciò che riguarda invece i campi di applicazione dell'elettrospraying, data la sua elevata efficienza di deposizione questa tecnica può trovare spazio in numerosi processi. Per esempio si utilizza molto per la produzione dei moderni materiali destinati alla nanotecnologia, alla microelettronica e alla micromeccanica. In questo lavoro di tesi il processo di elettrospraying, invece, verrà utilizzato come metodo di deposizione delle nanoparticelle di catalizzatore sopra un substrato di nanofibre polimeriche.



# Capitolo 4

## Materiali e metodi

In questo capitolo verranno presentati i materiali, le procedure e le apparecchiature necessarie per la produzione delle membrane funzionalizzate, inoltre verranno descritte le strumentazioni utilizzate per la loro caratterizzazione.

### 4.1 Materiali

Le strade seguite per generare le membrane sono due, come già detto in precedenza, e in entrambe si è partiti da un polimero in polvere che è stato poi funzionalizzato, nel primo caso, facendolo reagire con un'ammina, mentre nel secondo si è fatta un'idrolisi della polvere stessa utilizzando una soluzione di NaOH.

Si sono poi sciolte le polveri in un solvente per poter in seguito elettrofilare la soluzione tramite la tecnica dell'elettrospinning.

#### 4.1.1 Polimero

Il polimero utilizzato per la reazione di funzionalizzazione e per produrre le fibre tramite "elettrospinning" è il poliacrilonitrile (PAN) copolimero con acetato di vinile, la cui formula di struttura è riportata in Figura 2.1.

Il PAN è generalmente utilizzato per produrre fibre sintetiche dotate di notevoli proprietà meccaniche e resistenti all'invecchiamento e ad agenti fisici e chimici.

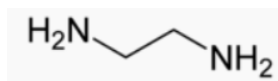
### 4.1.2 Ammina

L'ammina utilizzata è l'etilendiammina (EDA), la cui formula di struttura è riportata in figura 4.1.

È stato scelto questo reagente in quanto studi precedenti, che utilizzavano l'esametildiammina, hanno mostrato che con quest'ultima si aveva una reticolazione troppo elevata e quindi non era possibile spingere troppo la reazione ed ottenere un grado di funzionalizzazione abbastanza alto.

L'etilendiammina, avendo una catena più corta, dovrebbe consentire di far avvenire la reazione in condizioni più favorevoli, in modo da far reagire più gruppi nitrili ed ottenere maggiori siti di legame per la CO<sub>2</sub>.

Le catene che si legano al polimero hanno ancora come gruppi terminali dei gruppi amminici primari, i più affini all'anidride carbonica e che quindi ne permettono un maggiore adsorbimento.



**Figura 4.1.** Formula di struttura dell'etilendiammina

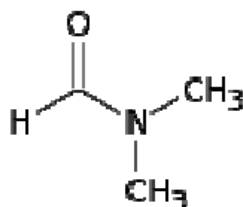
Essa è stata fornita dalla Sigma-Aldrich e si presenta in condizioni ambiente come un liquido trasparente dall'odore sgradevole. Le sue caratteristiche tecniche sono riportate in Tabella 4.1.

**Tabella 4.1.** Caratteristiche e proprietà dell'etilendiammina

Peso molecolare [g/mol]	Temperatura di ebollizione [°C]	Temperatura di fusione [°C]	Tensione di vapore (a 20°C) [hPa]	Punto di infiammabilità [°C]	Densità di vapore
60	118	8.5	13	38	2.07

### 4.1.3 Solventi

Il solvente utilizzato è l'*N,N*-Dimetilformammide (DMF), la cui formula è riportata in figura 4.2; esso viene utilizzato per sciogliere le polveri e rendere così possibile l'elettrofilatura del polimero.



**Figura 4.2.** Formula di struttura dell'*N,N*-Dimetilformammide

La scelta del solvente è di fondamentale importanza perché deve permettere le condizioni ottimali di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione, in modo da rendere possibile l'elettrospinning.

Anche la DMF è fornita dalla Sigma-Aldrich e le sue caratteristiche sono riportate in tabella 4.2.

**Tabella 4.2.** Caratteristiche e proprietà della DMF

Peso molecolare [g/mol]	Temperatura di ebollizione [°C]	Viscosità (a 20°C) [cP]	Tensione superficiale (a 20°C) [mN/m]	Costante dielettrica (a 25°C)	Tensione di vapore (a 20°C) [kPa]
73.09	153	0.92	37.1	36.7	0.38

Per la funzionalizzazione del PAN così come per la purificazione è stata impiegata inoltre acqua distillata.

### 4.1.4 Idrossido di sodio

Per funzionalizzare il poliacrilonitrile tramite idrolisi si è utilizzata una soluzione di NaOH 1M, la quale si è ottenuta sciogliendo della soda caustica in acqua distillata.

Si è deciso di utilizzare una soluzione alcalina per idrolizzare il PAN in quanto l'idrolisi porta i gruppi amminici primari a legarsi direttamente al polimero, e si dovrebbero evitare così i problemi di reticolazione descritti sopra per le ammine.

La soda caustica utilizzata si trova sottoforma di pellets di colore bianco, e viene fornita anch'essa dalla Sigma-Aldrich.

In Tabella 4.3 vengono riportate le proprietà del reagente.

**Tabella 4.3.** *Caratteristiche e proprietà dell'NaOH*

Peso molecolare [g/mol]	Temperatura di ebollizione [°C]	Densità in c.s. [g/cm <sup>3</sup> ]	Temperatura di fusione [°C]	Solubilità in acqua (a 20°C) [g/L]	Tensione di vapore (a 20°C) [kPa]
40	1390	2.13	323	1090	< 24

## 4.2. Strumenti per l'elettrospinning

Sono di seguito riportate le apparecchiature utilizzate per le prove di *elettrospinning* e l'*elettrospinning coassiale*.

### 4.2.1 Apparecchiatura per l'elettrospinning

I principali componenti che costituiscono l'impianto per il processo di elettrospinning sono:

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

Nella Figura 4.3 si può osservare uno schema relativo ad un tipico impianto per l'elettrospinning. Per questi esperimenti l'ambiente di lavoro è stato delimitato da una camera in policarbonato (PC) al fine di evitare perturbazioni esterne.

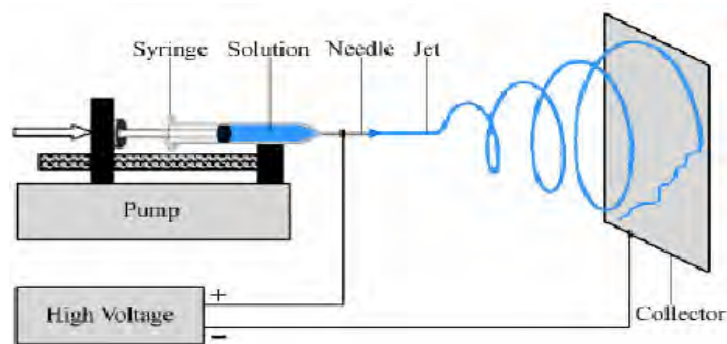


Figura 4.3. Schema dell'impianto impiegato per l'elettrospinning

Inoltre, al fine di determinare e monitorare le condizioni ambientali, è stato usato un termigrometro HD 2301 della Delta Ohm in grado di misurare temperatura ed umidità relativa media.

L'apparecchiatura utilizzata invece per l'elettrospinning coassiale prevede l'utilizzo, rispetto alle apparecchiature finora elencate, di una pompa volumetrica aggiuntiva e di due aghi concentrici attraverso cui passano due diverse soluzioni.

### 4.3 Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura

La caratterizzazione delle membrane prevede: caratterizzazione morfologica al microscopio elettronico a scansione (SEM), spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR), analisi termogravimetrica (TGA) e analisi dinamica meccanica (DMA).

#### 4.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), inventato dai tedeschi Ernst Ruska e Max Knoll nel 1931 e perfezionato dai fratelli Hans e Zacharias Janssen nel 1935, è un tipo di microscopio che, a differenza dei microscopi ottici, non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni. I fotoni che compongono un raggio di luce infatti posseggono una lunghezza d'onda molto maggiore degli elettroni e dato che il potere di risoluzione di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata, usando elettroni è possibile raggiungere una risoluzione di parecchi ordini di grandezza superiore.

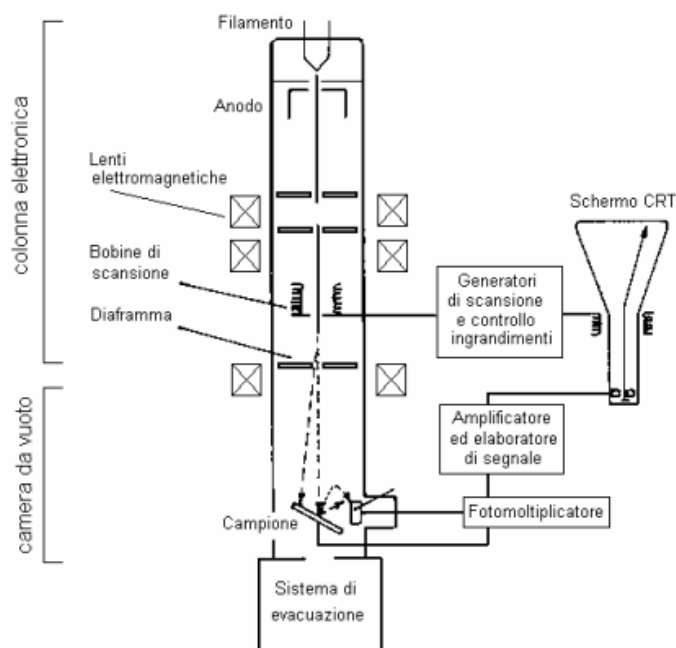
Il SEM è dunque uno strumento elettro-ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione. Proprio per tali motivi il SEM, 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 d'area, 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 dimensione (di qualunque forma, fino a circa un decimetro cubo). Anche la preparazione dei campioni stessi è semplice perché, qualora essi non siano naturalmente conduttivi (come nel caso di questo lavoro), devono solo essere ricoperti da un sottilissimo strato di un elemento conduttore come la grafite o l'oro (metallizzazione).

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi mostrati in Figura 4.4:

- una colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, in cui il fascio elettronico interagisce con il campione;
- vari tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine del campione in base ai segnali ricevuti.





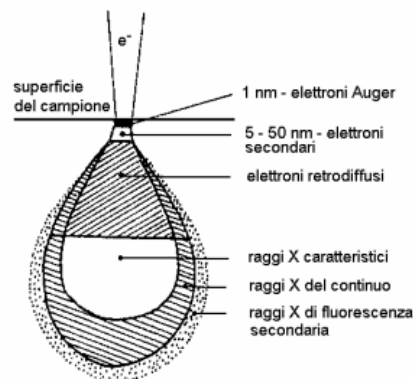
**Figura 4.4.** Schema generale di un microscopio elettronico a scansione (SEM)

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio ( $\text{LaB}_6$ ), che, portato ad elevata temperatura, genera il fascio elettronico 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 è riportato a convergenza e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure situate all'interno della colonna. All'estremità inferiore di quest'ultima vi è una serie di bobine di scansione che deflettono 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-lacuna, 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 rivelati è chiamata volume di interazione (Figura 4.5).



**Figura 4.5.** *Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione*

La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione e, spesso, risultano essere 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 rivelatori 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 e creando così l'immagine.

La serie di operazioni che l'operatore deve compiere per ottenere la migliore analisi possibile, che può essere un'immagine tridimensionale o un'analisi chimica a seconda del rivelatore utilizzato, è detta "controllo delle funzioni dello strumento". Ad eccezione di poche operazioni che possono essere compiute anche meccanicamente dall'operatore (come ad esempio il movimento del campione) il controllo dello strumento è completamente automatizzato ed avviene attraverso alcuni software specifici installati su diversi computer. 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 rivelatore (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 un SEM Camscan 2500 MX ed è equipaggiato con tre diversi rivelatori 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 quindi rivolto allo studio delle caratteristiche morfologiche di oggetti tridimensionali o dei loro rapporti strutturali.

Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni ad alta energia (da 50 eV 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. L'immagine risultante sarà quindi 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 la radiazione X non fornisce un'immagine legata ad un contrasto topografico (SE) o compositivo (BSE) dell'area interessata dalla scansione. Lo scopo della microanalisi RX è infatti quello di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. Proprio per tale motivo la scansione del fascio viene interrotta e quindi quest'ultimo può essere posizionato a piacere su un punto qualsiasi dell'area da analizzare. L'immagine risultante sarà pertanto uno spettro di raggi X da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato, visto 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 ha 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 rivelazione (spettrometro EDS, in tal 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.

Esiste inoltre la possibilità di acquisire la radiazione X anche permettendo al fascio elettronico un movimento di scansione su un'area. In questo caso la radiazione, raccolta dallo spettrometro punto per punto e opportunamente restituita al CRT, fornisce una mappa della distribuzione per ogni elemento chimico considerato sotto forma di immagine (a toni di colore) dell'area esaminata. Nella mappa così visualizzata l'intensità della radiazione X, e quindi la concentrazione dell'elemento, è proporzionale alla luminosità del punto riprodotto sullo schermo. La variazione della concentrazione dell'elemento chimico perciò corrisponde

alla variazione delle intensità di colore, risultando più chiare le aree più ricche nell'elemento considerato.

#### 4.3.2 Spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR)

Questa tecnica di analisi si basa sull'assorbimento di radiazioni infrarosse (IR), ovvero con lunghezza d'onda compresa fra 0,78 e 100  $\mu\text{m}$ , da parte di alcune molecole.

Questo fenomeno è dovuto alla capacità delle radiazioni IR di provocare variazioni nelle vibrazioni dei legami, entrando in risonanza con essi e facendo vibrare gli atomi; ciò si verifica quando la radiazione possiede una frequenza uguale o multipla di quella naturale del legame. Le vibrazioni dei legami si possono classificare nel modo seguente:

- *stretching*: variazione della lunghezza dei legami; può essere simmetrico (se i legami si accorciano o si allungano contemporaneamente) o asimmetrico (se un legame si allunga mentre l'altro si accorcia)
- *bending*: variazione degli angoli di legame; può essere nel piano o fuori dal piano, a seconda che le vibrazioni dei legami avvengano in uno stesso piano o no. Il *bending* nel piano può essere *scissoring* o *rocking*; quello fuori dal piano può essere *twisting* o *wagging*. Inoltre, perché una radiazione IR venga assorbita, è necessario che essa provochi una variazione del momento di dipolo, cioè della polarità della molecola.

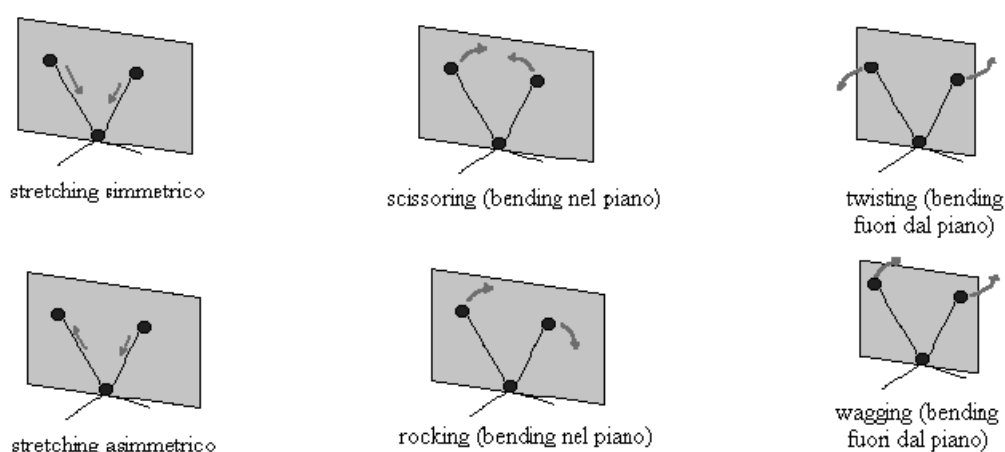


Figura 4.6. Modi di oscillazione dei legami

L'interazione con la radiazione elettromagnetica provoca transizioni vibrazionali: cambia l'energia della vibrazione di due o più atomi legati. Solo le vibrazioni che provocano una variazione di momento di dipolo del legame provocano assorbimento della radiazione infrarossa (IR attive).

La frequenza di stretching di un particolare gruppo funzionale può essere calcolata in modo approssimato usando la legge di Hooke dell'oscillatore armonico semplice:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$\nu$  è la lunghezza d'onda espressa in numeri d'onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]  
 $c$  è la velocità della luce  
 $k$  è la costante di forza del legame [ $5 \times 10^5$  dine  $\text{cm}^{-1}$ ]  
 $m$  è la massa ridotta degli atomi coinvolti [ $m_a m_b / (m_a + m_b)$ ]

Come è noto, infatti, vale la seguente relazione:

$$E = h \cdot \nu \quad (4.1)$$

dove  $E$  è l'energia associata alla radiazione,  $h$  è la costante di Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J·s) e  $\nu$  è la frequenza della radiazione.

Quindi, se la radiazione che colpisce la molecola ha frequenza tale che l'energia ad essa associata sia pari a quella richiesta per il moto vibrazionale di uno dei suoi legami, allora tale radiazione viene assorbita e si ha di conseguenza un aumento nell'ampiezza delle oscillazioni del sistema stesso. Poiché ogni legame assorbe radiazioni a frequenze caratteristiche, è possibile ricavare informazioni sulla presenza dei diversi gruppi funzionali in un composto e quindi sulla natura chimica di una sostanza.

Lo spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR), al contrario di quelli a dispersione, non possiede monocromatore, ma sfrutta un dispositivo meccanico chiamato interferometro di Michelson. Questo è formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (SS), uno fisso (SF) e uno mobile (SM), come si vede in figura 4.7.

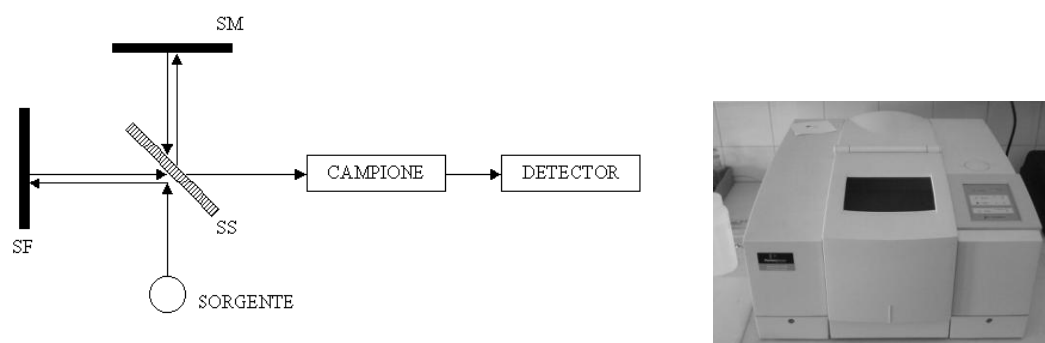


Figura 4.7. Schema dello spettrofotometro

Tabella 4.3. Lunghezze d'onda caratteristiche per i più comuni legami

Gruppo	Classe di composti	Lunghezza d'onda $\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità	Gruppo	Classe di composti	Lunghezza d'onda $\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità
C – H	Alcano	2965-2850 (stretch)	forte	C=O	Chetone	1715	forte
	- CH <sub>3</sub>	1450 (bend)	media		Aldeide	1725	forte
		1380 (bend)	media		Acido carbossilico	1710	forte
	- CH <sub>2</sub> -	1465	media		Esteri	1735	forte
	Alchene	3095-3010 (stretch)	Media		Ammide	1650	forte
		700-1000 (bend)	Forte		Anidride	1820-1760	forte
	Alchino	3300 (circa)	Forte	C – O	Alcoli, esteri, acidi carbossilici, eteri	1300-1000	forte
	Aldeide	2900-2820	Debole	O – H	Alcol		
		2775-2700	Debole		monomero	3650-3590	variabile e netta
C – C	Alcano	700-1200	Debole		legato con	3400-3200	forte e

					legame H	allargata
	Alchene	1680-1620	variabile		Acido carbossilico legato con legame H	3300-2500 variabile e allargata
	Alchino	2260-2100	variabile	C - X	Fluoruro	1400-1000 forte
C≡N	Nitrile	2260-2240	Media		Cloruro	800-600 forte
N - H	Ammina 1 e ammide	3500 (circa), <i>stretch</i>	Media		Bromuro	600-500 forte
	Ammina 2 e ammide	3500, <i>stretch</i>	Media		Ioduro	500 (circa) forte

L'analisi viene effettuata con uno strumento detto spettrofotometro e consiste nell'inviare verso la sostanza in esame radiazioni infrarosse di frequenze variabili, di norma tra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , e individuare quali di esse vengono assorbite. Per ridurre l'errore dovuto al rumore di fondo, si utilizza la strumentazione FT-IR, ossia uno spettrofotometro che lavora in trasformata di Fourier.

