

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**

**MEMBRANE NANOSTRUTTURATE FUNZIONALIZZATE PER
CATTURA DI CO₂**

Relatore: Ing. Alessandra Lorenzetti

Correlatore: Prof. Maria Grazia De Angelis

Laureanda: LAURA AGNOLON

ANNO ACCADEMICO 2013 –2014

Riassunto

Questo lavoro di tesi riguarda la progettazione di membrane polimeriche nanostrutturate da poter utilizzare per l'assorbimento di anidride carbonica.

Il polimero di partenza è il poliacrilonitrile (PAN) che viene fatto reagire con esametildiammina grazie alla quale si ottiene un prodotto con gruppi amminici terminali.

La membrana viene ottenuta mediante la tecnica di "*elettrospinning*".

Per ottenere la membrana finale sono state seguite due strade: funzionalizzare il poliacrilonitrile in polvere e poi elettrofilare il polimero così ottenuto o viceversa, elettrofilare il poliacrilonitrile e poi condurre la reazione sulla membrana.

Le membrane così prodotte sono state caratterizzate mediante microscopio elettrico a scansione (SEM), spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR), analisi termogravimetriche (TGA), calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi dinamico meccanica (DMA).

Da tali analisi è stata poi possibile effettuare un'ottimizzazione delle condizioni di reazione al fine di ottenere una maggiore funzionalizzazione e quindi un maggior numero di gruppi amminici nel prodotto finale.

I maggiori risultati in termine di funzionalizzazione sono stati ottenuti conducendo la reazione sulla membrana poiché, sebbene anche la reazione condotta sul poliacrilonitrile in polvere porti ad un elevato numero di gruppi amminici, compaiono anche reticolazioni che rendono il polimero insolubile e quindi non utilizzabile per il processo di *elettrospinning*.

Le membrane sono state poi testate per l'assorbimento di anidride carbonica: tramite permeabilmetro e con un'apparato "*pressure decay*" appositamente concepito per valutare l'assorbimento di gas ad alta pressione fino a un massimo di 35 bar.

Dai risultati ottenuti è emerso che l'aumento della funzionalizzazione sul polimero in polvere porta ad un maggiore solubilità di anidride carbonica; nel caso di membrane funzionalizzate e poi elettrofilate la solubilità di CO₂ aumenta significativamente, anche se il grado di funzionalizzazione non è elevato, mentre le membrane elettrofilate e poi funzionalizzate non si dimostrano efficaci, nonostante l'elevato grado di funzionalizzazione, a causa dell'elevata reticolazione del sistema.

Indice

| | |
|--|----|
| INTRODUZIONE | 1 |
| CAPITOLO 1-Rimozione dell'anidride carbonica | 5 |
| 1.1 ANIDRIDE CARBONICA E PROBLEMATICHE | 5 |
| 1.2 MODALITÀ DI RIMOZIONE DELL' ANIDRIDE CARBONICA | 8 |
| 1.2.1. Assorbimento in soluzione di ammine | 8 |
| 1.2.2 Membrane per assorbimento | 11 |
| CAPITOLO 2-Sintesi di poliacrilonitrile modificato | 15 |
| 2.1 POLIMERI MODIFICATI | 15 |
| 2.2 SINTESI DI POLIACRILONITRILE TERMINATO CON GRUPPI AMMINICI PER REAZIONE CON ACIDO CLORIDRICO ED ETANOLO | 16 |
| 2.3 SINTESI DI POLIACRILONITRILE TERMINATO CON GRUPPI AMMINICI PER REAZIONE CON TETRAIDROALLUMINATO DI LITIO E DIETILETERE..... | 17 |
| 2.4 SINTESI DI POLIACRILONITRILE TERMINATO CON GRUPPI AMMINICI PER REAZIONE CON AMMINE..... | 18 |
| 2.4.1 Reazione tra poliacrilonitrile e amminoalcoli alifatici | 18 |
| 2.4.2 Reazione tra poliacrilonitrile e diammine N,N disostituite | 19 |
| CAPITOLO 3-Nanofibre ed elettrospinning | 21 |
| 3.1 LE NANOFIBRE | 21 |
| 3.1.1 Tecniche di produzione | 22 |
| 3.1.1.1 Template synthesis | 22 |
| 3.1.1.2 Self assembly..... | 22 |
| 3.1.1.3 Separazione di fase..... | 22 |
| 3.1.1.4 Drawing | 22 |
| 3.1.1.5 Meltblown | 23 |
| 3.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente..... | 23 |
| 3.1.1.7 Elettrospinning | 23 |
| 3.2 L'ELETTROSPINNING..... | 24 |
| 3.2.1 Descrizione del processo di elettrospinning | 24 |
| 3.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre | 27 |
| 3.2.2.1 Avvio del getto | 27 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.2.2.2 | Elongazione del segmento | 29 |
| 3.2.2.3 | Regione di instabilità..... | 30 |
| 3.2.2.4 | Evaporazione del solvente..... | 31 |
| 3.2.3 | Parametri | 31 |
| 3.2.3.1 | Parametri della soluzione polimerica | 32 |
| 3.2.3.2 | Condizioni di processo | 34 |
| 3.2.3.3 | Parametri ambientali..... | 36 |
| 3.2.4 | Modelli teorici | 37 |
| 3.2.5 | Possibili strutture delle nanofibre..... | 40 |
| 3.2.6 | Applicazioni | 41 |
| 3.2.6.1 | Bioingegneria | 41 |
| 3.2.6.2 | Ingegneria ambientale e Biotecnologia | 42 |
| 3.2.6.3 | Energia ed Elettronica | 43 |
| 3.2.6.4 | Difesa e sicurezza | 43 |
| 3.3 | L'ELETTROSPRAYING | 44 |
| | CAPITOLO 4-Materiali e metodi | 47 |
| 4.1. | MATERIALI..... | 47 |
| 4.1.1. | Polimero | 47 |
| 4.1.2. | Ammina..... | 48 |
| 4.1.3. | Solventi..... | 48 |
| 4.2. | STRUMENTI PER L'ELETTROSPINNING E L'ELETTROSPRAYING | 49 |
| 4.2.1 | Apparecchiatura per l'elettrospinning e l'elettrospaying | 49 |
| 4.3 | METODI DI CARATTERIZZAZIONE ED ANALISI E STRUMENTI DI MISURA ... | 50 |
| 4.3.1 | Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) | 50 |
| 4.3.2 | Spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR)..... | 55 |
| 4.3.3 | Analisi termogravimetrica (TGA) | 60 |
| 4.3.4 | Calorimetria a scansione differenziale (DSC)..... | 61 |
| 4.3.5 | Analisi dinamico meccanica (DMA)..... | 65 |
| 4.3.6 | Apparato sperimentale pressure decay | 67 |
| 4.3.6.1 | Procedura sperimentale per le prove di assorbimento e desorbimento di anidride carbonica | 68 |
| 4.3.6.2 | Calcolo della massa assorbita..... | 69 |
| 4.3.6.3 | Calcolo della diffusività | 70 |
| 4.3.6.4 | Modello Dual Mode Sorption Model | 72 |
| 4.3.7 | Test di permeabilità all'anidride carbonica | 73 |

| | |
|--|-----|
| CAPITOLO 5-Preparazione e caratterizzazione delle membrane | 75 |
| 5.1 FUNZIONALIZZAZIONE DEL POLIACRILONITRILE IN POLVERE..... | 75 |
| 5.1.1 Reazione di funzionalizzazione su poliacrilonitrile in polvere | 75 |
| 5.1.2 Elettrofilatura del poliacrilonitrile funzionalizzato | 77 |
| 5.2 FUNZIONALIZZAZIONE DELLE MEMBRANE DI POLIACRILONITRILE..... | 79 |
| 5.2.1 Elettrofilatura del poliacrilonitrile..... | 79 |
| 5.2.2 Reazione di funzionalizzazione condotta sulla membrana di poliacrilonitrile..... | 80 |
| 5.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE..... | 81 |
| 5.3.1 Analisi morfologica tramite SEM | 81 |
| 5.3.2 Analisi della quantità di gruppi amminici tramite FT-IR | 83 |
| 5.3.3 Analisi termica tramite TGA..... | 91 |
| 5.3.4 Analisi termica tramite DSC | 94 |
| 5.3.5 Prove dinamo meccaniche..... | 95 |
| CAPITOLO 6-Assorbimento dell’anidride carbonica | 97 |
| 6.1 RISULTATI OTTENUTI DAL PERMEABILIMETRO | 97 |
| 6.2 RISULTATI OTTENUTI DALL’ APPARATO “ <i>PRESSURE DECAY</i> ” | 99 |
| CONCLUSIONI | 105 |
| RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 107 |
| RINGRAZIAMENTI | 111 |

Introduzione

La rimozione dell'anidride carbonica da una corrente gassosa è un problema importante per ragioni industriali e, ultimamente, anche ambientali poiché la cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica sono tecniche ritenute strategiche per la riduzione del livello di CO₂ nell'atmosfera.

Le attività umane alterano l'equilibrio naturale dell'ecosistema; questo è stato dimostrato da diverse analisi effettuate sullo studio del cambiamento climatico.

Da questi emerge un netto legame tra l'aumento recente della temperatura terrestre e la concentrazione di gas effetto serra, tra cui appunto l'anidride carbonica. In particolare, secondo questi studi, l'aumento della temperatura sarebbe diventato particolarmente rilevante, se paragonato con l'andamento dell'ultimo millennio, all'inizio del ventesimo secolo, proprio in corrispondenza dell'inizio della diffusione in modo massiccio e globale delle attività umane di tipo industriale.

I metodi convenzionali per la cattura della CO₂ però, come l'assorbimento con ammine, richiedono elevati consumi di materiali e energia, e un'alternativa sono i processi di adsorbimento con membrane.

Il lavoro svolto in questa tesi consiste nello sviluppo di materiali nanofibrosi innovativi per l'applicazione in processi di separazione di gas, in particolare anidride carbonica. L'innovazione dell'approccio consiste nell'uso dell'elettrofilatura, combinata con la funzionalizzazione chimica dei polimeri di partenza, allo scopo di ottenere un materiale composto di nanofibre con un elevato numero di siti funzionali, applicabili in processi di trasporto facilitato ma anche in processi innovativi di adsorbimento.

La tecnica di elettrofilatura non è mai stata applicata prima alla produzione di materiali per la separazione di gas, ma ci sono diversi studi che mostrano che materiali con capacità selettive potenzialmente ottime possono essere facilmente elettrofilati e funzionalizzati.

In questo progetto si valuterà l'applicabilità di diverse membrane alla separazione di gas, in particolare alla rimozione di CO₂, determinando se tali strutture, sulla base della loro morfologia e proprietà, siano adatte ad essere utilizzati come membrane adsorbenti. Si cercherà inoltre di comprendere e analizzare quantitativamente i meccanismi di trasporto che regolano il processo.

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 CO₂ 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 CO₂ assorbita è un importante indicatore della prestazione di separazione sia in processi a membrana che di adsorbimento. Tali prove sono state utilizzate per selezionare i migliori materiali per l'ulteriore modifica e per la successiva sperimentazione, al fine di identificare quelli che mostrano promettenti capacità di assorbimento (insieme a buone capacità di filatura, morfologia e proprietà generali) selettività e proprietà meccaniche idonee per la separazione.

La seguente tesi è composta da sei capitoli; nel Capitolo 1 vengono delineate le problematiche indotte dall'anidride carbonica a livello ambientale e le tecniche maggiormente adottate per la sua eliminazione a livello industriale concentrandosi in particolar modo sulla tecnica di assorbimento e stripping.

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

Nel Capitolo 3 si descrivono i diversi processi che possono essere impiegati per la produzione delle membrane descrivendo in particolare le tecniche di *elettrospinning* 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, l'ammina scelta e il solvente adoperato per produrre le membrane.

Sono inoltre state descritte le analisi impiegate per la caratterizzazione del polimero funzionalizzato e delle membrane: cioè le analisi chimico-fisiche per valutare le proprietà meccaniche, fisiche e termiche dei campioni. Infine vengono descritte le tecniche per valutare l'assorbimento di CO₂.

Con il Capitolo 5 inizia la parte sperimentale della tesi. In particolare, nel presente capitolo si documenta la preparazione delle membrane tramite due diversi metodi: il primo prevede inizialmente la funzionalizzazione del polimero e successivamente l'elettrofilatura della membrana mentre nel secondo si ottiene prima la membrana che verrà poi funzionalizzata.

Nel Capitolo 6 si presentano i risultati relativi all'assorbimento di anidride carbonica testato mediante permeabilmetro e l'apparecchiatura "*pressure decay*".

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 respirazione interna del corpo umano cioè il processo attraverso il quale l'ossigeno è trasportato ai tessuti del corpo ed 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.

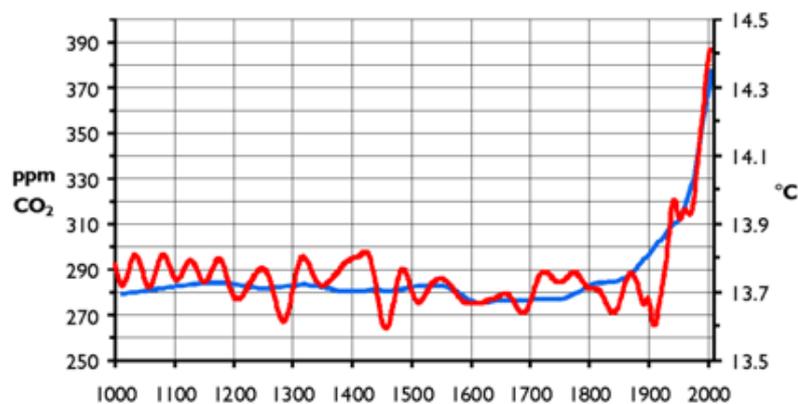


Figura 1.2. Relazione tra temperatura e anidride carbonica

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 a effetto serra sono emessi sia attraverso processi naturali sia attraverso attività umane ma quest'ultime rilasciano una grande quantità di gas a effetto serra nell'atmosfera,

aumentando le concentrazioni atmosferiche di tali gas, potenziando così l'effetto serra e surriscaldando il clima.

A causa di ciò la quantità di CO₂ 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 nell'atmosfera 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 (CO₂);
- l'agricoltura (CH₄) e le modifiche della destinazione dei suoli come la deforestazione (CO₂);
- la messa a discarica dei rifiuti (CH₄);
- 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 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).⁽¹⁾

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 CO₂ 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 CO₂ 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 impedito hanno maggiori capacità di assorbimento, minore richiesta di energia per la rigenerazione e danno minori problemi di corrosione.

Uno degli 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 impedito, 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.

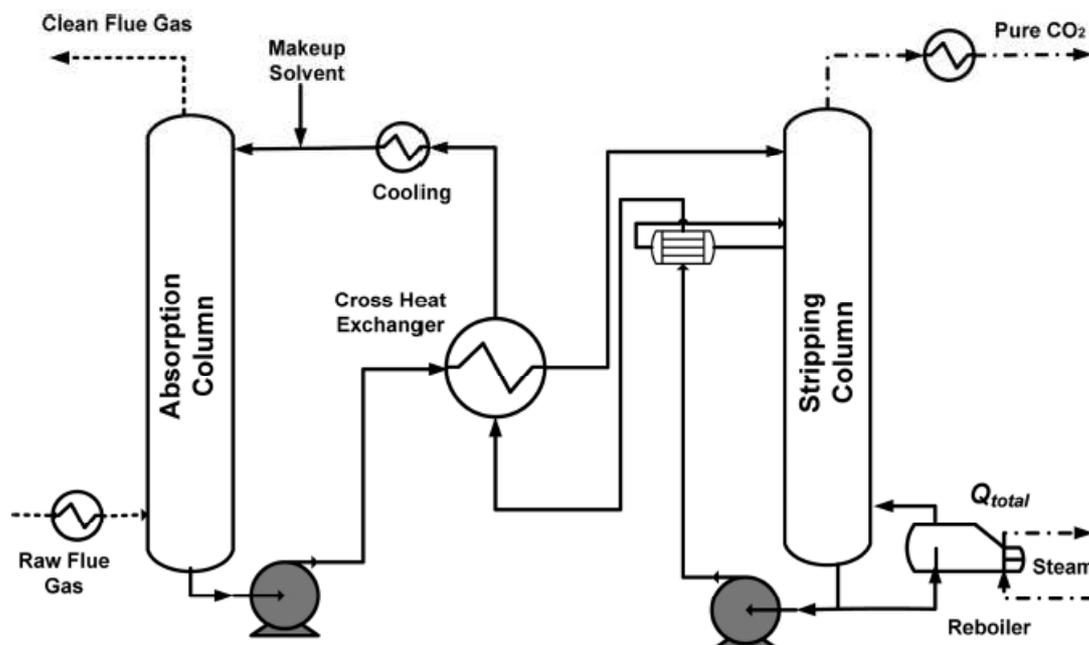


Figura 1.3. Processo di assorbimento / stripping per la cattura dell'anidride carbonica

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 delle colonne 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 CO₂ 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 CO₂ 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 elevate 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 di equivalente di energia elettrica negli impianti a causa dell'estrazione di vapore e la richiesta di potenza per la compressione di CO_2 . 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⁽²⁾⁽³⁾.

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⁽⁴⁾.

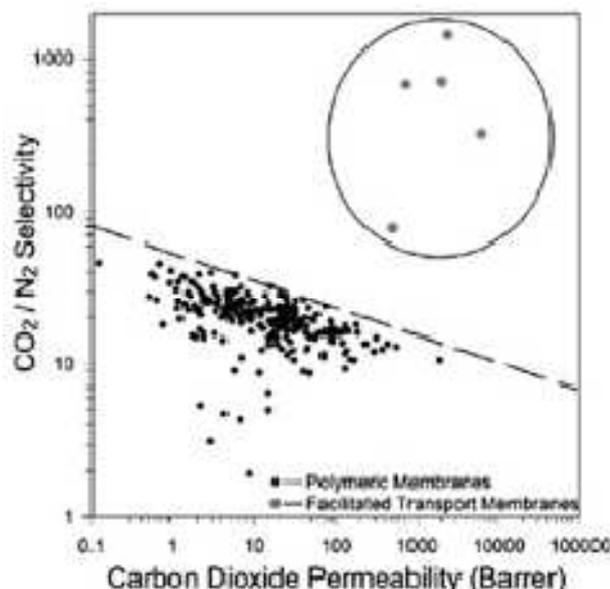


Figura 1.4. Performance di membrane a trasporto facilitato e curva di Robeson per CO_2/N_2

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⁽⁵⁾.

L'elettrofilatura è già stata studiata per la filtrazione di liquidi e biomolecole; lo stesso vale per i processi di adsorbimento 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 della 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:

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

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:

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

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 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' N_2 , l' H_2 o il CH_4 ⁽⁶⁾.

Capitolo 2

Sintesi di poliacrilonitrile modificato

In questo capitolo viene presentata una panoramica sulle principali tipologie di reazione che portano a modifica del poliacrilonitrile. In particolare verranno maggiormente trattate le reazioni da cui si ottiene un polimero con gruppi amminici terminali, delle quali saranno descritte le principali caratteristiche e le condizioni di reazione più vantaggiose.

2.1 Polimeri modificati

I metodi presentati per la cattura dell'anidride carbonica richiedono elevati consumi di materiali ed energia, un'alternativa può essere trovata nei processi di adsorbimento con membrane in materiale polimerico appositamente funzionalizzate con gruppi amminici.

Uno dei fattori più importanti per l'efficacia di adsorbimento della membrana è la presenza di un'elevata area specifica, quindi si prestano bene ad essere utilizzate membrane adsorbenti costituite da nanofibre polimeriche ottenute tramite processo di "elettrospinning"⁽⁷⁾.

L'"elettrospinning" è una tecnica semplice e versatile per la produzione di nanofibre da molteplici tipi di materiale con diametro delle fibre variabile da qualche micrometro alle decine di nanometri⁽⁸⁾.

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⁽⁹⁾.

Le membrane polimeriche costituiscono, nell'ambito della separazione di gas, una tecnologia in via di sviluppo, dotata di potenzialità per separare gas, in modo efficiente ed economico, in una serie di processi industriali⁽¹⁰⁾.

Tra questi, importante è quell'applicazione che vede impiegate le membrane nei processi di purificazione del gas naturale o del biogas, come la rimozione di CO₂. 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 ⁽¹¹⁾, 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 CO₂/H₂, derivanti da reazioni di water gas shift, con l’intento di ottenere idrogeno puro per alimentare le celle a combustibile, rendere possibile la sintesi di ammoniaca, fertilizzanti, polimeri sintetici ⁽¹²⁾⁽¹³⁾. 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. ⁽¹⁰⁾

Il poliacrilonitrile (PAN), la cui formula è mostrata in Figura 2.1 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 inoltre molte applicazioni in diversi campi come ad esempio materiali compositi, indumenti protettivi, nanosensori, separazione di gas, purificazione di prodotti biochimici e applicazioni biomediche ⁽⁹⁾.

