



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Preparazione e caratterizzazione di blend polimerici di
acido polilattico e polimetilmetacrilato in fibre e film**

Relatore: Prof.ssa Carla Marega
Controrelatore: Prof. Tommaso Carofiglio

LAUREANDA: Carraro Greta

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1 – Polimeri utilizzati.....	5
1.1 Acido polilattico (PLA).....	5
1.2 Polimetilmetacrilato (PMMA).....	8
1.3 Blend PLA/PMMA.....	9
Capitolo 2 – Le fibre.....	12
2.1 Le nanofibre.....	13
2.1.1 Classi di nanofibre.....	14
2.1.2 Metodi di ottenimento delle nanofibre.....	15
2.1.3 Applicazioni delle nanofibre.....	17
Capitolo 3 – Obiettivo del progetto di tesi.....	20
Capitolo 4 – Reagenti e materiali utilizzati.....	21
Capitolo 5 – Elettrospinning.....	22
5.1 Parametri che influenzano il processo.....	23
Capitolo 6 – Tecniche di caratterizzazione.....	26
6.1 Microscopia ottica.....	26
6.2 Microscopia elettronica.....	27
6.2.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	27
6.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	30
6.4 Analisi termogravimetrica (TGA).....	32
6.5 Prove meccaniche.....	33
Capitolo 7 – Analisi reologiche.....	35
Capitolo 8 – Elaborazione dei dati ottenuti e discussione.....	40
8.1 Preparazione delle soluzioni.....	40
8.2 Condizioni del processo di elettrospinning.....	42
8.3 Osservazione delle fibre mediante microscopia.....	43
8.3.1 Analisi con microscopia ottica.....	43

8.3.2	Analisi con SEM.....	45
8.4	Analisi termiche con DSC.....	52
8.5	Analisi termiche con TGA.....	60
8.6	Prove meccaniche.....	65
8.6.1	Preparazione dei provini.....	65
8.6.2	Prove di trazione.....	68
8.7	Analisi reologiche delle soluzioni polimeriche.....	77
8.7.1	Misure di amplitude sweep.....	79
8.7.2	Misure di frequency sweep.....	85
	Conclusioni.....	93
	Bibliografia.....	96

Introduzione

Negli ultimi anni è aumentato esponenzialmente l'interesse verso i materiali biodegradabili, in particolare i polimeri. Le plastiche tradizionali sono impiegate in molteplici applicazioni tra cui imballaggi, componenti automobilistiche, materiali da costruzione, prodotti per l'igiene ecc. grazie a proprietà quali la durabilità, l'impermeabilità a liquidi e gas, l'isolazione termica, elettrica e acustica e la resistenza a molti agenti esterni. Tuttavia, esse presentano un grande problema ambientale a causa della difficoltà ad essere degradate. ^[1]

Ogni anno vengono prodotti circa 40 milioni di tonnellate di articoli in polietilene e nei Paesi in via di sviluppo l'inquinamento dovuto a polimeri non biodegradabili ha raggiunto livelli critici; tutto ciò contribuisce all'aumento di un serio interesse verso l'utilizzo di materiali alternativi più sostenibili. ^{[2],[3]}

Nonostante oggi le bioplastiche rappresentino circa l'1% della produzione mondiale di plastica, si prevede il passaggio da 1,8 milioni di tonnellate a 6,2 milioni di tonnellate entro il 2027. La Cina, e più in generale l'Asia, nel 2022 ha contribuito alla produzione mondiale di plastica biodegradabile per il 41,4 %, seguita dall'UE (26,5%) e dagli USA (18,9%).

In particolare nell'UE, si è osservato un aumento della domanda di plastiche biodegradabili a 320 mila tonnellate nel 2021 rispetto a 210 mila tonnellate nel 2019, con un tasso annuo di crescita superiore al 23%. ^[4]

Uno studio del 2017 ha stabilito che se si sostituisse la plastica tradizionale con l'acido polilattico (PLA), un polimero biodegradabile, le emissioni di gas serra negli USA si ridurrebbero del 25%. Inoltre, è stato anche stabilito che se la produzione di plastica tradizionale sfruttasse fonti energetiche rinnovabili, le emissioni si ridurrebbero del 50-75%. Tuttavia, i costi del PLA possono superare quelli delle plastiche comunemente utilizzate fino al 50%. ^{[5],[6]}

I primi polimeri biodegradabili vengono introdotti negli anni '80 e rappresentano una valida alternativa green ai polimeri comunemente utilizzati. Essi possono essere di tre tipologie: polimeri naturali, polimeri sintetizzati microbiologicamente o polimeri biodegradabili sintetizzati chimicamente. Inoltre, possono derivare da sorgenti non rinnovabili (fonti petrolifere) o rinnovabili. ^{[1],[7]}

Tra i polimeri biodegradabili derivanti da fonti non rinnovabili vi sono:

- *Poliesteri alifatici*: presentano legami esterei idrolizzabili e sono composti ad alto peso molecolare. In questa classe troviamo: l'acido poliglicolico (PGA), l'acido polilattico (PLA) in piccola parte, l'acido poli(lattico-co-glicolico) (PLGA), il policaprolattone (PCL), il poli(butilene succinato) (PBS) e il poli(p-diossanone) (PPDO).
- *Copoliesteri alifatici-aromatici*: sono spesso a base di acido tereftalico.
- *Poliammidi e poli(estere-ammidi)*: le poliammidi presentano un'elevata cristallinità ed è possibile aumentare la biodegradabilità con l'inserimento di gruppi benzilici, idrossilici o metilici. I copolimeri con gruppi esterei e ammidici sono più velocemente degradabili quanti più gruppi esterei sono presenti.
- *Poliuretani*: sono preparati con un diisocianato, un estensore di catena e un poliolo. I poliuretani sono facilmente biodegradabili se il poliolo è un poliesteri.
- *Polianidridi*: possiedono due siti idrolizzabili all'interno dell'unità ripetitiva.
- *Polimeri vinilici*: affinché siano biodegradabili devono essere ossidati.

Tra i polimeri biodegradabili derivanti da fonti rinnovabili vi sono: *proteine, polisaccaridi e polimeri batterici*.^[1]

I polimeri biodegradabili si decompongono facilmente grazie all'attività enzimatica di microrganismi viventi. Il processo di decomposizione prevede due step. Nella prima fase sono coinvolte reazioni abiotiche (idrolisi, fotodegradazione, ossidazione ecc.) o biotiche finalizzate alla riduzione del peso molecolare del polimero coinvolto, quindi alla conversione del polimero in monomeri. A causa dell'esposizione all'ambiente esterno, i polimeri biodegradabili, subiscono anche trasformazioni di tipo meccanico, fisico o chimico.

Successivamente avviene la mineralizzazione, ossia il processo mediante il quale i monomeri si decompongono e si ha l'ottenimento di acqua, anidride carbonica, metano e sali.^{[1], [8], [9]}

La biodegradazione, infatti, è un processo che prevede la conversione di composti chimici presenti nell'ambiente in sostanze più semplici, attraverso i cicli del carbonio, dell'azoto e dello zolfo.^[3]

Il processo di biodegradazione polimerica dipende da:

- *Struttura chimica del polimero.* La presenza di gruppi idrofili (gruppi amminici, idrossilici, carbossilici e ammidici) rende il polimero più facilmente biodegradabile e i polimeri lineari sono più facilmente biodegradabili rispetto a quelli ramificati o reticolati.
- *Struttura di aggregazione.* I polimeri che presentano catene flessibili sono facilmente biodegradabili. Le zone amorfe sono più facili da degradare rispetto a quelle cristalline. I composti insaturi sono difficili da biodegradare, mentre i poliesteri alifatici sono più facili da biodegradare.
- *Grado di polimerizzazione.* Solitamente, il peso molecolare dei polimeri influenza fortemente la loro biodegradazione: pesi molecolari maggiori rendono più lento il processo e, se si raggiunge un valore limite, esso non avviene.
- *Condizioni ambientali.* La biodegradazione necessita di umidità in quanto l'acqua è necessaria per la crescita dei microrganismi e ogni microrganismo ha una propria temperatura ottimale per la crescita e la riproduzione. Il pH, invece se ottimale può aumentare la velocità del metabolismo microbico, accelerando il tasso di degradazione. [7]

Alla produzione di plastica biodegradabile, però, possono essere connessi diversi svantaggi. I polimeri biodegradabili sono spesso ottenuti da prodotti naturali come soia e mais, i quali possono essere contaminati da pesticidi che vengono trasmessi al prodotto finale. Altri problemi sono legati ai costi elevati di produzione, alle elevate temperature spesso necessarie e anche al fatto che molti terreni vengono sottratti dalla produzione di cibo per la produzione delle materie prime necessarie. Inoltre, il riciclaggio può essere ostacolato dalla contaminazione di altri materiali plastici. Per quanto riguarda la decomposizione, essa è limitata negli oceani a causa delle temperature ridotte. Nonostante ciò, la produzione e l'utilizzo di polimeri biodegradabili presentano un impatto ambientale nettamente inferiore rispetto alle plastiche tradizionali comunemente utilizzate. [5]

Spesso i termini “biodegradabilità”, “compostabilità” e “disintegrabilità” vengono confusi o intesi in modo errato. Le normative UNI EN 13432:2002 “*Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione*”, EN 14046:2003 “*Valutazione della biodegradabilità aerobica ultima dei materiali di imballaggio nelle condizioni controllate di compostaggio – Metodo mediante analisi dell’anidride*

carbonica rilasciata” e EN 14045:2003 “*Valutazione della disintegrazione dei materiali di imballaggio in prove pratiche orientate in condizioni di compostaggio definite*” definiscono i termini.

Un materiale si definisce *biodegradabile* se il 90% del materiale stesso si degrada entro 6 mesi in un ambiente con un’elevata presenza di anidride carbonica. Un materiale *compostabile*, invece, è definito tale se si degrada per il 90% entro 3 mesi a contatto con composti organici.

La *disintegrabilità* di un materiale viene valutata sottoponendo il materiale stesso a biodegradazione per 3 mesi e successivamente il compost viene fatto passare per un setaccio con distanza tra fili successivi della rete pari a 2 mm. Le particelle residue di dimensioni superiori ai 2 mm non sono considerate disintegrate e, affinché il materiale sia considerato disintegrabile, questa frazione deve essere inferiore al 10% della massa iniziale.

Al fine di ridurre l’impatto ambientale dovuto alla grande quantità di rifiuti plastici non biodegradabili, l’Unione Europea si sta impegnando attivamente aumentando i tassi di riciclaggio e proibendo l’utilizzo di determinati prodotti monouso in plastica o contenenti microplastiche. ^{[10], [11], [12]}

Capitolo 1 – Polimeri utilizzati

1.1 Acido polilattico (PLA)

L'acido polilattico è un polimero termoplastico e biodegradabile, in particolare un poliesteri alifatico che si ottiene dall'acido lattico, il quale, possedendo un centro stereogenico, si presenta in due forme enantiomeriche: acido D (-) lattico e acido L (+) lattico. [13], [14], [15]

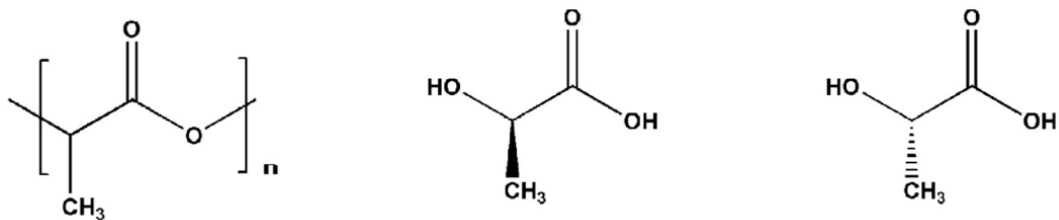


Figura 1 - In ordine, struttura di: PLA, acido D (-) lattico e acido L (+) lattico. [16]

L'acido lattico in forma racemica (D-L) si ottiene attraverso sintesi chimica da risorse petrolifere, mentre gli acidi L (+) lattico e D (-) lattico otticamente puri si ottengono da fermentazione microbica. La maggior parte dell'acido lattico presente in commercio è prodotto dalla fermentazione batterica dei carboidrati con microrganismi che appartengono al genere *Lactobacillus* i quali producono quasi esclusivamente l'isomero L (+). Oggigiorno l'acido lattico otticamente puro si ricava principalmente dall'amido di mais o di patate.