Il raggio in uscita dalla sorgente IR è suddiviso in due parti per mezzo di uno specchio semi-trasparente (*splitter*): i due raggi ottenuti vengono quindi sfasati tra loro, in quanto vanno a riflettersi uno su uno specchio fisso e l'altro su uno specchio mobile. I raggi provenienti dai due specchi vengono poi ricombinati tra loro e, attraversando il campione, generano l'interferogramma, che viene sottoposto a anti-trasformata di Fourier, secondo un processo detto *anodizzazione*. Poiché la posizione dello specchio mobile, e quindi il cammino ottico di una delle radiazioni, varia nel tempo, varieranno nel tempo anche l'interferenza fra le radiazioni e la trasmittanza del campione. Il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo si chiama interferogramma, ma poiché esso è di difficile interpretazione si ricorre ad un operatore matematico, la trasformata di Fourier, che lo trasforma in spettro ricavando la trasmittanza in funzione del numero d'onda (il reciproco della lunghezza d'onda). Successivamente si procede all'interpretazione dello spettro ottenuto, risalendo ai gruppi funzionali presenti nella molecola e alla sua possibile formula di struttura.

Quanto detto finora, però, riguarda la spettroscopia in trasmissione. Se invece interessa l'analisi della superficie di una sostanza, si usa un'altra tecnica di campionatura, che viene



detta riflettanza totale attenuata (ATR). Essa sfrutta la proprietà della luce riflessa di penetrare leggermente (1-5  $\mu\text{m}$ ) sulla superficie del campione. Durante la prova quest'ultimo viene fissato sulla superficie di un cristallo (di norma in ZnSe) attraverso cui viene fatta passare la radiazione. Tale metodologia è raffigurata in Figura 4.7:

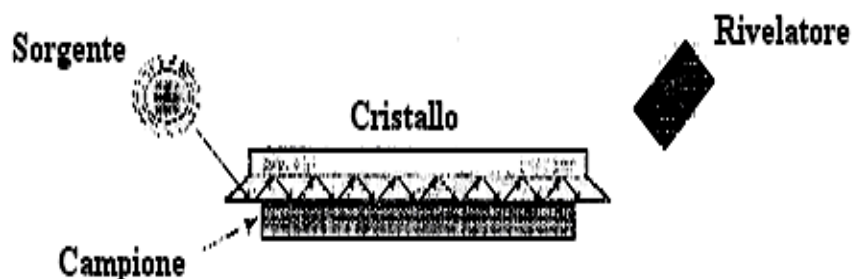


Figura 4.8. Rappresentazione schematica di un dispositivo ATR-FTIR.

Il campione, se è solido, viene posto nello strumento sotto forma di pasticca con bromuro di potassio (KBr), che, come tutti i solidi ionici che non hanno legami covalenti, è trasparente all'infrarosso. La pasticca si prepara mescolando una punta di spatola del campione con il bromuro di potassio in un mortaio di agata (in modo che il rapporto campione/KBr sia circa 4/1) e pressando una piccola quantità della miscela ottenuta alla pressione di circa 10 ton.

Dopo averla preparata, la pasticca viene inserita nello strumento ed attraverso il computer collegato ad esso si dà inizio all'analisi. Dopo pochi minuti, in base alle scansioni richieste, si ottiene lo spettro di assorbimento o di trasmittanza.

La banda di assorbimento, oltre a fornire informazioni qualitative sul tipo di legami presenti, può anche fornire informazioni quantitative sul numero di molecole presenti nella sostanza. Vale, infatti, la *legge di Lambert-Beer*:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot c \cdot \lambda \quad (4.2)$$

dove si ricorda che  $A$  è l'assorbanza,  $I_0$  è l'intensità della radiazione che incide il campione e  $I$  è l'intensità che esso emette,  $\varepsilon$  è il coefficiente di estinzione molare,  $c$  è la concentrazione e  $\lambda$  è la lunghezza del cammino ottico.

Il valore di  $\varepsilon$  per ciascun picco dello spettro è una costante caratteristica di quel composto; di conseguenza la legge di Lambert-Beer può essere usata per paragonare le diverse concentrazioni di particolari legami chimici in sostanze diverse. Ad esempio, siano x e y due campioni e siano j e k i due legami di cui interessa la concentrazione; valgono allora le seguenti relazioni:

$$\left(\frac{A_j}{A_k}\right)_x = \left(\frac{c_j}{c_k}\right)_x \quad \left(\frac{A_j}{A_k}\right)_y = \left(\frac{c_j}{c_k}\right)_y \quad (4.3)$$

Se, ad esempio, una delle concentrazioni rimane costante, si possono avere delle informazioni qualitative sul valore numerico dell'altra concentrazione. Tuttavia si trattano grandezze relative e non assolute; per avere informazioni assolute sul contenuto di un determinato legame bisogna effettuare una calibrazione preventiva del metodo.

### 4.3.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria è un metodo di analisi nel quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata, in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto o percentuale; tale grafico viene anche definito curva di decomposizione termica.

La strumentazione utilizzata per la termogravimetria è composta da quattro parti:

- una bilancia termica;
- un forno;
- un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso;
- un computer per il controllo dello strumento.

Nella termobilancia il campione è posto nel forno, mentre il resto è isolato termicamente. Una variazione nella massa del campione produce una deflessione del giogo che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o

perdita di massa tramite il sistema di elaborazione. Il forno opera solitamente nel range compreso tra temperatura ambiente e 1500 °C, con una velocità di riscaldamento che può essere variata da poco più di zero fino a 200 °C al minuto.

L'isolamento ed il raffreddamento dell'esterno del forno sono necessari per impedire ogni trasferimento di calore alla bilancia. Per spurgare il forno e prevenire l'ossidazione del campione vengono solitamente utilizzati azoto o argon. In altri casi si può anche alimentare ossigeno se si vogliono studiare fenomeni di ossidazione. La presenza, all'interno del forno, di un'atmosfera inerte favorisce lo svolgimento dei gas di decomposizione del campione, che altrimenti verrebbe ostacolato dalla saturazione dell'ambiente. La temperatura registrata in un termogramma è teoricamente la temperatura effettiva del campione, ma generalmente viene registrata con una piccola termocoppia posizionata il più possibile vicino al contenitore del campione. Pertanto tali temperature sono di poco inferiori o superiori alla temperatura effettiva del campione. Le termobalance sono comunque dotate di appositi dispositivi di controllo della temperatura gestiti da un elaboratore.

Le informazioni ottenibili con il metodo termogravimetrico sono limitate rispetto ad altri metodi termici quali l'analisi termica differenziale (*Differential Thermal Analysis – DTA*) o la calorimetria differenziale a scansione (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*). Questo tipo di analisi è perciò limitato allo studio dei fenomeni di decomposizione, di ossidazione, di perdita del solvente, di cristallizzazione di sostanze polimorfe o pseudopolimorfe, di sublimazione e di desorbimento. L'analisi termogravimetrica risulta comunque molto utile per lo studio dei polimeri perché i termogravigrammi sono in grado di fornire informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di decomposizione delle molecole, tanto che in alcuni casi possono essere utilizzati per il riconoscimento delle sostanze.

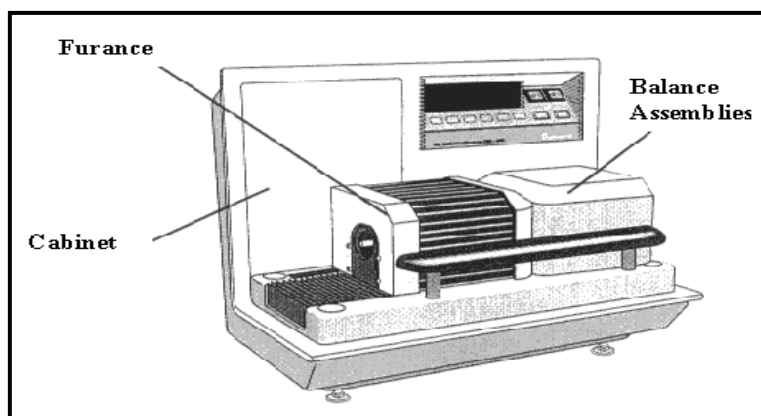


Figura 4.9. TGA utilizzata per l'analisi

In Figura 4.9 è riportata la TGA adoperata in questo studio.

#### 4.3.5 Analisi dinamico meccanica (DMA)

Le proprietà dinamico-meccaniche vengono studiate quantitativamente applicando una sollecitazione sinusoidale al provino e una rampa di temperatura. È possibile, mediante l'utilizzo di uno strumento DMA, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così a parametri assai importanti per la caratterizzazione. Nel nostro caso si è utilizzato un apparecchio DMA 2980 della T.A. Instruments.

Il campione è sottoposto a una sollecitazione che può essere a trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è sottoposto a una deformazione sinusoidale del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (4.4)$$

lo sforzo  $\sigma$  ad esso associata è sfasato di un angolo  $\delta$  rispetto alla deformazione imposta

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4.5)$$

a seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione posso avere diversi valori dell'angolo di sfasamento  $\delta$ :

- $\delta = 0^\circ$ , cioè la deformazione è in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico.
- $\delta = 90^\circ$ , cioè la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso.
- $\delta =$  variabile fra  $0^\circ$  e  $90^\circ$  quando il materiale è un sistema viscoelastico come generalmente sono i polimeri.

In Figura 4.10 è rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

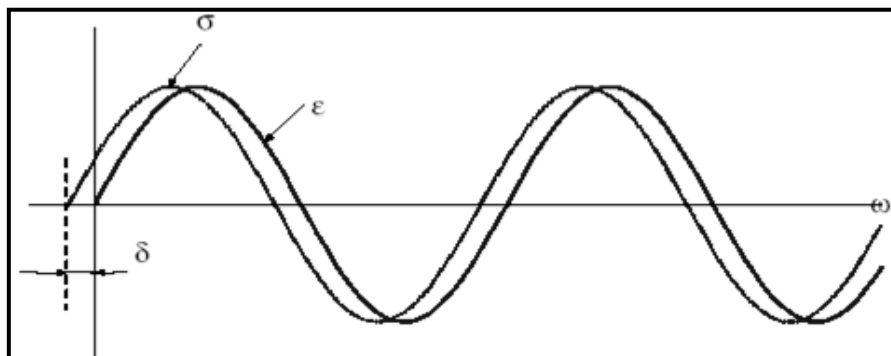


Figura 4.10. Differenza di fase  $\delta$  fra curva sinusoidale di sforzo  $\sigma$  e deformazione  $\varepsilon$

Sviluppando con le comuni relazioni trigonometriche la 3.4 ottengo un'espressione del tipo

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (4.6)$$

dalla quale si vede che la sollecitazione che agisce sul provino è somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: si evidenziano quindi i due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso. Se considero  $E'$  storage modulus e  $E''$  loss modulus con:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad (4.7)$$

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta \quad (4.8)$$

posso definire un parametro importante e facilmente ricavabile, detto  $\tan \delta$ , pari al rapporto fra loss modulus e storage modulus:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (4.9)$$

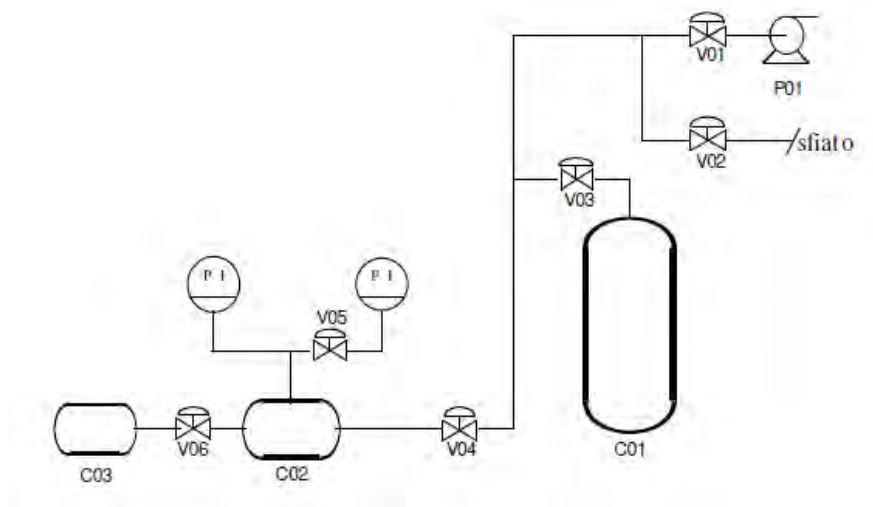
L'analisi DMA permette di ricavare i valori del loss modulus, dello storage modulus e della  $\tan \delta$  i cui andamenti al variare della temperatura sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero. All'andamento di queste grandezze sono infatti associabili effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a specifiche temperature. Da un punto di vista strutturale infatti, durante il riscaldamento la catena polimerica è soggetta a una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ): è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati dei terminali di catena, macroscopicamente si vede che cambiano le proprietà del polimero il quale passa da uno stato rigido e fragile a uno gommoso e facilmente deformabile. Le tecniche per determinare il valore della  $T_g$  dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici: normalmente si recupera il valore in corrispondenza del picco della  $\tan \delta$  ovvero nell'intervallo in cui lo storage modulus diminuisce bruscamente.



**Figura 4.11.** DMA utilizzata per le analisi

#### 4.3.6 Apparato sperimentale pressure decay

Tutte le prove di assorbimento sono state condotte in un apparato a decadimento di pressione, il Pressure Decay. L'architettura dell'apparato è quella mostrata in Figura 4.12.



**Figura 4.12.** Flow sheet semplificato dell'apparato pressure decay

I vari organi che l'impianto prevede sono:

- CO1: bombola di stoccaggio del penetrante in fase gas;
- CO2: precamera per il caricamento del penetrante fino alla pressione voluta;
- CO3: camera del campione, in cui è alloggiato il provino polimerico;
- PI: due manometri piezoresistivi aventi fondo scala 200 psi e 500 psi rispettivamente, con una precisione dichiarata di  $\pm 0.05\%$  sul fondo scala, che in realtà in condizioni

termostatate diventa più accurata, riducendosi l'errore di misura ad un quinto di quello dichiarato;

- P01: pompa da vuoto rotativa Edward;
- V01-V06: valvole di intercettazione.

L'impianto è realizzato in acciaio, anche perché la presenza di componenti polimerici potrebbe falsare la prova essendo essi in grado a loro volta di assorbire componenti gassosi ed i raccordi utilizzati permettono all'apparato di tenere il vuoto spinto e sopportare le pressioni che si inducono all'interno. Il tutto è contenuto all'interno di un incubatore, grazie al quale è possibile mantenere termostatato il sistema al valore di temperatura desiderato attraverso un controllo PID, acronimo che indica l'utilizzo combinato di tre funzioni di controllo di tipo Proporzionale, Integrale e Derivativo <sup>(53)</sup>.

#### 4.3.6.1 Procedura sperimentale per le prove di assorbimento e desorbimento di anidride carbonica

La procedura sperimentale adottata nelle prove di assorbimento può essere suddivisa nei seguenti step:

1. Misura della massa del campione polimerico e del suo spessore nel caso esso sia una membrana.
2. Posizionamento del polimero nella cella del campione C03 ed applicazione del vuoto mediante apertura delle valvole V01 e V04-V06 e avviamento della pompa P01. Il campione è mantenuto sotto vuoto per circa 24h per far desorbire i gas contenuti in esso.
3. Isolamento del campione mediante chiusura delle valvole V04 e V06 ed inizio della fase di caricamento del penetrante nel volume di precamera fino al valore di pressione desiderato  $p_{\text{precam}}$  mediante apertura della valvola V04.
4. Apertura della valvola V06 ed inizio dello step di assorbimento, con decadimento della pressione nel tempo fino ad un valore di pressione costante  $p_{\text{eq}}$  che testimonia il raggiungimento di condizioni di equilibrio.
5. Portato a termine il primo step di assorbimento si provvede ad una chiusura lenta della valvola V04 per far sì che la pressione sia uniforme a monte e a valle di essa. Si registra la pressione raggiunta  $p_{\text{cam}}$  e, ripartendo dal punto 3, secondo un metodo incrementale, si effettuano  $n$  step di assorbimento che portano all'ottenimento dell'isoterma di solubilità.

Durante la prova i dati di pressione vengono acquisiti e registrati mediante l'utilizzo del software di acquisizione Lab View. Ciò permette di acquisire i dati del transitorio della prova di assorbimento e di valutare oltre alla solubilità della CO<sub>2</sub> nel materiale polimerico anche la diffusività. Si riporta a titolo esemplificativo nella Figura 4.13 seguente l'andamento della pressione nel tempo monitorata durante una prova di assorbimento:

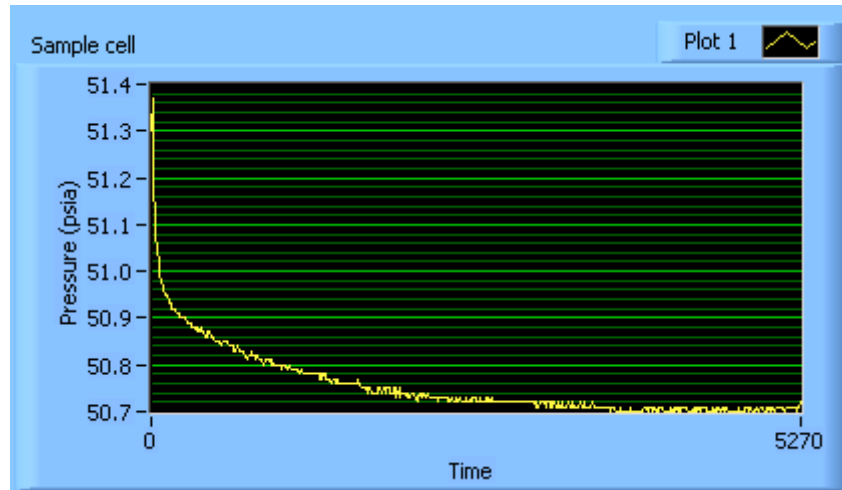


Figura 4.13. Esempio di andamento della pressione nel tempo durante una prova di assorbimento.

#### 4.3.6.2 Calcolo della massa assorbita

Nel caso di misurazioni con apparato di tipo pressure decay, è immediato valutare la concentrazione di gas assorbito all'interno del campione calcolando quanta massa scompare dalla fase gassosa.

La formula implementata nel foglio di calcolo per la valutazione quantitativa dell'assorbimento del gas è un semplice bilancio di materia: ad ogni step, le moli di gas assorbite sono pari alle moli presenti in precamera in quello step e a quelle presenti in camera dallo step precedente, a cui si sottraggono le moli che sono scomparse dalla fase gassosa, come mette in luce il decadimento di pressione.

Per il generico step  $i$ -esimo il bilancio si può scrivere in questa forma:

$$n_{ass}^i = n_{ass}^{i-1} + n_{cam}^{i-1} + n_{precam}^i + n_{eq}^i \quad (4.10)$$

dove  $n_{ass}^i$  sono le moli di gas assorbite allo step  $i$ -esimo,  $n_{cam}^{i-1}$  sono le moli presenti in camera al termine dello step precedente,  $n_{precam}^i$  sono le moli presenti in precamera all'inizio dello step  $i$ -esimo e  $n_{eq}^i$  sono le moli presenti all'equilibrio in tutto il volume a



disposizione, cioè quello formato da camera, precamera e valvola, a meno del volume occupato dal campione. Nel caso del primo step il termine  $n_{ass}^{i-1}$  è nullo.