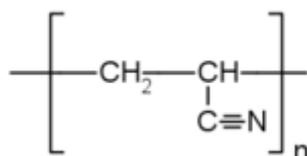


Figura 2.1. Formula di struttura del poliacrilonitrile

Tale polimero si ottiene grazie ad una reazione di polimerizzazione per precipitazione in soluzione acquosa a partire dall’acrilonitrile ⁽¹⁴⁾.

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 ⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾.

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 ⁽⁸⁾.

Sulle nanofibre avviene la reazione di amidinazione 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.

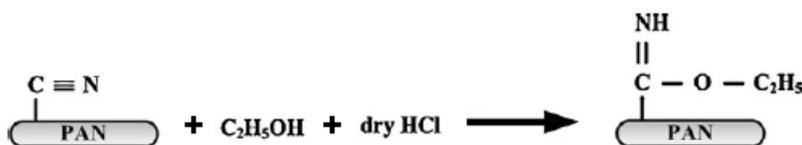


Figura 2.2. Reazione tra PAN, etanolo ed acido cloridrico

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⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾.

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⁽¹⁷⁾. In Figura 2.3 è riportata una rappresentazione di ciò che avviene nella reazione.

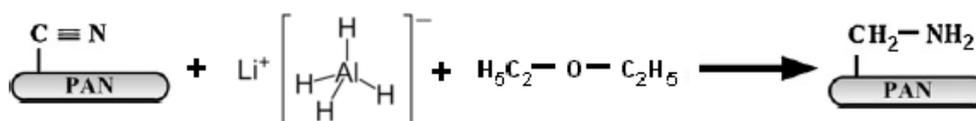


Figura 2.3. Reazione tra PAN, tetraidroalluminato di litio e dietilere

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 glutraldeide o anticorpi.⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

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⁽¹⁹⁾.

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.

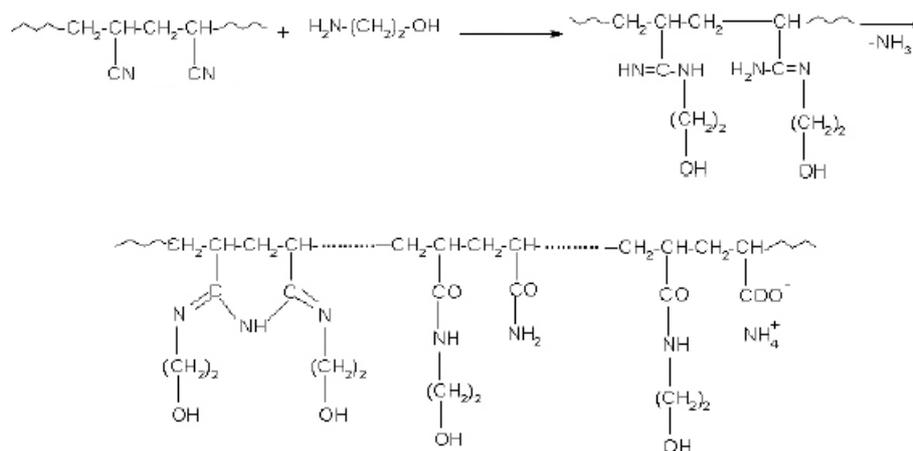


Figura 2.4. Reazione tra PAN e monoetanolammina

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 ⁽¹⁹⁾⁽¹⁵⁾.

Un altro tipo di amminoalcol utilizzato è il diidrossietilammina che porta alla formazione di un polimero terminato con ammine secondarie ⁽²⁰⁾.

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 ⁽¹⁹⁾.

In letteratura sono presenti molti studi in cui sono utilizzate una gran varietà di ammine tra cui etilendiammina, esametildiammina e diamminottano ⁽¹⁴⁾⁽²¹⁾⁽⁹⁾.

La reazione tra polimero 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 (essendo la reazione studiata con il poliacrilonitrile sottoforma non di membrana, bensì in polvere) ⁽¹⁴⁾.

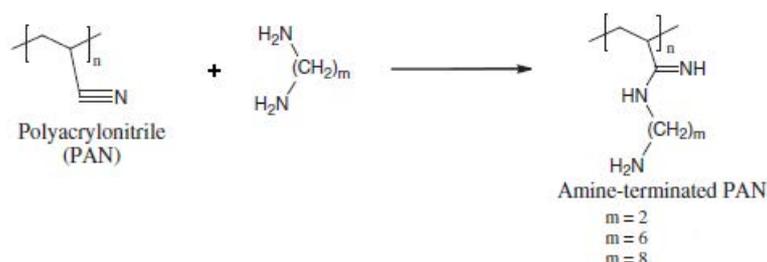


Figura 2.5. Reazione tra PAN ed etilendiammina ($m=2$), esametildiammina ($m=6$) e diamminottano ($m=8$)

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 eccezioni 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 cm^{-1} e 1252 cm^{-1} , e la comparsa di nuovi picchi a 3339 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°C e lascia un residuo di 39.6% a 600°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°C , attribuibile all'umidità, un secondo step dai 150°C che continua fino ai $335\text{-}400^\circ\text{C}$ a causa della degradazione delle diammine. L'ultimo step infine inizia dai 350°C fino agli 800°C a causa della degradazione delle catene polimeriche. Non c'è quindi variazione di stabilità termica rispetto al materiale di partenza.

La temperatura è un parametro importante per quanto riguarda la funzionalizzazione del polimero e quindi i gruppi amminici presenti.

Conducendo la reazione con etilendiammina a diverse temperature comprese tra i 30°C e i 90°C , mantenendo inalterati tempo ed eccesso di ammina, la massima funzionalizzazione del polimero si ottiene per una temperatura di 70°C .

Anche il tempo di reazione risulta un fattore importante da valutare per ottenere un prodotto con il maggior numero di gruppi amminici possibile.

Valutando quindi l'effetto del tempo sulla reazione con etilendiammina, fissata la temperatura di 70°C si osserva che oltre un tempo di 12h la funzionalizzazione aumenta, ma il polimero risulta insolubile probabilmente a causa dell'insorgere di reticolazioni tra le catene. Al contrario la reazione di amminazione condotta per un tempo fino a 12h porta alla formazione di un polimero solubile, sebbene contenente gruppi amminici in quantità minore rispetto al polimero che si otterrebbe superando le 12 ore.

Si può dunque affermare che le condizioni ottimali sono quelle per cui la miscela di reazione viene scaldata a 70°C per 12h⁽¹⁴⁾.

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 ^{(22) (23)} e sull'elettrostatica associate all'elettrospinning ⁽⁰⁾⁽²⁵⁾. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che i parametri della soluzione, quali viscosità ⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾, conducibilità ⁽²⁸⁾ e i parametri di processo, quali distanza ⁽²⁶⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ e voltaggio applicato ⁽³¹⁾⁽²⁶⁾ 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 mostrato in Figura 3.1.

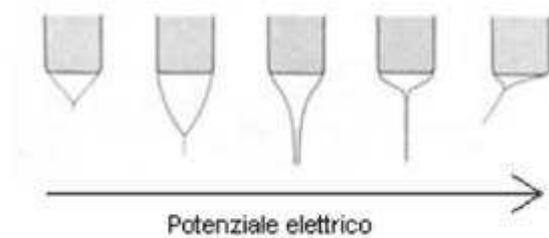


Figura 3.1. Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico

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.

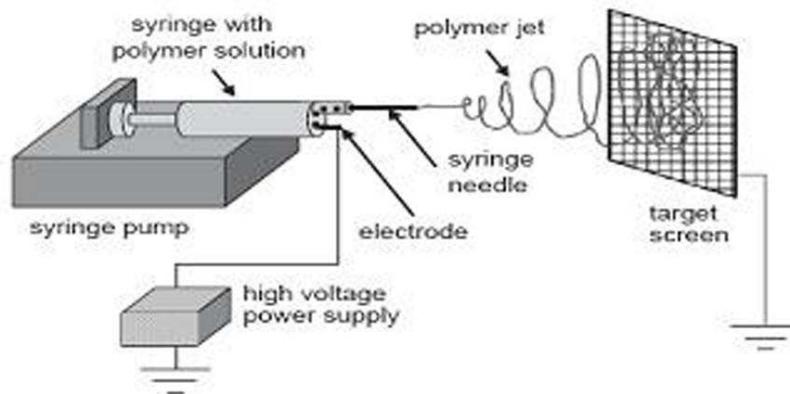


Figura 3.2. Rappresentazione schematica del processo di elettrospinning

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.

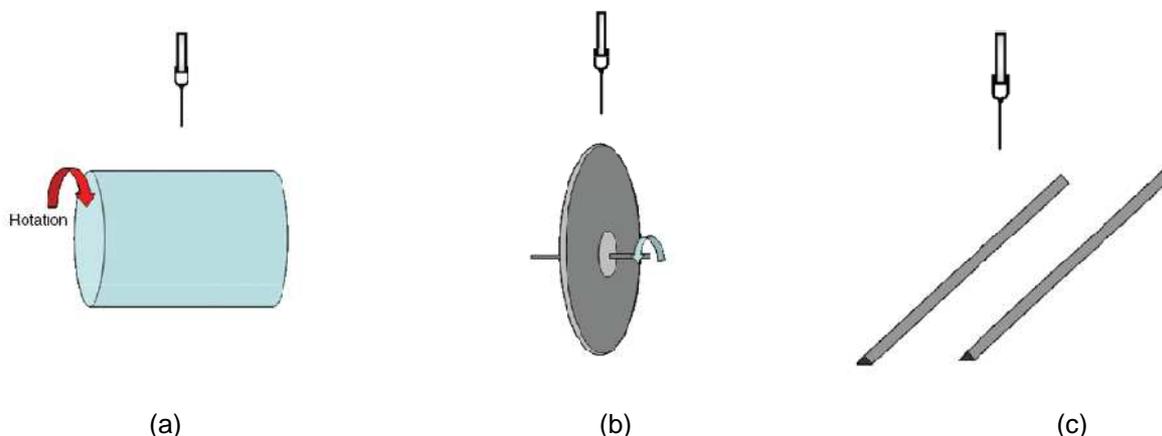


Figura 3.3. Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: (a) collettore cilindrico rotante, (b) collettore a disco rotante, (c) collettore ad elettrodi paralleli

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)⁽³²⁾. 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 γ) 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:

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

dove ρ 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:

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

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

In questo caso il raggio della goccia risulta:

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

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 β è il fattore di forma della goccia. Tuttavia la massima carica superficiale che una goccia può sopportare è data dalla condizione di Rayleigh⁽³³⁾:

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

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⁽³⁴⁾. 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 $F_D = 6 \pi \eta r' \mu E$ (η è la viscosità della soluzione e μ 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 ⁽³⁵⁾. 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⁽³⁶⁾ 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 ⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾: 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.

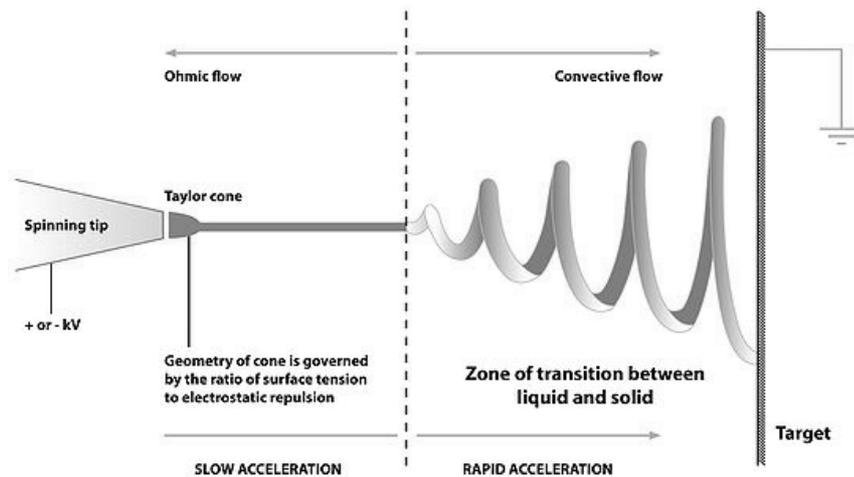


Figura 3.4. Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (whipping instability)

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 in 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 ⁽⁴⁰⁾.

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:

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

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:

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

dove d è il diametro delle nanofibre e η è la viscosità della soluzione.

Altri studi ⁽⁴⁰⁾ 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:

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

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

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

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

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

2. Conservazione della quantità di moto

Per la quantità di moto si ha:

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

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

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

Di seguito si riporta l'equazione di bilancio ricavata da Feng ⁽⁴¹⁾, più precisa e dettagliata dal momento che tiene conto di un maggior numero di fenomeni e fattori che possono incidere sul comportamento del getto:

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

dove g è l'accelerazione di gravità, γ 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 ⁽⁴¹⁾ ha proposto la relazione di conservazione della carica:

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

con I corrente elettrica, K conduttività del liquido, E componente verticale del campo elettrico, σ 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 ⁽⁴²⁾:

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

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

Forza di Coulomb:

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

Forza elettrica:

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

Forza viscoelastica:

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

Tensione superficiale:

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

Forza di attrito con l'aria:

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

Forza gravitazionale:

$$f_G = \rho g \pi D^2 \quad , \quad (3.22)$$

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, σ_V la tensione viscoelastica, G il modulo elastico, η la viscosità, α il coefficiente della tensione superficiale, k la curvatura del getto, ρ la densità e ν 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 ⁽⁴⁰⁾.

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 ⁽⁴²⁾.

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 ⁽⁴³⁾.

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 ⁽⁴⁴⁾. 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 ⁽⁴⁵⁾.

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 ⁽⁴⁶⁾.

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 ⁽⁴⁰⁾.

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

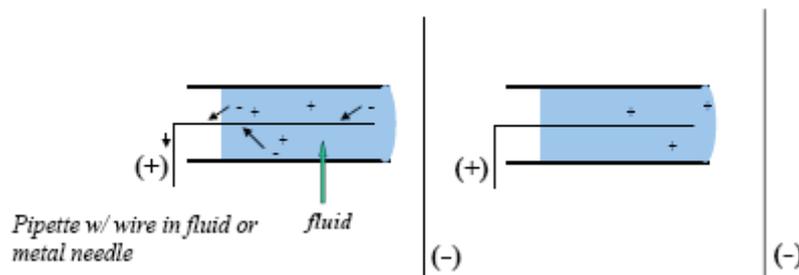
Nel settore della difesa e sicurezza le nanofibre trovano impiego nell'abbigliamento protettivo per agenti chimici e biologici e nei sensori (biosensori, sensori chimici, sensori ottici e sensori di gas). Negli ultimi anni si è spesso parlato di mezzi di distruzione di massa e attacchi terroristici connessi 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

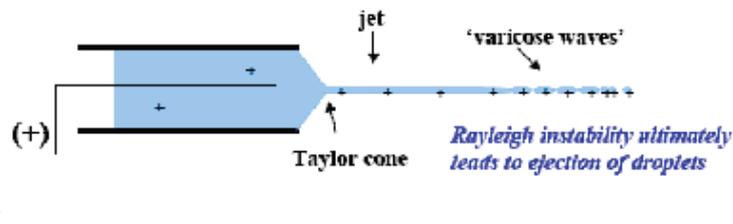
sfruttare la reazione chimica o fisica tra la sostanza da rilevare e quella in grado di rilevarla. Successivamente, il sensore converte il risultato del fenomeno fisico o chimico che si verifica in un *output* di natura elettrica; da questo si risale infine a una misura quantitativa della sostanza da 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)



(b)

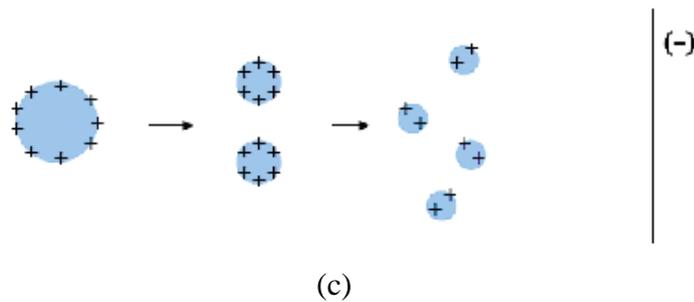


Figura 3.5. Fasi del processo di elettrospraying. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce

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.

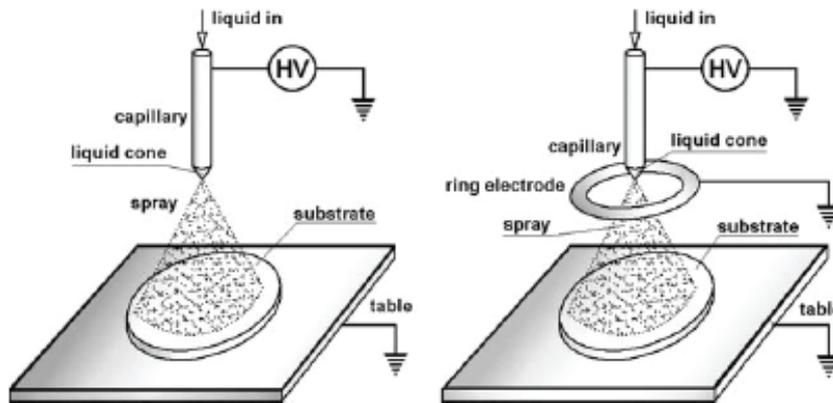


Figura 3.6. Due configurazioni differenti del processo di elettrospraying: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra)

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

Sono di seguito riportati i materiali e la descrizione dell'impianto da laboratorio di elettrofilatura per la preparazione delle membrane (funzionalizzate o meno), oltre alla strumentazione utilizzata per la caratterizzazione dei materiali ottenuti.

4.1. Materiali

I materiali utilizzati nella fase sperimentale sono il polimero in polvere da funzionalizzare ed elettrofilare, i solventi utilizzati per preparare e purificare i prodotti e le ammine adoperate per la sintesi.

4.1.1. Polimero

Il polimero utilizzato per la reazione di funzionalizzazione e per produrre le fibre tramite "elettrospinning" è il poliacrilonitrile (PAN) omopolimero, 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.

In questo studio la funzionalizzazione è stata fatta avvenire in due diverse modalità: nel primo caso la reazione con ammine è stata fatta avvenire sul polimero in polvere che è stato solo successivamente filato, nel secondo invece è stato innanzitutto filato il poliacrilonitrile e la membrana così ottenuta è stata poi sottoposta a funzionalizzazione con ammine. Definiremo nel seguito i campioni ottenuti con la prima metodologia campioni PRE, con la seconda campioni POST.

4.1.2. Ammina

L' ammina scelta per effettuare la sintesi è l'esametilendiammina (HDMA), la cui formula di struttura è riportata in Figura 4.1. La scelta è stata data dal fatto che l'utilizzo di tale ammina permette di ottenere un polimero terminato non con ammine secondarie, bensì primarie, che presentano maggiore affinità nei confronti dell'anidride carbonica.



Figura 4.1. Formula di struttura della esametilendiammina

A temperatura ambiente la sostanza si presenta come un solido ceroso bianco dall'odore sgradevole, vagamente ammoniacale.

L'esametilendiammina è stata fornita dalla Sigma-Aldrich, le caratteristiche della sostanza sono riportate in Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Caratteristiche e proprietà della esametilendiammina

| Peso molecolare [g/mol] | Temperatura di ebollizione [°C] | Temperatura di fusione [°C] | Tensione di vapore (a 50°C) [kPa] | Punto d'infiammabilità [°C] | Densità relativa |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|
| 116.21 | 199-205 | 23-41 | 0.2 | 85 | 0.92 |

4.1.3. Solventi

Il solvente adoperato per il processo di *electrospinning* è la N,N-dimetilformammide (DMF), la cui formula di struttura è riportata in Figura 4.2.

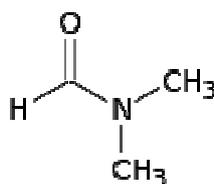


Figura 4.2. Formula di struttura della N,N-dimetilformammide

La scelta del solvente è di fondamentale importanza perché esso deve permettere condizioni ottimali di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione da sottoporre all'*electrospinning*.

La DMF è stata fornita dalla Sigma-Aldrich e le sue principali 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 acqua distillata.

4.2. Strumenti per l'elettrospinning e l'elettrospraying

Sono di seguito riportate le apparecchiature utilizzate per le prove di “*elettrospinning*”, “*elettrospraying*” e l’ “*elettrospinning*” coassiale.

4.2.1 Apparecchiatura per l'elettrospinning e l'elettrospraying

I principali componenti che costituiscono l'impianto per il processo di elettrospinning e di elettrospraying 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.

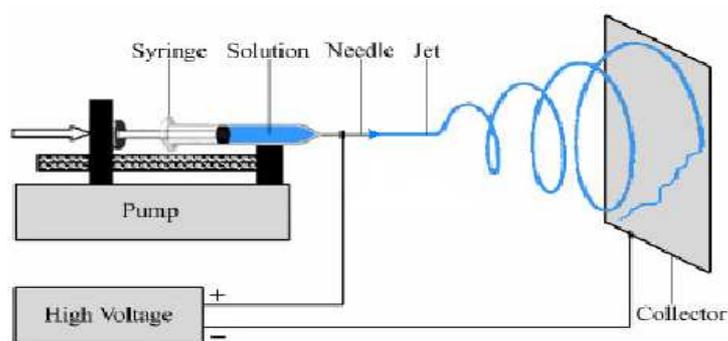


Figura 4.3. Schema dell'impianto impiegato per l'elettrospinning

Lo schema relativo all'elettrospraying è sostanzialmente lo stesso.