Dall'acido lattico deriva il lattide, il suo dimero ciclico. Esso si presenta sottoforma di tre stereoisomeri ed è coinvolto nel processo di sintesi del PLA.

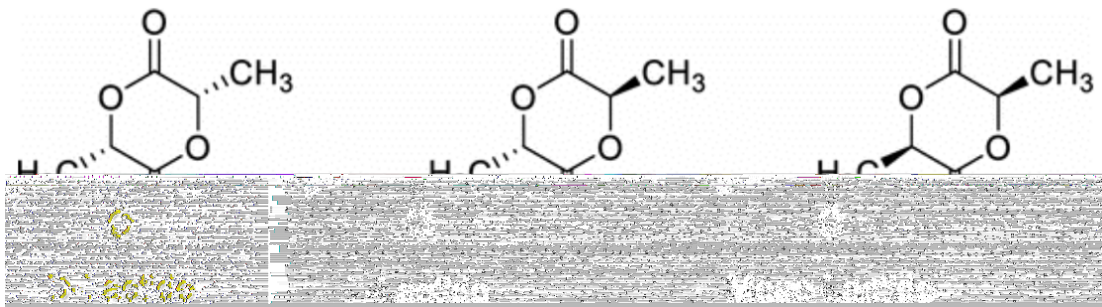


Figura 2 - Stereoisomeri del lattide: L-lattide, Meso-lattide e D-lattide. [16]

Esistono tre metodi per sintetizzare l'acido polilattico:

- *Polimerizzazione con apertura ad anello.* È il principale metodo di sintesi del PLA e consente di ottenere il polimero ad alti pesi molecolari. Il processo è catalizzato da metalli pesanti, come Zn(II), Ti(IV) o Sn le cui tracce residue nel prodotto finale pongono limiti di applicazione a causa della loro tossicità. Sono, però, in corso studi volti allo sviluppo di condizioni di lavoro più sicure per l'ambiente e per la salute.

Questo tipo di polimerizzazione può avvenire in soluzione o allo stato fuso e seguendo un meccanismo cationico o anionico, in base al tipo di iniziatore utilizzato. [13]

- *Policondensazione diretta dell'acido lattico.* Da essa si ottiene un polimero amorfo a basso peso molecolare le cui scarse proprietà ne limitano gli utilizzi, a meno che non si aumenti il peso molecolare mediante agenti accoppianti esterni. [14]

- *Policondensazione diretta in soluzione azeotropica.* Si ottiene un polimero ad alti pesi molecolari, i catalizzatori utilizzati presentano un'efficienza elevata e il solvente è aprotico. [14], [17]

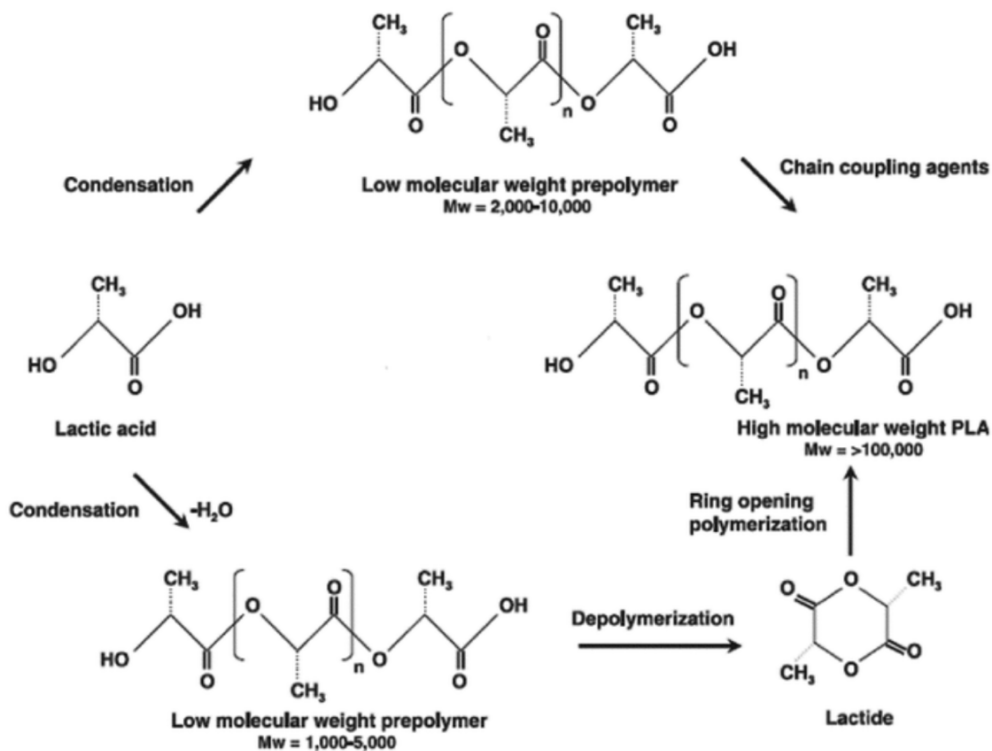


Figura 3 - Meccanismo di sintesi del PLA: policondensazione diretta dell'acido lattico e polimerizzazione con apertura ad anello del lattide. [18]

Il chimico statunitense Wallace Hume Carothers fu il primo che nel 1932 cercò di sviluppare il PLA attraverso la polimerizzazione di lattidi ma il brevetto fu depositato nel 1945 dall'imprenditore e chimico francese Éleuthère Irénée du Pont de Nemours. Negli anni '60 si fu in grado di ottenere il PLA ad alto peso molecolare le cui proprietà sono paragonabili a quelle dei materiali ottenibili dal petrolio. Fu nel 2002 che in Nebraska venne avviato il primo processo continuo per l'ottenimento di PLA. ^[16]

Le proprietà fisiche dell'acido polilattico dipendono fortemente dalla purezza ottica dell'acido lattico, infatti una purezza ottica maggiore è correlata ad una maggiore cristallinità del polimero. Esso presenta una temperatura di transizione vetrosa pari a circa 60°C e la fusione avviene a circa 170°C.

L'acido polilattico si presenta sottoforma di poli (L-lattide) (PLLA), polimero rigido e trasparente, se ottenuto dall'acido L-lattico o di poli (D-lattide) (PDLA) se ottenuto dall'acido D-lattico. Se la quantità di unità monomerica che deriva dall'acido D-lattico è minore del 2% allora il polimero si presenta semicristallino al di sopra della temperatura di cristallizzazione, se invece la quantità supera il 20% il polimero si presenta sempre amorfo.

Esso è un polimero biodegradabile ed è il polimero proveniente da fonti rinnovabili maggiormente prodotto annualmente. La sua produzione richiede consumi energetici bassi ed emissioni di gas serra limitate.

Viene utilizzato negli imballaggi, nell'industria automobilistica, nei contenitori ma anche in campo medico per la somministrazione di farmaci, per la chiusura delle ferite da operazioni, per impianti, chiodi o perni e in medicina estetica. Inoltre, viene utilizzato come acidificante e inibitore batterico in molti alimenti trasformati. Spesso, il PLA commerciale viene miscelato con l'amido al fine di aumentarne la biodegradabilità, ridurre i costi e aumentare la capacità di assorbimento dell'acqua. Nel 2022, la domanda globale di PLA è stata di circa 500 kton.

L'acido polilattico, inoltre, presenta buone proprietà meccaniche e ottime proprietà antibatteriche. I costi di tale polimero sono relativamente ridotti e anche per questo motivo esso è ampiamente utilizzato. ^{[13], [16], [17], [18]}

1.2 Polimetilmetacrilato (PMMA)

Il polimetilmetacrilato è un polimero termoplastico amorfo il cui monomero di origine è il 2-metilpropenoato di metile (o metilmetacrilato).^{[15],[19]}

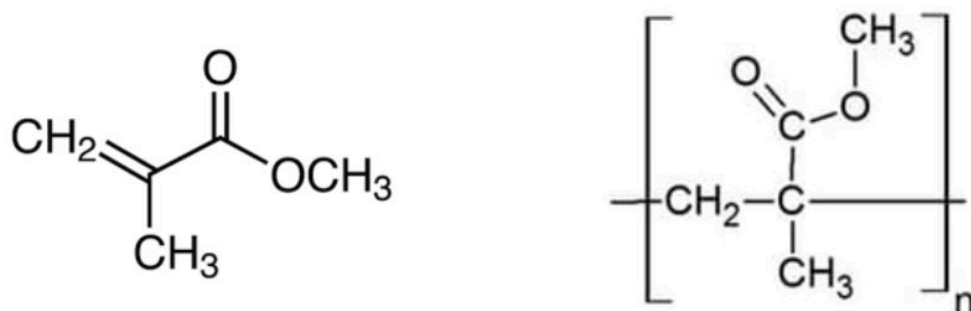


Figura 4 - Struttura del metilmetacrilato a sinistra e del polimetilmetacrilato a destra.^[20]

È stato sviluppato e prodotto per la prima volta nel 1928 dal chimico tedesco Otto Karl Julius Röhm e in seguito nel 1933 ha iniziato ad essere commercializzato dall'industria chimica tedesca *Röhm*.

Il PMMA si ottiene mediante polimerizzazione radicalica e la reazione è esotermica, dunque, è necessario un costante controllo della temperatura affinché il processo proceda correttamente.^[20] La reazione di polimerizzazione si avvia dopo l'ottenimento chimico o fisico (per esempio luce o calore) di un radicale libero. Dopo la fase di propagazione della catena, la terminazione avviene mediante lo spostamento degli elettroni liberi all'estremità della catena. Vi sono più meccanismi in grado di terminare la polimerizzazione, tra i quali l'aggiunta di inibitori chimici, come idrochinone o metiletere, al monomero, oppure la presenza di impurità che reagiscono con i radicali liberi ponendo fine al processo. La quantità di iniziatore condiziona sia il peso molecolare del polimero, sia la velocità della reazione di polimerizzazione.^[21]

Il PMMA, conosciuto anche con il nome commerciale *plexiglass*, è un polimero particolarmente trasparente, idrofobico e consente un'ottima trasmissione della luce, circa da 300 nm a 2800 nm. È infrangibile ed è modellabile a temperature non elevate (circa 100°C). Esso presenta una temperatura di transizione vetrosa pari a circa 121°C.

Inoltre, è particolarmente resistente alla luce solare, possiede buone proprietà ottiche, spesso è utilizzato come alternativa al vetro, presenta buona resistenza alla trazione e lavorabilità. Esso un polimero biocompatibile e per questo viene utilizzato in dispositivi

biomedici. Per migliorare le sue proprietà, spesso viene rivestito con film sottili funzionalizzati e poi impiegato, per esempio, nell'immagazzinamento di energia. Viene utilizzato anche nell'industria automobilistica, per esempio nei fanali dei veicoli, nell'edilizia, in insegne luminose, in arredamento ecc.