Essendo noti i volumi e la temperatura operativa, registrando le pressioni è possibile riscrivere la 4.14 come segue:

$$n_{ass}^i = n_{ass}^{i-1} + \frac{V_{cam} p_{cam}^{i-1}}{Z (P_{cam}^{i-1}) RT} + \frac{V_{precam} p_{precam}^i}{Z (P_{precam}^{i-1}) RT} - \frac{P_{eq}^i (V_{precam} + V_{cam} + V_{valv} - V_{polimero})}{Z (P_{eq}^i) RT} \quad (4.11)$$

In tal modo nell'equazione 4.15 compaiono i dati rilevati sperimentalmente e la concentrazione di equilibrio può essere valutata come:

$$C_{eq}^i = \frac{n_{ass}^i \bar{V}(STP)}{V_{polimero}} \quad (4.12)$$

#### 4.3.6.3 Calcolo della diffusività

Per modellare i fenomeni di diffusione (pura) in polimeri è necessario partire dal bilancio locale di materia per la fase gassosa che, nella sua forma più generale si esprime con la notazione vettoriale:

$$\frac{dC}{dt} + div \bar{J} = 0 \quad (4.13)$$

in cui il flusso di materia attraverso il film polimerico è esprimibile per mezzo della legge di Fick:

$$\bar{J} = -D \nabla \bar{C} \quad (4.14)$$

Nel caso di membrane polimeriche si ha a che fare con film sottili, in cui lo spessore è di dimensioni trascurabili rispetto alle dimensioni trasversali, per cui si può supporre di avere diffusione monodimensionale lungo la direzione dello spessore e il problema è così descritto dalla equazione di bilancio di materia locale:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.15)$$

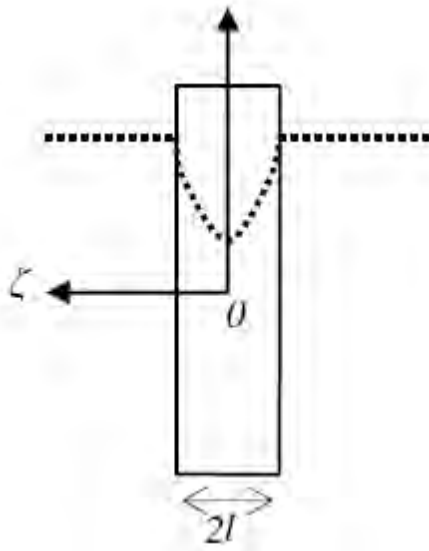
Nel caso di esperimento di assorbimento con l'apparato pressure decay, l'ipotesi di condizioni al contorno costanti risulta essere piuttosto forzata se i volumi di prova sono piccoli, come nel

caso in questione. A causa della non trascurabile quantità di materia assorbita rispetto alla quantità di massa totale, si presenta una caduta della concentrazione all'interfaccia tra la fase gassosa e la membrana.

Si consideri un film polimerico mostrato in figura 4.1, circondato da un penetrante racchiuso in un volume finito, di spessore  $2l$  ed un sistema cartesiano con origine nel centro della membrana, la quale occupa lo spazio  $-l \leq x \leq l$ , mentre la fase gassosa, limitata nel volume rimasto a disposizione, occupa lo spazio:

$$-l - a \leq x \leq l \quad l \leq x \leq l + a$$

dove  $a$  rappresenta il rapporto tra il volume occupato dal penetrante e la superficie della membrana.



**Figura 4.14.** Profilo di concentrazione in un film polimerico durante il transitorio di assorbimento

La concentrazione iniziale del penetrante nella membrana è uniforme e assume il valore  $C_0$ , il quale è pari a zero per il primo step, perché si assume che la membrana sia inizialmente libera da soluto.

Dunque l'equazione della diffusione deve essere risolta con la condizione iniziale:

$$C = C_0 \quad -l \leq x \leq l \quad t = 0$$

e con la condizione al contorno che esprime il bilancio di massa per il penetrante, ovvero il fatto che, in ogni istante, la quantità di gas che viene assorbita nel polimero uguaglia la quantità di gas che scompare dalla fase fluida.

$$\frac{a}{K} \frac{\partial C}{\partial t} = \pm D \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = \pm l \quad t > 0 \quad (4.16)$$

in cui  $K$  rappresenta un coefficiente di ripartizione, diverso da uno, che esprime il rapporto tra la concentrazione nella fase gassosa e la concentrazione del gas all'interno del polimero:

$$K = SRT \quad (4.17)$$

essendo  $S$  il coefficiente di solubilità ( $C/p$ ) del gas nel polimero.

Una soluzione di questo problema è stata fornita da Crank<sup>(53)</sup>. Indicando con  $m(t)$  la massa assorbita al tempo  $t$  e con  $m$  quella assorbita all'equilibrio, si ha:

$$\frac{m(t)}{m} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{l^2}\right) \quad (4.18)$$

dove  $q_n$  sono le soluzioni appartenenti a  $R_0^+$  dell'equazione

$$tg(q_n l) = -\alpha q_n \quad (4.19)$$

essendo  $\alpha$  definito come il rapporto tra il volume occupato dal penetrante e quello della membrana:

$$\alpha = \frac{a}{Kl} \quad (4.20)$$

Queste soluzioni vengono implementate in un foglio di calcolo, in cui vengono riportati anche i dati cinetici per la prova in questione: si può così stimare il coefficiente di diffusione  $D$ , come parametro di best fitting, modificandone il valore in modo che la curva derivata dai calcoli teorici approssimi il meglio possibile la curva dei dati sperimentali.

Nel caso di presenza di reazioni chimiche e fenomeni di adsorbimento superficiale, il coefficiente di diffusione che si ottiene dalle formule sopra elencate non è un puro parametro chimico fisico associato alla diffusione, ma è legato alla costante di equilibrio della reazione (nel caso si tratti di reazione molto più veloce della diffusione) e alla morfologia della porosità del materiale polimerico; si tratta pertanto di una diffusività efficace.

### 4.3.7 Test di permeabilità all'anidride carbonica

La misura di barriera alla  $\text{CO}_2$  è stata effettuata con il permeabilmetro *MultiPerm* su film sottili. Questi costituiscono un setto separatore tra due semicelle. Nelle prime fasi, denominate di condizionamento, viene fatto circolare un flusso di azoto anidro elettronicamente controllato, sia sulla semicella superiore che in quella inferiore su cui avverrà la misura di permeabilità vera e propria al fine di rimuovere i residui di ossigeno rimasti durante il caricamento all'interno del campione. Quando il livello di contrazione di ossigeno si assesta ad un valore costante nel tempo il flusso di azoto nella semicella inferiore, carrier, viene ridotto al valore di lavoro. Ne consegue una crescita del valore di concentrazione fino a raggiungere un nuovo valore stazionario.

Rilevato il valore stazionario raggiunto e quindi il valore di zero per poter effettuare una misura differenziale, nella cella superiore viene fatto fluire ossigeno che permeando attraverso il setto separatore verrà raccolto dal carrier e rivelato dal sensore.

Tutte le operazioni sopra descritte vengono eseguite mantenendo la cella a temperatura costante impostata dall'utente con una stabilità a lungo termine migliore di  $0.1^\circ\text{C}$ . Viene inoltre eseguito un controllo-monitoraggio dell'umidità relativa, dei flussi e di tutte quelle variabili che possono alterare la permeazione dell'oggetto in esame ad es. la pressione atmosferica.



Figura 4.15. Permeabilmetro usato per i test

#### 4.3.7.1 Modello solution-diffusion

L'analisi delle proprietà barriera al passaggio di gas dei vari polimeri puri e delle miscele attraverso la loro superficie può essere realizzata mediante delle misure di permeabilità. Dal punto di vista teorico un primo approccio alla descrizione della permeazione di gas attraverso

polimeri non venne sviluppato fino al 1866 quando Thomas Graham propose il modello *solution-diffusion*.

Questo modello considera che il processo di permeazione, sotto la forza motrice di una differenza di pressione ai due lati di una membrana, può essere scomposto in tre processi in serie;

All'inizio avviene un assorbimento delle specie gassose permeanti (per affinità chimica o solubilità) sulla superficie del polimero sottoposta alla pressione maggiore, questa viene seguita dalla diffusione, per mezzo di un gradiente di concentrazione, da un lato all'altro del film e termina con un desorbimento dalla superficie opposta della membrana.

Altre importanti osservazioni che fece al tempo furono:

- La permeazione era indipendente dalla pressione;
- L'incremento della temperatura portava ad una diminuzione della solubilità del penetrante ma rendeva la membrana più permeabile;
- Un'esposizione prolungata ad elevate temperature influenzava la capacità di ritenzione della membrana;
- Differenze nella permeabilità potevano essere sfruttate per la separazione di gas diversi;
- Una variazione nello spessore di membrana alterava la velocità di permeazione, ma non le caratteristiche di separazione del polimero.

In seguito Adolf Fick portò avanti il lavoro di Graham ipotizzando che la diffusione potesse essere descritta utilizzando modelli matematici simili a quello di Fourier per la descrizione della conduzione del calore o a quello di Ohm per la descrizione della conduzione elettrica. Sia la legge di Fourier che quella di Ohm sono proporzioni tra la velocità di trasferimento dell'energia (calore e elettricità, rispettivamente) rispetto alle distanza che le energie percorrono. Relazionando questi modelli al caso particolare della diffusione, Fick fu in grado di elaborare le sue due famose leggi.

La prima legge della diffusione di Fick stabilisce che il flusso totale monodimensionale  $J_1$  è pari a:

$$J_1 = A_{j1} = -AD \left( \frac{\partial c_1}{\partial z} \right) \quad (4.21)$$

In altre parole, la velocità di diffusione è proporzionale all'area e il coefficiente di diffusione moltiplicato per la porzione di soluzione che ha permeato attraverso la distanza di diffusione, o lo spessore della membrana.

La seconda legge di Fick può essere ottenuta calcolando per prima cosa l'equazione di conservazione rispetto al volume:

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_l}{\partial z^2} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial z} \frac{\partial C_l}{\partial z} \right) \quad (4.22)$$

Ponendo  $A$  costante questa equazione descrive la diffusione non stazionaria che è la seconda legge di Fick; Assieme, la prima e la seconda legge di Fick, definiscono quanto un soluto si muove attraverso un film (flusso diffusivo) e rivelano come la concentrazione del soluto cambia all'interno del film (profilo di concentrazione). Per applicare le leggi di Fick devono essere fatte determinate assunzioni.

Sia  $C_{11}$  la concentrazione della soluzione a valle e sia  $C_{10}$  la concentrazione della soluzione a monte (vedi Figura 4.16). Se  $H$  è il coefficiente di partizione che lega la pressione nel gas alla concentrazione nel film, allora  $c_{10} = H C_{10}$ .

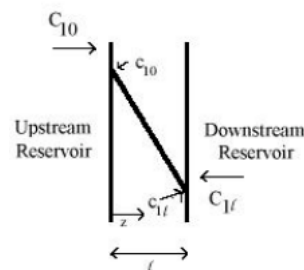


Figura 4.16. Profilo di concentrazione ai lati della membrana

Inizialmente la soluzione a valle viene assunta libera dalla soluzione a monte.

Al tempo zero, si ritiene che anche la membrana sia libera dalla soluzione a monte. Per  $t > 0$  la quantità di soluzione a monte nella membrana è  $c_{10}$  a  $z = 0$ .

Inoltre, dove  $z = l$  il quantitativo di soluzione a monte è ritenuto nullo. Le condizioni al contorno limitano la soluzione a valle di essere libera dalla soluzione a monte. Negli esperimenti è stato riscontrato che la concentrazione è trascurabile.

Queste condizioni al contorno permettono alla precedente equazione di essere trasformata in un'equazione differenziale ordinaria, che descriverà uno pseudo-stato stazionario nel sistema.

Verso la fine degli anni '70 del 1800 Stefan ed Exner dimostrarono che la permeazione di gas attraverso una membrana di sapone era proporzionale al prodotto tra il coefficiente di solubilità ( $S$ ) ed il coefficiente di diffusione di Fick ( $D$ ).

Sulla base di queste scoperte Von Wroblewski costruì una soluzione quantitativa al modello solution-diffusion di Graham. La dissoluzione del gas era basata sulla legge di solubilità di Henry, dove la concentrazione del gas nella membrana era ritenuta direttamente proporzionale alla pressione del gas.

$$P = D S \quad (4.23)$$

Dove: 
$$P = \frac{(\text{quantità gas}) \times (\text{spessore membrana})}{(\text{area membrana}) \times (\text{tempo}) \times (\text{pressione})} \quad [\text{Barrer}] \quad (4.24)$$

$$D = \frac{(\text{area membrana})}{(\text{tempo})} \quad \left[ \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] \quad (4.25)$$

$$S = (\text{quantità di gas}) \times (\text{volume polimero}) \times (\text{pressione}) \quad \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3 \text{ atm}} \right] \quad (4.26)$$

Von Wroblewski successivamente mostrò che, sotto le condizioni di stato stazionario e assumendo che i coefficienti di diffusione e solubilità siano indipendenti dalla concentrazione, il flusso del permeante può essere espresso come:

$$J = D S \left( \frac{p_f - p_p}{l} \right) = P \left( \frac{\Delta p}{l} \right) \quad (4.27)$$

Dove  $p_f$  e  $p_p$  sono la pressione a monte e a valle impostate sulla membrana,  $(\Delta p/l)$  è il gradiente di pressione applicato lungo lo spessore della membrana ( $l$ ) e  $P$  è la permeabilità al gas della membrana.

Nel 1920, Daynes dimostrò che era impossibile valutare sia il coefficiente di diffusione che di solubilità mediante esperimenti di permeabilità allo stato stazionario.

Egli presentò una soluzione matematica usando la seconda legge di Fick della diffusione per calcolarne il relativo coefficiente, assumendo che esso fosse indipendente dalla concentrazione. Questo metodo viene denominato “*time lag*” ed è il metodo più comune per la stima del coefficiente di diffusione di un gas attraverso una membrana.

#### 4.3.7.2 Metodo time lag

È un metodo impiegato nello studio del trasporto di massa all'interno di materiali solidi; esso si basa sulla misura della quantità di permeante che diffonde attraverso una membrana solida all'interno di un recipiente chiuso e viene utilizzato per determinare i parametri di trasporto che caratterizzano un sistema solido-penetrante.

Questo metodo divide il processo di permeazione nelle sue due componenti di stato transitorio e stazionario

La parte transitoria si descrive con il parametro time-lag, il quale si ottiene dalla differenza finita di tempo tra quando il penetrante entra nella membrana e quando la quantità di specie diffondente all'interno del volume racchiuso raggiunge una permeazione di stato stazionario.

Tale tecnica fu inizialmente concepita nel 1920 da Daynes, che modellò il trasporto di massa attraverso una membrana di gomma e ottenne una soluzione per il *time lag* osservabile come funzione del coefficiente di diffusione.

Il punto di partenza, come già accennato sopra, per sviluppare questo metodo è la risoluzione della seconda legge di Fick per la diffusione. Il quantitativo di gas  $Q(t)$ , che attraversa la membrana nel tempo  $t$  è dato dallo sviluppo in serie limitato, impiegato per approssimare l'integrazione della seconda legge di Fick.

$$\frac{Q(t)}{l C_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2 t}{l^2}\right) \quad (4.28)$$

Dove  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $l$  lo spessore del film,  $C_1$  è la concentrazione del penetrante, nel lato superiore del film, in equilibrio con la pressione parziale del penetrante a monte del film.

Quando  $t$  tende a tempi molto lunghi, lo stato stazionario viene raggiunto e il termine esponenziale diventa trascurabile.

La curva che rappresenta  $Q(t)$  in funzione del tempo ( Figura 4.17 ) è quindi una linea retta rappresentata dalla seguente relazione:

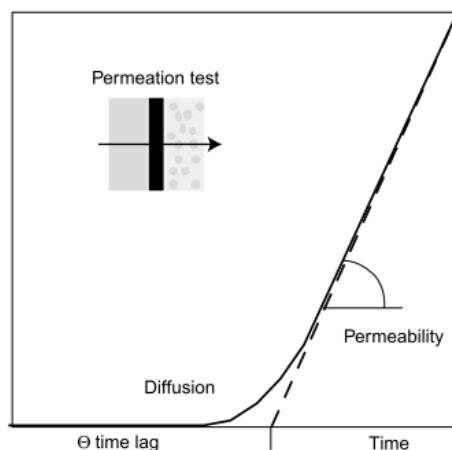
$$Q(t) = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{D} \right) \quad (4.29)$$

L'intercetta tra questa linea e l'asse delle ascisse è appunto il time-lag, definito come:

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (4.30)$$



Il time-lag è il tempo che deve trascorrere prima che il sistema raggiunga uno stato pseudo-stazionario, e passi quindi dalla prima fase della permeazione, quella transitoria, fino a un regime stabile.



**Figura 4.17.** Andamento di una curva teorica per un esperimento di permeazione al gas di una membrana polimerica

In condizioni stazionarie, utilizzando questa equazione è possibile definire il coefficiente di diffusione e procedere poi alla definizione del coefficiente di solubilità dal rapporto tra la costante di permeabilità del polimero e il coefficiente di diffusione così calcolato.

Per il calcolo sperimentale del *time lag* si procede quindi calcolando l'intercetta sull'asse delle x della retta che meglio interpola la linea dello stato pseudo-stazionario.

Il metodo consiste quindi nella determinazione dell'andamento integrale, ovvero nella rappresentazione della quantità complessiva di permeante permeato per unità di superficie della membrana nel corso del tempo. Ottenuta tale curva si identifica la pendenza del tratto lineare. L'intercetta sull'asse delle ascisse di tale retta permette di ottenere il *time lag* (ovvero il tempo di induzione necessario per riempire i vuoti del polimero di gas permeante).

Sulla base di queste considerazioni la determinazione del coefficiente di diffusione viene direttamente dalla precedente equazione (4.31).

La permeabilità si determina come il rapporto tra la *gas transmission rate* e la pressione del sistema:

$$Perm = \frac{GTR}{Pressione} \quad (4.31)$$

la costante di permeabilità, invece, si ottiene dal prodotto della permeabilità per lo spessore medio del film polimerico:

$$P = \frac{Permeabilit}{l} \quad (4.32)$$

nota la costante di permeabilità e il coefficiente di diffusione, dalla relazione del modello *solution-diffusion* si ricava anche la solubilità:

$$S = \frac{P}{D} \quad (4.33)$$

# Capitolo 5

## Sintesi di polimeri funzionalizzati

Per la produzione delle membrane funzionalizzate sono state seguite due strade, entrambe sviluppate funzionalizzando il polimero poliacrilonitrile (PAN) in polvere, questo perché studi precedenti hanno dimostrato che produrre prima le membrane di PAN e poi funzionalizzarle portava sì ad una maggior conversione dei gruppi nitrili ma anche ad una maggior reticolazione e quindi ad un minor assorbimento di CO<sub>2</sub><sup>(25)</sup>.

Lo scopo è dunque quello di far reagire i gruppi CN presenti sulla superficie del poliacrilonitrile per formare gruppi amminici, preferibilmente primari, in grado di adsorbire l'anidride carbonica.

Sono state trovate in passato le condizioni ottimali per funzionalizzare il poliacrilonitrile con esametildiammina; in questo capitolo si sono ottimizzate le condizioni per altre due reazioni: quella tra il PAN e etilendiammina e per l'idrolisi del PAN stesso. La scelta di questo tipo di reazioni è stata fatta allo scopo di valutare l'effetto della lunghezza della catena amminica introdotta sul grado di reticolazione delle polveri funzionalizzate così ottenute. Come detto sopra, è infatti importante riuscire a funzionalizzare il PAN evitandone la reticolazione per non precludere le proprietà di assorbimento della CO<sub>2</sub> che sono molto scarse nel caso di polimeri reticolati.

### 5.1 Funzionalizzazione del poliacrilonitrile con etilendiammina

Il primo modo studiato di funzionalizzare il PAN è stato quello di far reagire il polimero con l'etilendiammina; così facendo si ottiene una polvere che viene successivamente disciolta in un solvente ed elettrofilata.

La reazione tra poliacrilonitrile ed etilendiammina è stata condotta in un pallone a tre colli immerso in un bagno termostatico ad olio, in modo da poter mantenere il sistema alla temperatura desiderata.

All'interno del pallone vengono inseriti il polimero ed una soluzione acquosa dell'ammina, in quantità tale da avere un determinato eccesso dell'ammina stessa.

Il bagno termostatico viene mantenuto agitato, così come il pallone, il quale è anche dotato di un condensatore a ricaduta per mantenere costante la quantità di acqua e quindi la quantità di eccesso fissato.

La reazione si considera iniziata quando il bagno raggiunge la temperatura desiderata e viene condotta per un tempo prestabilito, oltre il quale il pallone è tolto dal bagno e raffreddato a temperatura ambiente. Mentre la reazione avviene si nota un cambio netto di colore della polvere che passa da un colorito bianco a uno giallo, fino all'arancione se la reazione viene condotta per tempi più lunghi.

Dopo il raffreddamento, il contenuto del pallone viene filtrato utilizzando acqua distillata fino a raggiungere un pH circa uguale a 7; a questo punto, il polimero funzionalizzato così ottenuto viene essiccato in stufa ad 80°C per tutta la notte.



**Figura 5.1.** *Apparecchiatura utilizzata per condurre la reazione di funzionalizzazione sul polimero in polvere*

Sono state condotte reazioni a diversi valori di tempi, temperature ed eccesso di ammina, al fine di capire quali fossero le condizioni che permettevano di ottenere un polimero molto funzionalizzato ma, allo stesso tempo, solubile.

Le condizioni a cui sono state svolte le varie prove sono riportate in tabella 5.1.