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), calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi dinamico 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.

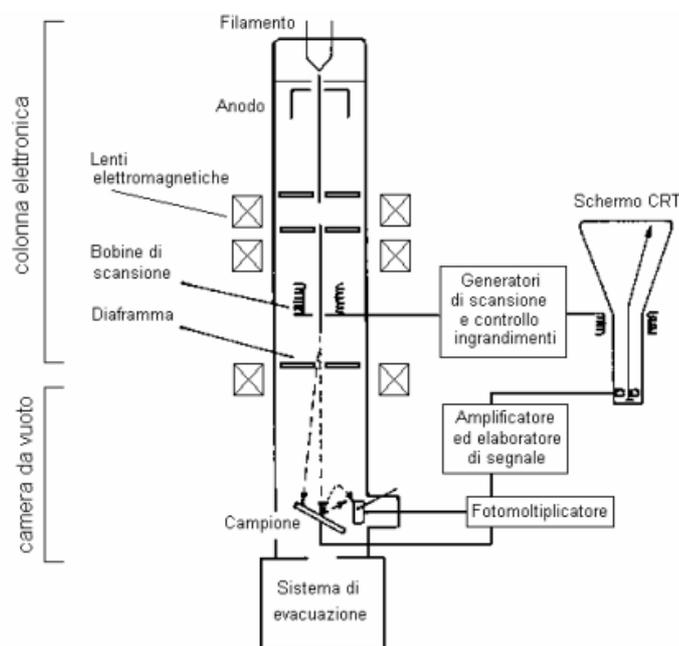


Figura 4.4. Schema generale di un microscopio elettronico a scansione (SEM)

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio (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).

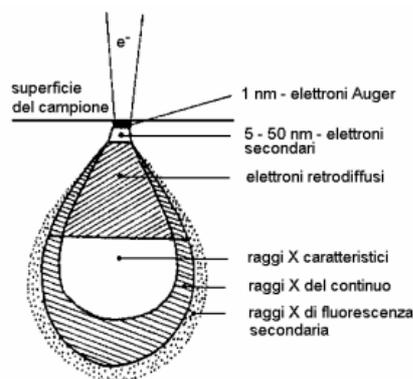


Figura 4.5. *Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione*

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 rilevatore (quindi il suo movimento laterale e verticale), la sua messa a fuoco e la scelta dell'ingrandimento da utilizzare. Altre funzioni fondamentali riguardano invece il fascio elettronico, che può essere adeguatamente configurato a seconda del tipo di analisi da effettuare. I parametri che possono essere modificati sono sostanzialmente due: l'accelerazione (agendo sulla differenza di potenziale, variabile da alcune centinaia di Volt a 30 kV) e il diametro finale o *spot-size* (che può variare da circa un micron ad alcuni micron, intervenendo sulle lenti elettromagnetiche).

Il SEM utilizzato nello studio è 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 μm , 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, mostrati in Figura 4.6 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.

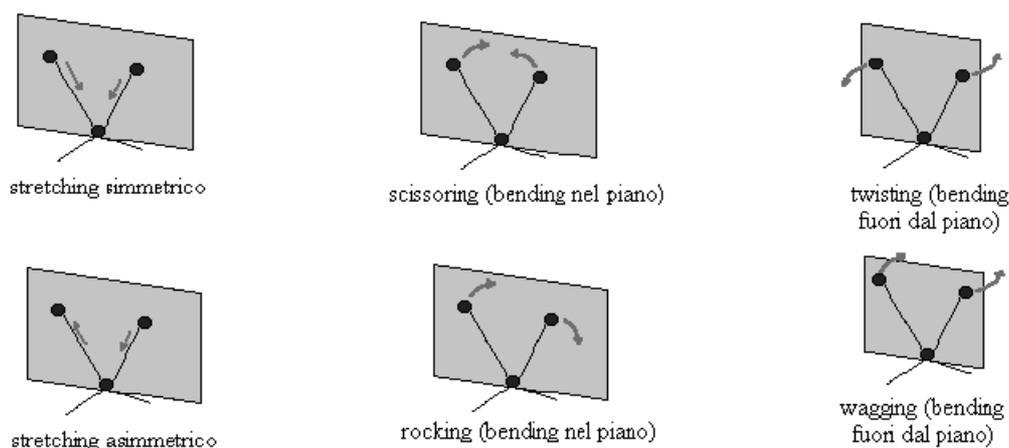


Figura 4.6. Modi di oscillazione dei legami

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:

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

$\underline{\nu}$ è la lunghezza d'onda espressa in numeri d'onda [cm^{-1}]
 c è la velocità della luce
 k è la costante di forza del legame [5×10^5 dine 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 ν 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.

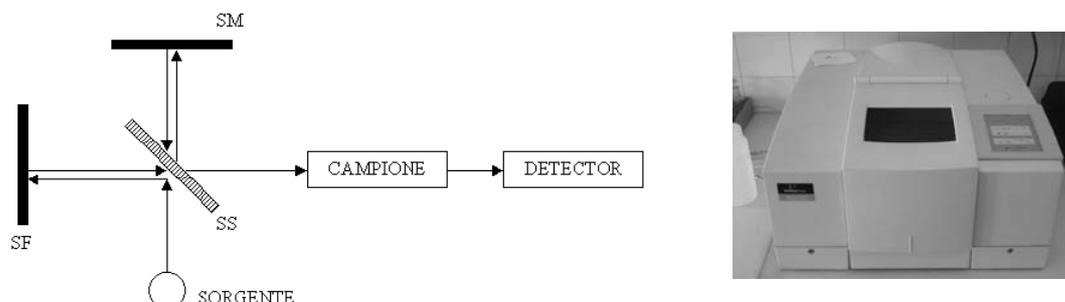


Figura 4.7. Schema dello spettrofotometro

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 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 semitrasparente (*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.

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

| Gruppo | Classe di composti | Lunghezza d'onda λ (cm ⁻¹) | Intensità | Gruppo | Classe di composti | Lunghezza d'onda λ (cm ⁻¹) | Intensità |
|--------|---------------------|--|-----------|--|---|--|-----------|
| C – H | Alcano | 2965-2850 (stretch) | forte | C=O | Chetone | 1715 | forte |
| | - CH ₃ | 1450 (bend) | media | | Aldeide | 1725 | forte |
| | | 1380 (bend) | media | | Acido carbossilico | 1710 | forte |
| | - CH ₂ - | 1465 | media | | Estere | 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 legame H | 3400-3200 | forte e 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), stretch | Media | | Bromuro | 600-500 | forte |
| | Ammina 2 e ammide | 3500, stretch | Media | Ioduro | 500 (circa) | forte | |

In Tabella 4.3 sono riportate le lunghezze d'onda dei principali legami.

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 μm) 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 4.8:

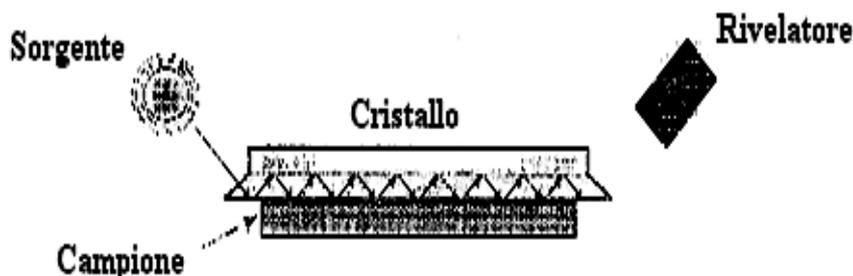


Figura 4.8. Rappresentazione schematica di un dispositivo ATR-FTIR.

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, ε è il coefficiente di estinzione molare, c è la concentrazione e λ è la lunghezza del cammino ottico.

Il valore di ε 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.

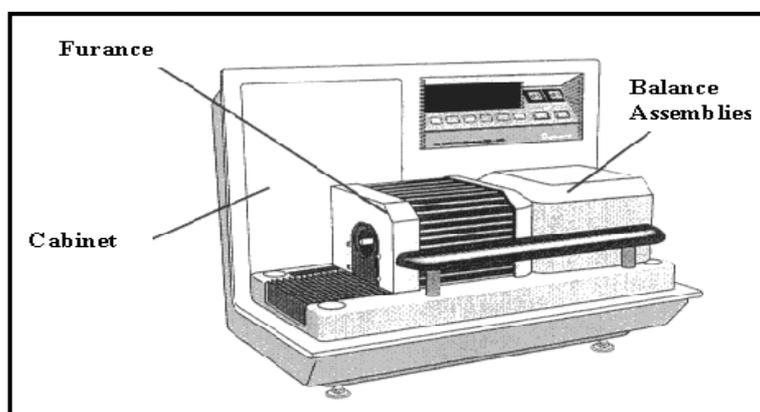


Figura 4.9. TGA utilizzata per l'analisi

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

4.3.4 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria differenziale è una tecnica usata per studiare i cambiamenti interni ad un materiale quando viene sottoposto a riscaldamento, quindi per studiarne le caratteristiche termiche. Nella DSC le temperature del campione e di un riferimento inerte, cioè che non

subisce alcuna variazione durante il processo, sono misurate e controllate rispetto a un programma di variazione delle temperature in funzione del tempo. Le curve DSC riflettono le variazioni energetiche del polimero esaminato. Le variazioni strutturali che avvengono nel polimero sono accompagnate da effetti energetici di natura termica che, se registrati, permettono di ottenere grafici relativi a transizioni vetrose, fusioni e cristallizzazioni.

Con questo metodo possono essere studiati:

- T_g , (temperatura di transizione vetrosa) di materiali amorfi e semicristallini;
- cristallizzazione di polimeri semicristallini ed il loro grado di cristallinità;
- stabilità all'ossidazione;
- purezza del materiale e identificazione di materiali incogniti;
- capacità termica C_p .

Vi sono sostanzialmente due tipologie di strumentazione DSC:

- ❖ Negli strumenti a flusso di calore, *heat flow* DSC, un crogiolino contenente il campione C e uno crogiolino vuoto di riferimento R vengono posti all'interno della camera di misura adiabatica, su una supporto sensibile caratterizzato da una resistenza nota. Questo determina il flusso di calore dalla parete ai crogiolini con C e con R. Nel corso della misurazione si instaura una differenza di temperatura ΔT fra i due, dovuta alle rispettive differenti capacità e conducibilità termiche.

Un esempio di strumento *heat flow* è riportato nella Figura 4.10:

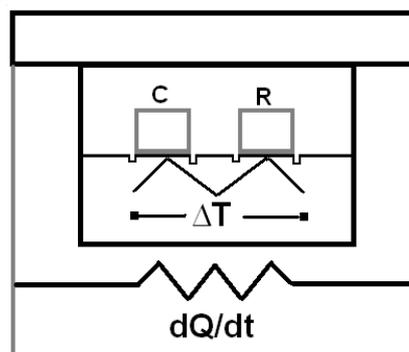


Figura 4.10. Schema dello strumento *Heat flow*

- ❖ Gli strumenti a compensazione di calore, *power compensation* DSC, funzionano tramite il principio dell'azzeramento termico. I crogiolini con C ed R sono isolati,

ciascuno di essi ha il proprio elemento riscaldante e sensore di temperatura, vengono riscaldati in modo differenziato e la differenza di temperatura ΔT è uguagliata mantenuta pari a zero. Un esempio di strumento a compensazione di calore è riportato in Figura 4.11:

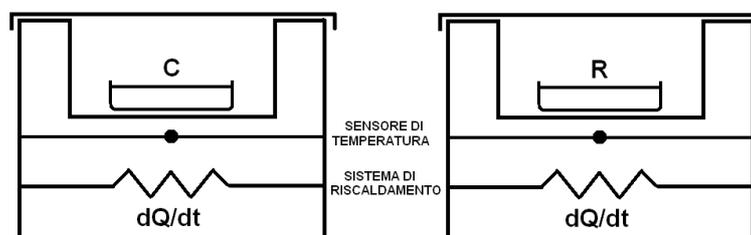


Figura 4.11. Schema di strumento a power compensation

I grafici ottenuti dalle differenti strumentazioni sono uguali e riporteranno sull'asse delle ordinate il flusso di calore esotermico oppure endotermico e sull'asse delle ascisse la temperatura.

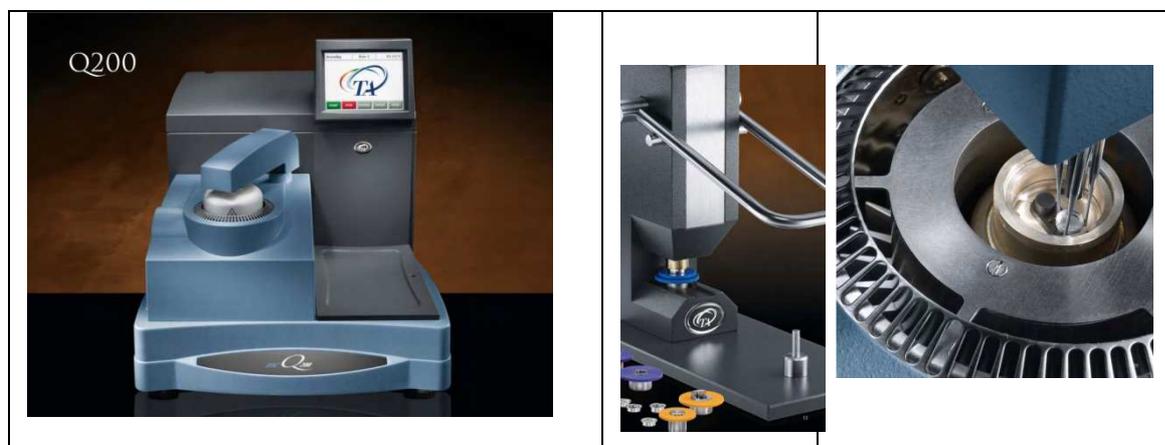


Figura 4.12. DSC, pressa dei crogioli e loro sistemazione nella camera adiabatica

Solitamente le analisi DSC vengono eseguite con la camera adiabatica riempita di gas inerte, come l'azoto, per evitare fenomeni di ossidazione dei provini i quali genererebbero un segnale falsante la prova, l'apparecchiatura è riportata in Figura 4.12.

La tecnica DSC è una tecnica relativa, infatti gli strumenti devono essere calibrati con degli standard noti come indio e zinco sia per posizionare la scala di temperatura che per quantificare il flusso di calore scambiato, ma al tempo stesso gli strumenti sono estremamente sensibili. Infatti la quantità di campione utilizzato per l'analisi è dell'ordine di pochi

milligrammi ed è fondamentale determinarne con precisione l'entità ad inizio della prova dato che i flussi di calore vengono espressi in J/g. Le velocità di riscaldamento possono variare in un ampio range, da pochi centesimi di grado a centinaia di gradi al minuto. La temperatura campione può variare da -170 a 750 °C ma con alcune strumentazioni anche oltre.

In uno studio DSC viene inizialmente programmato il ciclo di temperatura e vengono fissate le temperature iniziali e finali e la velocità di riscaldamento. Nell'analisi di un polimero semicristallino si riscalda il campione a una T maggiore di 10°C alla T_m del polimero in esame al fine di omogeneizzarlo ed azzerarne la "thermal history". In seguito si procede ad effettuare l'analisi vera e propria che si è prefissato. Il valore della T_g dipende fortemente dalle modifiche termiche subite dal polimero, è possibile che uno stesso polimero abbia diversi stati vetrosi corrispondenti a loro volta a diverse quantità di "volume libero", non occupato da segmenti macromolecolari, immagazzinato durante la fase di raffreddamento.

La T_g misurata durante il ciclo di riscaldamento è di solito diversa da quella misurata durante il raffreddamento. La DSC è infatti una tecnica relativa e la differenza di temperatura con l'ambiente esterno è importante. Anche in questo caso il tracciato DSC risulta influenzato da velocità di raffreddamento/riscaldamento, il flesso si trasforma in un picco se la velocità di raffreddamento è stata più bassa della velocità di riscaldamento durante la misura, il picco corrisponde all'entalpia immagazzinata nella fase di raffreddamento.

Nei polimeri cristallini, riscaldando oltre la temperatura di fusione, la transizione avviene a T costante ed è evidenziata da un picco endotermo (la convenzione endo e eso è arbitraria, quindi il picco può essere rivolto verso l'alto o verso il basso) ed è posizionato a cavallo della T_m , (melting temperature). L'area del picco è proporzionale alla massa, all'entalpia di fusione ed alla percentuale di cristallinità del campione.

I polimeri amorfi si possono trovare in tre stati fisici diversi: vetroso, gommoso e di fluido viscoso. Il passaggio tra stato vetroso e gommoso è chiamata transizione vetrosa ed è caratterizzata da un flesso nel tracciato DSC in corrispondenza della T_g , dovuto a una modesta variazione nella capacità termica in funzione di T .

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

transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore dQ alla variazione di temperatura dT secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R} \quad (4.4)$$

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico. Lo strumento è formato da due riscaldatori su cui vengono posti rispettivamente il provino e il campione di riferimento; un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli si scaldino allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo contenente il materiale genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante con il campione di riferimento.

Le prove vengono eseguite in atmosfera inerte, al 100% di azoto, al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni transitori, inoltre i campioni sono inseriti in capsule ermetiche in alluminio.

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:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (4.5)$$

lo sforzo σ ad esso associata è sfasato di un angolo δ rispetto alla deformazione imposta

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

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

- $\delta = 0^\circ$, 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° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico come generalmente sono i polimeri.

In Figura 4.13 è rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

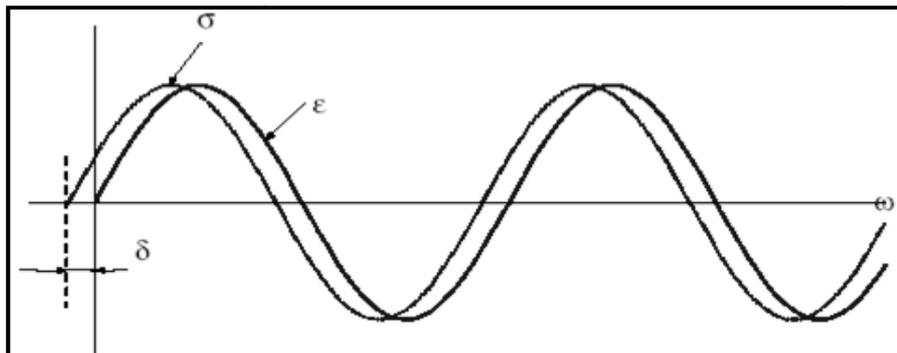


Figura 4.13. Differenza di fase δ fra curva sinusoidale di sforzo σ e deformazione ε

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

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (4.7)$$

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

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

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta \quad (4.9)$$

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

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (4.10)$$

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.

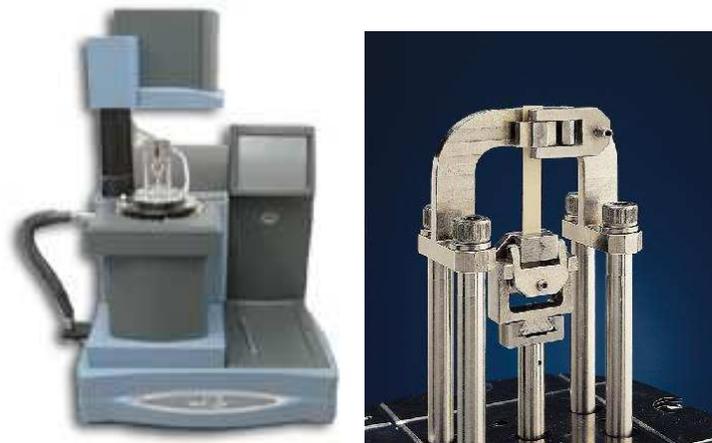


Figura 4.14. DMA utilizzata per le analisi

L'apparecchiatura DMA Q800 adoperata per l'analisi è riportata in Figura 4.14.

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 4.15.

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 termostate 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.