Grazie alla sua sensibilità alla corrente elettrica, il PMMA viene utilizzato in processi di litografia elettronica e grazie alla sua capacità di condurre la luce, trova applicazione nella realizzazione di fibre ottiche. [19], [20], [22], [23], [24], [25]

In genere, il peso molecolare di un polimero influenza notevolmente le sue proprietà meccaniche e il PMMA a pesi molecolari elevati presenta una grande resistenza alla trazione, agli urti, all'abrasione e agli agenti atmosferici. [21]

1.3 Blend PLA/PMMA

I blend polimerici sono ampiamente studiati sia dal punto di vista teorico che pratico, poiché sono utilizzabili in molti campi di applicazione. Per *blend* si intende una miscela di due o più specie macromolecolari (copolimeri o polimeri) e tale miscelazione è sfruttata al fine di ottenere materiali con proprietà meccaniche migliori rispetto ai singoli componenti e per avere un controllo sull'eventuale biodegradabilità. Spesso, le proprietà meccaniche sono migliorate grazie alla presenza di un componente non biodegradabile. I blend polimerici, inoltre, presentano una sola temperatura di transizione vetrosa, T_g . [19], [26]

Per ottenere blend polimerici è necessario che i componenti siano miscibili tra loro e questa condizione è verificata nel caso particolare di blend a base di acido polilattico e polimetilmetacrilato. In miscele completamente miscibili, i componenti presentano omogeneità a livello nanometrico e ciò si verifica per PLA e PMMA i quali sono completamente disciolti l'uno nell'altro. Il PLA presenta un basso impatto ambientale, buone proprietà meccaniche, è biodegradabile e biocompatibile ma la bassa tenacità e l'elevata infiammabilità spesso si rivelano inadatti per determinate applicazioni; il PMMA, invece, possiede ottima flessibilità e trasparenza, è amorfo, presenta un'elevata resistenza meccanica ed è un ottimo candidato per superare le limitazioni del PLA. [15], [19], [25], [27], [28]

L'utilizzo di PLA per la produzione di materiali è vantaggioso dal punto di vista ambientale poiché la richiesta di combustibili fossili e la generazione di gas serra sono

ridotte. Tuttavia, il PLA è inadatto per applicazioni a lungo termine, sia a causa della sua temperatura di transizione vetrosa relativamente alta (circa 60°C), sia per il fatto che può subire idrolisi in ambienti umidi e caldi. [29]

La resistenza termica, la temperatura di transizione vetrosa e la permeabilità ai gas sono controllate dal contenuto di PMMA nel blend, mantenendo comunque la resistenza agli urti tipica del PLA. [30]

Le proprietà finali del blend non dipenderanno esclusivamente dalla composizione chimica ma anche dalle sue caratteristiche fisiche, come per esempio la cristallinità, la temperatura di transizione vetrosa e la morfologia, le quali evidenziano la compatibilità e la miscibilità tra i componenti della miscela stessa. [31]

La *miscibilità* riguarda le interazioni tra i componenti della miscela e la morfologia ottenuta; la *compatibilità*, invece, si riferisce alle proprietà finali della miscela, la quale si definisce compatibile se le proprietà finali si rivelano migliorate. [27]

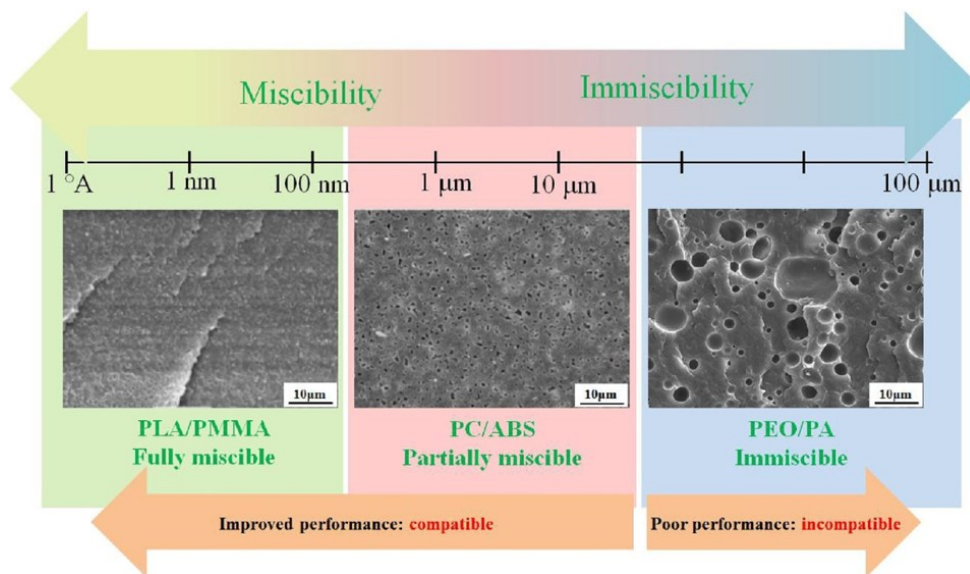


Figura 5 - Esempi di miscibilità e compatibilità di miscele polimeriche. [27]

Per un sistema completamente miscibile è necessario un valore negativo di energia libera di mescolamento. A causa della complessità dei sistemi polimerici, Flory e Huggins hanno sviluppato un'equazione in cui la miscibilità di un certo sistema è valutata attraverso una serie di parametri.

$$\Delta G^M = kTV \left(\frac{\varphi_1}{V_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \ln \varphi_2 + \frac{\varphi_1 \varphi_2 \chi_{12}}{v_r} \right)$$

k rappresenta la costante di Boltzmann, T la temperatura, V il volume totale, φ_1 e φ_2 la frazione in volume dei due componenti, V_1 e V_2 il volume dei due componenti, v_r il volume del segmento interagente e χ_{12} il parametro di interazione, il quale è dato da $\chi_{12} = \frac{V_r}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2$ dove V_r è un volume di riferimento e δ_1 e δ_2 sono i parametri di solubilità dei due polimeri. Fissati soluto e solvente, il parametro di interazione dipende solo dalla temperatura. Per essere sicuri di avere una soluzione omogenea, bisogna cercare di minimizzare il parametro di interazione aumentando la temperatura. [27], [29], [32]

Capitolo 2 – Le fibre

Fin dall'antichità sono stati utilizzati materiali naturali con matrice fibrosa per ottenere tessuti, attraverso la trasformazione in filati. Le principali fibre tessili naturali sono: lana, seta, cotone e lino. Le fibre tessili chimiche, invece, hanno finalità tecnologiche e sono suddivisibili in: *fibre chimiche sintetiche*, ottenute mediante polimerizzazione e *fibre chimiche artificiali*, ottenute da prodotti naturali modificati.

Le caratteristiche e le proprietà di una fibra dipendono sia dalla sua natura chimica, per esempio dal tipo di polimero che la costituisce, sia dalla forma e dalla morfologia.

Nella norma UNI 5955/86 e nel D.L. 22/05/99 n.194 (attuazione della direttiva 95/74/CE), una fibra è definita come “*un elemento caratterizzato da flessibilità, finezza ed elevato rapporto tra lunghezza e dimensioni trasversali e da un orientamento preferenziale delle molecole in direzione longitudinale*”.

Ogni tipo di fibra ha in comune: la presenza di zone cristalline e amorfe, un'elevata temperatura di fusione per via delle zone cristalline, una certa linearità delle macromolecole, un elevato peso molecolare e l'orientamento delle macromolecole verso la direzione longitudinale. ^{[32], [33]}

Grazie allo sviluppo e alla diffusione dell'elettrofilatura, è stato possibile ottenere fibre con diametri compresi tra i micrometri e i nanometri. Spesso le fibre vengono impiegate come rinforzo per altre strutture oppure, grazie alla loro elevata area superficiale, per fornire nuove funzionalità. Inoltre, per via delle varie modalità di assemblaggio delle fibre, esse vengono impiegate in numerose applicazioni: tessuti, utensili, somministrazione di farmaci, elettronica, ingegneria tissutale e filtrazione. Le nanotecnologie svolgono un ruolo cruciale nella produzione di nanofibre, grazie all'elevata porosità e al grande rapporto superficie/volume.

Lo studio delle proprietà meccaniche delle strutture fibrose è fondamentale per la progettazione delle stesse e la caratterizzazione meccanica comprende analisi sull'andamento sforzo-deformazione, sulla resistenza alla trazione, sul carico di snervamento, sul modulo elastico ecc. ^[33] Nella produzione di fibre polimeriche, il solvente riveste un ruolo fondamentale. Diversi metodi di produzione di fibre polimeriche, infatti, richiedono l'impiego di solventi per l'ottenimento di soluzioni polimeriche da cui verranno ricavate le fibre. Esse si ottengono dall'evaporazione dei solventi, i quali spesso derivano da fonti non rinnovabili. La scelta del solvente viene effettuata in base alla sua interazione con il polimero utilizzato ma, negli ultimi anni, è

aumentata l'attenzione verso la sicurezza e i rischi sulla salute legati al solvente stesso. Le normative e le precauzioni di sicurezza tengono conto di caratteristiche come il punto di ebollizione e la volatilità. [5]

2.1 Le nanofibre

Le nanofibre sono ampiamente studiate e utilizzate per via delle loro proprietà chimico-fisiche e, negli ultimi decenni, le loro applicazioni e i loro metodi di produzione sono progrediti notevolmente. Esse presentano un elevato rapporto superficie/volume, ottime proprietà meccaniche, porosità fino al 90% e dunque sono strutture leggere e flessibili. La forma, il diametro e la morfologia della fibra sono parametri che influenzano le caratteristiche della stessa e, infatti, l'area superficiale dipende dal diametro.

Le nanofibre presentano un rapporto diametro/lunghezza superiore a 1:1200 e sono definite tali quando il loro diametro è inferiore a 100 nm, tuttavia, dal punto di vista ingegneristico e industriale, sono definite *nanofibre* le fibre con diametro inferiore ad 1 μm . Esse, inoltre, vengono spesso classificate in base al loro rapporto lunghezza/volume e infatti vengono definite *discontinue* se tale rapporto è inferiore a 200, e *continue* se è superiore a 200. Un insieme di nanofibre viene definito *tappeto* o *rete* e un'altra distinzione viene effettuata in base all'organizzazione delle fibre: una rete viene definita *tessuta* se le fibre sono orientate seguendo una certa regolarità, e *non tessuta* se la disposizione delle fibre è casuale.

Un fattore importante da prendere in considerazione nell'ottenimento di nanofibre riguarda la capacità del materiale di produrre fibre: i materiali adatti presentano pesi molecolari elevati e infatti tra essi troviamo principalmente polimeri e ossidi di metalli. I materiali polimerici sono adatti anche per i costi ridotti, per il fatto che presentano un'ottima selettività e che possiedono eccellenti proprietà meccaniche. [34], [35], [36], [37]

Attraverso il processo di elettrofilatura è possibile ottenere fibre con dimensioni nanometriche. A seconda della tipologia di collettore utilizzato in tale processo, è possibile ottenere tappetini di nanofibre allineate o depositate in maniera random. Lo studio delle proprietà meccaniche, infatti, è fondamentale nella valutazione della qualità della nanofibra e nella scelta delle applicazioni. [34], [38]

Originariamente, le fibre nanometriche venivano utilizzate nei tessuti e nell'abbigliamento ma tra le applicazioni più recenti vi sono la filtrazione, sensori

biomedici, separazione di gas, ingegneria tissutale, impianti, medicazione di ferite e somministrazione di farmaci. I materiali non solubili in acqua sono particolarmente adatti per nanofibre utilizzate nel trattamento delle acque e, per usi biomedici, sono preferibili materiali solubili e non tossici. ^{[35], [36]}

Nonostante in questi anni si sia riusciti ad ottenere nanofibre da un gran numero di precursori inorganici e organici, sono ancora in fase di ricerca metodologie volte all'ottenimento di nanofibre con morfologia distinta e a resa elevata. ^[36]

2.1.1 Classi di nanofibre

A seconda della composizione chimica, è possibile suddividere le nanofibre in quattro classi principali:

- *Nanofibre inorganiche.* La maggior parte di esse vengono preparate attraverso elettrofilatura da una soluzione precorritrice e da una successiva fase di calcinazione. Tra esse vi sono: nanofibre di solfuri o ossidi e nanofibre metalliche a base di Cu, Ni e Ag. Esse presentano ottime proprietà elettroniche e ottiche, sono biocompatibili, flessibili e stabili sia termicamente che meccanicamente. Grazie a ciò vengono utilizzate per esempio in batterie, in filtrazioni a temperatura elevata, in fotocatalisi e in biosensori.
- *Nanofibre di carbonio.* Esse presentano una struttura più complessa rispetto ai nanotubi di carbonio e l'orientamento degli strati di grafene che le costituiscono influenza fortemente le proprietà meccaniche. Queste nanofibre vengono utilizzate principalmente come rinforzo per materiali polimerici e in catalisi elettrochimica.
- *Nanofibre polimeriche.* Le nanofibre ottenute da polimeri vengono utilizzate in moltissimi ambiti: nell'abbigliamento, nella cosmesi, in dispositivi medici, in filtri per l'aria condizionata ecc. I polimeri da cui si ottengono le nanofibre possono fondere a temperature elevate oppure sciogliersi in solventi organici e tra essi troviamo anche diversi biopolimeri.
- *Nanofibre composite.* Queste fibre presentano buona conduttività, resistenza ad alte temperature e un'elevata area superficiale. Vengono utilizzate per la somministrazione di farmaci, in celle solari, in fotocatalisi e per bioimpianti chirurgici. Tra le nanofibre composite troviamo per esempio LiCl/TiO₂. ^[36]