**Tabella 5.1.** Condizioni di reazione

Prova	Concentrazione ammina [g/mL]	Rapporto ponderale Reagenti PAN/ammina	Temperatura bagno [°C]	Temperatura vapori-soluzione [°C]	Tempo [ore]
1 (5-80-1)	0,55	1/5	80	n.d	1
1b (5-80-2)	0,55	1/5	80	66-80	2
1c (5-80-3)	0,55	1/5	80	68-78	3
1d (5-80-4)	0,55	1/5	80	65-70	4
1e (5-80-5)	0,55	1/5	80	65-70	5
2 I (100-80-1)	1,75	1/100	80	n. d.	1
3 (10-80-3)	0,55	1/10	80	62-73	3
4 (5-90-3)	0,55	1/5	90	n.d.	3
4b (5-90-5)	0,55	1/5	90	70-82	5
5 (5-100-3)	0,55	1/5	100	82-89	3
5b (5-100-1)	0,55	1/5	100	72-84	1
6 (2-100-1)	0,55	1/2	100	n.d.	1

Le polveri che si sono ottenute con le prove descritte in precedenza sono state successivamente disciolte in N,N-Dimetilformammide per creare una soluzione da cui poter poi produrre membrane tramite la tecnica dell'elettrofilatura. Le condizioni ottimali di elettrofilatura sono già state determinate in un altro lavoro sperimentale <sup>(55)</sup>.

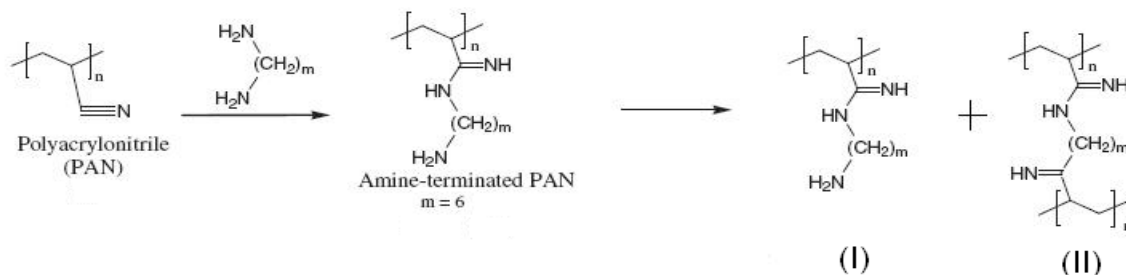
Nel caso dell'esametildiammina si era visto che non sempre era possibile sciogliere la polvere nel solvente, in particolare quando le reazioni di funzionalizzazione venivano condotte in condizioni più spinte, cioè a temperature e/o tempi maggiori; in questi casi il polimero infatti reticola e quindi diventa insolubile e di conseguenza non si era più in grado di elettrofilarlo.

Essendo reticolato, infatti, il polimero è soggetto a quello che viene definito fenomeno di "swelling" cioè si ha un rigonfiamento del polimero, senza che esso potesse essere sciolto né aumentando la temperatura né il tempo di agitazione.



**Figura 5.2.** Fenomeno di "swelling" nel polimero molto reticolato

Come dimostrato nel precedente lavoro, questo era probabilmente dovuto a reazioni successive tra il gruppo amminico introdotto nel PAN e gruppi nitrilici di un'altra catena polimerica come evidenziato dalla reazione in Figura 5.3:



**Figura 5.3.** Reazione che porta alla reticolazione del poliacrilonitrile

Il composto (II) è un composto reticolato e insolubile e quindi non poteva essere disciolto a contatto con la DMF.

Sulla base di questi precedenti risultati, si sono quindi limitate le temperature e/o i tempi di reazione come indicato in Tabella 5.1. In questo modo, quindi, funzionalizzando con etilendiammina, è sempre stato possibile sciogliere la polvere in DMF miscelando a 50°C, e solo in due casi è stato necessario alzare la temperatura fino a 100°C.

Per alcune condizioni di reazione, però, le soluzioni ottenute erano estremamente viscosi e non adatte al processo di elettrofilatura.

Per facilitare l'elettrofilatura di questi polimeri funzionalizzati si è deciso di utilizzare soluzione al 5% di polimero in DMF, impiegando una miscela di PAN funzionalizzato e PAN tal quale in rapporto ponderale 90:10; il PAN così introdotto ha lo scopo di facilitare la formazione delle fibre.

Da tutte le prove svolte si sono poi ricavate le condizioni ottimali di reazione. Sono state scelte quelle da cui si riusciva a produrre la polvere con il più elevato grado di conversione dei gruppi nitrili e la maggior funzionalizzazione ma che, allo stesso tempo, permettevano di formare membrane maneggiabili.

## **5.2 Funzionalizzazione del poliacrilonitrile tramite idrolisi**

La seconda strada seguita è stata quella di funzionalizzare il poliacrilonitrile attraverso l'idrolisi dei suoi gruppi nitrili utilizzando una soluzione 1M di NaOH.

La polvere ottenuta è stata poi sciolta, quando possibile, ed elettrofilata per produrre le membrane, analogamente a quanto fatto in precedenza.

Agendo in questo modo i gruppi amminici si formano direttamente sul polimero e non si hanno perciò catene laterali che rendono più facile la reticolazione.

La procedura prevede di caricare in un pallone a tre colli dei pellets di idrossido di sodio e l'acqua distillata nelle giuste quantità; esso viene successivamente inserito all'interno di un bagno termostatico alla temperatura di 50°C per favorire lo scioglimento della soda.

In seguito si alza la temperatura del bagno a 80°C e, quando si è raggiunta la temperatura voluta si inserisce il polimero in polvere; quello che si nota è un rapido cambio di colore che,

già in pochi minuti, passa dal bianco all'arancio; a indicare che la reazione che avviene è molto veloce.

Una volta fatta avvenire la reazione, il contenuto del pallone viene filtrato con acqua distillata, per rimuovere l'eccesso di ammina, fino a che non si raggiunge un pH pari a 7.

A questo punto il polimero funzionalizzato viene essiccato in stufa a 80°C per tutta la notte.

Si riportano in Tabella 5.2 le condizioni di idrolisi, quello che cambia è solamente il tempo di reazione. La temperatura di reazione e la basicità del sistema sono state fissate sulla base di dati di letteratura <sup>(26)(27)</sup>.

**Tabella 5.2.** *Condizioni di reazione*

<b>Prova</b>	<b>Temperatura bagno [°C]</b>	<b>Tempo [min]</b>	<b>Concentrazione NaOH [M]</b>
1a	80	50	1
1b	80	40	1
1c	80	30	1
4 II	80	5	1

Le polveri prodotte dalle prime tre prove non sono solubili in solvente, mentre per la prova 4 II questo è possibile.

Anche per questa strategia di sintesi, come nel caso precedente, la polvere è stata miscelata in rapporto 90:10 con il PAN e disciolta in dimetilformammide, è stata quindi elettrofilata con la stessa procedura e apparecchiatura usata per elettrofilare il PAN funzionalizzato con etilendiammina.



### 5.3 Caratterizzazione delle polveri funzionalizzate tramite FT-IR e scelta delle condizioni ottimali

La funzionalizzazione delle polveri prodotte è stata indagata confrontando gli spettri IR in trasformata di Fourier, al fine di determinare, per le diverse condizioni di reazione, il grado di conversione del gruppo nitrile e le quantità di gruppi amminici presenti in catena dopo la reazione. Gli spettri riportati in seguito sono stati ottenuti in trasmissione su pastiglie di KBr studiando un range di lunghezze d'onda che andavano da 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizzando una velocità di scansione di 0,47  $\text{cm/s}$ .

I picchi che ci interessano in modo particolare per il nostro studio sono il picco dei gruppi nitrili CN (2242  $\text{cm}^{-1}$ ), quello dei gruppi metilici CH<sub>3</sub> (2938  $\text{cm}^{-1}$ ), dei gruppi CH<sub>2</sub> (2873  $\text{cm}^{-1}$ ) e dei gruppi amminici NH<sub>2</sub> (3359  $\text{cm}^{-1}$ ).

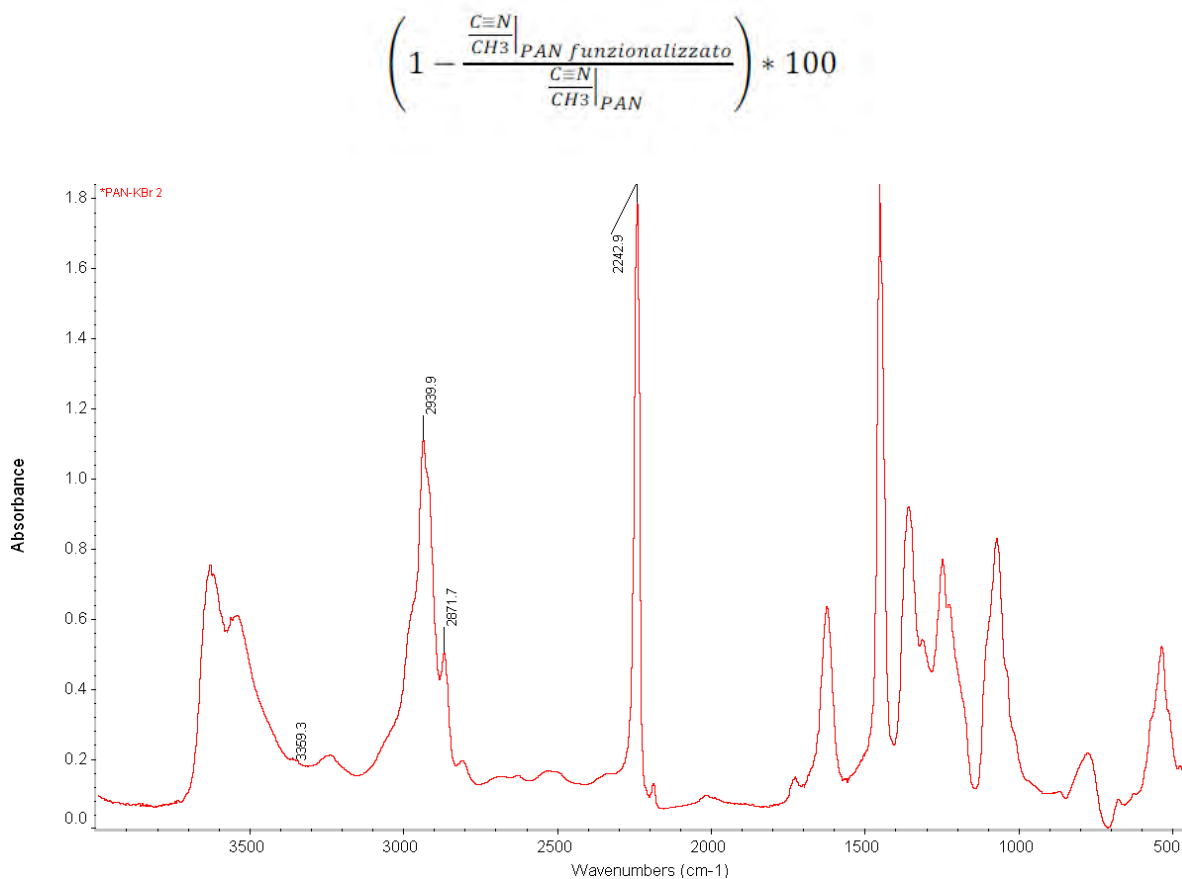
Altri picchi indicativi per le polveri sono quelli a 1570 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ , associabili rispettivamente ad ammine primarie e secondarie; quello delle ammine secondarie può essere utile per capire quando una polvere è o meno solubile, in quanto esse si formano in maggior quantità quando il polimero reticola (vedi Figura 5.3).

Le altezze dei picchi di assorbimento misurate per i vari gruppi assorbenti sono state poi rapportate a quella del gruppo metilico, in quanto esso rimane costante non partecipando alla reazione; si possono così normalizzare tutte le altezze trovate e diviene possibile il confronto per determinare quali sono le membrane, o le polveri, più funzionalizzate; E' necessario fare questo al fine di eliminare la dipendenza dei risultati dal coefficiente di estinzione molare e dal cammino ottico, così come indicato dalla legge di Lambert-Beer (v. capitolo 4).

Il rapporto CN/CH<sub>3</sub> è indicativo di quanti gruppi nitrili sono reagiti mentre i rapporti CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> e NH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> danno indicazioni sulla quantità di ammine che si sono legate alla catena e quindi della funzionalizzazione vera e propria.

Riportiamo in Figura 5.4 lo spettro del poliacrilonitrile non modificato, nel quale si può notare un picco molto elevato a 2242  $\text{cm}^{-1}$ , corrispondente ai gruppi nitrili appunto, mentre non è presente nessun picco a 3359  $\text{cm}^{-1}$  dove assorbono le ammine.

Per capire meglio quanto siano reagite le diverse polveri, è utile quindi studiare come cambia il grado di conversione dei nitrili al variare delle condizioni di reazione, dove il grado di conversione viene espresso come:



**Figura 5.4.** Spettro caratteristico del poliacrilonitrile in polvere

### 5.2.1 Analisi FT-IR per il poliacrilonitrile funzionalizzato con etilendiammina

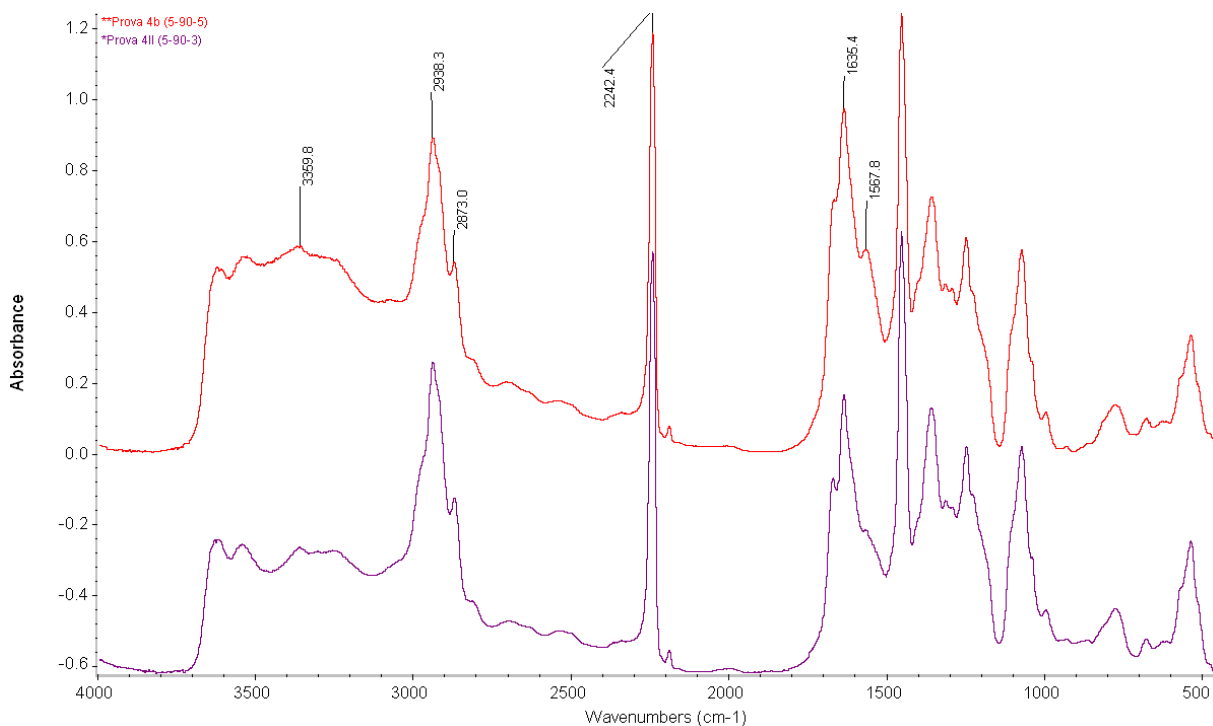
Studiando i picchi del poliacrilonitrile funzionalizzato con etilendiammina quello che ci si aspetta è una diminuzione del picco del gruppo nitrile mentre si dovrebbe notare un aumento dei rapporti  $NH_2/CH_3$  e  $CH_2/CH_3$ .

Siccome la reazione viene limitata, evitando la conversione completa che comporterebbe la reticolazione del polimero, il picco dei CN deve abbassarsi, come detto, ma non scomparire del tutto.

Analizziamo separatamente come cambiano gli spettri variando uno ad uno i parametri di reazione.

In Figura 5.5 sono rappresentati gli spettri delle polveri 4II e 4b, entrambe prodotte con un eccesso ponderale di ammina pari a 5 alla temperatura di  $90^\circ C$ , per un tempo di 3 e 5 ore

rispettivamente; si indaga quindi come la conversione venga influenzata dal tempo di reazione.



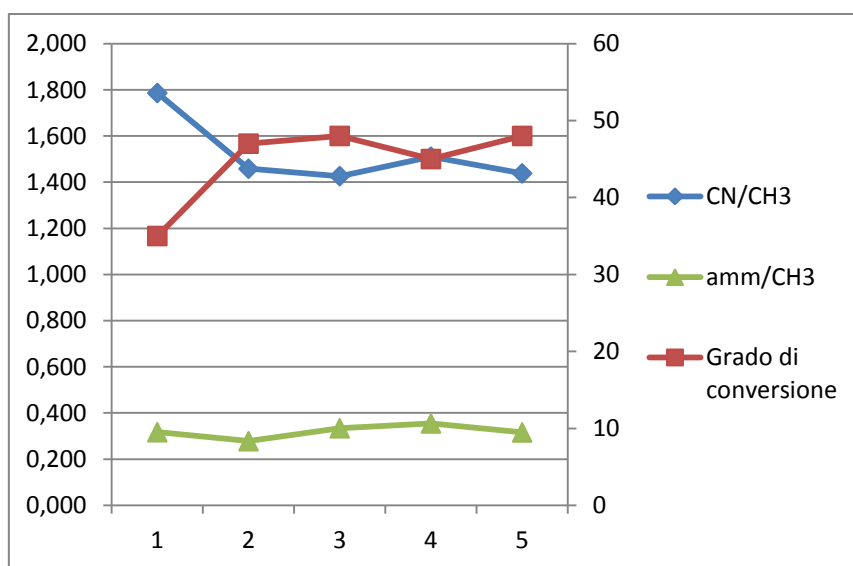
**Figura 5.5.** Spettri delle polveri dipoliacrilonitrile funzionalizzato a vari tempi di reazione

Rispetto al poliacrilonitrile si può osservare la comparsa di ulteriori picchi, dovuti appunto alla formazione di ammine, tra i 3500-3200 cm<sup>-1</sup>; si può notare inoltre un incremento delle altezze dei picchi intorno ai 1500-1700 cm<sup>-1</sup> all'aumentare del tempo di reazione, segno che con il passare del tempo aumenta il contenuto di ammine secondarie e quindi la reticolazione del polimero.

Si riportano in Tabella 5.3 le variazioni del grado di conversione del nitrile con l'aumentare del tempo di reazione alla temperatura di 80°C e in Figura 5.6 se ne traccia l'andamento riportando anche le curve che rappresentano come variano i due rapporti di interesse sempre nel tempo.

**Tabella 5.3.** *Variazione del grado di conversione cambiando il tempo di reazione a 80°C*

Prova	Rapporto ponderale Reagenti PAN/ammina	Temperatura [°C]	Tempo [ore]	Rapporto CN/CH <sub>3</sub>	Rapporto NH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	Grado di Conversione Nitrile [%]
1	1/5	80	1	1,786	0,317	35
1b	1/5	80	2	1,499	0,205	45
1c	1/5	80	3	1,426	0,334	48
1d	1/5	80	4	1,510	0,355	45
1e	1/5	80	5	1,438	0,316	47

**Figura 5.6.** *Andamento del grado di conversione e dei rapporti CN/CH<sub>3</sub> e NH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> nel tempo*

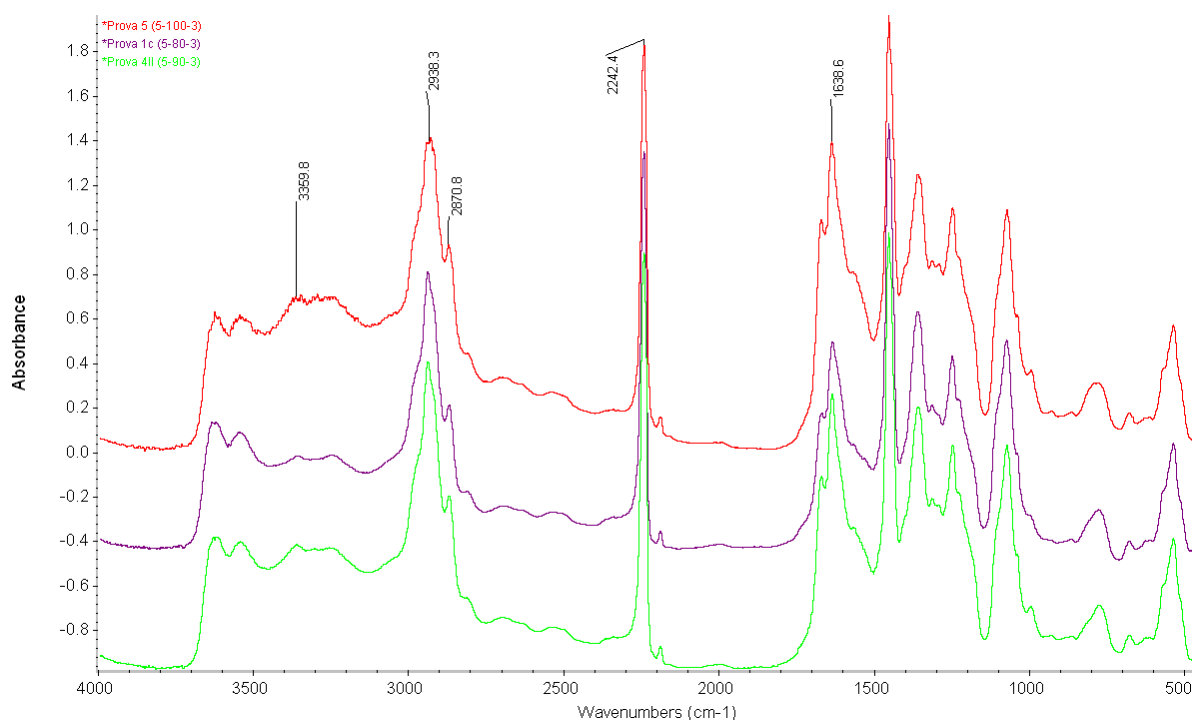
In entrambi i casi, aumentando il tempo di reazione, il grado di conversione del nitrile cresce fino a raggiungere poi un valore circa costante (vedi Tabella 5.3) e lo stesso vale per la quantità di ammine che si legano al polimero.