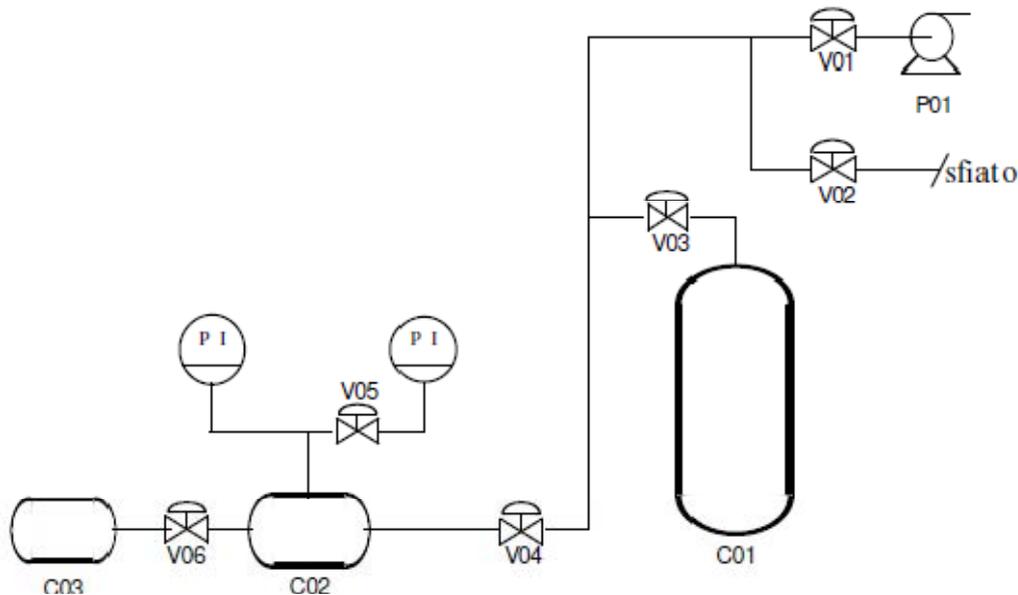


Figura 4.15. Flow sheet semplificato dell'apparato pressure decay

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 termostato 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⁽⁴⁷⁾.

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_{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_{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_{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_2 nel materiale polimerico anche la diffusività. Si riporta a titolo esemplificativo nella Figura 4.16 seguente l'andamento della pressione nel tempo monitorata durante una prova di assorbimento:

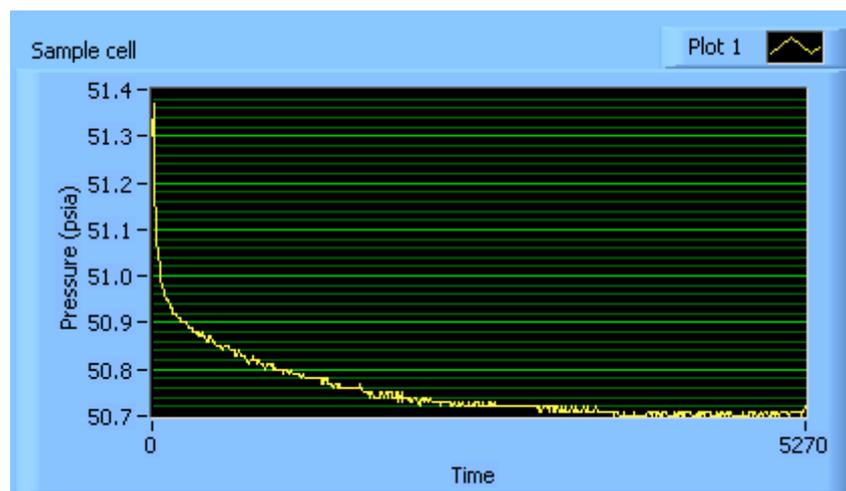


Figura 4.16. Esempio di andamento della pressione nel tempo durante una prova di assorbimento

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:

$$n_i^{ass} = n_{ass}^{i-1} + n_{cam}^{i-1} + n_{precam}^i - n_{eq}^i \quad (4.11)$$

dove n_i^{ass} 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 6.5 come segue:

$$n_{ass}^i = n_{ass}^{i-1} + \frac{P_{cam}^{i-1} * V_{cam}}{Z(P_{cam}^{i-1}) * R * T} + \frac{P_{precam}^i * V_{precam}}{Z(P_{precam}^i) * R * T} - \frac{P_{eq}^i * (V_{precam} + V_{cam} + V_{valv} - V_p)}{Z(P_{eq}^i) * R * T} \quad (4.12)$$

In tal modo nell'equazione 6.6 compaiono i dati rilevati sperimentalmente e la concentrazione di equilibrio può essere valutata come:

$$C_{eq}^i = \frac{n_{ass}^i \bar{V}(STR)}{V_{polimero}} \quad (4.13)$$

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:

$$\frac{dc}{dt} + div \bar{j} = 0 \quad (4.14)$$

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

$$\bar{j} = -D \nabla \bar{C} \quad (4.15)$$

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:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.16)$$

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 4.17, 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.

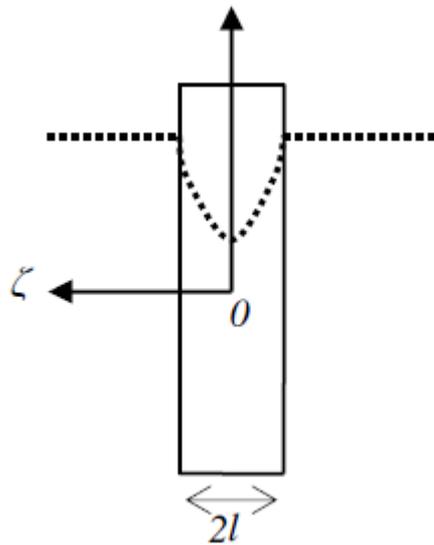


Figura 4.17. Profilo di concentrazione in un film polimerico durante il transitorio di assorbimento

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

$$\frac{a}{K} \frac{\partial C}{\partial t} = \pm D \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = \pm l \quad t > 0 \quad (4.17)$$

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:

$$K = SRT$$

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

Una soluzione di questo problema è stata fornita da Crank ⁽⁴⁸⁾. Indicando con m(t) la massa assorbita al tempo t e con m_∞ quella assorbita all'equilibrio, si ha:

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

dove q_n sono le soluzioni appartenenti a R₀⁺ dell'equazione

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

essendo α 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.

4.3.6.4 Modello Dual Mode Sorption Model

I fenomeni di assorbimento di gas in polimeri vetrosi sono spesso descritti attraverso un modello di tipo empirico noto con il nome di *Dual Mode Sorption Model*, *DMSM*.

Questo modello considera le molecole di penetranti distinte in due "popolazioni": le molecole della prima sono assorbite secondo il meccanismo di equilibrio regolato dalla legge di Henry mentre le molecole della seconda popolazione sono adsorbite seguendo una legge tipo Langmuir sulla superficie dei microvuoti esistenti nella matrice polimerica vetrosa.

La concentrazione di un penetrante è espressa in funzione della pressione nella maniera seguente:

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C_H b p}{1 + b p} \quad (4.21)$$

Il modello fornisce una buona descrizione dei dati sperimentali di assorbimento, ma non ha capacità previsionale, in quanto, è un modello totalmente empirico ed i parametri k_D , C'_H e b sono ottenuti da una regressione sui dati sperimentali.

4.3.7 Test di permeabilità all'anidride carbonica

La misura di barriera alla CO_2 è stata effettuata con il permeabilmetro **MultiPerm** (Figura 4.18) su film sottili. Lo strumento in questione è costituito da due celle separate dal film polimerico da analizzare, tra le quali viene stabilita una differenza di pressione al fine di valutare il passaggio del gas da un'estremità all'altra del campione. La cella superiore è costituita da un cilindro fissato, mediante la pressione di una vite metallica, alla sede del film dove un o-ring di gomma permette di isolare il sistema dalle infiltrazioni dell'atmosfera esterna e, tramite la formazione di vuoto nella cella inferiore, creare il battente di pressione che permette il flusso del gas attraverso il film.

Nelle prime fasi di funzionamento, dette di condizionamento, la macchina invia un flusso di azoto anidro elettronicamente controllato, sia nella cella superiore che in quella inferiore dove avviene la rilevazione effettiva della permeabilità del film. Questa fase è necessaria al fine di rimuovere le tracce di gas residuo che sono presenti nel caricamento e all'interno del campione. Quando la concentrazione di gas si attesta su un valore minimo il flusso di azoto nella semicella inferiore, *carrier*, viene ridotto al valore di lavoro. Ne consegue un incremento della concentrazione di gas fino al raggiungimento di un valore di stazionario. Rilevato il valore di stazionario raggiunto e quindi il valore di zero, per poter effettuare una misura differenziale, nella cella superiore viene fatto fluire il gas oggetto dell'analisi (O_2 , CO_2 o vapor acqueo) che permeando attraverso il setto separatore verrà raccolto dal *carrier* e rilevato dal sensore a valle. Quando la velocità di trasmissione del gas raggiunge un valore costante lo strumento registra il valore come output della misura. Tutte le operazioni sopra descritte vengono eseguite mantenendo la cella a temperatura costante impostata dall'utente con una stabilità a lungo termine migliore di $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Viene, inoltre, eseguito un controllo/monitoraggio dell'umidità relativa, dei flussi e di tutte le variabili che possono alterare la permeazione dell'oggetto in esame come, ad esempio, la pressione atmosferica. L'output della macchina è il grado di trasmissione del gas, Q , espresso come:

$$Q = \frac{V}{A} \frac{273}{273 + T} \frac{1}{\Delta P} \frac{1}{dt} \quad (4.22)$$

dove V [cm³] è il volume della cella a bassa pressione, A [m²] è l'area della sezione di trasmissione, T [°C] è la temperatura della cella a bassa pressione, ΔP [bar] è la pressione tra le due facce del film, t [s] è il tempo di permeazione e dt è la pendenza della curva pressione vs. tempo di misura determinata nello stato stazionario. La permeabilità ai gas è quindi caratterizzata dal coefficiente di permeabilità, P , prodotto del coefficiente di diffusione per quello di solubilità e misurato in [cc·cm/(m²·24h·bar)]:

$$\text{---} \quad (4.23)$$

dove l è lo spessore del film in cm.



Figura 4.18. *Permeabilmetro usato per i test*

Capitolo 5

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

Le membrane sono state prodotte e funzionalizzate con due diverse metodologie riportate di seguito. Sono anche descritte le diverse caratterizzazioni che hanno portato all'ottimizzazione dei parametri del processo.

5.1 Funzionalizzazione del poliacrilonitrile in polvere

Un primo tentativo è stato quello di funzionalizzare con l'esametildiammina il poliacrilonitrile sotto forma di polvere e poi procedere alla formazione della membrana per "elettrospinning". Definiremo questi campioni "campioni PRE".

5.1.1 Reazione di funzionalizzazione su poliacrilonitrile in polvere

La reazione è stata condotta in un pallone a tre colli inserito in un bagno termostatico ad olio, mostrato in Figura 5.1.

Nel pallone vengono caricati i reagenti: la soluzione di esametildiammina in acqua distillata e il poliacrilonitrile in polvere, con un prefissato eccesso di ammina. Sia il pallone che il bagno sono stati mantenuti in stato di agitazione grazie ad un mixer. Il pallone inoltre presenta un condensatore a ricadere per mantenere la quantità d'acqua al suo interno circa costante.

Al procedere della reazione il polimero in soluzione passa da colore bianco a giallo fino ad arancio.

Al termine della reazione il polimero è recuperato per filtrazione e lavato numerose volte con acqua distillata fino al raggiungimento di pH circa pari a 7 e asciugato in stufa. Si ottiene quindi un polimero in polvere il cui colore può variare dal giallo chiaro all'arancio a seconda delle condizioni di reazione.



Figura 5.1. *Apparecchiatura utilizzata per condurre la reazione di funzionalizzazione sul polimero in polvere*
La reazione è stata quindi condotta in diverse condizioni di eccesso di ammina, temperatura e tempo di reazione. I range entro cui far variare i diversi parametri sono stati definiti sulla base di valori ottenuti dalla letteratura e alcune prove preliminari non riportate in questo lavoro. Le specifiche per ciascuna prova sono mostrate in Tabella 5.1.

Tabella 5.1. Caratteristiche e risultati per ciascuna prova di funzionalizzazione del polimero in polvere

| PROVA | Concentrazione ammina [g/mL] | Rapporto reagenti | Temperatura bagno [°C] | Temperatura vapori [°C] | Tempo [h] |
|-----------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| 1 (5-80-6) | 0.275 | 1:5 | 80 | 75 | 6 |
| 2 (2-80-6) | 0.11 | 1:2 | 80 | 75 | 6 |
| 3 (10-80-6) | 0.55 | 1:10 | 80 | 70 | 6 |
| 4 (5-80-6)isoc | 0.11 | 1:5 | 80 | 70 | 6 |
| 5 (2-60-6) | 0.11 | 1:2 | 60 | 55 | 6 |
| 6 (2-110-6) | 0.11 | 1:2 | 110 | 95 | 6 |
| 7 (2-110-2) | 0.11 | 1:2 | 110 | 95 | 2 |
| 8 (2-110-4) | 0.11 | 1:2 | 110 | 95 | 4 |
| 9 (2-110-9) | 0.11 | 1:2 | 110 | 95 | 9 |
| 10 (2-110-12) | 0.11 | 1:2 | 110 | 95 | 12 |
| 12 (10-110-1) | 0.55 | 1:10 | 110 | 95 | 1 |
| 14 (10-110-30') | 0.55 | 1:10 | 110 | 95 | 30' |
| 16 (10-70-1) | 0.55 | 1:10 | 70 | 60 | 1 |
| 17a (10-80-30') | 0.275 | 1:10 | 80 | 70 | 30' |
| 17b (10-80-1) | 0.275 | 1:10 | 80 | 70 | 1 |
| 18 (100-70-1) | 1.75 | 1:10 | 70 | 60 | 1 |
| 19a (10-80-1,5) | 0.55 | 1:10 | 80 | 70 | 1.5 |
| 19b (10-80-1) | 0.55 | 1:10 | 80 | 70 | 2 |
| 19c (10-80-2,5) | 0.55 | 1:10 | 80 | 70 | 2.5 |

5.1.2 Elettrofilatura del poliacrilonitrile funzionalizzato

Una volta effettuata la reazione di funzionalizzazione il passo successivo per ottenere una membrana è l'elettrofilatura di una soluzione costituita da poliacrilonitrile funzionalizzato e N,N-dimetilformammide. D'altra parte si è osservato che, se la reazione viene condotta in condizioni spinte (maggiori temperature e/o tempo di reazione) si ha la formazione di reticolazioni che rendono il polimero insolubile nel solvente e dunque non utilizzabile nel processo di "elettrospinnig". Il polimero risulta infatti soggetto a quello che viene definito fenomeno di "swelling" cioè si ha un rigonfiamento del polimero, senza che esso si sciogla né aumentando la temperatura né il tempo di agitazione.



Figura 5.2. Fenomeno di “swelling” nel polimero molto reticolato

Questo è 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:

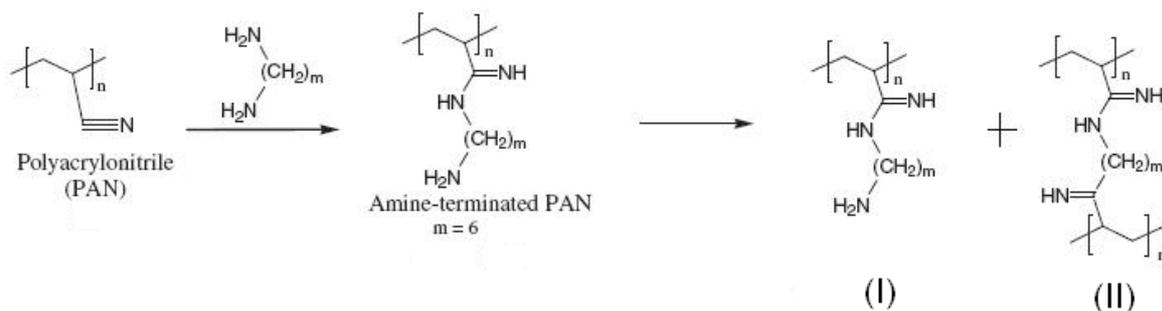


Figura 5.3. Prodotti ottenuti dalla reazione di funzionalizzazione del poliacrilonitrile

Il composto (II) è un materiale reticolato quindi insolubile. Questo risultato è estremamente interessante in quanto in letteratura questo comportamento, che si ha per gradi di conversione molto elevati del gruppo nitrile, non è mai stato descritto.

Per superare la difficoltà connessa all'utilizzo di polimero altamente reticolato si è pensato di trattarlo alla stregua di particelle nanometriche e quindi di utilizzare questa polvere non per creare le nanofibre ma come carica solida deposta sulla superficie delle fibre stesse. D'altra parte le prove sperimentali hanno mostrato che, in caso di polimero reticolato e quindi insolubile, non è nemmeno possibile utilizzare né l'"elettrospray" né l'"elettrospinning" coassiale, poiché in entrambi i casi si ha la separazione tra solvente e polimero, non riuscendo quindi ad ottenere una membrana nanostrutturata omogenea. Per evitare tali inconvenienti è necessario limitare la formazione di reticolazioni, abbassando il grado di sostituzione dei

gruppi nitrilici diminuendo quindi la temperatura e il tempo di reazione fino ad ottenere un polimero solubile nel solvente.

Dalle diverse prove di ottimizzazione effettuate (Tabella 5.1) si è visto che l'aumentare della temperatura e del tempo di reazione portano ad un aumento dell'insolubilità del polimero cioè ad un aumento delle reticolazioni (sebbene ciò corrisponda ad una maggior presenza di gruppi amminici sul prodotto finale). Il polimero più funzionalizzato che al contempo è anche solubile è stato ottenuto conducendo la reazione a 70°C per 1h.

5.2 Funzionalizzazione delle membrane di poliacrilonitrile

L'altra metodologia adottata invece prevede prima l'elettrofilatura del poliacrilonitrile e poi la funzionalizzazione della membrana così formata.

5.2.1 Elettrofilatura del poliacrilonitrile

La prima operazione da eseguire per realizzare le membrane che saranno poi funzionalizzate consiste nell'elettrofilatura del polimero. Per rendere le membrane facilmente maneggevoli, le fibre di PAN vengono fatte depositare su una retina metallica. La retina, durante la deposizione, può essere fissata ad un collettore rotante, per garantire una più omogenea distribuzione delle fibre. Le condizioni ottimali di elettrofilatura sono già state determinate in un altro lavoro sperimentale ⁽⁴⁹⁾. In particolare, per poter essere elettrofilato, il PAN vergine viene sciolto in N,N-dimetilformammide con una concentrazione pari al 5% w/w.

Al fine di ottimizzare la deposizione del polimero, viene sfruttato un getto d'aria coassiale che, aiutando a centrare il getto di particelle, permette di minimizzare i tempi e dissipare una minor quantità di prodotto. Si utilizza una siringa con ago di diametro interno pari a 0.4 mm, dal quale fuoriesce la soluzione. Tale sistema viene puntato al centro della corona circolare. In questo modo la membrana risulta essere pronta in circa 60 minuti; è necessario prestare molta attenzione al fattore tempo, in quanto una eccessiva deposizione di polimero provoca un inspessimento della membrana. Vengono di seguito indicati in Tabella 5.2 i parametri utilizzati per l'elettrospinning del poliacrilonitrile.

Tabella 5.2. Parametri utilizzati nell'elettrospinning del PAN.

| Umidità Relativa [%] | Voltaggio [kV] | Portata [ml/h] | Distanza ago- collettore [cm] | Tempo di deposizione [min] |
|-------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 50 | 15 | 2 | 20 | 60 |

Nell'elettrofilatura del PAN un fattore molto importante è l'umidità relativa: valori inferiori al 50% fanno sì infatti che la membrana risulti troppo secca, perda la sua plasticità e di conseguenza sia più soggetta a rotture. Un ulteriore parametro da tenere sotto controllo è la temperatura. Quando l'elettrospinning avviene a temperature al di sotto dei 22-23 °C possono ripresentarsi gli stessi problemi dell'elettrofilatura a bassa umidità relativa, rendendo le membrane non adatte al loro scopo.

5.2.2 Reazione di funzionalizzazione condotta sulla membrana di poliacrilonitrile

La membrana di poliacrilonitrile vergine formata per *elettrospinning* viene inserita in una beuta contenente la soluzione di esametildiammina agitata con un'ancoretta su una piastra magnetica riscaldante grazie alla quale viene mantenuta la temperatura. Per mantenere meglio il sistema a temperatura costante e portarlo a temperature elevate la beuta può essere inserita in olio diatermico riscaldato alla temperatura di reazione. Sulla sommità della beuta viene posto un condensatore a ricadere per mantenere la quantità d'acqua al suo interno costante. Per evitare che la membrana si rompa viene posta fra due retine.

Terminata la reazione la membrana viene lavata con acqua distillata fino a pH circa 7 e poi posta in forno ad asciugare. La membrana così ottenuta ha una colorazione che varia dal giallo chiaro all'arancio a seconda delle condizioni di reazione, come mostrato in Figura 5.4.

In Tabella 5.3 sono riportate le specifiche per ogni prova effettuata.



Figura 5.4. Membrana ottenuta conducendo la reazione di funzionalizzazione sulla membrana di PAN a 110°C per 10h.