2.1.2 Metodi di ottenimento delle nanofibre

I principali metodi di preparazione delle nanofibre sono quattro e sono descritti in seguito:

- *CVD (chemical vapour deposition)*. Questa tecnica prevede l'ottenimento di un rivestimento solido a partire da fasi gassose. Il flusso di gas carrier e reagenti è condotto verso una camera a vuoto in cui vi è un substrato riscaldato da rivestire. Il solido che si viene a formare è una conseguenza della decomposizione termica di un gas omogeneo. Le reazioni chimiche che si verificano, vengono attivate per irraggiamento laser o riscaldamento. Questo metodo viene utilizzato principalmente per ottenere film sottili, ma anche per nanofibre. Infatti, il processo che, in particolare, porta alla formazione di nanofibre di carbonio (CNF) è la CVD catalitica accoppiata al plasma e al metodo di deposizione di vapore termicamente assistito. Il tasso di deposizione è elevato ed è possibile ottenere rivestimenti spessi. [36], [39], [40]

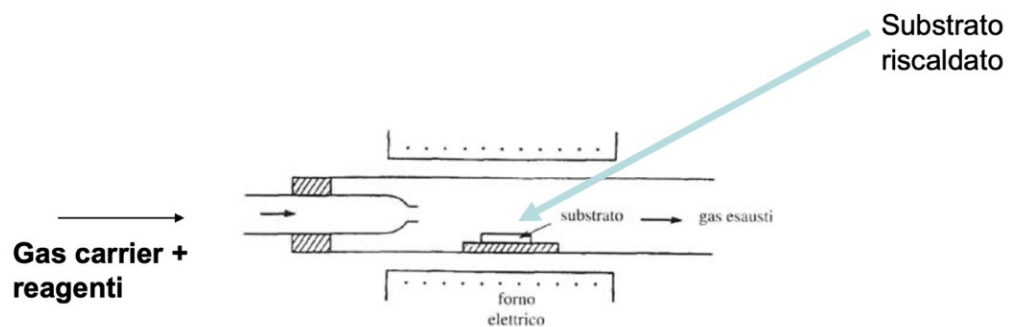


Figura 6 - Strumentazione per CVD. [40]

- *Sol-gel*. Dalla polimerizzazione di molecole in soluzione, si ottengono particelle colloidali (*sol*). In seguito all'evaporazione del solvente, avviene la gelificazione e si ottiene un materiale rigido, chiamato *gel*, da cui è possibile l'ottenimento di un solido compatto per riscaldamento. I prodotti che si ottengono da questa tecnica presentano caratteristiche differenti, le quali dipendono per esempio dal pH, dalla temperatura di reazione e dalla natura del precursore. [40]

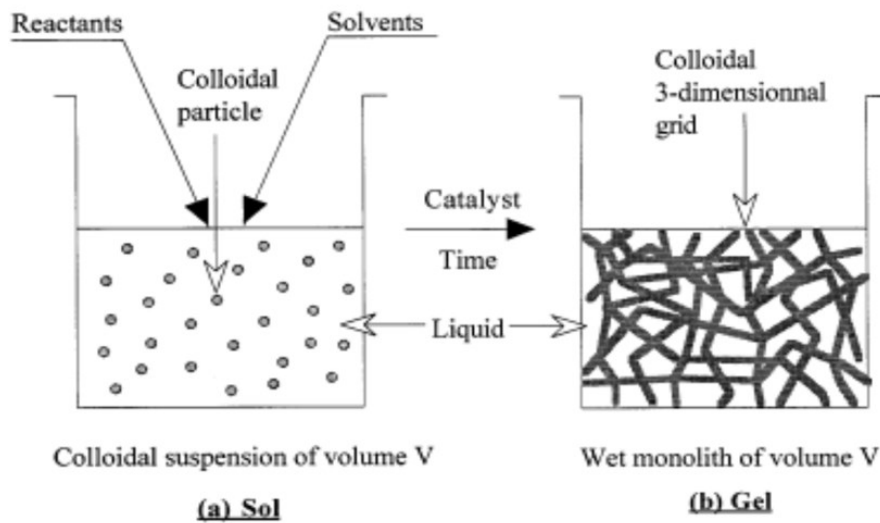


Figura 7 - Rappresentazioni di sol e gel. [40]

Mediante la tecnica sol-gel si ottengono prodotti omogenei, metastabili e con purezza elevata. Tuttavia, i materiali ottenuti presentano pori molto piccoli, sono richiesti tempi lunghi e le particelle si legano al solvente con difficoltà.

In uno studio del 2013 [41], al fine di ottenere nanofibre di PVA/TiO₂ e PVA/GO/TiO₂, il processo di sol-gel è stato accompagnato da elettrofilatura. [36], [40], [42]

- *Ossidazione termica.* Questo metodo di preparazione delle nanofibre non è molto diffuso ma si è rivelato un metodo semplice per la loro preparazione. Attraverso l'ossidazione termica si ottengono nanofibre di ossidi di metalli con ottime proprietà, le quali dipendono fortemente dalla temperatura del processo di calcinazione. A temperature elevate si è osservato un aumento del diametro delle fibre e una diminuzione dello stato di ossidazione del metallo: ciò significa che l'ossidazione è promossa dalla calcinazione. [36]
- *Elettrofilatura.* La tecnica di elettrospinning verrà discussa nel dettaglio in *Capitolo 5 – Elettrospinning.*

2.1.3 Applicazioni delle nanofibre

Le proprietà delle nanofibre dipendono fortemente dalle loro dimensioni. Esse sono impiegate in una vasta gamma di applicazioni grazie a eccellenti proprietà meccaniche, chimiche e strutturali come per esempio l'elevato rapporto area/volume, la resistenza alla trazione e la porosità. In particolare, le nanofibre di PLA presentano biodegradabilità e biocompatibilità e per questo motivo si prestano in modo eccellente ad applicazioni in cui sono richieste queste due caratteristiche, le quali possono essere migliorate grazie all'aggiunta di particolari additivi. [37], [43]



Figura 8 – Schematizzazione riassuntiva delle applicazioni delle nanofibre. [44]

Tra le principali applicazioni delle nanofibre vi sono:

- *Filtrazione.* Grazie all'elevata porosità e agli spazi interstiziali di dimensioni micrometriche, le nanofibre sono particolarmente adatte per filtri e membrane. Per esempio, esse vengono impiegate nella produzione di membrane ad esclusione dimensionale per il trattamento delle acque reflue e per la filtrazione di particelle di dimensioni di 1-5 μm presenti nell'atmosfera, mediante adsorbimento superficiale.

Le nanofibre vengono anche utilizzate per la produzione di dispositivi di protezione individuale, per esempio nelle maschere respiratorie. Oltre a garantire traspirabilità, garantiscono protezione da agenti chimici e biologici e con ulteriori funzionalizzazioni è possibile migliorare le prestazioni dei dispositivi. [45], [46], [47]

- *Drug delivery*. Questa funzione prevede l'incorporazione di molecole o macromolecole in nanostrutture che fungono veicoli per il loro trasporto consentendo dunque la somministrazione di farmaci nell'organismo. La struttura è in grado prima di trasportare il farmaco nella zona desiderata e poi di rilasciarlo in maniera controllata. L'elettrospinning è la tecnica più adatta per ottenere nanofibre altamente porose e flessibili e quindi ottime per l'ottenimento di strutture per la somministrazione di farmaci. Le caratteristiche strutturali delle nanofibre consentono un rilascio del farmaco più rapido rispetto ad altri materiali come i film. Il farmaco può essere rilasciato secondo due modalità: in modo *reattivo* se dipendente da fattori esterni come per esempio il pH e la temperatura, o in modo *non reattivo* se avviene la semplice degradazione della struttura polimerica trasportatrice. [45], [47], [48]
- *Ingegneria tissutale*. Questa disciplina si occupa dello studio e della progettazione di impianti per la riparazione e la rigenerazione di tessuti biologici danneggiati. Essa utilizza *scaffold* per supportare temporaneamente le cellule durante il loro processo di rigenerazione della matrice extracellulare precedentemente danneggiata da lesioni o malattie. La struttura porosa e l'elevato rapporto superficie/volume delle nanofibre sono ottimi per la sostituzione temporanea della matrice extracellulare, supportando la crescita e la proliferazione delle cellule. È necessario che le nanofibre presentino biodegradabilità e biocompatibilità in quanto esse devono degradarsi ed essere sostituite dai tessuti rigenerati. Inoltre, devono possedere buone proprietà meccaniche al fine di evitare cedimenti e collassi. [45], [47], [49]
- *Wound healing*. Lo scopo della medicazione delle ferite è l'ottenimento di una rapida funzione emostatica accompagnata da una funzione antibatterica., permettendo la rigenerazione dei tessuti cutanei in tempi brevi. I materiali impiegati per questa attività devono necessariamente essere biodegradabili, biocompatibili, devono garantire una certa permeabilità a umidità e ossigeno e devono impedire infezioni da batteri. Ciò è permesso dalle elevate porosità e

interconnessioni che consentono il mantenimento di un ambiente umido. [47], [50], [51]

- *Sensori*. Essi sono impiegati, per esempio, nei settori medici, ambientali e nell'industria alimentare. La loro funzione principale è la rilevazione di specie a bassa concentrazione e i parametri che determinano la qualità del dispositivo sono: la selettività, la sensibilità, la riproducibilità e il tempo di risposta. Per aumentare le prestazioni di un sensore sono preferibili materiali con un'elevata area superficiale, come le nanofibre, poiché sono in grado di adsorbire una quantità maggiore di analita e quindi di garantire una risposta rapida e una buona sensibilità. [46], [47]
- *Composites and templates*. Le nanofibre vengono utilizzate come agenti rinforzanti per il miglioramento di proprietà meccaniche come per esempio la resistenza alla trazione e il modulo di Young. [45]
- *Raccolta e accumulo di energia*. Vengono sfruttate le proprietà elettrochimiche di particolari nanomateriali per la produzione di dispositivi generatori di energia come le batterie. Le nanofibre, grazie alla loro porosità e all'elevata area superficiale, sono particolarmente adatte al trasporto di ioni e alla raccolta di elettroliti. [44], [52]

Capitolo 3 – Obiettivo del progetto di tesi

Questo progetto di tesi si pone l'obiettivo di caratterizzare fibre polimeriche ottenute mediante il processo di elettrospinning e film sottili polimerici ottenuti da evaporazione del solvente in stufa. Le fibre e i film analizzati sono costituiti da acido polilattico, polimetilmetacrilato e dai loro blend. Mediante microscopia elettronica a scansione viene osservata la morfologia dei campioni, la quale è influenzata anche dai parametri di lavoro nel processo di elettrospinning.

La caratterizzazione termica dei campioni viene effettuata con la calorimetria differenziale a scansione (DSC), che permette di determinare la temperatura di transizione vetrosa ed eventuali processi di cristallizzazione e successiva fusione e mediante analisi termogravimetriche (TGA) per determinare la temperatura di degradazione dei campioni. La caratterizzazione meccanica viene effettuata attraverso un dinamometro che effettua test di trazione; dalle curve *stress-strain* ottenute si ricavano informazioni riguardanti le proprietà meccaniche dei campioni, come il modulo di Young e l'allungamento percentuale a rottura.

Le analisi reologiche, infine, vengono condotte per esaminare i nessi tra il comportamento reologico delle soluzioni polimeriche e i parametri del processo di elettrospinning mediante il quale si sono ottenuti i campioni in fibre.