Lasciando più tempo alla reazione il grado di conversione aumenta ulteriormente, ma questo porta alla reticolazione del polimero, infatti già nel caso della prova 4b si sono riscontrate difficoltà a sciogliere la polvere funzionalizzata; si è preferito quindi mantenere i tempi bassi.

Se consideriamo ora l'aumento di temperatura, dagli spettri di Figura 5.7, in cui si riportano gli spettri dei polimeri ottenuti nelle stesse condizioni di eccesso di ammina e tempi di reazione ma per temperature crescenti (80, 90 e 100°C) notiamo che anche in questo caso sia i picchi delle ammine primarie che di quelle secondarie crescono.

In particolare per la reazione condotta a 100°C si ha un eccessivo aumento dei secondi, a evidenziare l'avvenuta reticolazione del polimero; di conseguenza la polvere si scioglie con difficoltà e solo parzialmente per cui non si riesce ad elettrofilare.

Si riportano poi in Tabella 5.4 i risultati dei gradi di conversione del nitrile con la temperatura.



**Figura 5.7.** Spettri delle polveri di poliacrilonitrile funzionalizzato a varie temperature

**Tabella 5.4.** *Variazione del grado di conversione cambiando la temperatura*

<b>Prova</b>	<b>Rapporto ponderale Reagenti PAN/ammina</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tempo [ore]</b>	<b>Rapporto CN/CH<sub>3</sub></b>	<b>Rapporto NH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub></b>	<b>Grado di Conversione Nitrile [%]</b>
1c	1/5	80	3	1,426	0,334	48
4 II	1/5	90	3	1,336	0,399	51
5	1/5	100	3	1,288	0,483	53

Quindi, aumentando la temperatura, si ha sia un aumento del grado di conversione, sia della quantità di ammine che si legano alla catena polimerica. Come già detto però, per la prova 5 si hanno difficoltà a sciogliere ed filare la soluzione. Pertanto, si può affermare che il massimo grado di conversione del nitrile ottenibile evitando una reticolazione estesa del polimero è dell'ordine del 50%.

Confrontiamo infine in Figura 5.8 gli spettri del PAN funzionalizzato con diversi eccessi di ammina.

Si è studiato come variano la conversione e la funzionalizzazione del polimero al variare del rapporto tra i reagenti; quello che ci si aspetta è che l'aumento dell'eccesso di ammina favorisca la funzionalizzazione e diminuisca la possibilità di avere reticolazioni <sup>(17)</sup>. Si sono ottenuti i risultati riportati in Tabella 5.5.

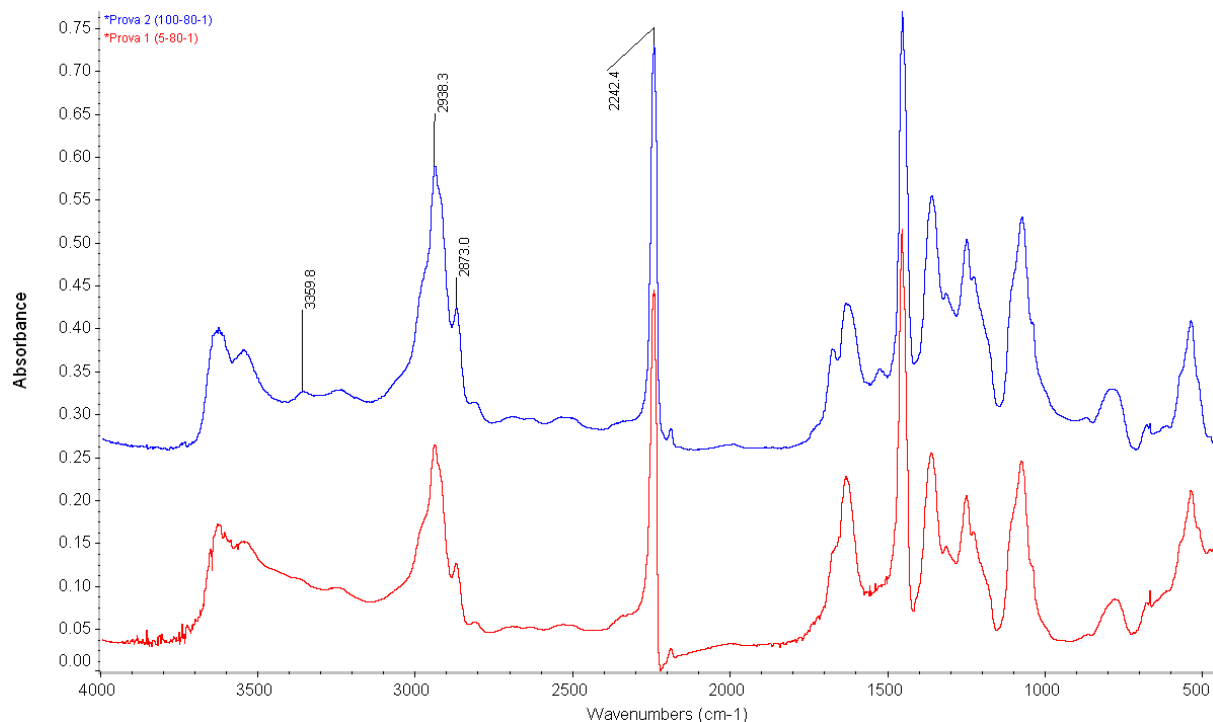
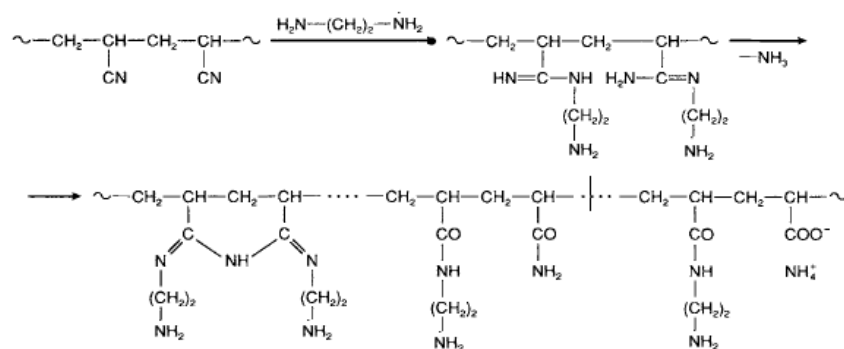


Figura 5.8. Spettri delle polveri di poliacrilonitrile funzionalizzato a diversi eccessi di ammina

Tabella 5.5. Variazione del grado di conversione cambiando l'eccesso di reagenti

Prova	Rapporto ponderale Reagenti PAN/ammina	Temperatura [°C]	Tempo [ore]	Rapporto CN/CH <sub>3</sub>	Rapporto NH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	Grado di Conversione [%]
1	1/5	80	1	1,786	0,317	35
2	1/100	80	1	1,406	0,190	49

Si può notare quindi un aumento dei gruppi nitrili reagiti, però si ha una diminuzione delle ammine presenti nel polimero finale; questo è dovuto al fatto che per la prova 2 è stata utilizzata una soluzione più concentrata di ammina e ciò comporta un aumento della basicità dell'ambiente di reazione; di conseguenza viene favorita la successiva idrolisi del polimero (vedi Figura 5.9) che porta alla formazione di gruppi COO<sup>-</sup> come confermato negli spettri dall'insorgere del picco a 1580 cm<sup>-1</sup>.

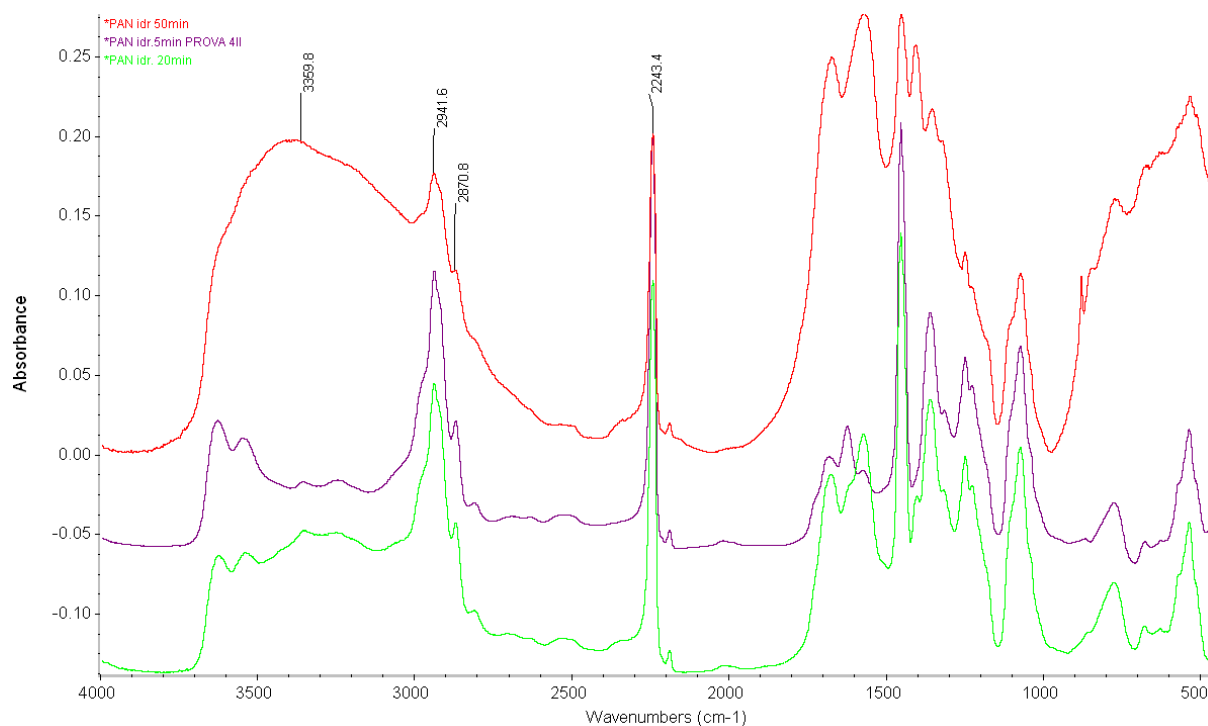


**Figura 5.9.** Reazione che si sviluppa in ambiente basico e porta alla formazione di gruppi  $\text{COO}^-$

In conclusione, viste le considerazioni appena fatte, si sono individuate come condizioni ottimali di reazione quelle della prova 4 II, cioè un eccesso di etilendiammina pari a 5 e una temperatura di  $90^\circ\text{C}$  per un tempo di reazione pari a 3 ore.

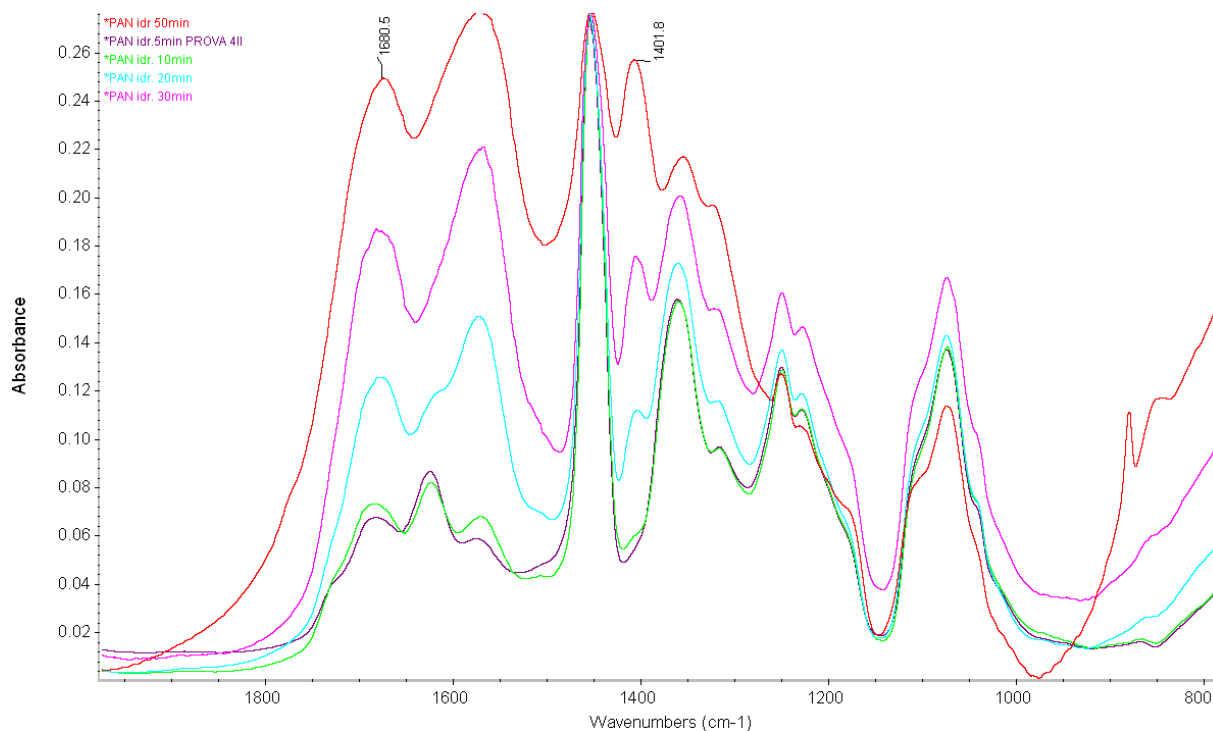
### 5.2.2 Analisi FT-IR per il poliacrilonitrile idrolizzato

Se consideriamo ora la reazione di idrolisi del PAN e ne studiamo gli spettri a diversi tempi di reazione, ricaviamo quanto riportato in Figura 5.10.



**Figura 5.10.** Spettri del poliacrilonitrile idrolizzato a diversi tempi di reazione





**Figura 5.11.** Particolare degli spettri relativi al PAN idrolizzato ai vari tempi di reazione

In questo caso si può osservare, oltre all'incremento dei picchi relativi alle ammine primarie e secondarie (rispettivamente a 1570 e a 1640  $\text{cm}^{-1}$ ), anche la comparsa di altri gruppi assorbenti, più precisamente quelli che si trovano alle lunghezze d'onda di 1400 e 1680  $\text{cm}^{-1}$  (vedi Figura 5.11), giustificabili per il fatto che la reazione di idrolisi del PAN ha uno step successivo, che porta alla formazione di gruppi  $-\text{COO}^-$  e  $-\text{CO}$ .

Si nota che aumentando il tempo di reazione la funzionalizzazione aumenta in quanto diminuiscono i rapporti  $\text{CN}/\text{CH}_3$  ed aumentano notevolmente i picchi delle ammine, anche se più avanti si va e più il picco viene coperto da quello degli OH.

Si ha inoltre un incremento dei picchi relativi alle immine (1640  $\text{cm}^{-1}$ ) e si riscontrano infatti difficoltà nel filtrare le polveri e impossibilità di scioglierle in solvente, tranne per bassi tempi di reazione (5 minuti).

In Tabella 5.6 sono indicati i valori relativi ai rapporti tra i picchi e il grado di conversione.

**Tabella 5.6.** Rapporti tra i picchi e grado di conversione per il PAN idrolizzato a tempi diversi

Prova	Temperatura [°C]	Tempo [min]	Rapporto CN/CH <sub>3</sub>	Rapporto NH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	Grado di Conversione [%]
4 II	80	5	1,450	0,279	47
1a	80	10	1,493	0,266	46
1b	80	20	1,347	0,493	51
1c	80	30	1,213	0,721	56
1d	80	50	1,137	1,120	59

I dati riguardanti il grado di conversione confermano quanto visto dagli spettri, e cioè che esso cresce all'aumentare del tempo di reazione.

In conclusione, l'unica polvere che si è riusciti a sciogliere e filare è stata quindi la prima, quella di poliacrilonitrile idrolizzato per 5 minuti, quindi sono state considerate come condizioni di reazione ottimali quelle della prova 4 II.

# Capitolo 6

## Preparazione e caratterizzazione di membrane funzionalizzate

In questo capitolo ci si concentra sulle membrane prodotte partendo dai polimeri in polvere ottenuti mediante i tre diversi tipi di funzionalizzazione, e se ne fa un confronto al fine di capire quale sia la migliore in termini di assorbimento della CO<sub>2</sub>.

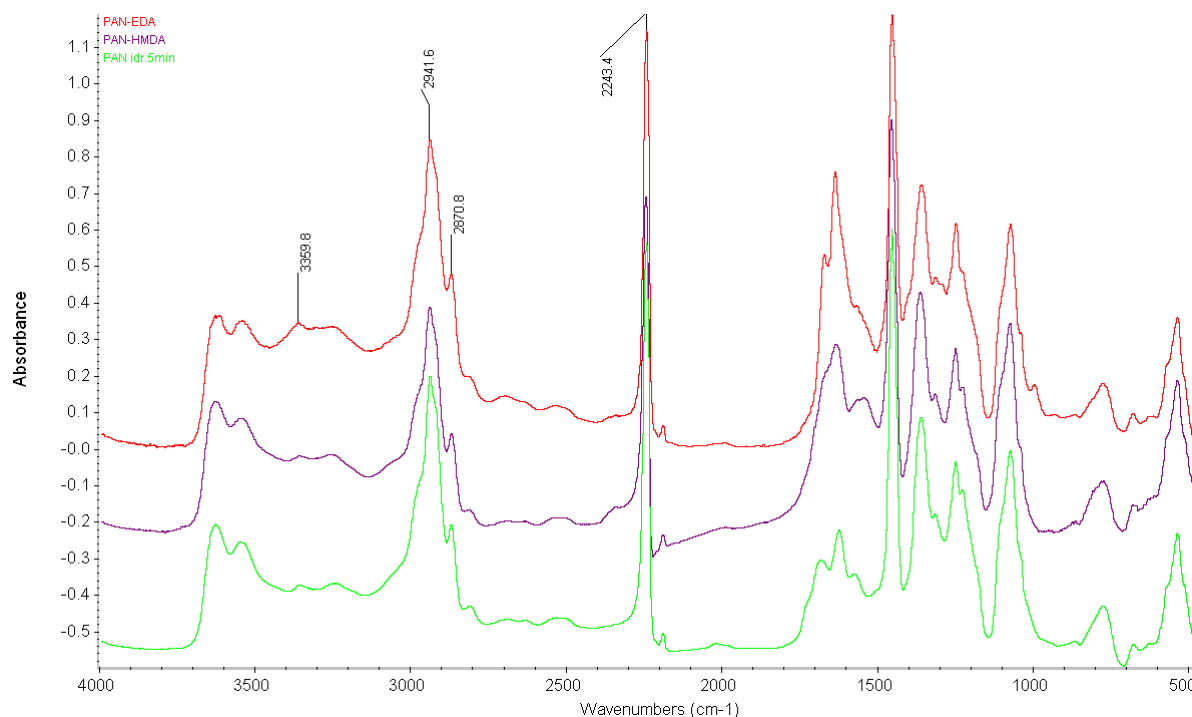
L'obiettivo è quello di andare ad indagare come la lunghezza delle catene amminiche laterali che si legano al polimero incidano sulla reticolazione e quindi, di conseguenza, sulla permeabilità e l'assorbimento della CO<sub>2</sub>. Si è inoltre voluto indagare l'effetto della funzionalizzazione su diverse proprietà delle membrane. Per far questo le membrane sono state caratterizzate mediante analisi morfologica al microscopio elettronico (SEM), spettrofotometria in trasformata di Fourier (FT-IR), analisi termogravimetrica (TGA), prove dinamo meccaniche (DMA) e sono state infine svolte prove di permeabilità e di assorbimento della CO<sub>2</sub>.