Tabella 5.3. Caratteristiche per ciascuna prova di funzionalizzazione della membrana

| PROVA | Concentrazion e ammina [g/mL] | Rapporto reagenti | Temperatura [°C] | Tempo [h] |
|----------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------|--------------|
| 11m (102-75-3g) | 0.0202 | 1:100 | 50 | 24h |
| 13m (202-75-7g) | 1.75 | 1:200 | 50 | 7giorni |
| 15m(202-amb-7g) | 1.75 | 1:200 | ambiente | 7giorni |
| 20m(202-amb-7g)cat | 1.75 | 1:200 | ambiente | 7giorni |
| 21m(202-100-5g) | 0.558 | 1:200 | 60 | 39h |
| 22m(202-130-24h) | 0.558 | 1:200 | 70 | 24h |
| 23m(202-110/130-24h) | 0.558 | 1:200 | 60/70 | 24h |
| 24m(202-200-18) | 0.558 | 1:200 | 100 | 18h |
| 25m(200-200-10) | 0.558 | 1:200 | 100 | 10h |
| 26m (200-220-10) | 0.558 | 1:200 | 110 | 10h |

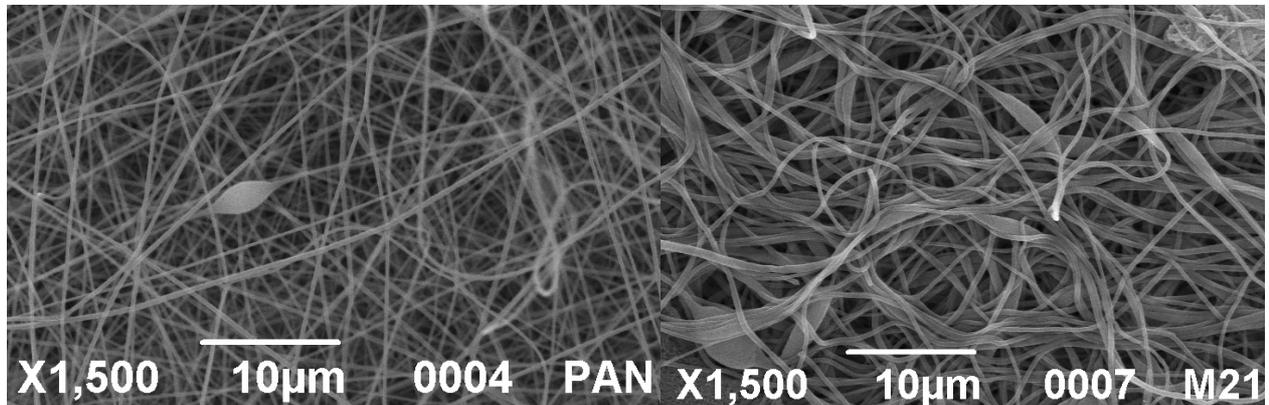
5.3 Caratterizzazione delle membrane

Le membrane prodotte, con entrambe le metodologie sono state poi opportunamente caratterizzate. Sono state effettuate diverse analisi: analisi morfologica al microscopio elettronico (SEM), calcolo della quantità dei gruppi amminici tramite FT-IR, analisi termica tramite termogravimetria TGA e a calorimetria a scansione differenziale DSC, e infine analisi dinamico-meccanica.

5.3.1 Analisi morfologica tramite SEM

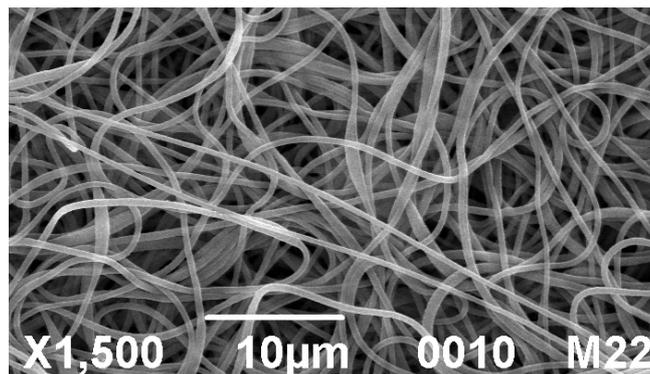
L'analisi al SEM permette di vedere lo stato delle fibre di polimero, ed evidenziare eventuali difetti imputabili a condizioni operative non ottimali. Nel caso delle membrane funzionalizzate dopo l'elettrospinning inoltre è possibile verificare che l'elevata temperatura di reazione non porti ad una perdita di forma della fibra, problema che si potrebbe avere superando la temperatura di transizione del poliacrilonitrile (110°C). Tale inconveniente non si può invece verificare nell'elettrospinning di membrana ottenuta da polimero in polvere già amminato in quanto la membrana non subisce trattamenti ad alta temperatura.

Come si può osservare in Figura 5.5 (a), la membrana in PAN, se elettrofilata in condizioni ottimali (come descritto nel paragrafo § 5.2.1), si presenta come un groviglio di fibre lisce prive di difetti che si depositano sulla superficie del collettore in modo uniforme e senza orientamenti preferenziali.

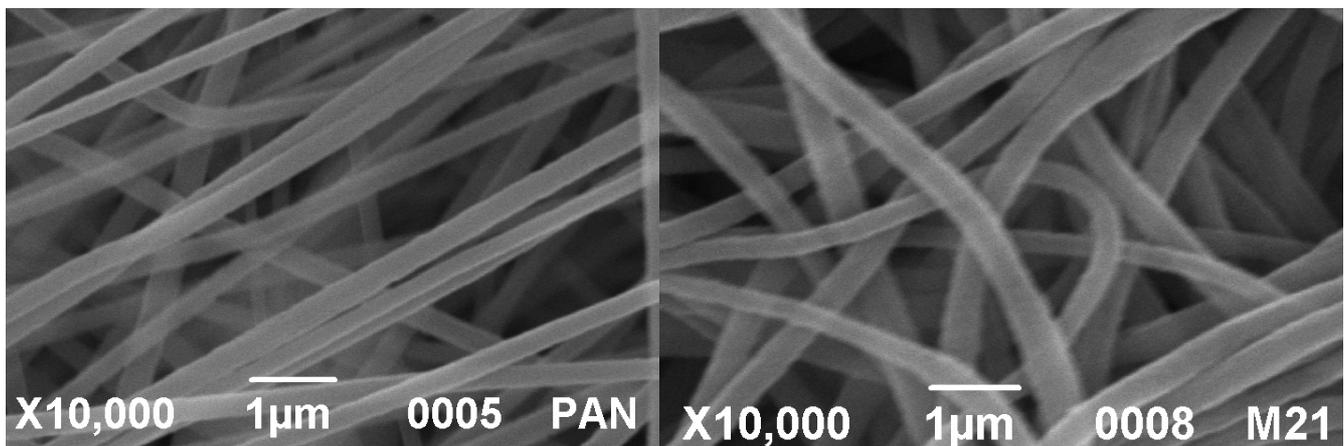


(a)

(b)

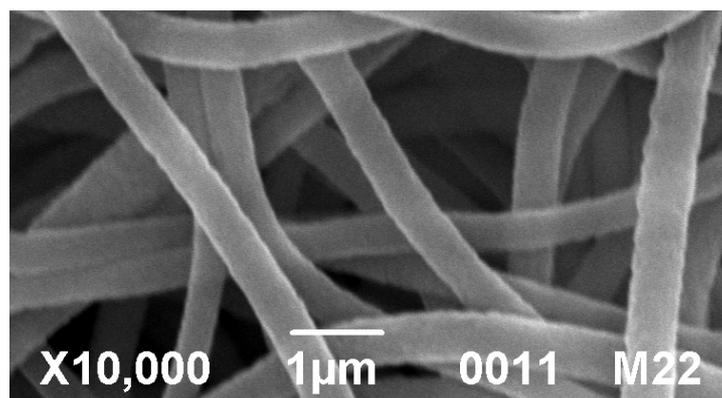


(c)



(d)

(e)



(f)

Figura 5.5. Analisi al SEM delle membrane (a) (d) in PAN (b) (e) in PAN funzionalizzato a 60°C per 40ore (c)(f) in PAN funzionalizzato a 70°C per 24h a due diversi livelli di ingrandimento

Nel caso della membrane funzionalizzate dopo filatura, come mostrato in Figura 5.4 (b) (c) (e) (f), le fibre, sebbene sottoposte a temperatura elevata hanno mantenuto la medesima forma. La temperatura di reazione e l'agitazione dell'ambiente di reazione dunque non comportano variazioni nella struttura fibrosa della membrana.

5.3.2 Analisi della quantità di gruppi amminici tramite FT-IR

I vari campioni, sia di polveri che di membrane, sono stati analizzati anche tramite Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR) lavorando in un range fra i 4000-400 cm^{-1} con velocità di scansione 0,47 cm/s allo scopo di determinare il grado di conversione dei gruppi nitrilici presenti e riconoscendo anche i picchi di assorbimento caratteristici delle ammine per verificarne la presenza nella catena polimerica.

Gli spettri seguenti sono stati ottenuti in trasmissione, e nel caso delle polveri utilizzando una pastiglia di KBr mentre le membrane sono state analizzate tal quali in trasmissione.

In Figura 5.6 è mostrato lo spettro del poliacrilonitrile in polvere di partenza.

Sono riconoscibili diversi gruppi tipici del PAN individuabili da ciascun picco di assorbimento, i principali sono: i gruppi CH_3 (a circa 2940 cm^{-1}), i gruppi CH_2 (a circa 2870 cm^{-1}) e i gruppi $\text{C}\equiv\text{N}$ (a circa 2240 cm^{-1}).

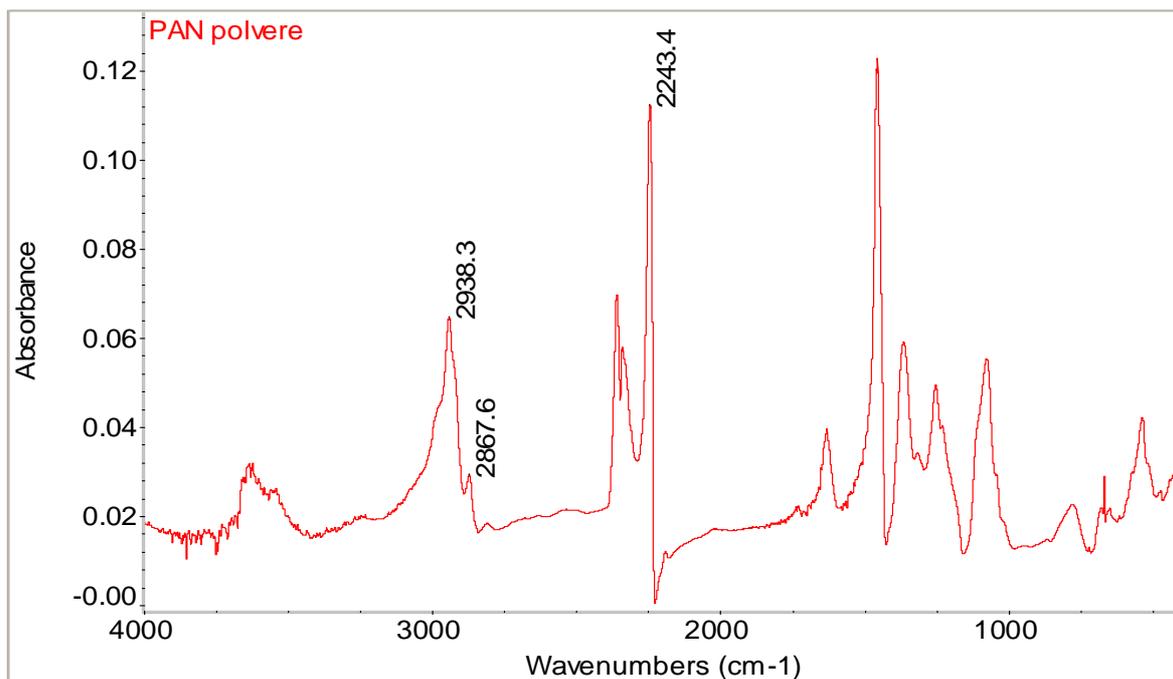


Figura 5.6. Spettro del poliacrilonitrile sottoforma di polvere

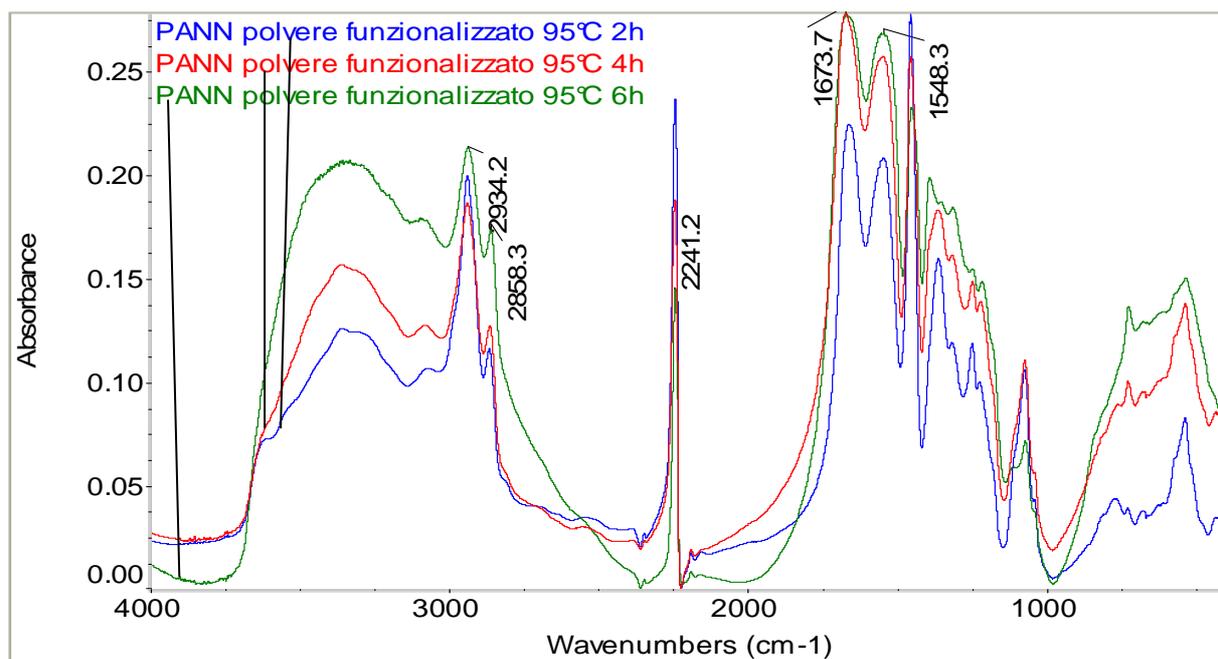


Figura 5.7. Spettro del poliacrilonitrile in polvere funzionalizzato a 95°C per 2, 4 e 6 ore

In Figura 5.7 sono mostrati gli spettri del poliacrilonitrile in polvere ottenuto conducendo la reazione a 95°C per 2, 4 e 6 ore.

Oltre ai gruppi elencati sopra, nel polimero funzionalizzato compaiono un ampio assorbimento posto tra 3550 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹ dovuto alla presenza di ammine secondarie e primarie, e di due gruppi vicini a 1660 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹ dovuti alle immine.

Tali picchi confermano quindi l'avvenuta reazione dei gruppi nitrilici con l'ammina, ma non a conversione completa, poiché dallo spettro si nota come siano ancora presenti gruppi nitrile a 2246.5 cm^{-1} .

In Figura 5.8 è mostrato lo spettro relativo al polimero in polvere per cui è stata ottenuta la massima funzionalizzazione. L'assorbimento dovuto alle ammine tra i 3550 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} risulta particolarmente marcato mentre il picco dovuto ai gruppi nitrile a 2240 cm^{-1} è quasi scomparso.

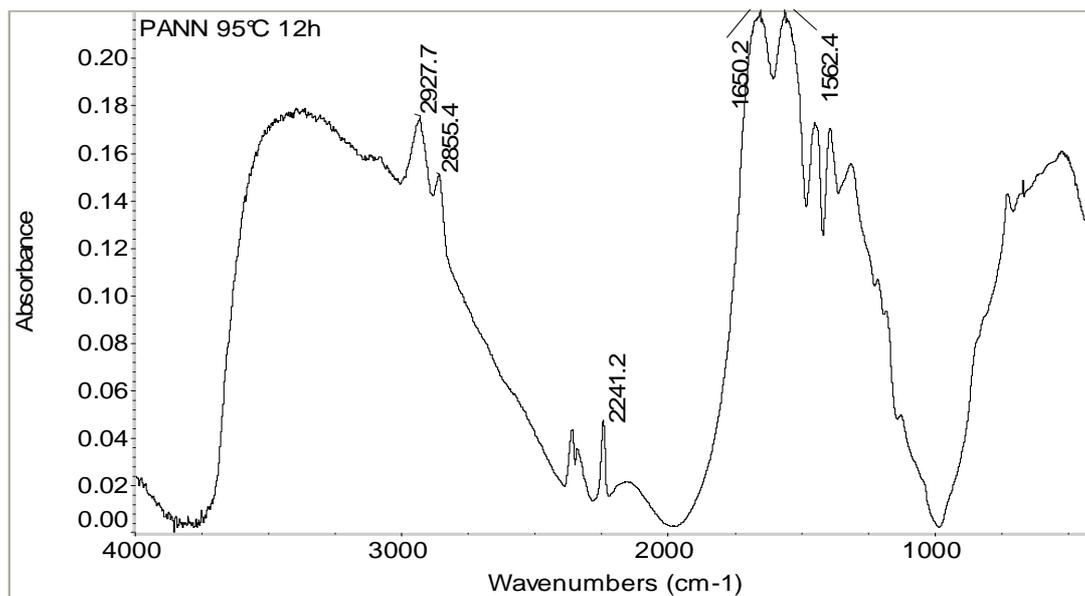


Figura 5.8. Spettro del poliacrilonitrile funzionalizzato a 95°C per 12ore sottoforma di polvere

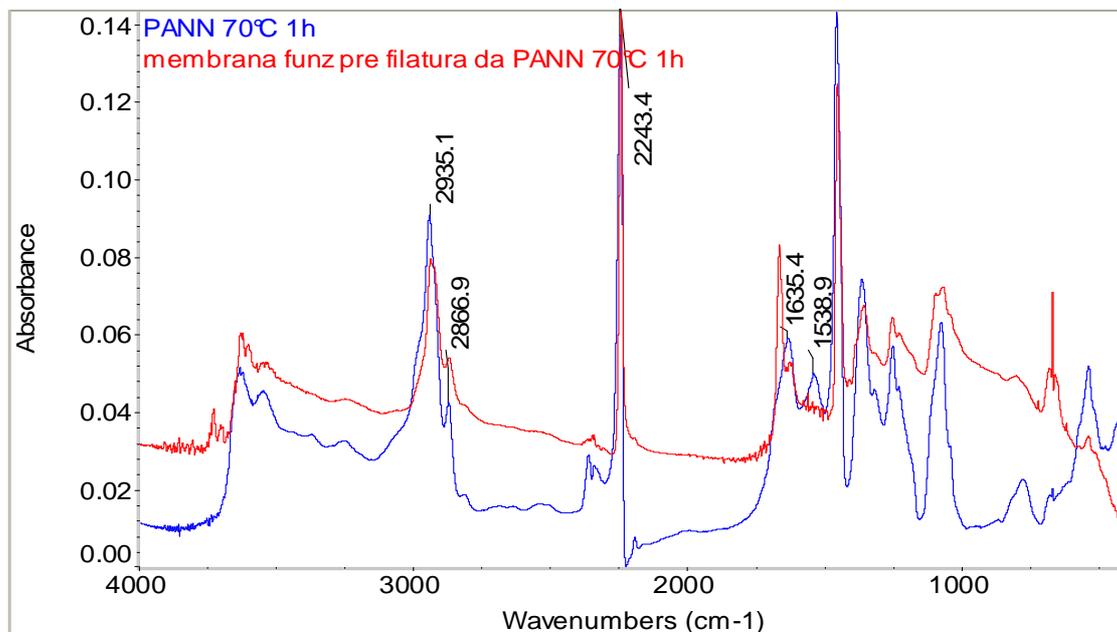


Figura 5.9. Spettro del poliacrilonitrile funzionalizzato a 70°C per un'ora e la membrana elettrofilata ottenuta da tale polimero

In Figura 5.9 è mostrato lo spettro ottenuto sul polimero prodotto da reazione a 70°C per un'ora e la membrana che è stata ottenuta elettrofilandolo.

Tra i due spettri non sono presenti notevoli differenze, essi mostrano infatti i medesimi picchi. Poiché la reazione è stata condotta in condizioni non spinte, la funzionalizzazione del polimero finale sarà moderata, ciò si può notare dal picco tra i 3550 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹ (dovuto alle ammine) poco pronunciato.