Capitolo 4 – Reagenti e materiali utilizzati

- *Acido polilattico (PLA)*: prodotto da Unitika Co. Ltd. (Osaka, Japan); contenuto di D: 1,1-1,7%; $M_w = 200$ Kg/mol; densità = $1,25$ g/cm³ (ASTM 1238).
- *Polimetilmetacrilato (PMMA)*: prodotto da Sigma-Aldrich; densità (25°C) = $1,17$ g/mL; $M_w = 350\ 000$ by GPC.
- *Cloroformio (CHCl₃)*: prodotto da Honeywell; densità (20°C) = $1,48$ g/cm³; $T_b = 62^\circ\text{C}$; $p_{\text{vap}}(25^\circ\text{C}) = 210$ hPa.
- *N,N-Dimetilformammide (DMF)*: prodotto da Sigma-Aldrich; densità (20°C) = $0,949$ g/mL; $T_b = 153^\circ\text{C}$; $p_{\text{vap}}(20^\circ\text{C}) = 2,7$ mmHg.

Capitolo 5 – Elettrospinning

I principi dell'elettrospinning vengono sviluppati intorno al 1882 da Rayleigh e in particolare dai suoi studi riguardanti il comportamento di sottili getti liquidi in campi elettrici. In seguito, la tecnica viene brevettata da Formhals nel 1934.

Successivamente Taylor descrive matematicamente l'effetto del campo elettrico sulla goccia di fluido, introducendo il *cono di Taylor*, ossia la forma conica che inizia ad assumere la goccia quando entra in contatto con il campo elettrico.

Fu nel 1971 che, grazie a Baumgarten, vengono ottenute per la prima volta microfibre acriliche attraverso elettrofilatura.

Dagli anni '90 questa tecnica subisce una grande slancio e oggi, grazie alla maggiore comprensione del processo, i progressi sono rapidi e continui. [34], [53]

Le fibre ottenute da elettrospinning presentano un elevato rapporto superficie/volume, una maggiore porosità e, con questa tecnica, è possibile controllarne l'orientamento di deposizione. Queste fibre vengono utilizzate per la filtrazione, in biomedicina, in nanocatalisi, in abbigliamento ecc. [54], [55], [56]

La strumentazione per il processo di elettrospinning è costituita da tre componenti principali: una sistema di iniezione, un sistema che produce alta tensione e uno schermo di raccolta metallico, il collettore. Il sistema di iniezione, in particolare, è costituito da: soluzione polimerica, siringa con sottile ago metallico e pompa di iniezione.

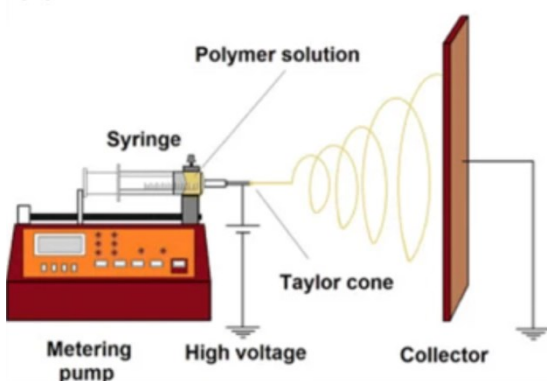


Figura 9 - Componenti della strumentazione di elettrospinning. [57]



Figura 10 - Strumentazione di elettrospinning utilizzata nel progetto di tesi.

La siringa viene riempita con la soluzione polimerica la quale viene espulsa attraverso l'ago mediante un sistema di pompaggio controllato in modo tale che il flusso sia costante. Il processo di elettrofilatura prevede l'applicazione di un'alta tensione tra l'ago metallico della siringa e il collettore. Viene fornita corrente in modo tale che la goccia sulla punta dell'ago si carichi generando una forza repulsiva coulombiana e la forte forza repulsiva elettrica è tale da superare la tensione superficiale della soluzione polimerica. Le forze presenti nel sistema sono: la forza elettrostatica, la tensione superficiale, la forza viscoelastica, la forza di gravità e la forza di resistenza dell'aria. [47], [34], [54], [57], [58]

Inizialmente, il getto di soluzione espulso segue una traiettoria rettilinea; in seguito subisce deformazione, la traiettoria diventa a spirale e si verifica l'evaporazione del solvente. Alla fine le fibre ottenute vengono raccolte sul collettore.

Quando la goccia espulsa dall'ago entra in contatto con l'alta tensione, il getto della soluzione polimerica varia la dimensione per garantire un equilibrio tra le forze del processo. La forma della goccia, infatti, si trasforma progressivamente fino al raggiungimento del *cono di Taylor*. [34], [59]

Le fibre ottenute attraverso il processo di elettrofilatura presentano differenti diametri e morfologia a seconda dei parametri e delle condizioni di lavoro.

5.1 Parametri che influenzano il processo

Il processo di elettrofilatura è influenzato da:

- Parametri della soluzione
 - *Tipo di solvente*. I solventi volatili, solitamente, favoriscono la disidratazione delle fibre e bassi punti di ebollizione facilitano l'evaporazione. Solventi troppo volatili, però, rischiano di ostruire il capillare. Maggiore è la costante dielettrica del solvente, e quindi maggiore è la sua polarità, allora maggiore sarà l'area di deposizione delle fibre con conseguente diminuzione dei diametri. Una costante dielettrica elevata è collegata ad una densità di carica netta elevata e, dunque, le forze di allungamento applicate saranno maggiori con ottenimento di fibre più lunghe e sottili.
 - *Densità di carica superficiale*. Al fine di ottenere fibre, la densità di carica superficiale deve essere necessariamente diversa da zero. Soluzioni con bassa densità di carica superficiale presentano una mobilità ridotta e subiscono una

forza di allungamento inferiore. Anche l'aggiunta di ioni può influenzare le caratteristiche delle fibre: ioni con raggi più piccoli possiedono una mobilità maggiore se sottoposti ad una tensione, di conseguenza la forza di allungamento sarà maggiore e i diametri delle fibre saranno inferiori.

- *Tensione superficiale.* Se la tensione superficiale della soluzione è bassa, vi è un'interazione maggiore tra il polimero e le molecole del solvente e si ottengono fibre senza perline, strutture sferiche. Al contrario, se la tensione superficiale è maggiore, si otterranno perline.
- *Viscosità della soluzione.* Essa è un parametro fondamentale nel processo di elettrospinning ed è direttamente proporzionale sia alla tensione superficiale della soluzione polimerica, sia alla concentrazione. Valori troppo elevati comportano difficoltà nell'emissione del getto e valori troppo bassi impediscono l'ottenimento di fibre continue. Solitamente, a viscosità maggiori si ottengono fibre allungate e più grandi.
- *Peso molecolare.* A parità di concentrazione della soluzione, polimeri con peso molecolare più basso portano all'ottenimento di più perline, se invece il peso molecolare è più elevato le fibre saranno più lisce e allungate. La viscosità della soluzione è anche una conseguenza del peso molecolare.
- *Concentrazione.* Essa determina la filabilità della soluzione polimerica e non deve essere né troppo concentrata né troppo diluita. Se la concentrazione della soluzione è bassa, la viscosità sarà inferiore e si avrà un'elevata tensione superficiale, di conseguenza durante il processo si formeranno delle goccioline. All'aumentare della concentrazione sarà più facile ottenere fibre.
- Parametri di lavorazione
 - *Tensione.* L'ottenimento del getto, in genere, si verifica per tensioni applicate maggiori di 6 kV. A tensioni elevate si verifica una maggiore interazione elettrostatica nella soluzione carica e le fibre ottenute presenteranno diametri più piccoli e saranno disposte in maniera più ordinata.
 - *Portata.* Essa influenza la porosità, il diametro e la geometria della fibra. Se il flusso è più lento, le fibre saranno più uniformi. Se la portata è troppo elevata, invece, si osserva gocciolamento della soluzione.

- *Tipologia di collettore.* Il collettore rotante, per esempio, è utile per l'allineamento delle fibre e permette di ottenere fibre più asciutte grazie alla maggiore facilità di evaporazione del solvente.
- *Distanza tra punta dell'ago e collettore.* La variazione di distanza influenza la morfologia e le dimensioni delle fibre. Generalmente, distanze brevi sono causa di fibre con difetti poiché il tempo di formazione delle stesse è ridotto. Nella maggior parte dei casi, maggiore è la distanza e minore è il diametro medio delle fibre.
- Parametri ambientali
 - *Temperatura.* La temperatura del sistema influenza la velocità di evaporazione del solvente, rendendo la soluzione polimerica più o meno concentrata.
 - *Umidità.* Un elevato aumento di umidità può portare alla formazione di fibre non uniformi e, se la soluzione polimerica contiene solventi volatili, è possibile trovare acqua condensata sulla superficie. Se l'umidità è troppo bassa, la velocità di evaporazione del solvente è maggiore rispetto alla velocità con cui la soluzione esce dall'ago e si rischia di ostruirlo con conseguente blocco del processo.

[34], [54], [56], [57], [59], [60]

Capitolo 6 – Tecniche di caratterizzazione

La caratterizzazione geometrica delle fibre polimeriche ottenute mediante elettrospinning viene effettuata mediante microscopia ottica e successivamente mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) per analizzare la morfologia delle fibre stesse e per determinarne il diametro medio per ogni campione.

In seguito, viene eseguita la caratterizzazione fisica per le fibre e per i film attraverso calorimetria differenziale a scansione (DSC), per valutazioni sulla temperatura di transizione vetrosa e sul grado di cristallinità e attraverso analisi termogravimetrica (TGA) per la determinazione della temperatura di degradazione dei campioni.

Infine, la caratterizzazione meccanica viene eseguita per provini di fibre e film mediante prove meccaniche di trazione con un dinamometro, per analizzare il modulo di Young e la duttilità dei campioni.

6.1 Microscopia ottica

Il microscopio ottico è uno strumento caratterizzato da un sistema di lenti: l'*obiettivo*, che si trova in prossimità del campione da osservare e l'*oculare*, ossia la lente su cui appoggiamo l'occhio.

Obiettivo e oculare si trovano nel *tubo portalenti* e questi tre componenti costituiscono il *sistema ottico*. L'obiettivo è in grado di ingrandire il campione in analisi e l'oculare, a sua volta, ingrandisce l'immagine fornita dall'obiettivo.

Il microscopio ottico è costituito anche da un *sistema di illuminazione* che comprende: uno *specchio* posto sotto al campione che riflette la luce proveniente da una lampada, un *condensatore* che incanala la luce sul campione e un *diaframma* che tara la quantità di luce riflessa. Per essere osservato, il campione deve essere trasparente o sufficientemente sottile.

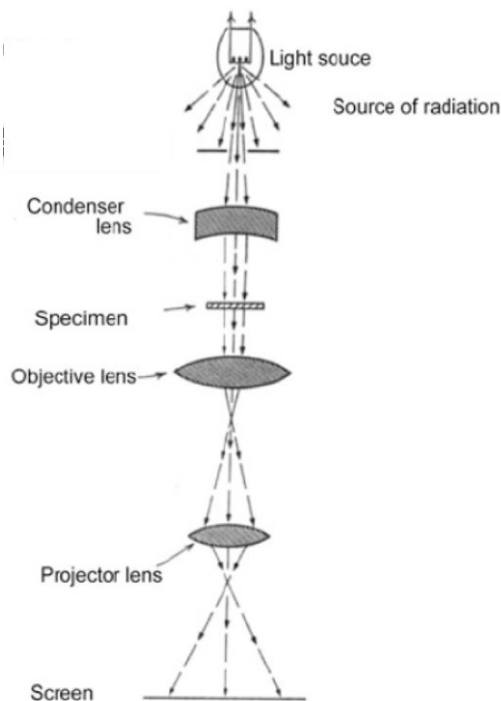


Figura 11 - Meccanismo di un microscopio ottico. [32]

La luce che arriva dallo specchio attraversa il campione che è posto su un vetrino e successivamente la sua immagine viene ingrandita dal sistema ottico. Il vetrino con il campione viene posto sul piano apposito dello strumento e viene illuminato dal basso verso l'alto.

Lo strumento, inoltre, è costituito da un sistema di sostegno, lo *stativo*, che permette la regolazione di ogni componente.