Per la misura della permeabilità e dei coefficienti di trasporto è stato necessario comprimere le membrane al fine di chiudere i pori tra le fibre ed impedire una permeazione troppo elevata di anidride carbonica ( le condizioni di pressatura sono riportate in §6.2).

### 6.1 Spettroscopia infrarossa (FT-IR)

La finalità dello studio degli spettri IR è quella di valutare e comparare il grado di conversione dei nitrili delle tre polveri e delle rispettive membrane prodotte.

In Figura 6.1 si confrontano i tre spettri relativi alle polveri di PAN funzionalizzato con etilendiammina, di PAN idrolizzato e di PAN funzionalizzato con esametildiammina, quest'ultimo prodotto seguendo le indicazioni ricavate in studi precedenti per quanto riguarda le condizioni ottimali di reazione <sup>(25)</sup>; se ne riportano poi in Tabella 6.1 i rapporti tra i picchi più significativi e il grado di conversione.



**Figura 6.1.** Confronto tra gli spettri delle tre diverse polveri

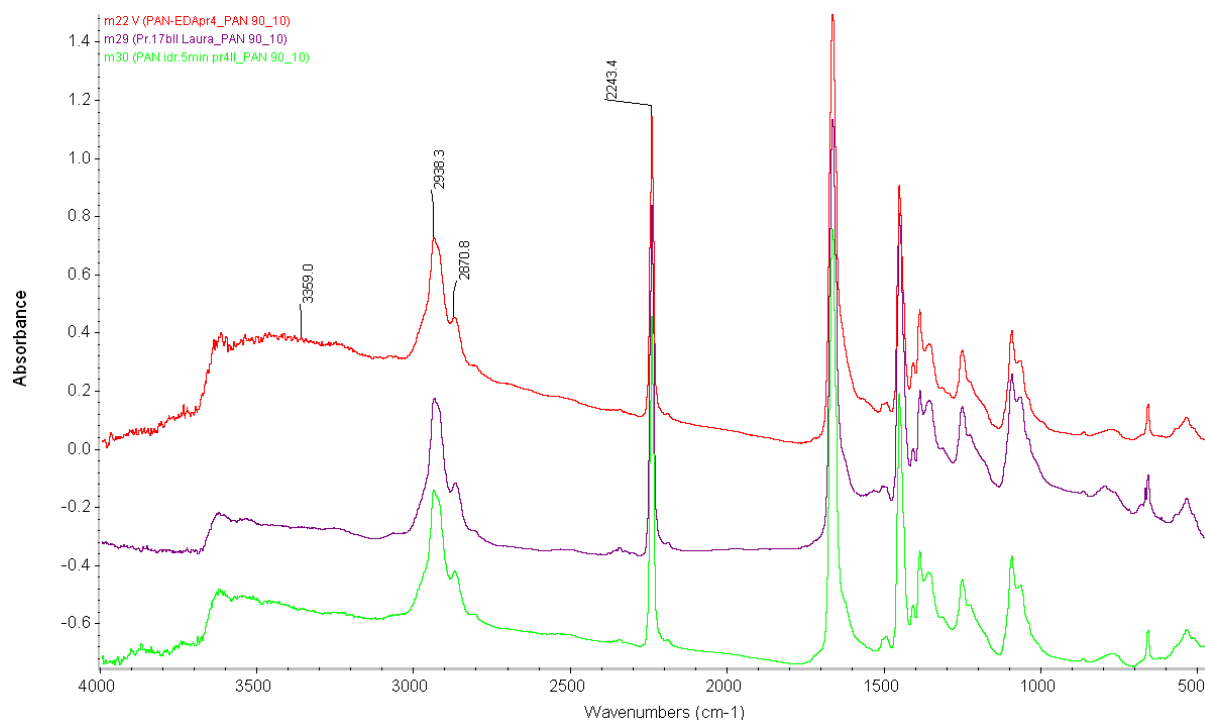
**Tabella 6.1.** Confronto tra gradi di conversione delle polveri ricavate con reagenti diversi

Prova	Rapporto CN/CH <sub>3</sub>	Rapporto NH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	Grado di Conversione del nitrile [%]
PAN-EDA prova 4 II (5-90-3)	1,336	0,399	51
PAN-HMDA prova 17b (10-80-1)	1,474	0,344	46
PAN idrolizzato 4 II (80°C-5min)	1,450	0,279	47

Per quanto riguarda la conversione quindi, la polvere migliore è senza dubbio la prima, quella cioè che deriva dalla funzionalizzazione con etilendiammina; si ha infatti che il rapporto CN/CH<sub>3</sub> scende fino a 1,336 rispetto al 2,774 del PAN non reagito, quindi si ha un grado di conversione dei gruppi nitrili del 51% contro i circa 47% delle altre due polveri; inoltre il contenuto di ammine, e quindi la funzionalizzazione, aumenta in modo più marcato rispetto agli altri due casi.

Se confrontiamo ora le membrane prodotte dai tre diversi polimeri funzionalizzati, si possono ottenere i risultati riportati in Figura 6.2.

Si ricorda che le membrane sono state prodotte tutte utilizzando un rapporto tra PAN funzionalizzato e PAN pari a 90:10, quindi rispetto alle polveri di partenza i loro rapporti CN/CH<sub>3</sub> dovrebbero risultare più alti avendo introdotto dell'altro poliacrilonitrile. Ed è proprio quello che si può vedere da Tabella 6.2.



**Figura 6.2.** Confronto tra i picchi delle membrane prodotte dalle tre polveri

**Tabella 6.2.** Confronto tra i gradi di conversione delle membrane prodotte dalle tre diverse polveri funzionalizzate

Prova	Rapporto CN/CH <sub>3</sub>	Rapporto NH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	Grado di Conversione [%]
m22 (PAN-EDApr4II)	1,505	0,545	45
m29 (PAN-HMDApr17b)	1,859	0,373	32
m30 (PAN idr.5min pr4II)	1,796	0,326	34

I valori in tabella sono dei valori medi in quanto per ogni membrana sono stati eseguiti più spettri in diversi punti per capire se le nanofibre si depositavano sul collettore in modo omogeneo.

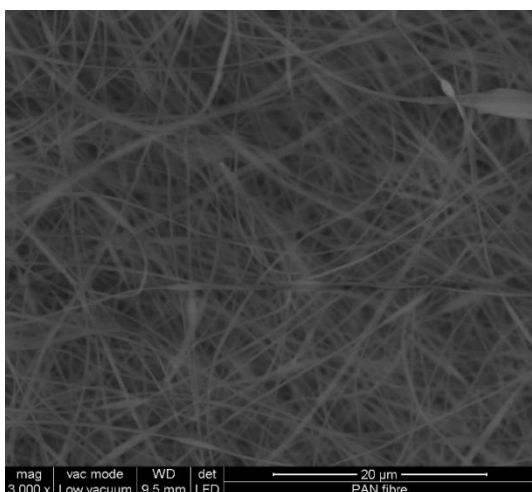
Si vede chiaramente dai dati che i risultati rispecchiano quelli trovati per le rispettive polveri in quanto la membrana più reagita è la prima, derivante dal polimero che si era convertito maggiormente; lo stesso si può dire per il contenuto di ammine primarie e la funzionalizzazione delle nanofibre.

## **6.2 Analisi al microscopio elettronico (SEM)**

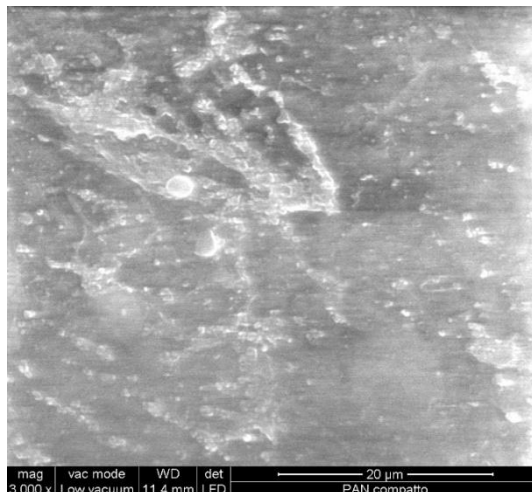
Quest'analisi è fondamentale per indagare la morfologia delle fibre e valutarne la qualità in base ai difetti superficiali che esse mostrano; essi sono dovuti alle non ottimali condizioni di elettrofilatura.

L'analisi al SEM è stata svolta sia sulle membrane porose per misurare l'assorbimento dell'anidride carbonica, sia su quelle compattate per le prove di permeabilità; è quindi importante anche per capire se la membrana dopo la compressione presenta ancora pori che permettono ai gas di permeare. Grazie all'analisi delle immagini SEM è stato infatti possibile determinare le condizioni di stampaggio a compressione tali per cui le membrane diventano continue. Si è osservato che le condizioni tali da garantire la totale chiusura dei pori della membrana sono state individuate essere una pressione di 230 bar a una temperatura di 100°C per una decina di minuti circa.

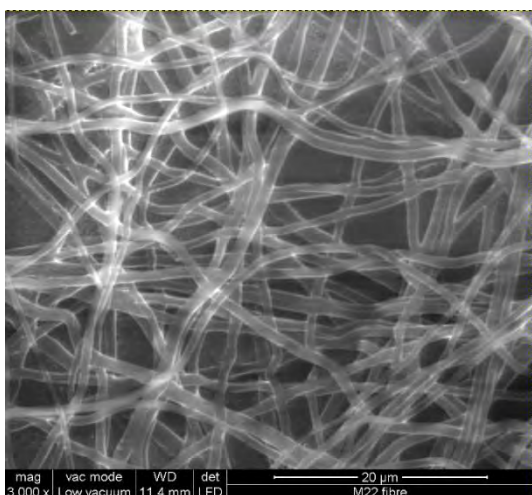
In Figura 6.3 si riportano quindi le immagini ottenute al SEM; si vede che in tutti e quattro i casi le fibre si dispongono in modo casuale nello spazio, senza direzioni preferenziali; quando invece le membrane vengono pressate si ha la scomparsa delle nanofibre e la creazione di uno strato compatto in cui non compaiono pori.



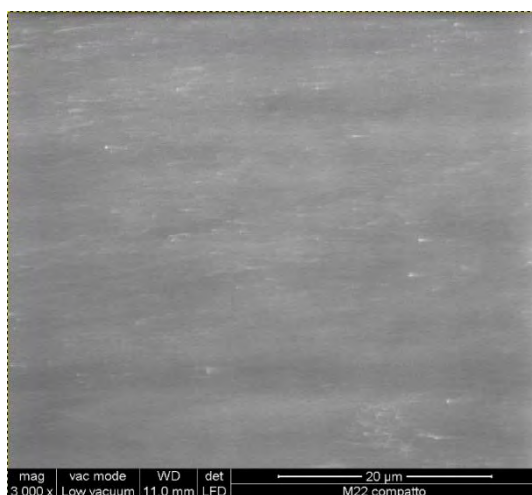
(a)



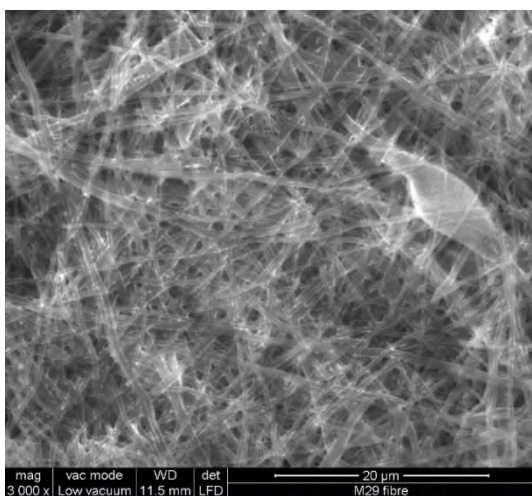
(b)



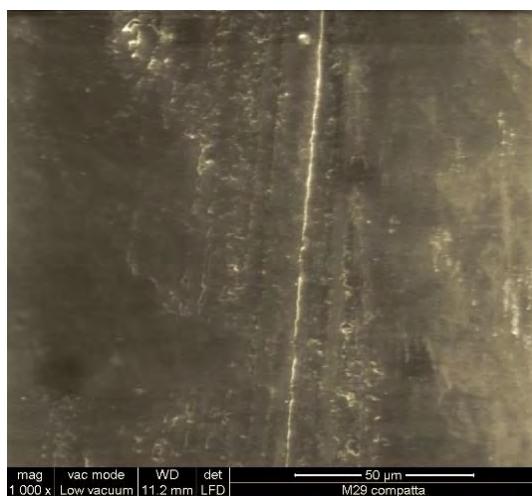
(c)



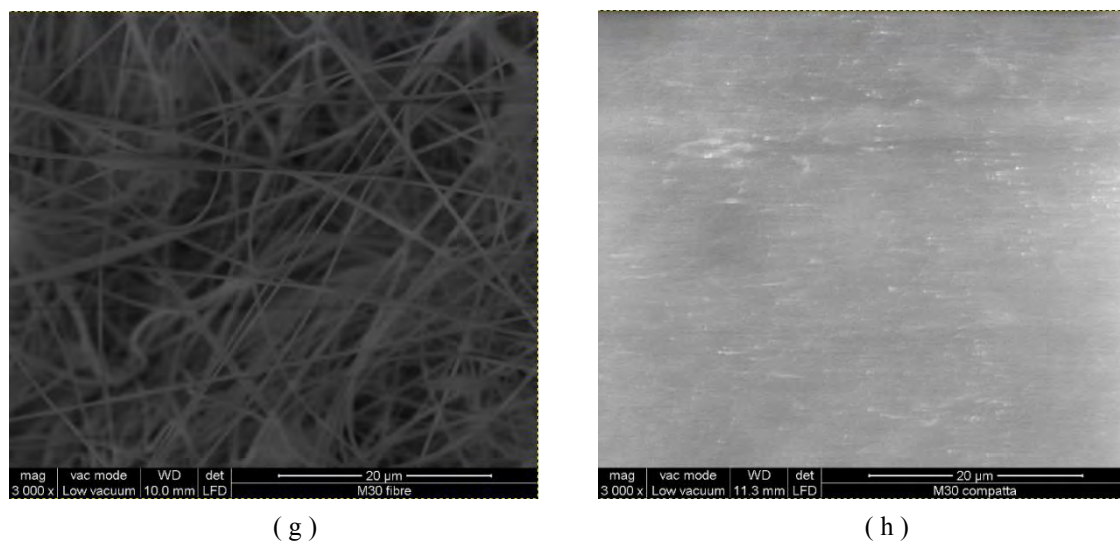
(d)



(e)



(f)



**Figura 6.3.** Analisi al SEM delle membrane fibrose e compatte di PAN (a) (b), m22 (c) (d), m29 (e) (f), e m30 (g) (h)

### 6.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

La stabilità termica delle membrane è stata analizzata mediante analisi termogravimetrica. Il PAN è infatti noto per la sua elevata stabilità termica, oltre che chimica, per cui si è voluto valutare l'effetto della funzionalizzazione su tale proprietà. Si riportano di seguito le curve termogravimetriche ottenute in aria per i vari tipi di membrane. Il programma impostato prevede il riscaldamento in aria a 20°C/min da temperatura ambiente fino a 900°C. In Figura 6.4 viene mostrato il poliacrilonitrile sottoforma di membrana messo a confronto con le membrane funzionalizzate delle tre diverse prove.

In tutti e quattro i campioni sono individuabili tre step: c'è uno step iniziale dovuto alla perdita di umidità seguito da uno step in cui avviene la degradazione dei gruppi nitrile, nel caso della membrana di PAN, mentre per membrane funzionalizzate avviene anche la degradazione della parte amminica del polimero <sup>(17)</sup>.

Si può notare dalla figura che le tre membrane sono meno stabili termicamente della membrana di PAN tal quale, infatti tutte le curve stanno a sinistra di quella del polimero non funzionalizzato.

Le curve stanno tanto più a sinistra quanto più cresce il numero di gruppi amminici presenti in catena, tuttavia le differenze sono molto lievi per cui si può concludere che la funzionalizzazione non ha effetti particolarmente negativi sulla stabilità termica del materiale.



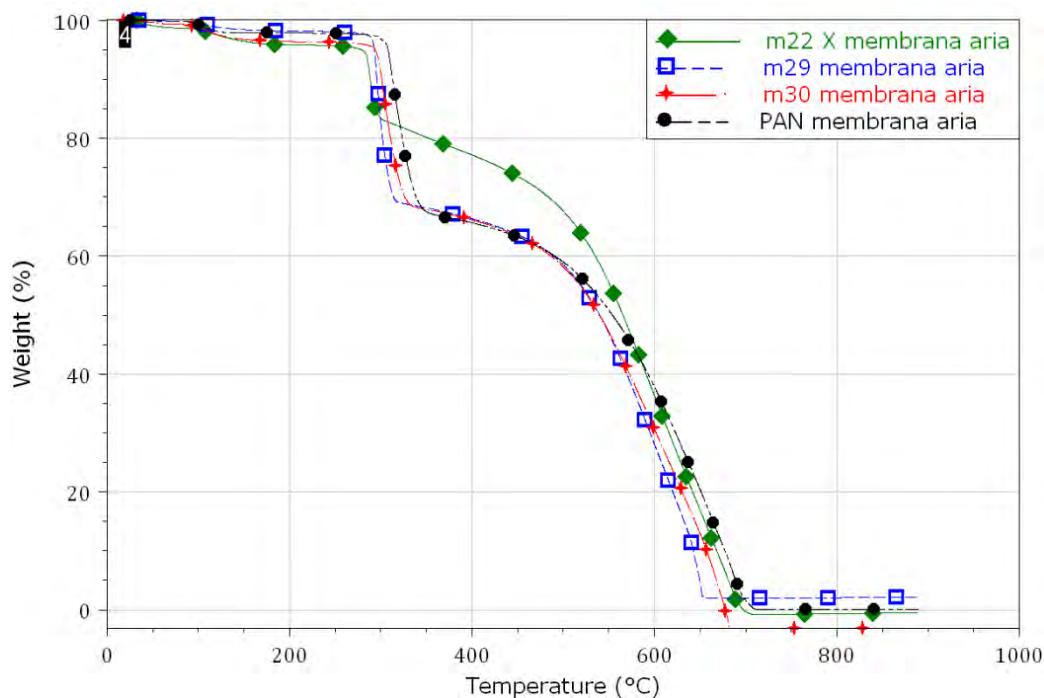


Figura 6.4. Analisi termo gravimetrica delle quattro membrane prodotte

## 6.4 Analisi dinamo meccaniche (DMA)

Si sono effettuate delle analisi dinamo meccaniche per valutare l'effetto della funzionalizzazione sulla temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , nelle membrane ottenute.

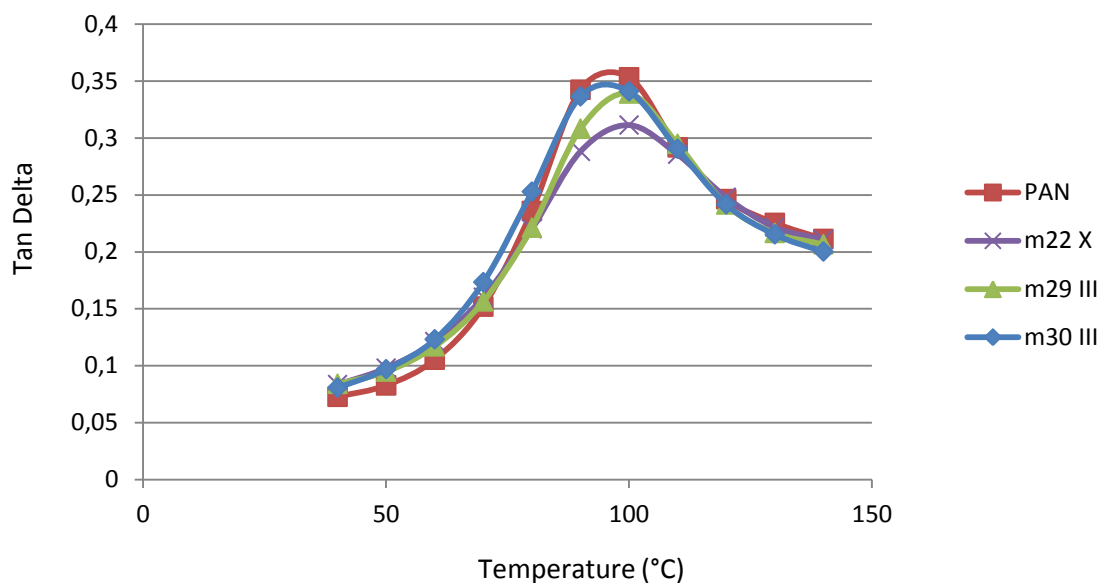
Le prove sono state svolte in modalità TempRamp/FreqSweep, applicando una deformazione dinamica di frequenza 1 Hz ed ampiezza costante pari  $50\mu\text{m}$  in modalità a trazione su film. L'analisi è stata condotta in rampa di temperatura a  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $150^\circ\text{C}$ , un range tale da poter misurare le proprietà dinamo meccaniche del materiale e rilevare la temperatura di transizione vetrosa.