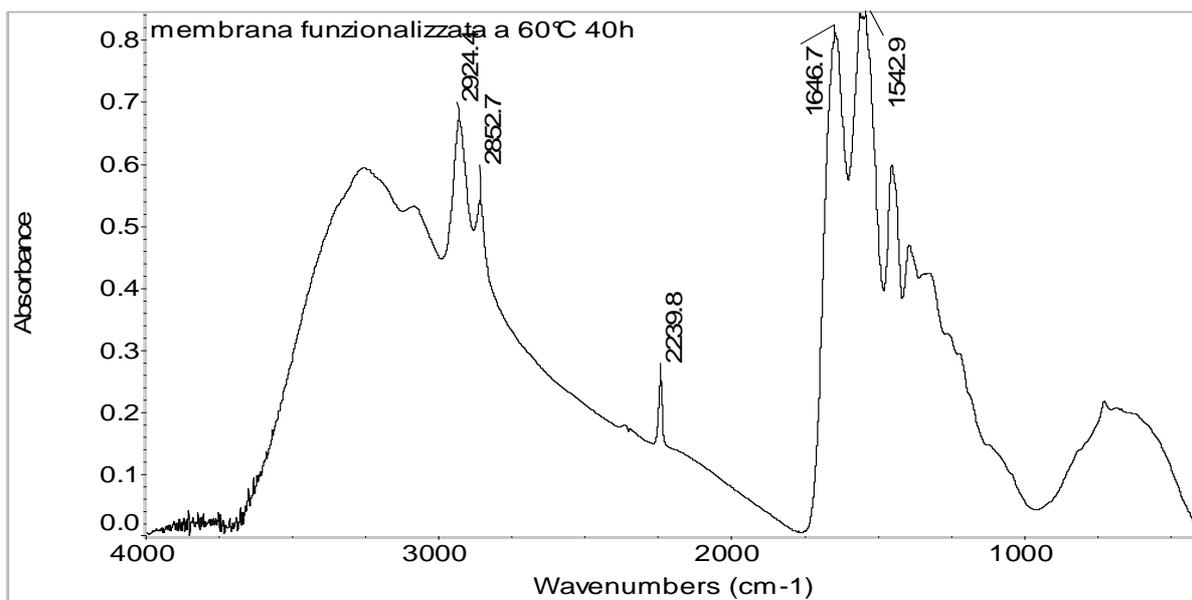


Figura 5.10. Spettro della membrana in poliacrilonitrile funzionalizzata a 60°C per 40 ore

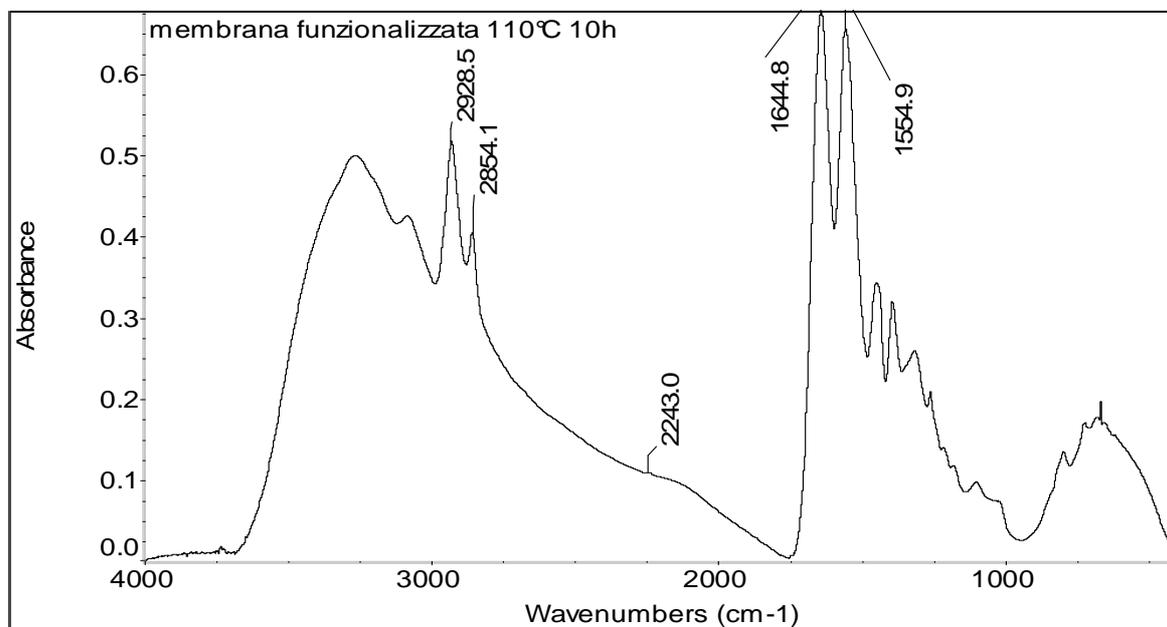


Figura 5.11. Spettro della membrana in poliacrilonitrile funzionalizzata a 110°C per 10 ore

Nelle Figure 5.10 e 5.11 sono mostrati gli spettri delle membrane ottenute a partire dalla membrana di poliacrilonitrile sulla quale è stata condotta la reazione con esametildiammina rispettivamente a 60°C per 40 ore e a 110°C per 10 ore.

In entrambi gli spettri il picco amminico risulta particolarmente marcato mentre il gruppo nitrile non è addirittura visibile nel secondo spettro a causa della reazione molto spinta.

Per poter quantificare la funzionalizzazione (e dunque la conversione della reazione) si è calcolato il rapporto tra i gruppi nitrile e quelli metile. Quest'ultimi, infatti risultano inalterati dopo la reazione, non essendo soggetti a modifiche, i gruppi nitrile invece diminuiscono, poiché è su di essi che avviene l'attacco delle ammine. Un'ulteriore conferma può essere data dal calcolo del rapporto dei gruppi imminici, rispetto a quelli metile. E' necessario valutare i rapporti del gruppo di interesse (ad es. il nitrile) rispetto ad un gruppo di concentrazione costante onde eliminare la dipendenza dei risultati dal coefficiente di estinzione molare e dal cammino ottico. Col procedere della reazione quindi il rapporto $C\equiv N/CH_3$ diminuisce, mentre quello NH/CH_3 aumenta, ciò implica una maggior funzionalizzazione e quindi una maggior quantità di gruppi amminici presenti. Nel poliacrilonitrile puro il rapporto rapporto $C\equiv N/CH_3$ è pari a 1.79.

Nella Tabella 5.4 vengono riportate per ogni polvere funzionalizzata oltre alle caratteristiche principali, i valori dei rapporti delle assorbanze dei picchi presi come riferimento per la funzionalizzazione del polimero in polvere. Viene inoltre riportata la conversione dei gruppi nitrilici del poliacrilonitrile, calcolata confrontando il rapporto tra picchi nel poliacrilonitrile funzionalizzato con quello di partenza tramite la formula seguente:

$$\left(1 - \frac{\frac{C\equiv N}{CH_3}|_{PAN \text{ funzionalizzato}}}{\frac{C\equiv N}{CH_3}|_{PAN}} \right) * 100 \quad (5.1)$$

Tabella 5.4. *Caratteristiche e risultati per ciascuna prova di funzionalizzazione del poliacrilonitrile in polvere*

| PROVA | Rapporto reagenti | Temperatura bagno [°C] | Temperatura vapori [°C] | Tempo [h] | rapporto C≡N/CH₃ | Conversione nitrile [%] |
|-----------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 1 (5-80-6) | 1:5 | 80 | 75 | 6 | 1.216 | 32.04 |
| 2 (2-80-6) | 1:2 | 80 | 75 | 6 | 1.281 | 28.45 |
| 3 (10-80-6) | 1:10 | 80 | 75 | 6 | 0.933 | 47.88 |
| 4 (5-80-6)isoc | 1:5 | 80 | 75 | 6 | 1.277 | 28.65 |
| 5 (2-60-6) | 1:2 | 60 | 55 | 6 | 1.503 | 16.04 |
| 6 (2-110-6) | 1:2 | 110 | 95 | 6 | 0.671 | 62.52 |
| 7 (2-110-2) | 1:2 | 110 | 95 | 2 | 1.220 | 31.82 |
| 8 (2-110-4) | 1:2 | 110 | 95 | 4 | 1.034 | 42.21 |
| 9 (2-110-9) | 1:2 | 110 | 95 | 9 | 0.235 | 86.86 |
| 10 (2-110-12) | 1:2 | 110 | 95 | 12 | 0.196 | 89.03 |
| 12 (10-110-1) | 1:10 | 110 | 95 | 1 | 1.159 | 35.24 |
| 14 (10-110-30') | 1:10 | 110 | 95 | 30' | 1.319 | 26.32 |
| 16 (10-70-1) | 1:10 | 70 | 60 | 1 | 1.579 | 11.77 |
| 17a (10-80-30') | 1:10 | 80 | 75 | 30' | 1.613 | 9.89 |
| 17b (10-80-1) | 1:10 | 80 | 75 | 1 | 1.622 | 10.8 |
| 18 (100-70-1) | 1:10 | 70 | 60 | 1 | 1.576 | 11.93 |
| 19a (10-80-1,5) | 1:10 | 80 | 75 | 1.5 | 1.459 | 22.98 |
| 19b (10-80-1) | 1:10 | 80 | 75 | 2 | 1.378 | 23.04 |
| 19c (10-80-2,5) | 1:10 | 80 | 75 | 2.5 | 1.312 | 26.70 |

Nel caso delle membrane sono stati effettuati spettri in punti diversi in modo da ottenere dei valori maggiormente rappresentativi.

Sono state effettuate diverse prove per valutare quale fosse l'influenza delle condizioni di reazione sulla conversione dei gruppi nitrile: i parametri valutati sono il rapporto tra i reagenti, la temperatura e il tempo di reazione.

Tabella 5.5. *Caratteristiche e risultati per le prove di valutazione dell'influenza dell'eccesso di ammina sulla conversione*

| PROVA | Concentrazione ammina [g/mL] | Temperatura vapori [°C] | Tempo [h] | Conversione nitrile [%] |
|--------------|---|--|----------------------|------------------------------------|
| 2 | 1:2 | 75 | 6 | 28.45 |
| 1 | 1:5 | 75 | 6 | 32.04 |
| 3 | 1:10 | 75 | 6 | 47.88 |

Dalla Tabella 5.5 si vede come all'aumentare dell'eccesso di ammina aumenti anche la conversione del poliacrilonitrile, che risulta marcatamente superiore nel caso di un eccesso di esametildiammina di dieci volte rispetto a quella prevista dal rapporto stechiometrico. Un tale eccesso richiede però un trattamento di lavaggio molto più oneroso per arrivare a pH neutro.

Aggiungere un eccesso di due o di cinque volte non porta invece a marcate differenze tra la conversione delle due prove.

In Tabella 5.6 sono invece mostrati gli effetti dell'aumento di temperatura sulla quantità di gruppi amminici finale. I risultati mostrano come, mantenendo inalterate le altre condizioni, un aumento della temperatura comporti un netto aumento di conversione dei reagenti.

Innalzando la temperatura di 40°C si passa infatti da una conversione del 16% ad una del 63%.

Tabella 5.6. *Caratteristiche e risultati per le prove di valutazione dell'influenza della temperatura sulla conversione*

| PROVA | Concentrazione ammina [g/mL] | Temperatura vapori [°C] | Tempo [h] | Conversione nitrile [%] |
|--------------|---|--|----------------------|------------------------------------|
| 5 | 1:2 | 55 | 6 | 16.04 |
| 2 | 1:2 | 75 | 6 | 28.45 |
| 6 | 1:2 | 95 | 6 | 62.52 |

Infine l'ultimo parametro valutato è stato l'aumento del tempo di reazione, le prove effettuate sono mostrate in Tabella 5.7.

Tabella 5.7. *Caratteristiche e risultati per le prove di valutazione dell'influenza del tempo di reazione sulla conversione*

| PROVA | Concentrazione ammina [g/mL] | Temperatura vapori [°C] | Tempo [h] | Conversione nitrile [%] |
|--------------|---|--|----------------------|------------------------------------|
| 7 | 1:2 | 95 | 2 | 31.82 |
| 8 | 1:2 | 95 | 4 | 42.21 |
| 6 | 1:2 | 95 | 6 | 62.52 |
| 9 | 1:2 | 95 | 9 | 86.86 |
| 10 | 1:2 | 95 | 12 | 89.03 |

Risulta che anche il tempo di reazione è un fattore molto importante per la conversione, che può essere pari a circa il 90% del poliacrilonitrile di partenza; in ogni caso la variazione nella conversione è piuttosto limitata passando da 9 a 12 ore di reazione.

I risultati confermano quindi che all'aumentare dell'eccesso di ammina, della temperatura e del tempo di reazione si ottiene una maggior funzionalizzazione, cioè maggiore quantità di gruppi amminici sul prodotto finale e quindi una maggior conversione del reagente polimerico, ciò però corrisponde ad una maggior comparsa di reticolazioni e quindi insolubilità del polimero nella DMF.

In Tabella 5.8 sono invece riportate le caratteristiche relative alle membrane funzionalizzate che sono state prodotte tenendo conto delle condizioni più favorevoli di reazione, individuate dalle prove precedenti.

Essendo il peso della membrana molto ridotto è stato possibile utilizzare considerevoli eccessi di ammina, fino a 200 volte il valore stechiometrico. Le prove seguenti sono state fatte cercando di ottenere la maggior funzionalizzazione nel minor tempo possibile. L'ottimo tra tali due obiettivi è stato trovato conducendo la reazione su membrana a 110°C per 10h. In tal modo la conversione risulta essere pari al 92.2%.

Tabella 5.8. Caratteristiche e risultati per ciascuna prova di funzionalizzazione della membrana

| PROVA | Rapporto reagenti | Temperatura vapori [°C] | Tempo [h] | Rapporto C≡N/CH ₃ | Conversione nitrile [%] |
|---------------------|-------------------|-------------------------|-----------|------------------------------|-------------------------|
| 11m (102-75-24) | 1:100 | 50 | 24h | 1.59 | 32.1 |
| 13m (202-75-7g) | 1:200 | 50 | 7giorni | 1.1 | 52.9 |
| 15m(202-amb-7g) | 1:200 | ambiente | 7giorni | 1.84 | 21.5 |
| 20m(202-amb-7g) cat | 1:200 | ambiente | 7giorni | 2.12 | 9.5 |
| 21m(202-100-5g) | 1:200 | 60 | 40h | 0.37 | 84.1 |
| 22m(202-130-24) | 1:200 | 70 | 24h | 0.15 | 93.8 |
| 24m(202-200-18) | 1:200 | 100 | 18h | 0.15 | 93.7 |
| 25m(200-200-10) | 1:200 | 100 | 10h | 0.23 | 90.1 |
| 26m (200-220-10) | 1:200 | 110 | 10h | 0.18 | 92.2 |

5.3.3 Analisi termica tramite TGA

Si riportano di seguito le curve termogravimetriche ottenute in aria per i vari tipi di membrane e polveri. Il programma impostato prevede il riscaldamento a 20°C/min da temperatura ambiente fino a 900°C. In Figura 5.12 viene mostrato il poliacrilonitrile in polvere di partenza messo a confronto con il poliacrilonitrile funzionalizzato alla stessa temperatura, cioè 110°C per tempi diversi: 2, 4 e 6 ore.

In tutti e quattro i campioni sono individuabili tre step: c'è uno step iniziale di degradazione dovuto alla perdita di umidità seguito da uno step in cui avviene la degradazione dei gruppi nitrile, nel caso del poliacrilonitrile di partenza, mentre per polveri funzionalizzate avviene invece la degradazione della parte amminica del polimero.

Le curve del poliacrilonitrile funzionalizzato, nel secondo step sono spostate a destra rispetto al PAN: ciò indica una maggiore stabilità termica a tali temperature, che però cala all'aumentare dei gruppi amminici presenti.

L'ultimo step è dovuto alla degradazione delle catene polimeriche.

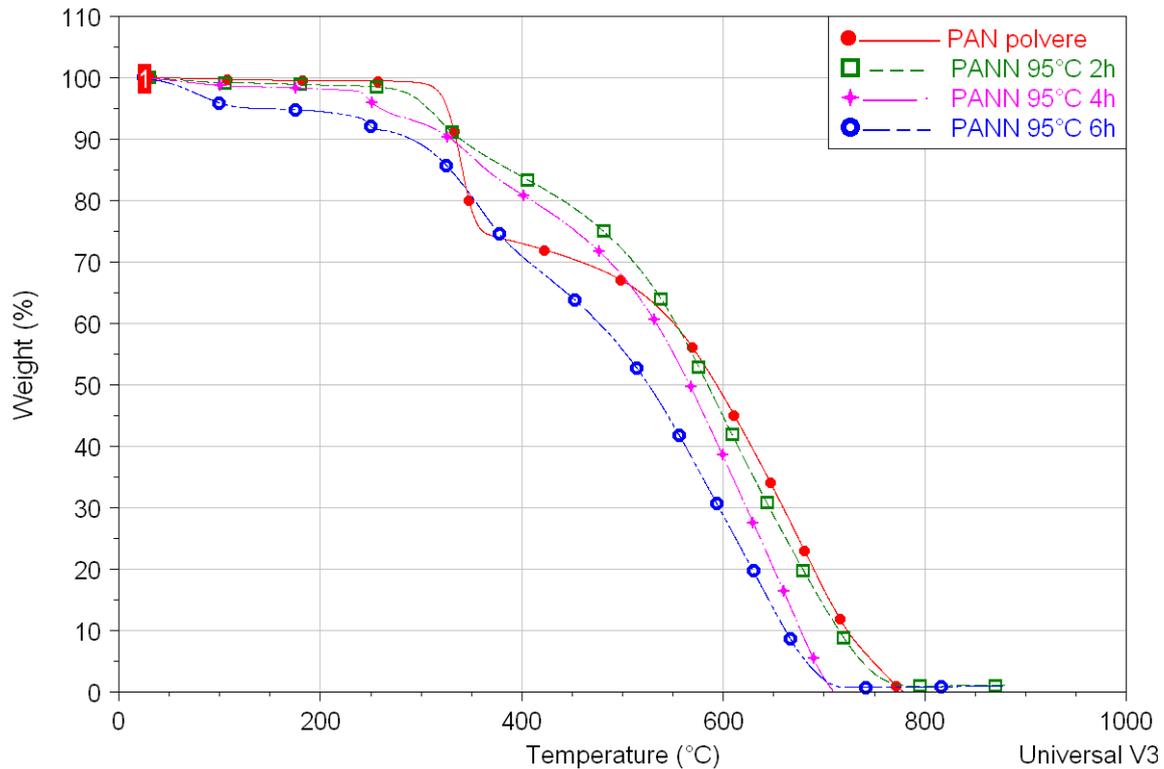


Figura 5.12. *Analisi termogravimetrica del poliacrilonitrile in polvere e di poliacrilonitrile a tre gradi diversi di funzionalizzazione*

In figura 5.13 sono mostrate le curve delle analisi termogravimetriche riferite alla polvere funzionalizzata a 70°C per un'ora e alla membrana elettrofilata da tale polvere messe a confronto con il poliacrilonitrile di partenza.

Dal grafico si nota come gli step di degradazione siano i medesimi illustrati sopra. Si vede inoltre come la polvere funzionalizzata sia maggiormente stabile rispetto alla membrana elettrofilata.

Quest'ultima risulta avere una stabilità termica inferiore rispetto ai due polimeri: funzionalizzato e non.