Una caratteristica importante del microscopio ottico è la risoluzione, ossia la capacità di distinguere due oggetti distinti ma molto ravvicinati. Minore è la lunghezza d'onda della luce utilizzata e maggiore è la risoluzione; considerando la luce visibile, la lunghezza d'onda è circa compresa tra 390 nm e 700 nm. L'occhio umano presenta un limite di risoluzione di circa 100 μm , mentre il microscopio ottico di circa 0,1 μm (0,2 μm per osservazioni accurate). La profondità di campo è pari a 0,1 mm a 10x e 1 μm a 100x; il range di ingrandimento va da 1 a 1000. [32]

6.2 Microscopia elettronica

La microscopia elettronica è una tecnica che permette di ottenere immagini con ingrandimenti particolarmente elevati, fino a 100.000 volte e presenta risoluzioni fino a 0,2 nm. Questa tecnica si basa sull'interazione tra un fascio di elettroni proveniente dalla sorgente e gli atomi del campione. Solitamente, il limite risolutivo in microscopia è correlato alla lunghezza d'onda della radiazione; per questo motivo la microscopia elettronica, utilizzando gli elettroni, presenta una risoluzione nettamente superiore rispetto alla microscopia ottica.

Con la microscopia elettronica è possibile ottenere informazioni riguardanti le proprietà elettriche, la struttura cristallina, la composizione chimica e la superficie.

La microscopia elettronica comprende la microscopia elettronica a scansione (SEM) e la microscopia elettronica a trasmissione (TEM). [32], [61]

6.2.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Nella microscopia elettronica a scansione, in alto vuoto viene creato un fascio elettronico il quale viene poi accelerato e collimato lungo la colonna del SEM. Mediante le bobine

di deflessione si scandisce la superficie del campione e dall'interazione tra il fascio e il campione si ottengono vari segnali.

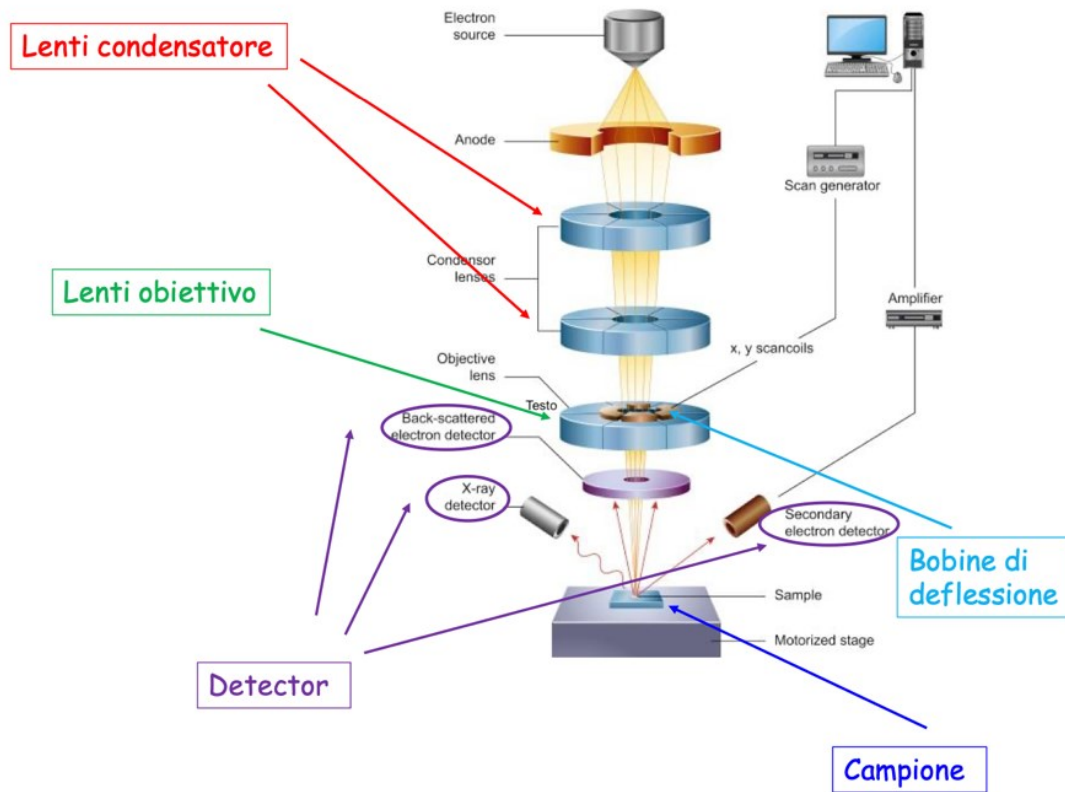


Figura 12 - Schema a blocchi di un microscopio elettronico a scansione. [32]

In questa tecnica gli elettroni rappresentano la “fonte di illuminazione” e la risoluzione dipende da vari fattori: la tipologia di segnale generato, la larghezza e l'intensità del fascio primario, la composizione del campione in esame e le aberrazioni, cioè le deviazioni, delle lenti elettroniche.

Dall'interazione tra il fascio di elettroni e il campione si verifica diffusione elastica o diffusione anelastica.

Si ha diffusione elastica quando vi è un urto elastico tra il fascio elettronico e il nucleo degli atomi del campione. Dall'urto di un elettrone con il nucleo dell'atomo, si verifica una modifica della direzione senza perdita di energia.

Si ha retrodiffusione se l'angolo è maggiore di 90° e il meccanismo è influenzato dal numero atomico dell'elemento colpito dal fascio: maggiore è il numero atomico e più elevata è la frazione di elettroni che vengono retrodiffusi.

Dagli elettroni retrodiffusi si ottengono immagini che vengono utilizzate per studiare la composizione del campione.

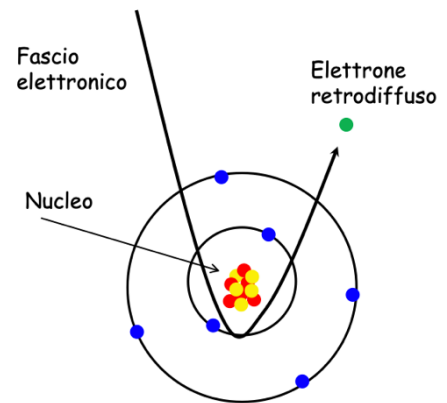


Figura 13 - Urto elastico tra fascio elettronico e nucleo di un atomo del campione. [32]

Si ha diffusione anelastica, invece, quando vi è un urto anelastico tra il fascio elettronico e gli elettroni dell'atomo del campione.

Si verifica una diminuzione di energia senza una notevole variazione della direzione di propagazione e si ottengono raggi X ed elettroni secondari.

I raggi X vengono analizzati tramite spettroscopia a dispersione di energia o spettroscopia a dispersione di lunghezza d'onda. Gli elettroni secondari, con energia inferiore a 50 eV, sono gli elettroni dell'atomo che vengono espulsi attraverso il trasferimento di energia cinetica a causa dell'interazione con il fascio elettronico. Possedendo energia ridotta, gli elettroni secondari che emergono sono solamente quelli generati a profondità piccole, circa 10 nm. Da essi otteniamo informazioni sulla morfologia del campione, sulla superficie macroscopica. Maggiore è il numero atomico

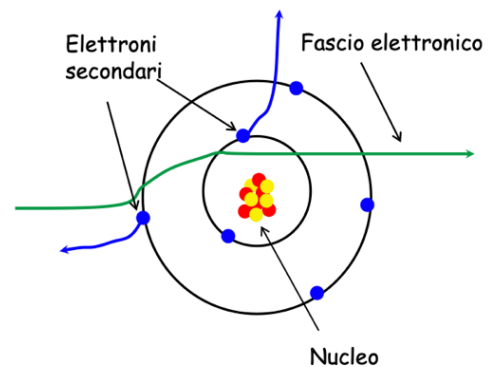


Figura 14 - Urto anelastico tra fascio elettronico ed elettroni dell'atomo del campione. [32]

dell'atomo del campione, maggiori sono gli urti in prossimità della superficie e maggiori saranno gli elettroni che riescono ad emergere dal campione. La morfologia del campione, dunque, determina la quantità di elettroni che raggiungono il detector e maggiore è il numero di elettroni che arriva, più luminosa apparirà l'immagine. Le aree scure rivelano la presenza di cavità. [32]

6.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica che permette di misurare la differenza tra il flusso termico di un materiale e quello di un riferimento, entrambi sottoposti ad una temperatura preimpostata.

Nel medesimo forno vengono posti sia il campione da analizzare all'interno di un piccolo crogiuolo sia il riferimento costituito da un piccolo crogiuolo vuoto. Attraverso una piattaforma termoelettrica riscaldata elettricamente, il calore fluisce nel campione e nel riferimento. La differenza di temperatura tra campione e riferimento viene misurata dalle termocoppie poste sotto i campioni. Il termogramma che si ottiene correla il flusso di calore dQ/dt alla temperatura. Poiché la pressione è costante è verificata l'uguaglianza $dQ = dH$. Il flusso termico differenziale, che è dato dalla differenza tra il flusso di calore che

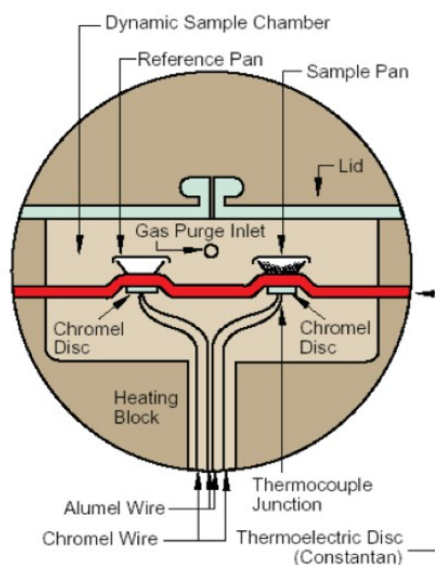


Figura 15 - Componenti della strumentazione per DSC a flusso di calore. [32]

dovrebbe essere erogato dallo strumento al campione e al provino di riferimento in modo da mantenerli in equilibrio termico, è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra campione di riferimento e il campione in analisi.

Da un'analisi di polimeri tramite DSC si ottiene un termogramma attraverso il quale si possono osservare i fenomeni che avvengono durante il processo. Esso può assumere la seguente forma:

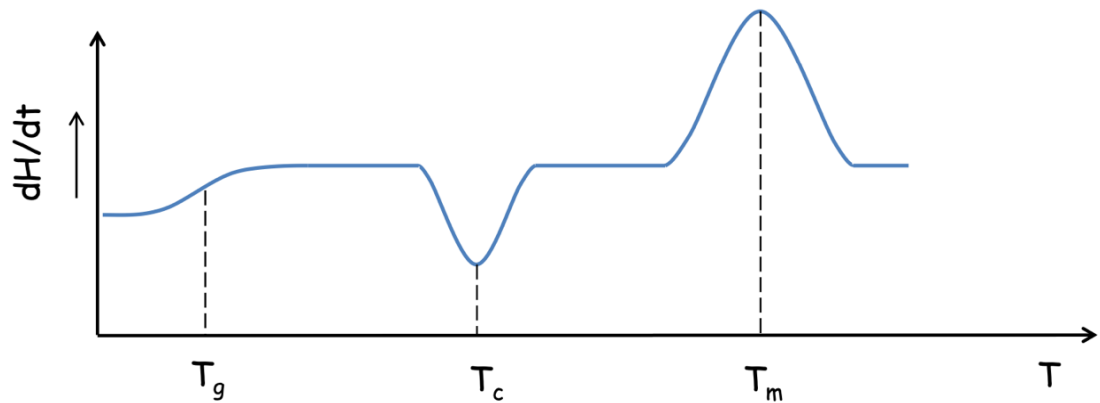


Figura 16 - Esempio di termogramma. ^[32]

È possibile individuare tre zone. La prima zona riguarda la transizione vetrosa e interessa le aree amorfe; in essa si osserva una variazione della curva dalla linea di base e ciò avviene a causa della variazione di calore specifico C_p che avviene alla temperatura di transizione vetrosa T_g . Più alto è il dislivello tra le due linee e più alta è la variazione di calore specifico.

La seconda zona, quella centrale, riguarda la cristallizzazione. Si verifica una riduzione del flusso di calore alla temperatura di cristallizzazione T_c , e quindi un trasferimento di calore da parte del campione, se esso ha la tendenza a formare cristalliti, ossia strutture ordinate.