Per quanto riguarda la  $T_g$ , i possibili criteri per determinarla dai grafici delle prove dinamico meccaniche sono i seguenti:

- considerare l'intervallo in cui  $E'$  presenta una brusca diminuzione (in particolare il punto di flesso)
- considerare il picco di  $E''$
- considerare il picco del  $\tan\delta$ .

Per valutare la temperatura di transizione vetrosa è stato adottato quest'ultimo metodo.

Sono stati utilizzati provini di larghezza circa 9 mm e di piccolo spessore (0.08 - 0.12 mm).



**Figura 6.5.** Analisi DMA delle quattro membrane

Come si nota in Figura 6.5, dove si riportano i grafici ottenuti dalle prove DMA, la temperatura di transizione vetrosa per le quattro membrane è circa costante intorno ai 97°C, segno che la funzionalizzazione non influenza in questo senso le caratteristiche del polimero di partenza.

## 6.5 Studio dell'assorbimento tramite apparato "pressure decay"

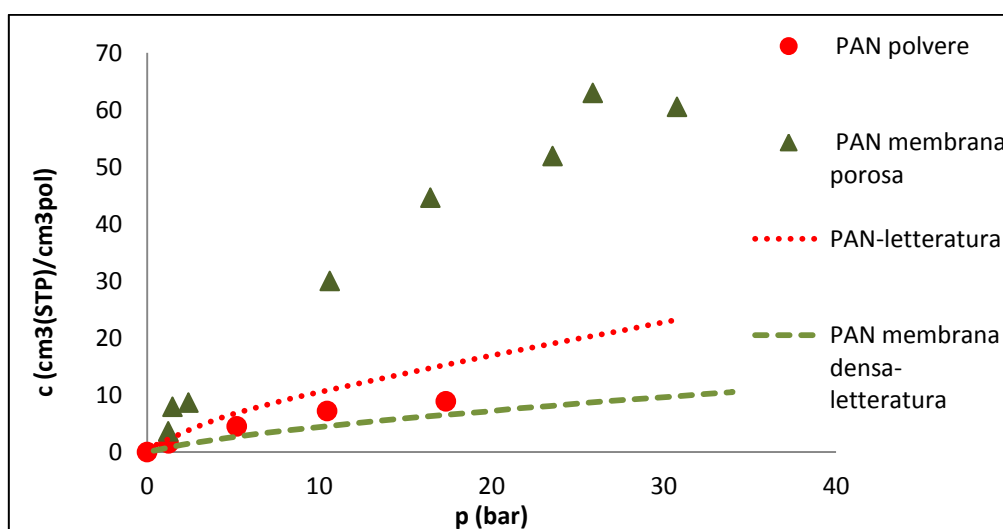
Si presentano ora i risultati delle isoterme di assorbimento di CO<sub>2</sub> condotte a 35°C al variare della pressione da 0 a 30 bar, in assenza di umidità.

Quello che si vuole studiare è come incidono la funzionalizzazione e la lunghezza delle catene laterali sull'assorbimento.

A differenza di quanto riportato da Huvard et al. <sup>(55)</sup>, nel 1980, secondo i quali la solubilità di CO<sub>2</sub> in microsfere di PAN di 100 nm di diametro è più elevata della solubilità in una membrana densa di PAN a causa dell'elevata superficie per unità di volume delle microsfere e alla loro capacità assorbente, si è osservato sperimentalmente che l'assorbimento nella membrana elettrofilata di PAN è più elevato che nella polvere come si può osservare in Figura 6.6.

Ciò è ragionevole in quanto la membrana elettrofilata presenta una superficie specifica molto elevata, certamente superiore a quella di una membrana densa, e confrontabile con quella di particelle di dimensioni di centinaia di nanometri.

Si può comunque osservare come i risultati ottenuti sulla polvere siano in accordo con i dati pubblicati in letteratura. Ad ogni modo sia nella polvere che nella membrana si è osservato il tipico andamento caratteristico dei sistemi costituiti da polimeri vetrosi e gas o vapori non plasticizzanti, nei quali si ha una curvatura dell'isoterma verso il basso seguita da un tratto lineare.



**Figura 6.6.** *Isoterme di solubilità di  $\text{CO}_2$  in polvere e membrana porosa elettrofilata di poliacrilonitrile a  $35^\circ\text{C}$  e confronto con dati di letteratura in polvere e membrana densa a  $35^\circ\text{C}$*

Si vogliono ora confrontare le isoterme di solubilità della membrana elettrofilata PAN con le tre membrane prodotte con le diverse procedure.

Riportiamo dunque i grafici in Figura 6.7.

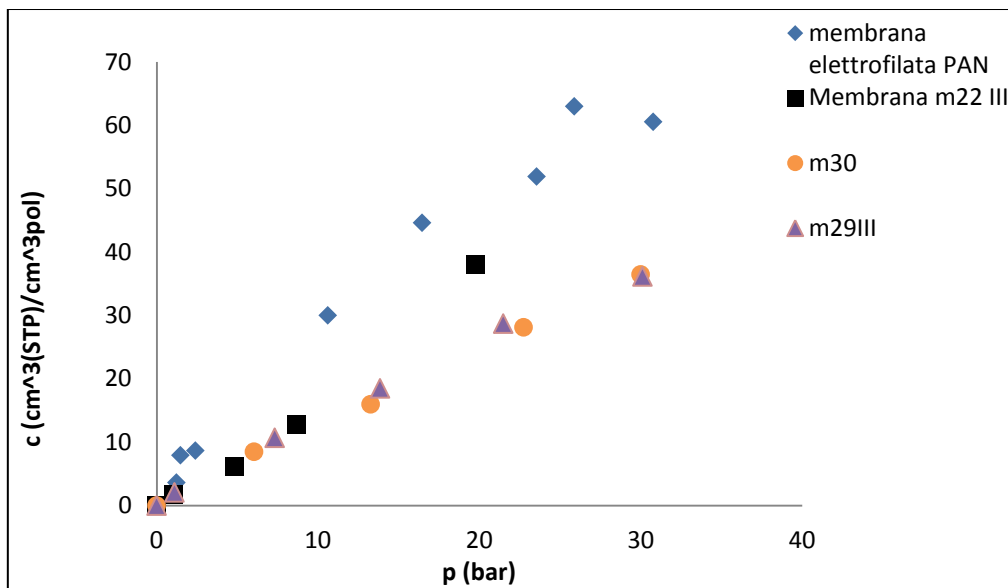


Figura 6.7. Isotherme di solubilità di  $\text{CO}_2$  per le membrane di PAN e PAN funzionalizzato a  $35^\circ\text{C}$

In tutti i casi studiati si vede che l'assorbimento di  $\text{CO}_2$  è minore rispetto quello della membrana di PAN stesso ad analoghe condizioni di pressione. Questo comportamento può essere dovuto al fatto che, nei polimeri funzionalizzati, si ha una leggera reticolazione che, come noto, comporta una riduzione nella capacità di assorbimento del materiale.

## 6.6 Studio della permeabilità

Sulla base dei risultati del precedente paragrafo, si è voluto valutare il comportamento delle membrane in condizioni umide, in quanto è noto dalla letteratura che il trasporto di  $\text{CO}_2$  può essere facilitato dalla presenza di umidità. D'altra parte va ricordato che, molto spesso, nei processi nei quali potenzialmente queste membrane potrebbero essere applicate (ad es. assorbimento di  $\text{CO}_2$  dopo steam reforming o dopo combustione) la  $\text{CO}_2$  è presente unitamente a vapor d'acqua. Per condurre questi test si è utilizzato un permeabilmetro impiegando campioni di diametro di 1.5 cm precedentemente compressi sotto le condizioni descritte in §6.2; a differenza di quanto riportato al paragrafo precedente, questo tipo di misure sono state condotte utilizzando un  $\Delta p$  costante tra le due semicelle pari ad 1 bar.

I risultati così ottenuti sono stati usati per calcolare i parametri di trasporto della  $\text{CO}_2$  per le varie membrane ricorrendo al modello solution-diffusion e, in particolare, al metodo del time lag, già descritto in precedenza.

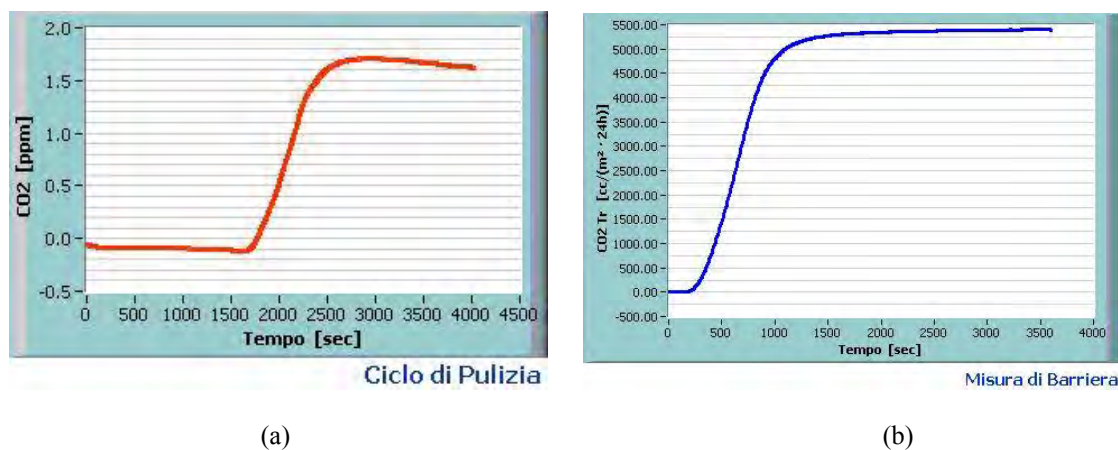
In Tabella 6.3 sono mostrate le condizioni di prova impostate nello strumento.

**Tabella 6.3.** Condizioni di prova impostate al permeabilmetro

Temperatura [°C]	Compensazione barometrica	Condizionamento	Flusso del carrier [mL/min]
35	Impostata	Alto	12.1

Un altro parametro che deve essere fissato durante le prove è l'umidità relativa presente all'interno della cella di misurazione che è stata fissata ai valori di 0, 50 e 75% di UR.

Il valore restituito dallo strumento a fine misura è la velocità di trasmissione dell'anidride carbonica in [cc/m<sup>2</sup> 24h], mentre dal punto di vista grafico si ottengono delle curve come quelle riportate in Figura 6.8 in cui viene fornito l'andamento dei ppm di CO<sub>2</sub> nella cella superiore durante la fase di condizionamento, in cui viene fissato il livello di anidride carbonica sul quale tarare la misura, Figura 6.8 (a), e quello della misura vera e propria in cui si può vedere la velocità di trasmissione dell'anidride carbonica, la quale si stabilizza dopo un certo tempo, Figura 6.8 (b).



**Figura 6.8.** Andamento dei ppm di anidride carbonica durante il ciclo di pulizia (a) e del valore della velocità di trasmissione vera e propria (b)

Una volta ottenuti i risultati si procede al calcolo della costante di permeabilità  $P$  utilizzando la seguente relazione:

$$P = \frac{J \cdot l}{\Delta p} \quad (6.1)$$

dove  $J$  rappresenta il flusso netto di permeante attraverso il film,  $l$  il suo spessore e  $\Delta p$  la differenza di pressione parziale del gas sulle due superfici della membrana che è costante e pari ad 1 bar.

Si utilizza poi il metodo "time lag" e, tramite l'interpolazione della curva, si ottiene il tempo al quale si raggiunge un valore di velocità di permeazione stazionario,  $\theta$ . Noto questo, si procede poi al calcolo della diffusività tramite la relazione:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (6.2)$$

e in seguito si può quindi ricavare anche il coefficiente di solubilità come:

$$S = \frac{P}{D} \quad (6.3)$$

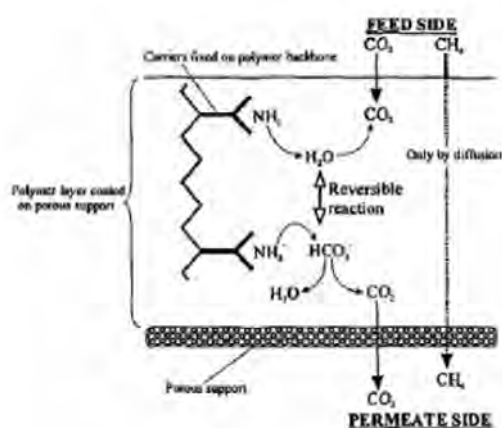
Si riportano in Tabella 6.4 i risultati delle prove fatte per tutte e quattro le membrane ai diversi valori di umidità scelti.

**Tabella 6.4.** Riassunto parametri di trasporto per le varie membrane

Membrana	UR	Permeabilità [Barrer]	Permeabilità [cm <sup>3</sup> mm/(m <sup>2</sup> day bar)]	Diffusività [mm <sup>2</sup> /s]	Solubilità [cm <sup>3</sup> /(cm <sup>3</sup> bar)]
PAN	0	63,5	4111	4,11E-05	0,12E+01
PAN	50	62,5	4051	4,34E-05	0,11E+01
PAN	75	53,7	3482	4,47E-05	0,09E+01
m22	0	11,2	726	9,73E-06	0,09E+01
m22	50	81,9	5305	3,77E-05	0,60E+01
m22	75	80,8	5237	4,04E-05	0,15E+01
m29	0	3,9	253	1,64E-05	0,02E+01
m29	50	67,6	4377	2,34E-05	0,22E+01
m29	75	59,4	3847	3,18E-05	0,14E+01
m30	0	20,4	1324	1,01E-05	0,15E+01
m30	50	13,5	877	1,01E-05	0,10E+01
m30	75	22	1428	9,68E-06	0,17E+01

Quello che si può notare dalla tabella è che, con l'aumento dell'umidità, si ha un aumento sensibile della permeabilità e del flusso che attraversa la membrana solamente per le membrane funzionalizzate con ammine.

Questo aumento lo si deve all'attivazione del meccanismo di trasporto facilitato (vedi Figura 6.9) che si attiva in presenza di umidità per le membrane funzionalizzate, mentre per la membrana di PAN e di PAN idrolizzato (m30) i valori rimangono praticamente costanti in quanto non c'è una funzionalizzazione adeguata per far sì che si abbia questo tipo di trasporto.



**Figura 6.7.** Meccanismo di trasporto facilitato che si attiva in presenza di umidità

Se consideriamo ora i coefficienti di diffusione nelle misure a 0% UR, ossia analoghe a quelle riportate al paragrafo precedente, vediamo che la diffusività è sempre inferiore nelle membrane funzionalizzate rispetto al PAN; questo è probabilmente dovuto ad un certo grado di reticolazione presente nelle membrane funzionalizzate e, come noto, la reticolazione ha un effetto negativo sulle proprietà di trasporto. D'altra parte all'aumentare dell'umidità si osserva un leggero incremento della diffusività nel caso delle m22 e m29, grazie probabilmente ad un effetto di parziale plastificazione, mentre per le altre due, PAN e PAN idrolizzato, non si hanno variazioni apprezzabili per i valori di diffusività trovati.

Per quanto riguarda i valori delle di solubilità si può notare come esse siano circa costanti nel caso del PAN e della m30, mentre per le altre due, m22 e m29, si ha un netto aumento del coefficiente di solubilità quando viene attivato il trasporto facilitato, ossia in presenza di umidità.

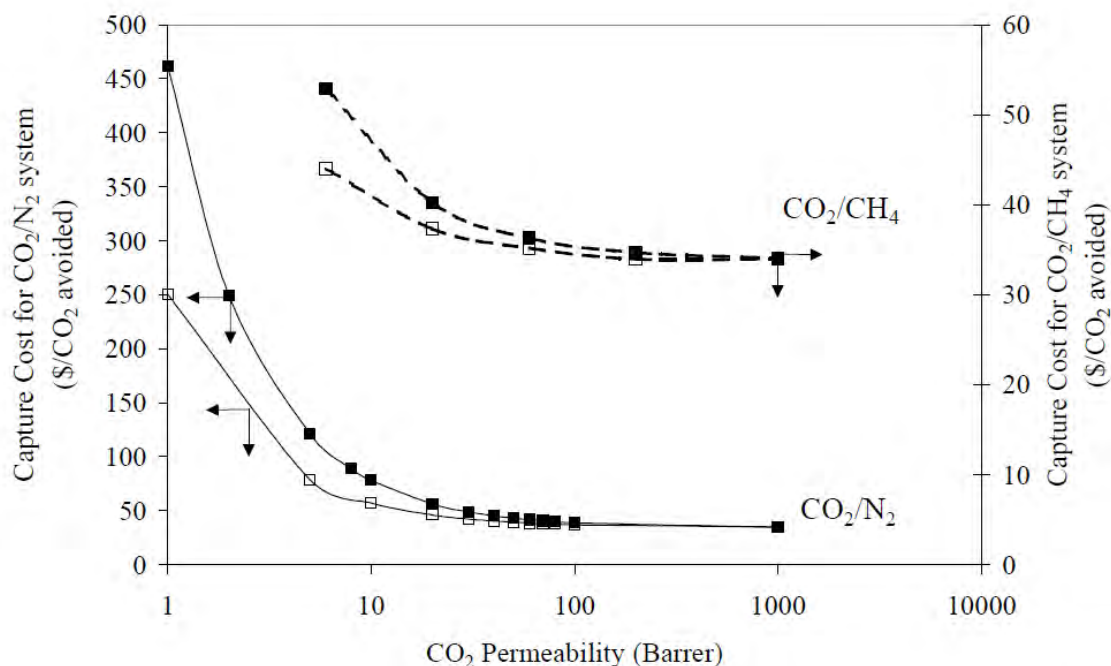
Si può quindi concludere che, in presenza di umidità, le membrane funzionalizzate con ammine, sono più efficienti nell'assorbimento di CO<sub>2</sub> rispetto al PAN tal quale; i migliori risultati si ottengono con la funzionalizzazione con etilenammina, in quanto questa permette di raggiungere maggiori gradi di funzionalizzazione pur limitando la reticolazione del polimero. Per quanto riguarda la membrana di PAN idrolizzato, i risultati non soddisfacenti possono essere ascritti, da un lato, alla ridotta funzionalizzazione ottenibile, dall'altro, probabilmente, ad una ridotta accessibilità dei gruppi amminici da parte della CO<sub>2</sub> in quanto questi sono direttamente legati alla catena polimerica.

## 6.7 Valutazioni economiche

Al termine di questo capitolo si vogliono riportare alcune considerazioni sulla valutazione dei costi relativi all'utilizzo delle membrane sviluppate in questo lavoro di tesi. Le potenziali applicazioni a cui possono essere destinate le membrane prodotte possono riguardare, ad esempio, la purificazione di prodotti quali ad esempio il biogas, per cui si ha una separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in un gas saturo di acqua, o la purificazione dell'H<sub>2</sub> prodotto in un impianto di steam reforming dopo conversione del CO per spostamento del gas d'acqua oppure la cattura di CO<sub>2</sub> per evitarne il rilascio all'atmosfera ad esempio da fumi di scarico di un combustore. Sulla base di dati di letteratura si stima che il costo medio di cattura della CO<sub>2</sub> mediante assorbimento con ammine (in particolare monoetanolamina, MEA) è dell'ordine di 40-50 USD/t CO<sub>2</sub> per un'efficienza di recupero della CO<sub>2</sub> del 90% <sup>(57)(58)</sup>.

Considerando dati di letteratura si osserva che la separazione a membrane è economicamente competitiva, rispetto all'assorbimento con ammine primarie, quando la permeabilità della membrana alla CO<sub>2</sub> è dell'ordine di 80-100 Barrer ad esempio per la purificazione di CH<sub>4</sub>, come risulta dalla Figura 6.8 in cui la selettività CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> della membrana è pari a 20 oppure nella purificazione di gas di post-combustione in cui si considera sempre una selettività pari a 20 <sup>(59)(60)</sup>.