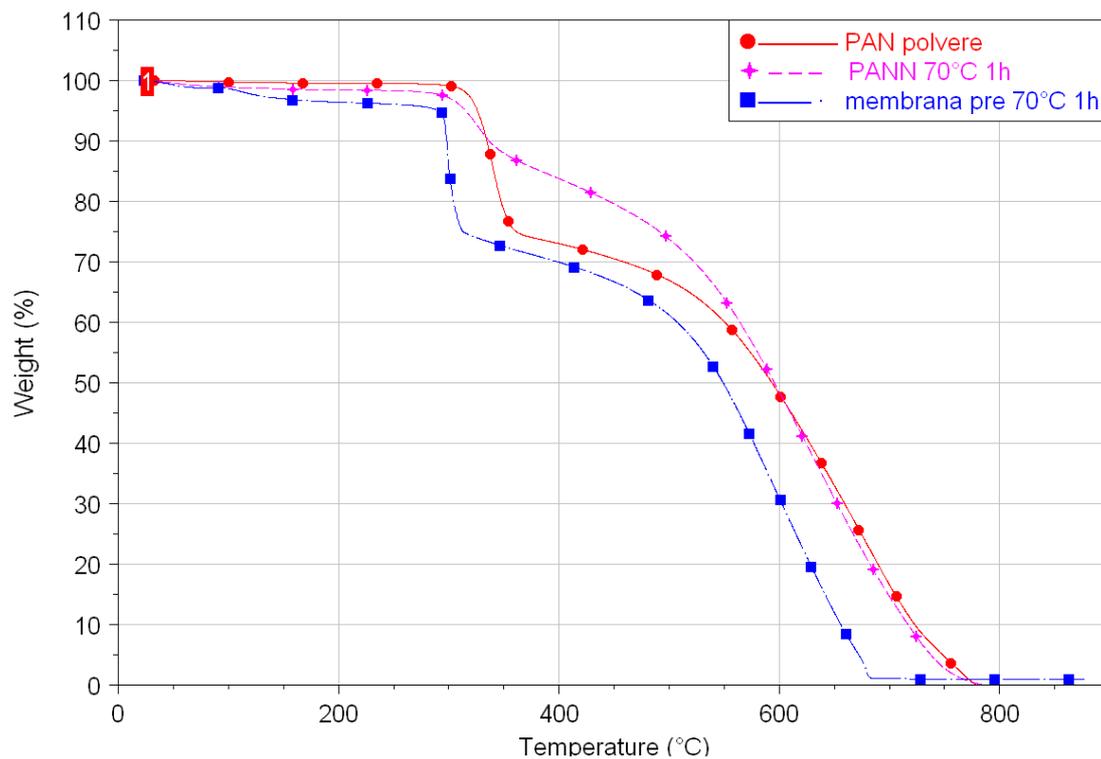


Figura 5.13. Analisi termogravimetrica del poliacrilonitrile in polvere, di poliacrilonitrile funzionalizzato a 70°C per 1h e la membrana elettrofilata ottenuta da tale polimero

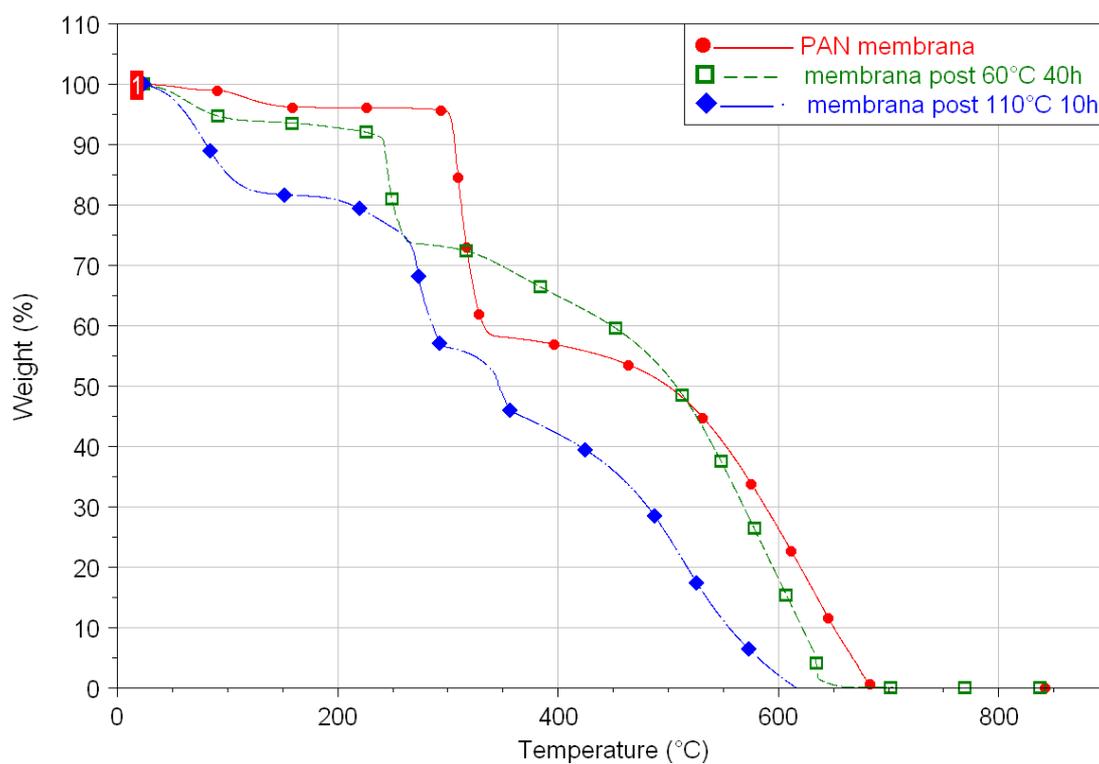


Figura 5.14. Analisi termogravimetrica del poliacrilonitrile in polvere a confronto con le membrane funzionalizzate a 110°C per 10 ore e a 60°C per 40h.

In Figura 5.14 è mostrato come il poliacrilonitrile risulti più stabile rispetto ad entrambe le membrane funzionalizzate (campioni post), all'aumentare inoltre della funzionalizzazione c'è una maggiore perdita di stabilità.

5.3.4 Analisi termica tramite DSC

Si sono svolte analisi di calorimetria a scansione differenziale al fine di valutare l'influenza della funzionalizzazione sulla temperatura di transizione vetrosa T_g .

L'analisi è stata eseguita in modalità riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento (heat-cool-heat) entro un range di temperatura tale da osservare tutte le transizioni del materiale. Tale modalità è caratterizzata da una prima fase di riscaldamento fino a completa fusione del materiale, necessaria per annullare la storia termo-meccanica di quest'ultimo, seguita da una seconda fase di raffreddamento al di sotto della temperatura di T_g (circa 110°C) ed un successivo riscaldamento. I parametri di prova sono elencati in Tabella 5.9:

Tabella 5.9. Parametri adottati per le prove DSC

| Velocità riscaldamento [$^\circ\text{C}/\text{min}$] | Velocità raffreddamento [$^\circ\text{C}/\text{min}$] | T_{min} raffreddamento [$^\circ\text{C}$] | T_{max} riscaldamento [$^\circ\text{C}$] |
|---|--|---|--|
| 20 | 10 | 40 | 160 |

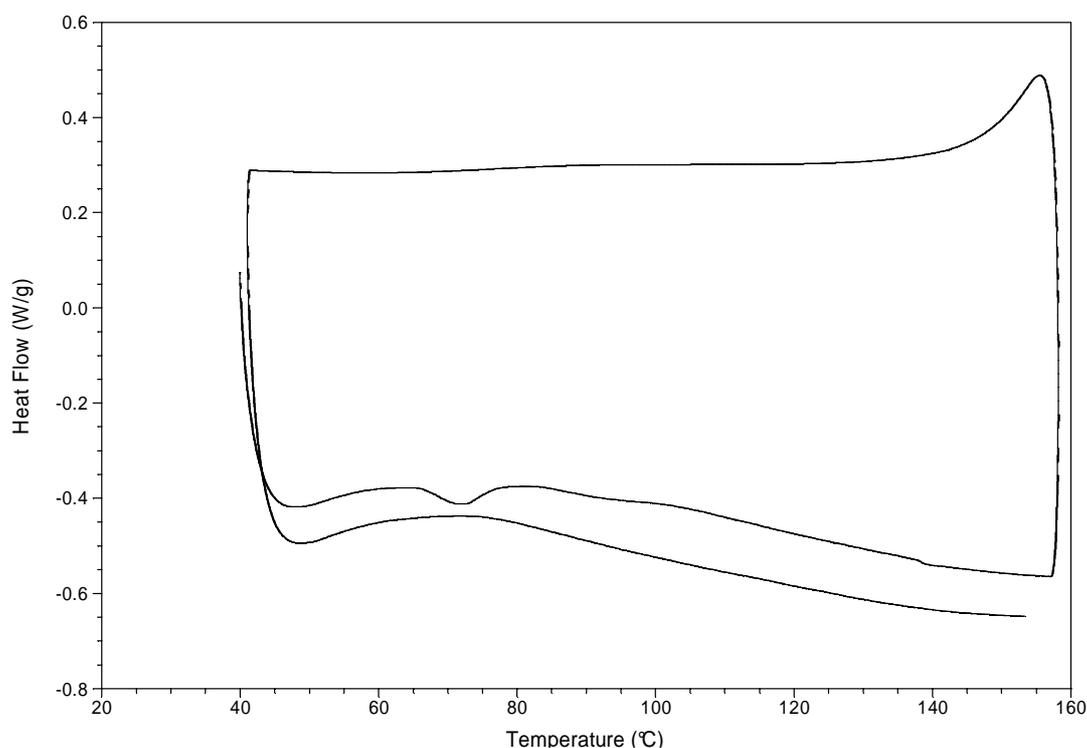


Figura 5.15. Analisi DSC del PAN

In Figura 5.15 si può vedere il grafico DSC ottenuto dal poliacrilonitrile di partenza, mentre in Figura 5.16 quello ottenuto dal poliacrilonitrile funzionalizzato a 110°C per 6 ore.

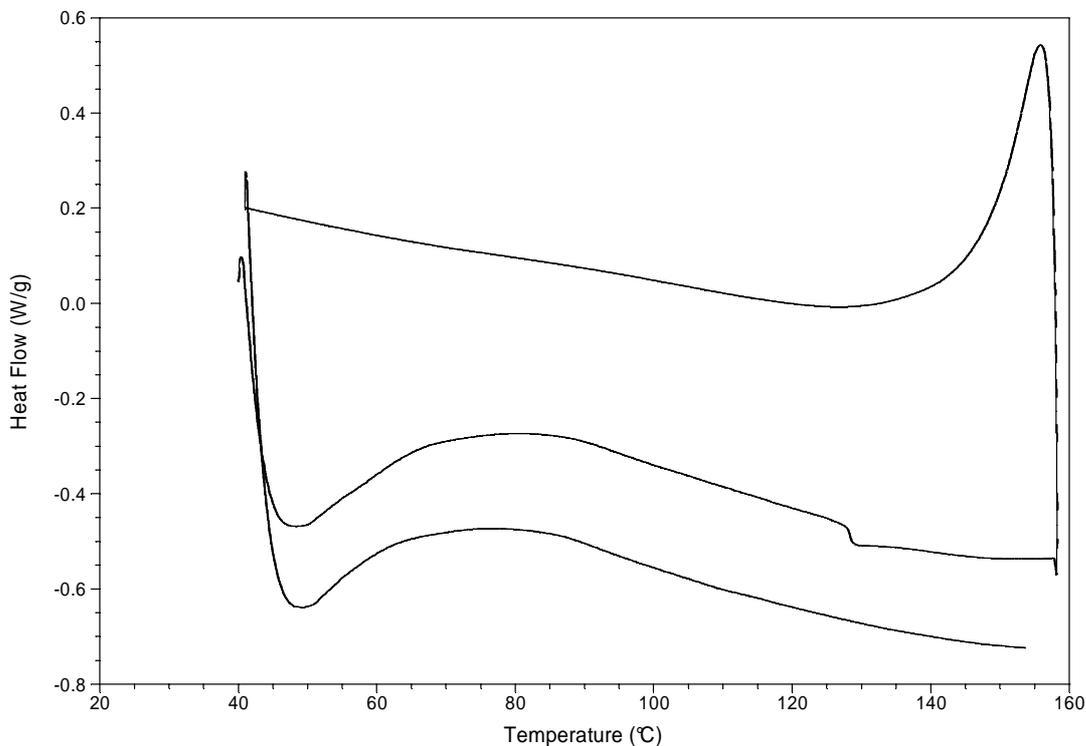


Figura 5.16. Analisi DSC del PAN in polvere funzionalizzato a 110°C per 6h

Le curve ottenute sono tipiche di un materiale amorfo anche se in tutti i grafici la temperatura di transizione risulta poco visibile.

5.3.5 Prove dinamico meccaniche

Si sono effettuate delle analisi dinamico meccaniche per valutare l'effetto della funzionalizzazione sulla temperatura vetrosa nelle membrane ottenute.

Le prove sono state svolte in modalità Temp Ramp/Freq Sweep, applicando una deformazione dinamica di frequenza ed ampiezza costante pari ad 1 Hz e 30 μm in modalità a trazione su film. L'analisi è stata condotta in rampa di temperatura a 3°C/min fino a 150°C, un range tale da poter misurare le proprietà dinamico meccaniche del materiale e rilevare la temperatura di transizione vetrosa (circa 110°C).

Per quanto riguarda la Tg, 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 8 mm e di piccolo spessore (0.05 mm).

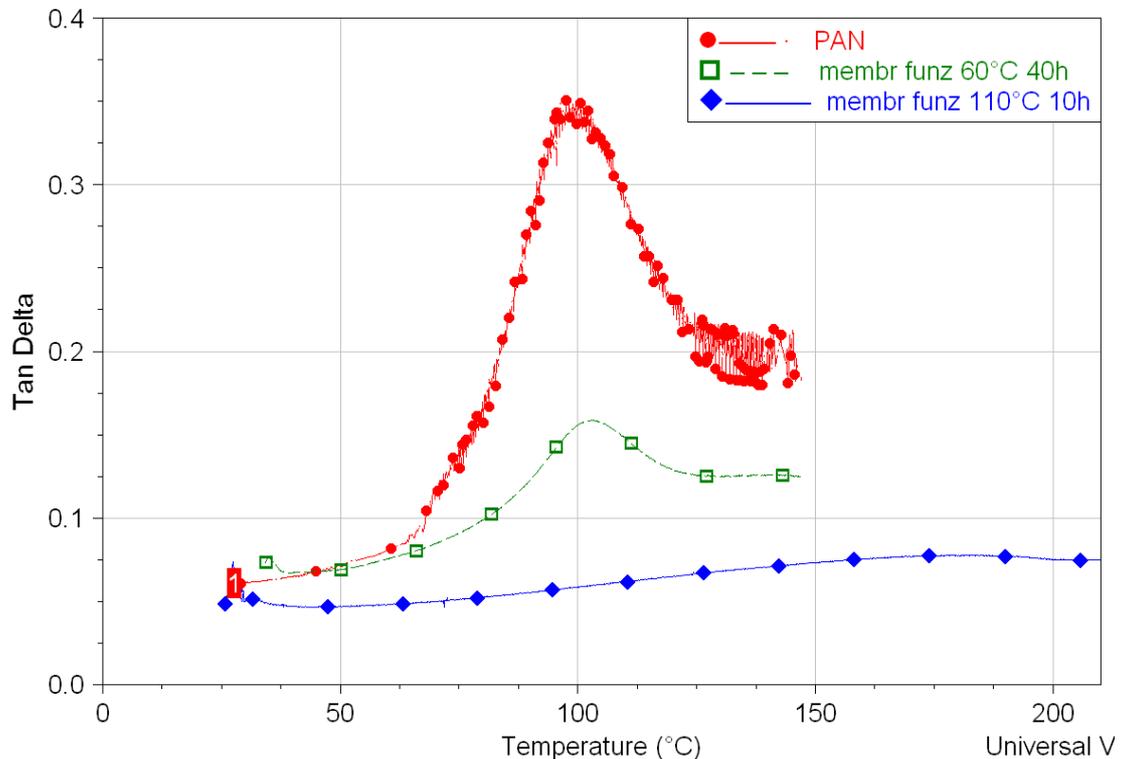


Figura 5.13. Analisi DMA del PAN, della membrana funzionalizzata a 60°C per 40ore e qualle funzionalizzata a 110°C per 10h.

In Figura 5.13 è mostrato il grafico ottenuto dalle prove DMA del poliacrilonitrile di partenza e di due membrane(campioni POST), una funzionalizzata a 60°C per 40 ore e l'altra a 110°C per 10h.

Per quest'ultima membrana il picco di transizione vetrosa non appare in modo evidente a causa delle elevate reticolazioni. Negli altri due casi invece si nota il picco a circa 110°C, ossia si vede che la funzionalizzazione non ha effetto sulla transizione vetrosa..

Capitolo 6

Assorbimento dell'anidride carbonica

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti per le diverse polveri e membrane analizzate sia tramite permeabilmetro sia tramite l'apparato "pressure decay".

6.1 Risultati ottenuti dal permeabilmetro

Mediante l'utilizzo del permeabilmetro si sono svolte delle prove di permeabilità all'anidride carbonica di membrane sia prima funzionalizzate e poi elettrofilate che viceversa utilizzando dei campioni circolari di diametro di 1.5 cm. I campioni sono stati pressati al fine di ridurre la porosità del materiale.

I risultati sono stati poi paragonati a quelli ottenuti dalla membrana di poliacrilonitrile.

Tabella 6.1. Condizioni di prova impostate al permeabilmetro

| Umidità Relativa [%] | Temperatura [°C] | Compensazione barometrica | Condizionamento | Flusso del carrier [ml/min] |
|-------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| 0 | 35 | Impostata | alto | 12.1 |

I parametri adottati per le misure sono quelli in Tabella 6.1. Lo strumento misura la proprietà di trasporto in termini di velocità di trasmissione dell'anidride carbonica ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$).

Graficamente viene fornito l'andamento dei ppm di anidride carbonica nella cella superiore durante la fase di condizionamento in Figura 6.1 in cui viene fissato il livello di anidride carbonica sul quale tarare la misura.

La fase di misura vera e propria è rappresentata in Figura 6.2, in cui si osserva che la velocità di trasmissione dell'anidride carbonica si stabilizza dopo un certo tempo.

Con i valori ottenuti è stata poi calcolata la costante di permeabilità P utilizzando la seguente relazione:

$$P = \frac{J \cdot l}{\Delta P} \quad (5.1)$$

Dove J rappresenta il flusso netto di permeante attraverso il film, l il suo spessore (trovato come media dei valori dello spessore sui quattro lati del film) e ΔP la differenza di pressione parziale del gas sulle due superfici della membrana.

In Tabella 6.2 sono riportati i risultati ottenuti sulle tre prove. Non è stato possibile valutare la permeabilità della membrana funzionalizzata pre elettrofilatura probabilmente a causa dell'elevato valore di permeabilità e/o della presenza di imperfezioni.

Tabella 6.2. Risultati ottenuti al permeabili metro sulle diverse membrane

| PROVA | Permeabilità CO ₂ [cm ³ cm/(m ² 24h bar)] |
|------------------------------|---|
| PAN | 1.52*10 ³ |
| Membrana funz post 60°C 40h | 4.12*10 |
| Membrana funz post 110°C 24h | 1.48*10 ² |
| Membrana funz pre 70°C 1h | n.d. |



Figura 6.1. Andamento dei ppm di CO₂ durante la fase di condizionamento

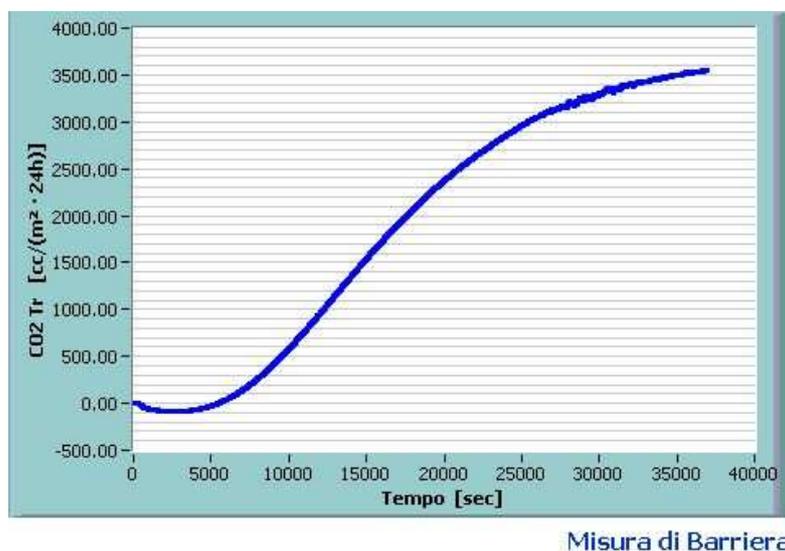


Figura 6.2. Velocità di trasmissione dell'anidride carbonica

Nelle membrane funzionalizzate dopo elettrofilatura si nota un abbassamento della permeabilità da parte dell'anidride carbonica e ciò può essere dovuto ad una variazione del coefficiente di solubilità a causa della presenza dei gruppi amminici o della diffusività, poiché rispetto al PAN di partenza sono presenti reticolazioni.

6.2 Risultati ottenuti dall'apparato "pressure decay"

Sono presentati di seguito i risultati delle prove di assorbimento di CO₂ condotte a 35°C fino a una pressione massima di 30 bar. Si riporta inizialmente un confronto tra le isoterme della membrana elettrofilata in PAN e della rispettiva polvere e si procede poi ad analizzare l'effetto che la funzionalizzazione ha sulle polveri e sulle membrane. In particolare per le membrane si vuole anche osservare la differenza che c'è tra il comportamento dei materiali ottenuti elettrofilando una polvere funzionalizzata (filatura post-funzionalizzazione) e i materiali sui quali avviene la reazione di funzionalizzazione in seguito all'ottenimento della membrana elettrofilata (filatura pre-funzionalizzazione).

A differenza di quanto riportato da Huvard et al. ⁽⁵⁰⁾, nel 1980, secondo i quali la solubilità di CO₂ in microsfele 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 microsfele e alla loro capacità adsorbente, si è osservato sperimentalmente che l'assorbimento nella membrana elettrofilata è più elevato che nella polvere come si può osservare in Figura 6.3. 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.