Infine, la terza zona riguarda il fenomeno della fusione. Alla temperatura di fusione T_f si osserva un aumento del flusso di calore a causa della rottura dei cristalliti con conseguente assorbimento di calore. Ciò avviene perché quando si supera una determinata temperatura, si verifica un'agitazione molecolare così elevata da essere in grado di vincere le forze di coesione nei cristalliti.

Il grado di cristallinità del campione analizzato è dato dalla relazione:

$$\chi\% = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\circ} 100$$

in cui ΔH_f è l'entalpia di fusione, ΔH_c è l'entalpia di cristallizzazione e ΔH_f° è l'entalpia di fusione di un campione di polimero completamente cristallino ed è un valore tabulato.

[32]

6.4 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica è un'analisi termica che studia la degradazione del composto in analisi in funzione di una variazione di temperatura. Con questa tecnica viene misurato il peso di un campione mentre esso è sottoposto a riscaldamento con un aumento controllato della temperatura. Nei polimeri, il riscaldamento causa delle variazioni chimiche con rottura dei legami che solitamente portano all'ottenimento di prodotti volatili.

Da un'analisi termogravimetrica si possono ottenere informazioni riguardanti la composizione di sistemi multicomponente, la stabilità termoossidativa, il contenuto di umidità, la stabilità termica e l'effetto di atmosfere corrosive su un materiale.

La strumentazione per la TGA si compone di:

- Una bilancia analitica sensibile, con portata generalmente compresa tra meno di 1 mg e 20 mg.
- Un forno che può raggiungere i 1500°C.
- Un sistema di gas di spurgo che garantisca un'atmosfera inerte o reattiva, a seconda delle esigenze.
- Un elaboratore necessario per controllare lo strumento, acquisire e visualizzare i dati.

Con *resistenza termica* si intende la massima temperatura a cui si può scaldare un polimero senza che esso presenti modifiche chimiche irreversibili con variazione delle proprietà. [32]

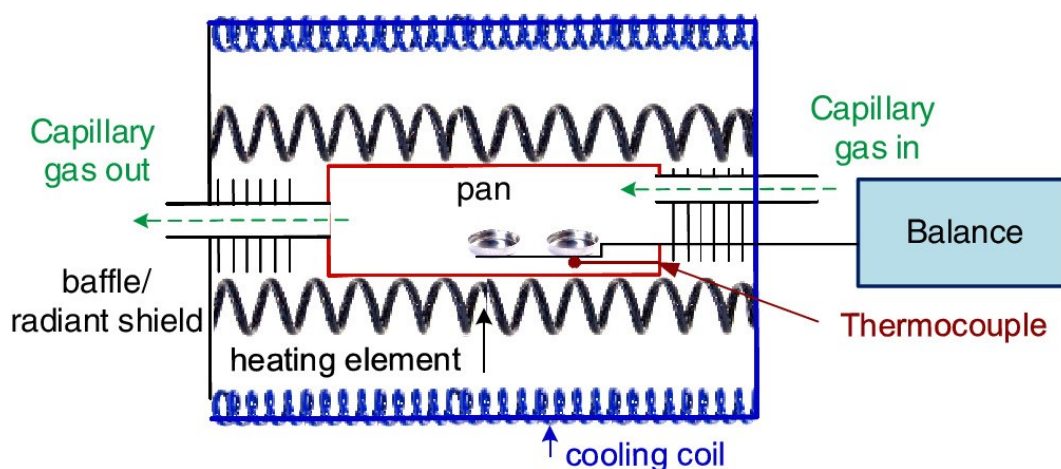


Figura 17 - Componenti della strumentazione per TGA. [62]

6.5 Prove meccaniche

Le proprietà meccaniche di un materiale polimerico possono essere studiate tramite l'applicazione di forze che possono modificare o meno la forma dell'oggetto in analisi. Le prove meccaniche dei campioni polimerici sono state effettuate mediante test di trazione con lo strumento *Instron 3345* da cui è stato possibile ricavare proprietà quali il *modulo elastico* (o *modulo di Young*), il *carico di snervamento*, la *resistenza a trazione* e la *duttilità* (allungamento % a rottura). In *Figura 18* è riportato l'andamento della curva stress-strain per un polimero plastico, in cui il *modulo elastico* è dato dalla pendenza della retta passante per A e B, il *carico di snervamento* è rappresentato dallo stress relativo al punto C e la *resistenza a trazione* dallo stress relativo al punto D in cui si verifica la rottura del campione.

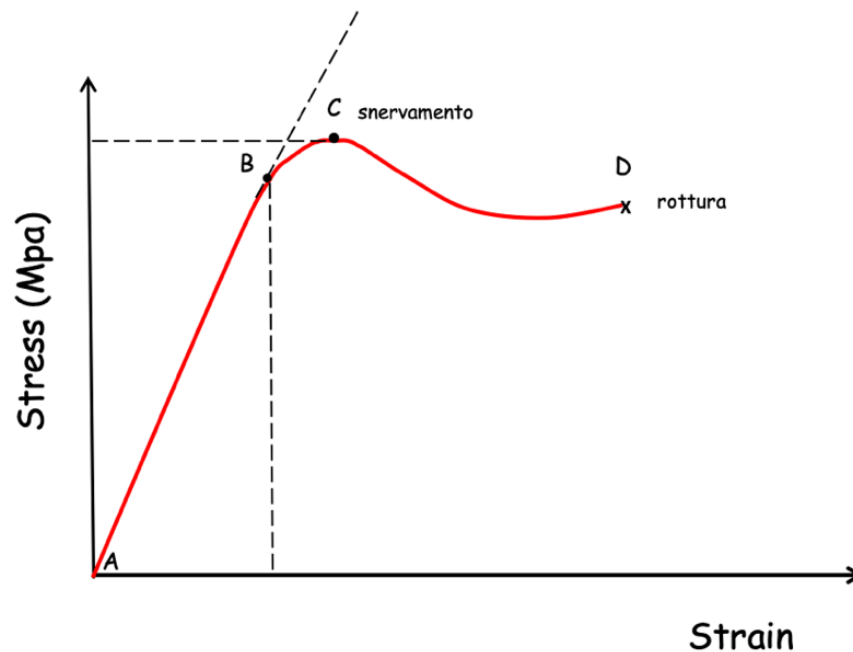


Figura 18 – Andamento della curva stress-strain per un polimero plastico. ^[32]

Il modulo elastico E definisce la rigidità del polimero: per $E > 700$ MPa il polimero è rigido, per $700 \text{ MPa} < E < 70$ MPa il polimero è semi-rigido e per $E > 70$ MPa il polimero è cedevole. Inoltre, in Europa, un polimero è considerato fragile se l'allungamento a rottura è inferiore al 20 %.

La velocità di deformazione e la temperatura possono influenzare il comportamento del campione sottoposto al test: al diminuire della velocità di deformazione si osserva un aumento della duttilità, cioè dell'allungamento % a rottura, una piccola riduzione del

modulo elastico e una diminuzione della resistenza a trazione; all'aumentare della temperatura, invece, si osserva un aumento della duttilità, una riduzione del modulo elastico e una diminuzione della resistenza a trazione. ^[32]

Capitolo 7 – Analisi reologiche

Come già descritto in precedenza, il processo di elettrospinning prevede l'espulsione della soluzione polimerica da una siringa e la successiva accelerazione da parte di un campo elettrico con conseguente deposizione delle fibre su un collettore metallico. In una prima fase il getto è stabile e percorre un tragitto rettilineo, in seguito si verifica un'instabilità dovuta sia alla presenza del campo elettrostatico, sia alla natura viscoelastica del polimero in esame. Favorendo il tratto in cui il getto polimerico si presenta instabile, è possibile ottenere fibre con diametri ridotti e ciò è possibile grazie alla conoscenza della natura viscoelastica della soluzione polimerica utilizzata nel processo. In particolare, è stato determinato che, affinché si riescano ad ottenere fibre dal processo di elettrospinning, è necessario che la soluzione polimerica presenti elasticità. [63], [64], [65], [66]

Il termine *reologia* deriva dal greco, in particolare $\rho\epsilon\omega$ (scorro) e $\lambda\omicron\gamma\omicron\sigma$ (discorso), e indica lo studio dello scorrimento. Con la reologia vengono studiati i flussi e le deformazioni, vengono utilizzate grandezze fisiche macroscopiche cinematiche e dinamiche, per esempio velocità di deformazione, deformazione e sforzo, e vengono determinate proprietà come la viscosità, il modulo elastico, moduli viscoelastici, viscosità estensionale ecc. In generale, la reologia studia sistemi che presentano comportamenti non lineari e anche componenti viscosi ed elastici. [32], [67]

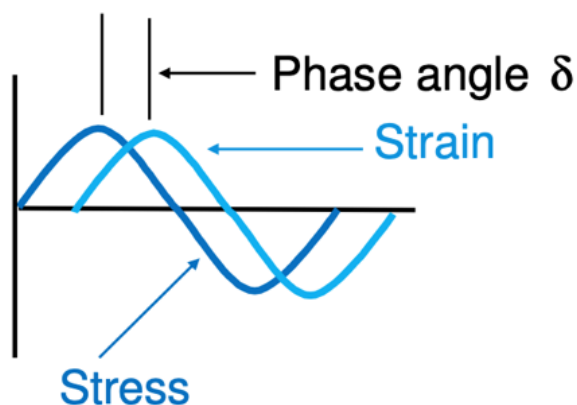


Figura 19 - Andamento seguito da sforzo (stress) e deformazione (strain) con l'angolo di fase δ . [68]

Lo strumento che viene utilizzato per le analisi reologiche è il *reometro*: in una delle misurazioni, ad una certa frequenza, viene applicato al campione uno sforzo che varia nel

tempo con l'andamento di una funzione sinusoidale e in risposta si verifica una deformazione la quale segue un andamento dello stesso tipo dello sforzo ma con un ritardo rispetto ad esso. Lo shift tra lo sforzo applicato e la deformazione che si verifica è l'angolo di fase δ , il quale per un materiale viscoelastico può variare da 0° a 90° . Se l'angolo di fase risulta pari a 0° allora si ha un solido puramente elastico, se invece risulta pari a 90° si ha un liquido newtoniano e quindi puramente viscoso. [68]

Nelle analisi effettuate con il reometro, *strain* e *stress* sono grandezze calcolate dal momento torcente e dall'angolo di spostamento.

Il momento torcente M esprime quanto una forza F applicata ad un oggetto fa ruotare l'oggetto stesso posto ad una distanza r dall'asse di rotazione.

$$M = r \cdot F \cdot \sin \theta = r \cdot F$$

(for $\theta = 90^\circ$ as shown)

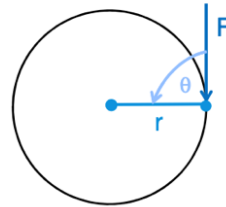


Figura 20 - Relazione tra momento torcente, distanza oggetto-asse di rotazione e angolo di spostamento. [68]

Da questa grandezza è possibile ricavare lo *stress* mediante l'uguaglianza: $\sigma = M \cdot K_\sigma$ in cui K_σ rappresenta la costante di stress e dipende dalle dimensioni iniziali del campione e dalla geometria di misurazione.

L'angolo di spostamento θ è misurato in radianti e rappresenta l'angolo che si ottiene da un oggetto in movimento su una traiettoria circolare in cui r è il raggio e s è lo spostamento.

$$\theta = s/r$$

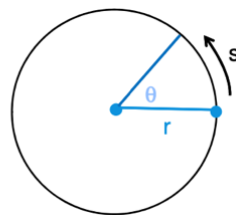


Figura 21 - Relazione tra angolo di spostamento, raggio della circonferenza descritta dalla traiettoria circolare e spostamento. [68]

Da questa grandezza è possibile ricavare lo *strain* mediante l'uguaglianza: $\gamma = \theta \cdot K_\gamma$
 In cui K_γ rappresenta la costante di strain e dipende dalle dimensioni iniziali del campione e dalla geometria di misurazione.

A questo punto è necessario introdurre dei parametri viscoelastici, fondamentali per la comprensione delle analisi reologiche.