**Figura 6.8.** Andamento dei costi di cattura dell'anidride carbonica in processi di separazione  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  in relazione all'aumento della permeabilità alla  $\text{CO}_2$  della membrana

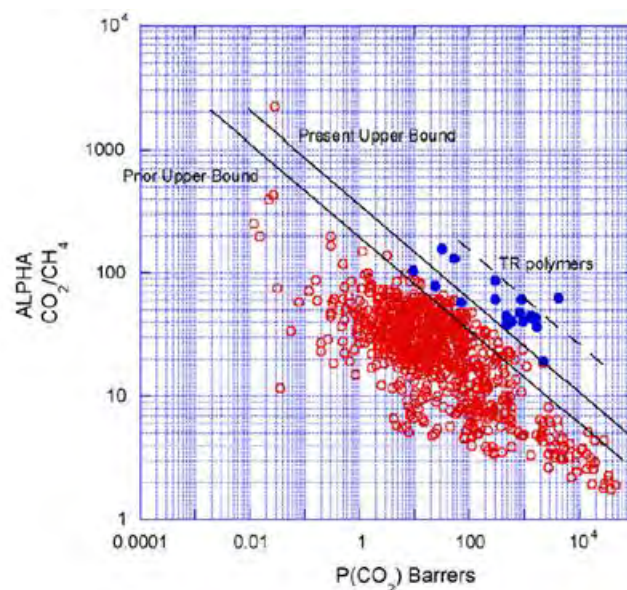
Anche considerando diversi valori di letteratura, si osserva che le permeabilità delle membrane già utilizzate industrialmente nelle applicazioni proposte, principalmente acetato di cellulosa (CA), polifenilenoossido (PPO) o polimmidi (PI), presentano valori di permeabilità di questo ordine di grandezza<sup>(61)</sup>.

Polymer	Permeability at 30 °C/Barrer					Selectivity		$T_g/^\circ\text{C}$
	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{-CO}_2$	$\text{CO}_2\text{-CH}_4$	
CA	2.63	0.21	0.59	0.21	6.3	0.41	30.0	80
EC	87	8.4	26.5	19	26.5	3.33	1.39	43
PC	—	0.18	1.36	0.13	4.23	—	32.5	150
PDMS	550	250	500	800	2700	0.20	3.38	-123
PI	28.1	0.32	2.13	0.25	10.7	2.63	42.8	317
PMP	125	6.7	27	14.9	84.6	1.49	5.75	30
PPO	113	3.81	16.8	11	75.8	1.49	6.89	210
PSf	14	0.25	1.4	0.25	5.6	2.5	22.4	190

1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ .

**Tabella 6.5.** Valori di permeabilità di diversi tipi di gas in determinate membrane polimeriche a 30°C e selettività di queste membrane in processi di separazione  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$

Dalla Figura 6.8 si osserva inoltre che, aumentando la permeabilità della membrana oltre i 100 Barrer, non si hanno riduzioni significative dei costi di cattura. D'altra parte va ricordato che la selettività della membrana ( $\alpha$ ) diminuisce all'aumentare della permeabilità e può al massimo essere, nel caso ad esempio di separazione  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , di 70-80, come risulta dal diagramma di Robeson<sup>(62)</sup>:



**Figura 6.9.** Diagramma di Robeson

Per queste ragioni e visti i valori di permeabilità ottenuti con le membrane sviluppate in questa tesi, ossia intorno agli 80 Barrer di permeabilità a  $\text{CO}_2$ , è possibile che esse possano rappresentare una soluzione economicamente accettabile, in funzione dei valori di selettività per la miscela  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  che verranno misurati nel futuro.

Dal punto di vista dei costi di produzione delle membrane, questo non è un parametro determinante nella valutazione economica complessiva del processo poiché è noto che i costi delle membrane influenzano solo marginalmente i costi del processo<sup>(57)</sup> in quanto i maggiori costi sono relativi ai costi di compressione dell'alimentazione, che dipendono dalla forza motrice necessaria al processo, e del permeato che deve essere inviato allo stoccaggio (in questo caso una più elevata frazione di  $\text{CO}_2$  nel flusso di permeato, che dipende da permeabilità e selettività, richiede una minore compressione e, quindi, minore energia; per cui, sia le spese di investimento sia i costi operativi risultano essere più bassi).

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato sintetizzato poliacrilonitrile (PAN) funzionalizzato con gruppi amminici scegliendo diverse strategie sintetiche. In particolare, si è voluto valutare l'effetto della lunghezza delle catene laterali delle ammine sulla reticolazione e la funzionalizzazione del polimero stesso.

Utilizzando tali polimeri funzionalizzati, si sono poi prodotte membrane nanofibrose tramite la tecnica dell'elettrospinning e si sono valutate le proprietà meccaniche, termiche, chimiche, di trasporto e assorbimento di ognuna di esse, con lo scopo di individuare quale tra queste garantisca le migliori performance in termini di assorbimento e separazione di CO<sub>2</sub>.

Si sono ricercate quindi le condizioni ottimali per fare avvenire le due reazioni considerate, cioè quella tra PAN ed un'ammina primaria, l'etilendiammina (EDA), e l'idrolisi diretta del poliacrilonitrile in soluzione alcalina. Particolare attenzione è stata posta nell'individuare le condizioni di reazioni tali per cui si potesse avere la massima funzionalizzazione del polimero evitando però la formazione di reticolazioni, in quanto queste ne precluderebbero l'elettrofilabilità.

Per la reazione con etilendiammina, in condizioni ottimali, si è raggiunto un grado di conversione dei gruppi nitrile del 51% facendo reagire PAN-EDA in rapporto ponderale 1:5, per 3 ore ad una temperatura di 90°C, mentre per quanto riguarda l'idrolisi, trattando il PAN in una soluzione 1M di NaOH alla temperatura di 80°C per 5 minuti, si è raggiunto un grado di conversione dei nitrili del 47%.

Le polveri funzionalizzate prodotte sono poi state sciolte ed elettrofilate utilizzando soluzioni al 5% di polimero in DMF, impiegando una miscela di PAN funzionalizzato e PAN tal quale in rapporto ponderale 90:10; il PAN così introdotto ha lo scopo di facilitare la formazione delle fibre. Le membrane ottenute sono state quindi caratterizzate valutarne le diverse proprietà.

Per quanto riguarda la stabilità termica, quello che si è visto è che l'aumento del grado di funzionalizzazione non comporta nessuna variazione significativa di questa proprietà, così come è nulla l'influenza del numero di gruppi amminici presenti sulla temperatura di transizione vetrosa.

I risultati più importanti però sono quelli che riguardano la permeabilità e l'assorbimento della CO<sub>2</sub>. Sono state dapprima analizzate le isoterme di solubilità e le prove di permeazione in ambiente secco. In questo caso la funzionalizzazione del polimero fa decrescere la quantità di anidride carbonica assorbita rispetto al PAN non modificato, probabilmente a causa della formazione, seppur di lieve entità, di reticolazioni. Va comunque sottolineato un altro risultato importante: l'utilizzo di membrane elettrofilate di PAN, rispetto a polveri anche micrometriche dello stesso polimero, permette di ottenere dei risultati in termini di assorbimento nettamente superiori, a prova del fatto che l'elevata superficie che caratterizza le membrane nanofibrose rappresenta un aspetto assolutamente positivo in questo tipo di applicazione. Si è inoltre dimostrato che se le prove di solubilità o permeazione vengono effettuate in presenza di umidità, si ha un netto miglioramento delle proprietà di trasporto delle membrane funzionalizzate con ammine primarie, che superano nettamente quelle del PAN. La ragione di questo cambio di tendenza è attribuibile all'attivazione del meccanismo di trasporto facilitato di CO<sub>2</sub> che avviene in presenza di gruppi amminici e di un ambiente umido appunto, meccanismo che non è presente nel caso di PAN non modificato.

Questo meccanismo non si attiva, però, anche per la membrana di PAN idrolizzato, questo probabilmente per due ragioni: da un lato la funzionalizzazione non è abbastanza marcata in quanto, durante la sintesi, prevale la tendenza alla formazione di ammoniaca e di gruppi carbossilici; dall'altro i gruppi amminici sono legati direttamente alla catena polimerica e questo potrebbe limitare l'accessibilità della CO<sub>2</sub> ad essi.

# Riferimenti bibliografici

1. <http://sosriscaldamentoglobale.blogspot.it/>
2. Fu K., Guangying C. , Teerawat S., Xu Z., Zhiwu L., Raphael I., Paitoon T. (2013). Experimental study on mass transfer and prediction using artificial neural network for CO<sub>2</sub> absorption into aqueous DETA. *Chemical Engineering Science*, **100**, 195–202.
3. Hopkinson D., D. Luebke, Z. Li, S. Chen (2014). Solvent Optimization of Conventional Absorption Processes for CO<sub>2</sub> Capture from Postcombustion Flue Gases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 7149–7156.
4. Robeson L. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, **320**, 390–400.
5. Nunes S. P., K. V. Peinemann (2001). *Membrane technology in the chemical industry*, Weinheim, Germany WILEY-VCH.
6. Shekhawat D., D. R. Luebke, H. W. Pennline (2003). A review of carbon dioxide selective membranes – A topical report, National energy technology laboratory, United states department of energy.
7. M. Avila, T. Burks, F. Akhtar M. Göthelid, P.C. Lansåker, M.S. Toprak, M. Muhammed, Uheida(2014). Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 245 (2014) 201–209
8. Li S. F., J. P. Chenb, W. T. Wu (2007). Electrospun polyacrylonitrile nanofibrous membranes for lipase immobilization. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **47**, 117–124.
9. Neghlani P. K., M. Rafizadeh and F. A. Taromi (2011). Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: Comparison with microfibers. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 182-189.
10. CHEN Jin-fang, YANG Li-xia, ZHOU Jing-jing, CHEN qi-ming, GUO Jia, Study on Hydrolysis Process of Polyacrylonitrile Fibers with Visualization Technique.
11. Alamri A., M. H. El-Newehy and S. S. Al-Deyab (2012). Biocidal polymers: synthesis and antimicrobial properties of benzaldehyde derivatives immobilized onto amine-terminated polyacrylonitrile. *Alamri et al. Chemistry Central Journal*, **6**, 111.

12. Scholes C. A., S. E. Kentish, G. W. Stevens, The effect of minor components in the gas separation performance of polymeric membranes for carbon capture, in: Y. Yampolskii, B. Freeman, Membrane gas separation, Wiley.
13. Decreto ministeriale 19 febbraio 2007, Approvazione della regola tecnica sulle caratteristiche chimico fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas combustibile da convogliare.
14. [www.naturalgas.org](http://www.naturalgas.org).
15. Patel N. P., C. M. Aberg, A. M. Sanchez, M. D. Capracotta, (2004). Morphological, mechanical and gas-transport characteristics of crosslinked poly(propylene glycol): homopolymers, nanocomposites and blends, *Polymer*,
16. Mohamed H. El-Newehy, Abdullah Alamri, Salem S. Al-Deyab (2014) , Optimization of amine-terminated polyacrylonitrile synthesis and characterization, *Arabian Journal of Chemistry* 7, 235–241
17. El-Newehy M. H., A. Alamri, S. S. Al-Deyab (2014). Optimization of amine-terminated polyacrylonitrile synthesis and characterization. *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 235-241.
18. Kiani G. R., N. Arsalani (2006). Synthesis and Properties of some transition Metal Complexes with Water Soluble Hydroxy Functionalized Polyacrylonitrile. *Iranian Polymer Journal*, 15 (9), 727-735.
19. Li S. F., Y. H. Fan, R. F. Hu, W. T. Wu (2011). *Pseudomonas cepacia* lipase immobilizer onto the electrospun PAN nanofibrous membranes for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 72, 40–45.
20. Mei Yan, C. Yao, K. Fan, X. Lin (2012). Surface modification of polyacrylonitrile nanofibrous membranes with superior antibacterial and easy-cleaning properties through hydrophilic flexible spacers. *Journal of Membrane Science*, 417–418, 20–27.
21. Jain S., S. Chattopadhyay, R. Jackeray, H. Sing (2009). Surface modification of polyacrylonitrile fiber for immobilization of antibodies and detection of analyte. *Analytica Chimica Acta*, 654, 103–110.
22. Todorov N. G., E. N. Valkov and M. Stoyanova. (1996). Chemical modification of Poly(acrylonitrile) with Amines. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 34, 863-868.
23. Popescu V. and E. I. Muresan (2013). Performances of Chitosan Grafted onto Surface of Polyacrylonitrile Functionalized through Amination Reactions *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 13252–13263

24. Dinhthao V., L. Xiang and W. Ce (2013). Efficient adsorption of As(V) on poly(acrylo-amidino ethylene amine) nanofiber membranes. *Chinese Science Bulletin*, **58**, 1702-1707.
25. Laura Agnolon (2014). Membrane nanostrutturate funzionalizzate per cattura di CO<sub>2</sub>. *Tesi di Laurea*, relatore Alessandra Lorenzetti, correlatore Maria Grazia De Angelis, Università di Padova
26. Zhaowen CHEN, Wenguo XU(2009), Properties of partially hydrolyzed PAN fibers. *Front. Chem. China*, 4(1): 110-113
27. Guojun Zhang, Hong Meng, Shulan Ji (2009), Hydrolysis differences of polyacrylonitrile support membrane and its influences on polyacrylonitrile-based membrane performance. *De salination* 242, 313-324
28. Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001a). Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory. *Physics of Fluids*, **13(8)**, 2201-2220.
29. Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001b). Electrospinning and Electrically Forced Jets. II. Applications. *Physics of Fluids*, **13(8)**, 2221-2236.
30. Spivak, A. F., Dzenis, Y. A. (1998). Asymptotic Decay of Radius of a Weakly Conductive Viscous Jet in an External Electric Field. *Applied Physics Letters*, **73**, 3067-3069.
31. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G.C. (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer*, 42(25), 9955-9967.
32. Doshi, J., Reneker, D. H. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, **35**, 151-160.
33. Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: I. Effect of the Electric Field and the Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets and Atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 205-221.
34. Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: II. Mechanism of Stable Jet Formation and Electrical Forces Acting on a Liquid Cone. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 222-230.
35. Jaeger, R., Bergshoef, M. M., Martin I battle, C., Schoenherr, H., Vansco, G. J. (1998). Electrospinning of Ultra Thin Polymer Fibers. *Macromolecular Symposia*, **127**, 141-150.

36. Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics*, **87**, 4531-4547.
37. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Harris, D., Beck Tan, N. C. (2001a). The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, **42**, 261-272.
38. Reneker, D. H., Fong H. (2001). Structure Formation in Polymeric Fibers. *Eds: D. R. Salem, M. V. Sussman*, Carl Hanser, München, Germany, pp. 225-246.
39. Rayleigh, Lord (1882). On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, **14**, 184-188.
40. Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society*, **280**, 383-397.
41. Kalayci V. E., P. K. Patra, S. Ugbohue, Y. K. Kim, S. B. Warner (2005). Charge Consequence in Electrospun Polymer Nanofibers. *Polymer*, **46**, 7191-7200.
42. Buer A., S. C. Ugbohue, S. B. Warner (2001). Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328.
43. Yarin, A. L., S. Koombhongse, D. H. Reneker (2001a). Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **89**, 3018-3026.
44. Yarin, A. L., S. Koombhongse, D. H. Reneker (2001b). Taylor Cone and Jetting From Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **90**, 4836-4847.
45. Spivak A. F., Y. A. Dzenis, D.H. Reneker (2000). A Model for Steady State Jet in the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communications*, **27**, 37-42.
46. Ramakrishna S., K. Fujihara, W. Teo, T. Lim, Z. Ma (2005). An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, p. 382.
47. Feng, J. J. (2002). The Stretching of an Electrified Non-Newtonian Jet: A Model for Electrospinning. *Physics of Fluids*, **14**, 3912-3926.
48. Koombhongse, S., W. Liu, D. H. Reneker, (2001). Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**, 2598-2606.
49. Kessick, R., G. Tepper (2004). Microscale Polymeric Helical Structures Produced by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, **23**, 4807-4809.



50. Sun, Z., E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner (2003). Compound Core – Shell Polymer Nanofibers by Co – Electrospinning. *Advanced Materials*, **15**, 1929-1932.
51. Li, D., McCann, J. T., Xia, Y (2005). Use of Electrospinning to Directly Fabricate Hollow Nanofibers with Functionalized Inner and Outer Surfaces. *Small*, **1**, 83-86.
52. Gupta, P., Wilkes, G. L. (2004). Some Investigations on the Fiber Formation by Utilizing a Side – by – Side Bicomponent Electrospinning Approach. *Polymer*, **44**, 6353-6359.
53. Michele Galizia (2010). Trasporto di materia in membrane polimeriche e nano composite per la separazione di gas. *Tesi di Laurea*, relatore Giulio Cesare Sarti, Università di Bologna.
54. Crank J. (1956). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press. London.
55. Folli A.(2012). Progettazione e sviluppo di nuove membrane nanostrutturate per applicazioni ambientali. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*. DPCI, Università di Padova.
56. Huvad et al. (1980). The pressure dependance of CO<sub>2</sub> sorption and permeation in poly(acrylonitrile). *Journal of Membrane Science*, **6**, 185-201.
57. Minh T. Ho, Guy Allinson, Dianne E. Wiley, Comparison of CO<sub>2</sub> separation options for geo-sequestration: are membranes competitive?, *Desalination*, Volume 192, Issues 1–3, 10 May 2006, Pages 288-295.
58. Minh T. Ho, Guy W. Allinson, Dianne E. Wiley, Comparison of MEA capture cost for low CO<sub>2</sub> emissions sources in Australia, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 5, Issue 1, January 2011, Pages 49-60
59. Minh T. Ho and Dianne E. Wiley, Economic Evaluation of Membrane Systems for Large Scale Capture and Storage of CO<sub>2</sub> Mixtures, *Separations Technology VI: New Perspectives on Very Large-Scale Operations*
60. Chris Fell, University of New South Wales, Australia, George E. Keller II, MATRIC, USA Eds, ECI Symposium Series, (2004)
61. S. Basu, A.L. Khan, A. Cano-Odena, Ch. Liu, I. F. J. Vankelecom, Membrane-based technologies for biogas separations, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 750–768
62. Lloyd M. Robeson, The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science* 320 (2008) 390–400.



# Ringraziamenti

Giunti alla fine di questo percorso credo sia doveroso ringraziare chi mi ha permesso di raggiungere questo importante traguardo.

In primis ci tenevo a ringraziare il gruppo di Ingegneria dei polimeri e tutti quelli che sono passati per il laboratorio per questi sei mesi trascorsi insieme; in particolare la professoressa Lorenzetti per la sua disponibilità ed il supporto che mi ha dato durante lo svolgimento di questo lavoro.

Restando in tema di università vorrei poi ringraziare tutti i miei compagni di corso con il quale ho condiviso molto in questi 5 lunghi anni, momenti di ansia e studio ma anche di festa e divertimento! Se sono arrivato a scrivere queste righe in parte lo devo anche loro!

Tornando più indietro invece un grazie va anche ai compagni del liceo, con il quale ho creato amicizie importanti e ho condiviso momenti splendidi; grazie per tutte le rimpatriate e le risate!

Ancora.. ringrazio la mia squadra, una seconda famiglia, e quelle persone che negli anni ho conosciuto durante tutte quelle ore in palazzetto ad allenarmi. Ore pesanti a volte ma sempre piacevoli perché passate con persone fantastiche che riescono sempre a darmi tanto.

In particolare volevo ringraziare Marco, Andrea e Mattia per quello che abbiamo passato insieme in quest'ultimo anno, impegnativo ma bello, davvero...

Ringrazio poi i miei amici, i compagni di mille avventure, quelli che ci son stati fin dall'inizio e ci saranno sempre. Perché anche se abbiamo interessi diversi e qualche volta ci perdiamo un po' di vista alla fine le nostre strade si incontrano e si incontreranno ogni volta!

Un grande grazie va anche a Giulia, la mia migliore amica, perché un po' di quello che sono lo devo a lei; ma soprattutto perché so che di lei mi potrò sempre fidare e per me ci sarà sempre!

Ringrazio poi gli zii, per l'interesse che hanno dimostrato nei miei confronti e per i continui incoraggiamenti che molte volte mi hanno dato la forza per andare avanti e mi hanno permesso di arrivare fino a qui.

Non dimentico i nonni, esempi di vita, che mi hanno sempre dato affetto e attenzioni. Grazie!

Ci sono poi i fratelli.. a volte i nostri rapporti non sono proprio cordiali ma sotto sotto so che fanno il tifo per me come io lo faccio per loro.

Ed infine il più grande grazie va ai miei genitori, per tutti i sacrifici che hanno fatto e fanno tutti i giorni per me. Perché mi hanno supportato sempre economicamente e moralmente, sostenendomi nelle mie scelte e non facendomi mancare niente!

La lista delle persone da ringraziare sarebbe ancora lunga e sicuramente dimenticherei qualcuno; ringrazio allora tutte le persone che sono entrate nella mia vita e hanno voluto restarci, perché ognuna di voi mi ha dato tanto!

Ringrazio però anche chi non ha avuto fiducia in me, chi se n'è andato perché "non sono stato abbastanza"; perché mi hanno dato la forza di lottare e cambiare per cercare ogni volta di migliorarmi!