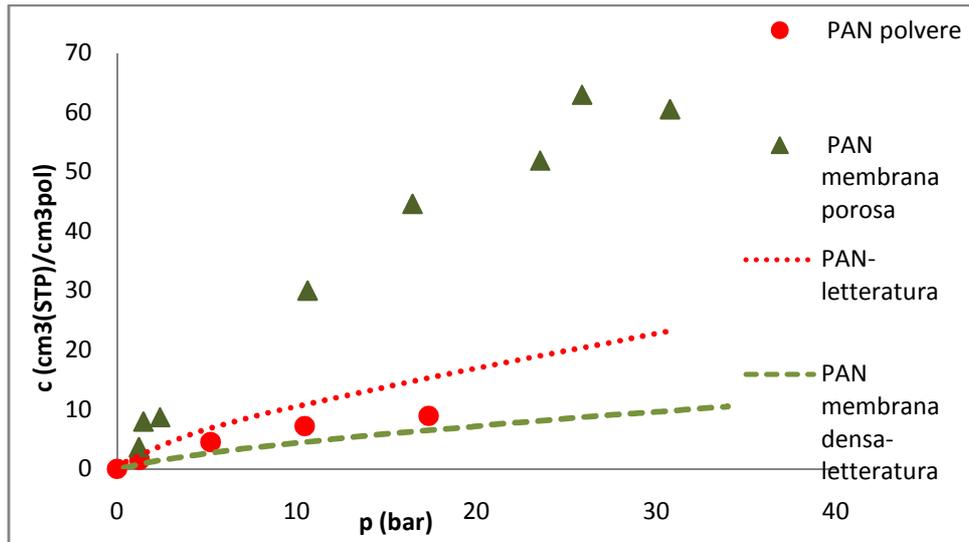


Figura 6.3. Isoterme di solubilità di CO_2 in polvere e membrana porosa elettrofilata di poliacrilonitrile a $35^\circ C$ e confronto con dati di letteratura in polvere e membrana densa a $35^\circ C$

In Figura 6.4 si riporta il confronto tra le isoterme di solubilità delle polveri in PAN e delle polveri funzionalizzate con gruppi amminici a $95^\circ C$ per 2 ore e per 6 ore, per i quali la conversione dei gruppi nitrilici risulta del 31.82% e 62.52% rispettivamente. Dalle prove di assorbimento si evince che la presenza di gruppi amminici comporta un aumento della solubilità di CO_2 ed in particolare, maggiore è la quantità di gruppi amminici, maggiore risulta l'incremento della solubilità rispetto alla polvere di PAN puro.

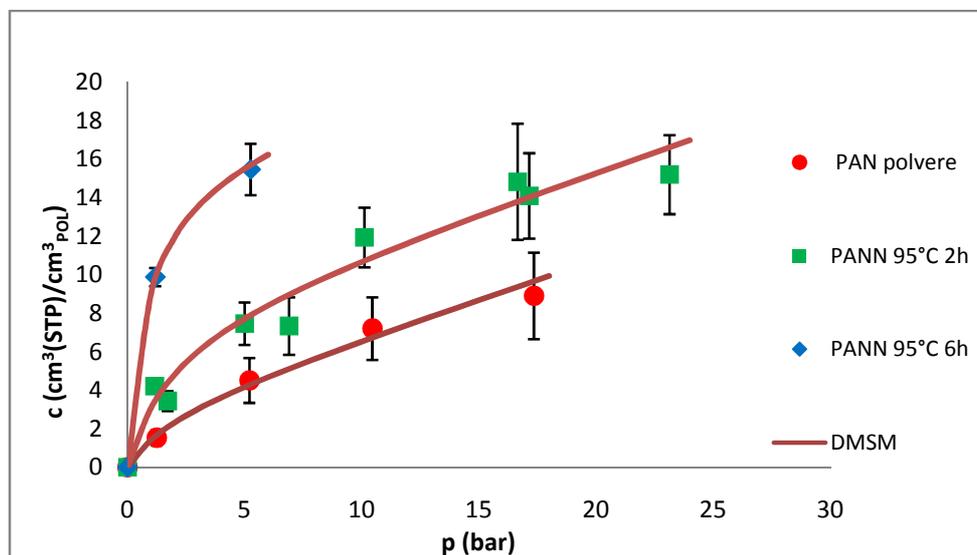


Figura 6.4. Confronto delle isoterme di solubilità di CO_2 a $35^\circ C$ in polveri di PAN e PAN funzionalizzato

I dati di assorbimento sono stati modellati con il DMSM ed i parametri del modello sono riportati in Tabella 6.3. Dai risultati della modellazione si può osservare che il coefficiente k_D , legato alla costante di Henry, è costante per tutti i materiali, mentre gli altri due parametri variano. È ragionevole che il parametro k_D non vari se si considera che tale parametro è

associato al processo di dissoluzione di CO₂ nel polimero PAN; al contrario i parametri C'_H e b tengono conto delle interazioni tra i gruppi amminici e la CO₂, e ragionevolmente i loro valori aumentano all'aumentare del grado di funzionalizzazione, per lo meno considerando campioni di polimero in polvere. Il grado di funzionalizzazione è dunque correlato all'assorbimento: una maggiore funzionalizzazione indica una maggiore solubilità di CO₂.

Tabella 6.3. Parametri del modello DMSM per la polvere di PAN puro e funzionalizzato

| Polveri | k_D | C'_H | b |
|------------------------------|--|--|-------------------|
| | $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3_{\text{POL}} \text{ bar})$ | $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3_{\text{POL}}$ | bar^{-1} |
| PAN | 0.4 | 3.03 | 0.5 |
| PAN funzionalizzato 110°C 2h | 0.4 | 8.00 | 0.5 |
| PAN funzionalizzato 110°C 6h | 0.4 | 15.75 | 1.2 |

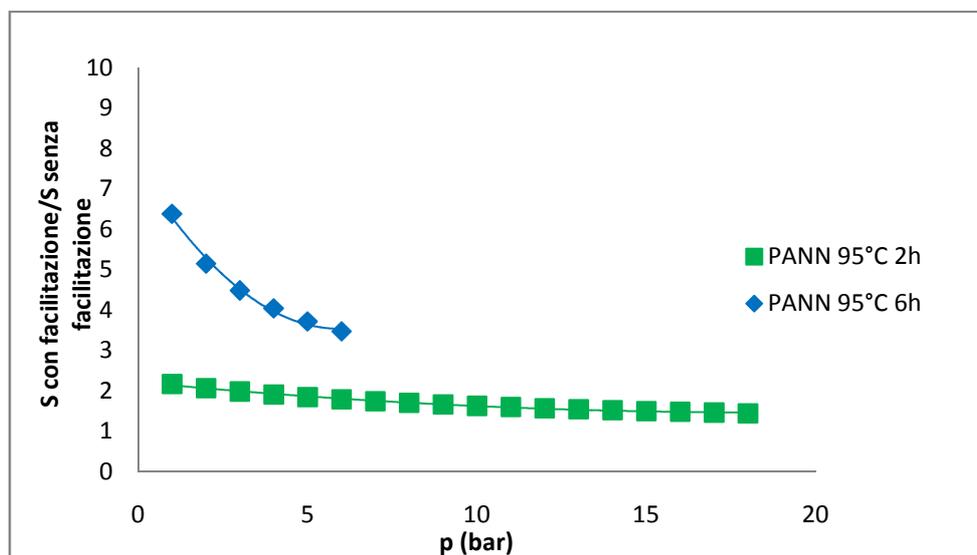


Figura 6.5. Fattore di facilitazione della solubilità per PAN funzionalizzati

Rapportando il coefficiente di solubilità nelle polveri funzionalizzate al coefficiente di solubilità nel PAN puro si ottiene il fattore di facilitazione della solubilità, il cui andamento per le due polveri studiate è riportato in Figura 6.5. Si può osservare che per la polvere trattata per 2 ore il fattore varia di poco nell'intervallo di pressione considerato mentre per la polvere trattata per 6h si osserva una maggiore variazione da 6.38 a 3.47. Pertanto la solubilità nella polvere con il maggiore quantitativo di gruppi amminici è circa 7 volte la solubilità del PAN puro ad 1 bar, mentre aumentando la pressione l'effetto di facilitazione della solubilità tende a decrescere.

Oltre alle polveri di PAN funzionalizzate sono state testate anche le membrane prodotte, sia quelle elettrofilate dopo la funzionalizzazione che quelle elettrofilate prima.

Con tali membrane le prove di assorbimento hanno portato all'ottenimento dei risultati mostrati nelle Figure 6.6 e 6.7.

La solubilità di CO_2 nella membrana ottenuta da una polvere funzionalizzata mostra una curvatura verso l'alto, per cui l'andamento dell'isoterma risulta convesso e non più concavo come osservato per il PAN, e mostra valori molto elevati. Poiché la reazione di amminazione non comporta un cambiamento della struttura porosa della membrana elettrofilata, quest'andamento è dovuto a un diverso meccanismo di interazione tra la CO_2 e la membrana. Da un punto di vista qualitativo, l'isoterma può essere descritta con il modello di adsorbimento BET (Brunauer–Emmett–Teller), che invoca la presenza di molteplici strati di gas assorbito sulla membrana. Tuttavia non vi sono altre evidenze che questo tipo di meccanismo si instauri effettivamente e sono necessari ulteriori studi.

Diverso è il comportamento della membrana funzionalizzata in seguito all'elettrofilatura; in particolare per questa l'isoterma di solubilità coincide con quella ottenuta nel PAN puro anche per il grado di funzionalizzazione molto elevati. Sembrerebbe quindi che, nonostante in questo materiale sia presente una maggiore quantità di gruppi amminici rispetto a quello in precedenza considerato, la funzionalizzazione post-elettrofilatura non comporti un aumento della solubilità della CO_2 .

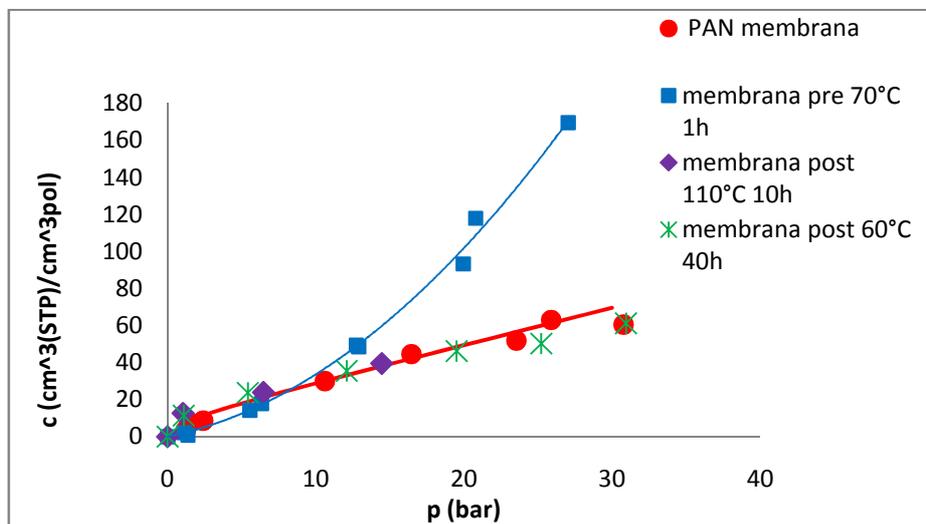


Figura 6.6. Isoterme di solubilità per le membrane in PAN ed in PAN funzionalizzato a partire da polvere funzionalizzata e in seguito a reazione sulla membrana

Dal punto di vista della cinetica del processo, per il PAN, si è osservato che la CO_2 ha una diffusività pari a $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, costante fino ad una concentrazione media di $16 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3_{\text{pol}}$; superato questo valore di concentrazione la diffusività decresce linearmente, come si può osservare in Figura 6.7, per circa due ordini di grandezza nel range di concentrazione di equilibrio investigato.

Per la membrana ottenuta da una polvere PAN funzionalizzata (membrana funzionalizzata pre elettrofilatura da PAN 70°C 1h) sembra che la presenza dei gruppi amminici non rallenti la diffusione. L'effetto del rallentamento dovuto alla reazione fino ad una concentrazione media assorbita di $31.49 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3_{\text{pol}}$ non è stato riscontrato ed inoltre superata questa concentrazione la diffusività efficace risulta maggiore della diffusività nel PAN puro. Questo andamento potrebbe essere dovuto ad un rigonfiamento della matrice polimerica.

Nella membrana su cui è avvenuta la reazione di funzionalizzazione dopo la filatura (membrane funzionalizzate post elettrofilatura a 60°C per 40h e a 110°C per 10h), la diffusività efficace parte da un valore che è esattamente un ordine di grandezza inferiore rispetto alla diffusività nel PAN e presenta un andamento crescente con la concentrazione di penetrante assorbito, probabilmente anche in questo caso dovuto a rigonfiamento della matrice polimerica a causa del suo elevato grado di reticolazione.

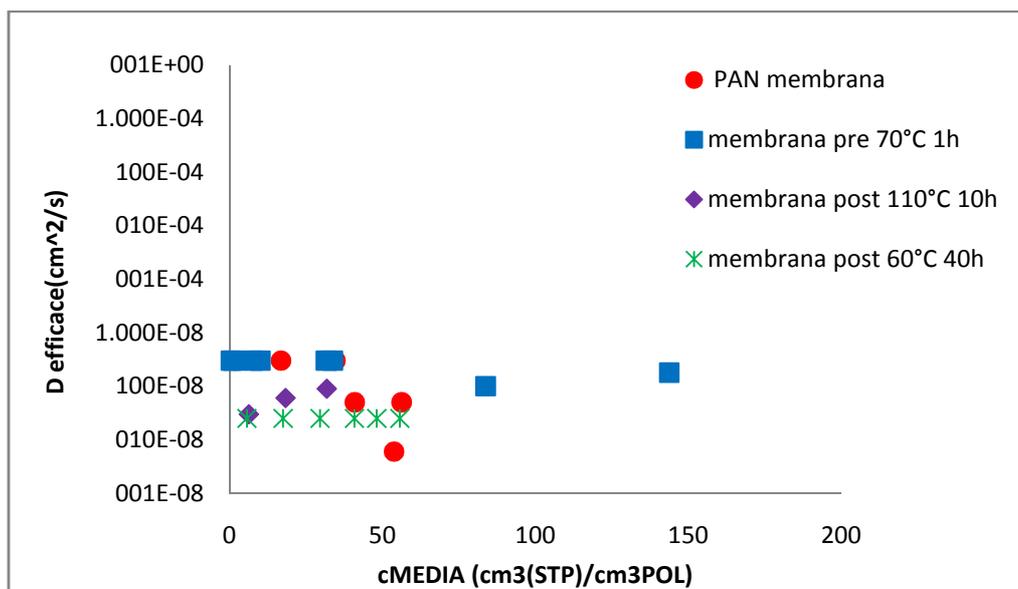


Figura 6.7. Diffusività di CO₂ nella membrana PAN e diffusività efficace nelle membrane funzionalizzate

Si noti infine che, sebbene dai dati di solubilità e diffusività sopra ottenuti, seguendo il modello solution-diffusion, si possa ottenere la permeabilità, i dati di assorbimento mostrano andamenti tali da mettere in discussione il fatto che la CO₂ segua tale modello in tutti i casi considerati.

Infatti le polveri funzionalizzate e poi filate hanno un minore grado di funzionalizzazione però anche un minor grado di reticolazione e un maggior contenuto di gruppi amminici primari, quindi è ragionevole che presentino solubilità maggiore del PAN (per le ammine primarie) e

diffusività analoghe (non essendo reticolati). Viceversa le elettrofilate e poi funzionalizzate sono molto più funzionalizzate ma hanno ammine secondarie e terziarie (meno efficaci quindi nessuna differenza con solubilità PAN), inoltre sono molto reticolate per cui la diffusività diminuisce.

Conclusioni

Sono state prodotte membrane nanostrutturate che sono state poi caratterizzate e testate per l'assorbimento di anidride carbonica.

La loro preparazione è stata effettuata con due diverse metodologie: nella prima è stata fatta inizialmente la funzionalizzazione con ammine del poliacrilonitrile in polvere che è poi stato elettrofilato, nella seconda invece è stato prima elettrofilato il polimero e la membrana così formata è stata successivamente funzionalizzata.

Dai risultati ottenuti dalle caratterizzazioni si osserva che il primo metodo presenta lo svantaggio che, per elevate funzionalizzazioni, il polimero prodotto risulta reticolato e dunque insolubile nei comuni solventi per cui non elettrofilabile, ossia non adatto ad ottenere membrane. Con tale metodologia è possibile ottenere solo membrane poco funzionalizzate, cioè con una minor quantità di gruppi amminici presenti: per avere un polimero elettrofilabile è necessario limitare la conversione dei gruppi nitrilici al 10.8% cosa che si ottiene conducendo la reazione a 70°C per un'ora.

Con il secondo metodo, ossia la funzionalizzazione di membrane già elettrofilate, si possono raggiungere gradi di funzionalizzazione molto elevati. E' stato analizzato anche l'effetto della concentrazione dei reagenti, tempo e temperatura di reazione.

Per quanto riguarda l'assorbimento di CO₂ si è osservato che i risultati più promettenti si ottengono con le membrane PRE, ossia polimero funzionalizzato e successivamente filato, anche se questo presenta un contenuto di gruppi amminici inferiore rispetto ai campioni POST (funzionalizzazione dopo filatura).

Infatti, le polveri funzionalizzate e poi filate hanno un minore grado di funzionalizzazione però anche un minor grado di reticolazione e un maggior contenuto di gruppi amminici primari, quindi è ragionevole che presentino solubilità maggiore del PAN (vista la presenza delle ammine primarie più efficaci delle secondarie e terziarie) e diffusività analoghe (non essendo reticolati). Viceversa le membrane elettrofilate e poi funzionalizzate sono molto più funzionalizzate ma contengono principalmente ammine secondarie e terziarie per cui non presentano nessuna differenza con solubilità PAN; inoltre sono molto reticolate per cui la diffusività diminuisce comportando quindi una diminuzione della permeabilità di queste membrane rispetto a quella di PAN tal quale.

In conclusione si è dimostrato che è possibile ottenere membrane in PAN funzionalizzato con ammine che siano efficaci nell'assorbimento di CO₂; d'altra parte è necessario controllare con attenzione il processo per il loro ottenimento e il grado di conversione dei gruppi nitrilici, che non deve essere elevato.

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 CO₂ 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 CO₂ 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. 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.
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. 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.
10. 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.
11. Decreto ministeriale 19 febbraio 2007, Approvazione della regola tecnica sulle caratteristiche chimico fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas combustibile da convogliare.
12. www.naturalgas.org.

13. 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*,.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. Todorov N. G., E. N. Valkov and M. Stoyanova. (1996). Chemical modification of Poly(acrylonitrile) with Amines. *Journal of Polymer Chemistry*, **34**, 863-868.
20. 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
21. 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.
22. 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.
23. 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.

24. 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.
25. 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.
26. Doshi, J., Reneker, D. H. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, **35**, 151-160.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. Rayleigh, Lord (1882). On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, **14**, 184-188.
34. Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society*, **280**, 383-397.
35. Kalayci V. E., P. K. Patra, S. Ugbolue, Y. K. Kim, S. B. Warner (2005). Charge Consequence in Electrospun Polymer Nanofibers. *Polymer*, **46**, 7191-7200.
36. Buer A., S. C. Ugbolue, S. B. Warner (2001). Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328.
37. Yarin, A. L., S. Koombhongse, D. H. Reneker (2001a). Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **89**, 3018-3026.

38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. Feng, J. J. (2002). The Stretching of an Electrified Non-Newtonian Jet: A Model for Electrospinning. *Physics of Fluids*, **14**, 3912-3926.
42. 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.
43. Kessick, R., G. Tepper (2004). Microscale Polymeric Helical Structures Produced by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, **23**, 4807-4809.
44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. Crank J. (1956). The mathematics of diffusion. Oxford University Press. London.
49. 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.
50. Huvard et al. (1980). The pressure dependance of CO₂ sorption and permeation in poly(acrylonitrile). *Journal of Membrane Science*, **6**, 185-201.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare i miei genitori: in tutti questi anni grazie al loro contributo ho potuto raggiungere questo importante traguardo.

Grazie a mia sorella Clara, per il suo sostegno, per tutti i dolci che mi ha preparato prima di ogni esame e per tutti gli abbracci che ha tentato di darmi. Sei unica ☺.

Grazie ai miei nonni: nonna Bruna, nonno Nereo, nonna Maria e nonno Bepi. I migliori nonni che si possano avere. Un grazie anche a tutto il resto della mia grande famiglia.

Grazie alle mie amiche Giada M. e Giada F., perché anche se per un periodo non ci vediamo, ogni volta è come se ci fossimo salutate il giorno prima.

Grazie ai miei compagni di corso, di relazioni, di team project e quant'altro, in particolare Luca e Valentina. Abbiamo condiviso gli stessi ostacoli e le stesse difficoltà durante questi cinque lunghi anni.

Grazie alla professoressa Lorenzetti, per l'opportunità che mi ha dato di fare questo tirocinio, per il supporto, la disponibilità e l'interesse che ha dimostrato durante tutti questi mesi.

Un grazie va anche a tutto il team del Laboratorio Polimeri, ognuno è sempre stato disponibile ad aiutarmi quando ne avevo necessità e grazie soprattutto per il bellissimo clima che si è venuto a formare e che ha reso meno pesante ogni giorno passato in laboratorio.

Grazie alla professoressa De Angelis e a Luca Olivieri dell'Università di Bologna per la disponibilità e l'importante contributo che hanno dato alla mia tesi.

Grazie, per ultimo, ma il grazie più grande per importanza va a Francesco. E' anche merito suo se sono arrivata fin qui, ha sopportato i miei malumori per questi quattro anni, mi ha sostenuta e spronata più di tutti ogni volta che ne avevo bisogno. Grazie amore.

In questi ringraziamenti sicuramente avrò dimenticato qualcosa e qualcuno, gli interessati non me ne vogliano.

Desidero infine ringraziare anche per le batoste prese, le porte chiuse in faccia, le sconfitte e tutto ciò e tutte le persone che in questi anni e quelli precedenti mi hanno solo resa più forte.

Ciò che sono lo devo anche a questo.