Con G^* si indica il modulo che misura la resistenza complessiva alla deformazione del materiale ed è pari al rapporto tra lo sforzo applicato e la deformazione osservata. Essendo un valore complesso, esso è definibile come: $G^* = G' - iG''$.

Da tale relazione derivano:

$$G' = \left(\frac{\sigma}{\gamma}\right) \cdot \cos\delta$$

G' rappresenta lo *storage modulus* e dà indicazioni sull'elasticità del materiale, in particolare sulla capacità del materiale di immagazzinare energia a seguito della deformazione.

$$G'' = \left(\frac{\sigma}{\gamma}\right) \cdot \sin\delta$$

G'' rappresenta il *loss modulus* e interessa la componente viscosa del materiale, in particolare la capacità del materiale di dissipare energia.

$$\tan\delta = \left(\frac{G''}{G'}\right)$$

Questa grandezza è nota come *dumping* e indica la prevalenza di comportamento viscoso o elastico del materiale. [68]

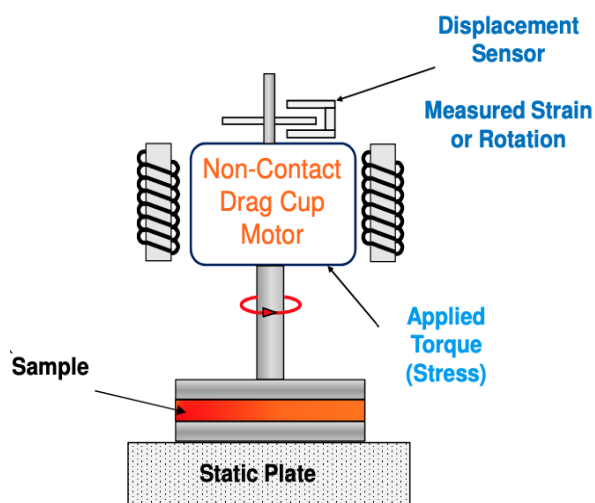


Figura 22 - Tipologia di reometro utilizzato. [68]

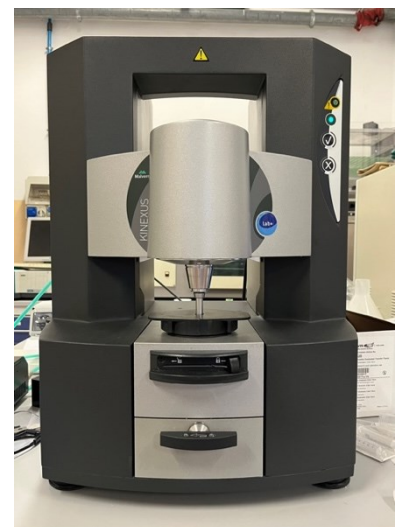


Figura 23 - Reometro utilizzato nel lavoro di tesi.

Il reometro utilizzato in questo lavoro di tesi è *kinexus-Malvern*, il software è *rSpace for Kinexus* e il campione viene deformato attraverso un sistema a due piatti paralleli: il piatto superiore si muove ad una certa frequenza di oscillazione, mentre il piatto inferiore è fermo.

Il piatto superiore presenta una geometria piatta *PU20*, adatta ad analisi viscoelastiche, è in acciaio inox e a contatto con gli acidi si corrode.

Attraverso questa geometria vengono condotte due misurazioni: *amplitude sweep* e *frequency sweep*.

Un parametro importante è il *gap*, ossia la distanza tra i due piatti; esso viene impostato prima della misurazione e non varia. In base al *gap* inserito, lo strumento calcola la quantità di campione da inserire. Attraverso il *torque map*, invece, lo strumento tiene conto delle irregolarità e le ricalibra. Per *shear strain*, si intende la deformazione di taglio applicata normalizzata sul *gap*.

Nell'*amplitude sweep* viene applicato al campione uno sforzo crescente, la frequenza di oscillazione e la temperatura vengono mantenute costanti e in seguito viene misurata la variazione dei moduli G' e G'' . Con questa misurazione si ricava l'intervallo di sforzo applicato, a una determinata frequenza, per cui il campione è stabile: graficamente si osserva una linearità della curva, infatti moduli sono circa costanti. Se $G' > G''$ la struttura del campione è simile ad un solido o a un gel, se $G'' < G'$ il campione si presenta come un liquido viscoelastico.

Raggiunto lo sforzo limite, si verifica il cedimento del campione e il valore dei moduli cala notevolmente. Il valore dello sforzo per cui si verifica un rapido calo dei moduli è definito *yeld point* e non è necessariamente lo stesso per entrambi e ciò ci dà indicazioni sulle proprietà del campione in esame. Lo *yeld point* rappresenta l'estremo superiore della *LVER*, ossia la zona viscoelastica lineare, la quale è correlata a parametri interni del campione, per esempio le forze coesive.

Nel *frequency sweep* si lavora nella *LVER*. Qui viene applicato al campione uno *shear strain %* costante, la temperatura viene mantenuta costante e si monitora la variazione dei moduli in seguito ad un aumento della frequenza di oscillazione. Basse frequenze si riferiscono a tempi lunghi, per cui si parla di stato stazionario. Lo sforzo che viene applicato al materiale deriva dalla velocità di deformazione che a sua volta dipende dalla frequenza di oscillazione del piatto superiore. Si osserva che se $G' > G''$ predomina il carattere elastico, se $G'' < G'$ predomina il carattere viscoso. Dalle misurazioni è

possibile definire il punto di *overlap*, cioè il punto di intersezione delle curve di G' e G'' , ed è quindi possibile determinare la variazione di comportamento del materiale. [65], [68]

Capitolo 8 – Elaborazione dei dati ottenuti e discussione

8.1 Preparazione delle soluzioni

Le diverse soluzioni polimeriche utilizzate nel processo di elettrospinning e per l'ottenimento dei film polimerici sono state preparate seguendo procedure differenti ma simili, in base alle caratteristiche del polimero e della soluzione, per esempio la solubilità e la densità.

I solventi utilizzati nella preparazione delle soluzioni polimeriche sono *cloroformio* (CHCl_3) e *N,N-dimetilformammide* (DMF).

La densità di CHCl_3 è pari a $1,48 \text{ g/cm}^3$; la densità di DMF è pari a $0,949 \text{ g/mL}$.

In seguito sono riportate le caratteristiche di ciascuno dei campioni impiegati in questo lavoro di tesi.

Campione	Polimero/solvente [% m/m]	Solventi	Rapporto in volume dei solventi
PLA	4 %	CHCl_3 /DMF	9:1
PLA	6 %	CHCl_3 /DMF	9:1
PLA	8 %	CHCl_3 /DMF	9:1
PLA80	6 %	CHCl_3 /DMF	9:1
PLA60	6 %	CHCl_3 /DMF	9:1
PLA50	6 %	CHCl_3 /DMF	9:1
PLA40	6 %	CHCl_3 /DMF	9:1
PLA20	6 %	CHCl_3 /DMF	9:1
PMMA	10 %	CHCl_3 /DMF	7:3

Tabella 1 – Campioni di PLA, PMMA e blend utilizzati nel processo di elettrospinning e per l'ottenimento dei film.

- **Soluzioni di PLA**

L'acido polilattico utilizzato si trova sottoforma di pellet. Le tre soluzioni di PLA a diverse concentrazioni PLA/solvente sono state preparate solubilizzando il polimero a temperatura ambiente e in agitazione per circa 4 ore.

Campione	PLA	PLA	PLA
Polimero/solvente [% m/m]	4 %	6 %	8 %
Volume totale soluzione	50 mL	50 mL	50 mL
Volume di CHCl₃	45 mL	45 mL	45 mL
Volume di DMF	5 mL	5 mL	5 mL
Massa di polimero	2,8538 g	4,2807 g	5,7076 g

Tabella 2 – Campioni di PLA utilizzati nel processo di elettrospinning e per l'ottenimento dei film.

- **Soluzioni di PLA/PMMA**

Le soluzioni di PLA/PMMA sono state preparate attraverso sonicazione per circa 3 ore, senza fornire calore. Rispetto alle soluzioni di PLA al 4% e all'8%, con il processo di elettrospinning si sono ottenute fibre migliori con la soluzione di PLA al 6%. Ciò è stato determinato sia per il fatto che i tappetini ottenuti dall'elettrofilatura sono risultati più omogenei, sia dalle osservazioni al microscopio ottico e al SEM. Per questo motivo i blend sono stati preparati con una % m/m di polimero/solvente pari al 6%.

Campione	PLA80	PLA60	PLA50	PLA40	PLA20
m_{PLA} : m_{PMMA}	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80
Polimero/solvente (% m/m)	6 %	6 %	6 %	6 %	6 %
Volume totale soluzione	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL

Volume di CHCl₃	45 mL	45 mL	45 mL	45 mL	45 mL
Volume di DMF	5 mL	5 mL	5 mL	5 mL	5 mL
Massa di PLA	3,4246 g	2,5684 g	2,1404 g	1,6883 g	0,8561 g
Massa di PMMA	0,8561 g	1,6883 g	2,1404 g	2,5684 g	3,4246 g

Tabella 3 – Blend utilizzati nel processo di elettrospinning e per l’ottenimento dei film.

- **Soluzione di PMMA**

Il polimetilmetacrilato utilizzato si trova sottoforma di polvere. La soluzione di PMMA è stata preparata attraverso sonicazione per circa 3 ore, senza fornire calore. Dopo vari tentativi nella preparazione, si è optato per una % m/m polimero/solvente pari al 10% e un rapporto in volume dei solventi CHCl₃/DMF di 7:3. Per 50 mL di soluzione polimerica sono stati pesati 6,6035 g di polimero. ^{[69],[70]}

8.2 Condizioni del processo di elettrospinning

Le soluzioni preparate sono state sottoposte al processo di elettrospinning al fine di ottenere dei tappetini omogenei di fibre. Il collettore metallico utilizzato per la raccolta delle fibre è piano e consente una deposizione random. Il collettore è stato coperto con della carta da forno e il tempo di raccolta delle nanofibre è stato di circa 2/3 ore per ciascun campione, in modo da ottenere tappetini abbastanza spessi da cui poter ricavare provini per le prove meccaniche eseguite in seguito.

La qualità dei tappetini elettrofilati dipende da diversi fattori, tra cui le condizioni dell’ambiente esterno, il tipo di soluzione impiegata e i parametri di processo. Le fibre depositate sono osservate prima al microscopio ottico e poi al SEM per valutarne la qualità, ossia la presenza o l’assenza di difetti. Da tali osservazioni è possibile determinare i parametri di processo più adeguati al tipo di soluzione utilizzata e alle condizioni dell’ambiente esterno.

I parametri di processo presi come riferimento per le soluzioni di PLA ^[71] sono stati adattati alle soluzioni impiegate in questo lavoro di tesi, in modo da essere adeguate anche per i blend e per la soluzione di PMMA.

Per ciascun campione polimerico sono stati utilizzati i seguenti parametri di processo:

Diametro dell'ago	Distanza ago-collettore	Velocità di alimentazione	Voltaggio
18 G	21 cm	0,04 mL/min	18 kV

Tabella 4 – Parametri di processo utilizzati per tutte le soluzioni nell'elettrospinning.

8.3 Osservazione delle fibre mediante microscopia

Le fibre polimeriche ottenute mediante elettrospinning vengono analizzate mediante microscopia ottica e successivamente mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) per analizzare la morfologia delle fibre stesse e per determinare il diametro medio per ogni campione.

8.3.1 Analisi con microscopia ottica



Figura 24 - Microscopio ottico utilizzato nel lavoro di tesi.

Per avere una prima conferma sulla presenza di fibre nei campioni polimerici ottenuti dal processo di elettrospinning e per effettuare una valutazione sulla qualità dei tappetini ottenuti, sono state eseguite osservazioni al microscopio ottico in luce polarizzata (POM).

Lo strumento utilizzato è un *Leica Microsystems Wetzlar GmbH DM4000 M* dotato di quattro obiettivi (5x, 10x, 20x e 50x) e il software è *IM500*. Da una prima analisi si è potuto osservare che le fibre di PLA 8% risultano più spesse rispetto alle fibre di PLA 6% e alle fibre di PLA 4 %.

Successivamente, sono state condotte analisi di microscopia elettronica per osservazioni più accurate.

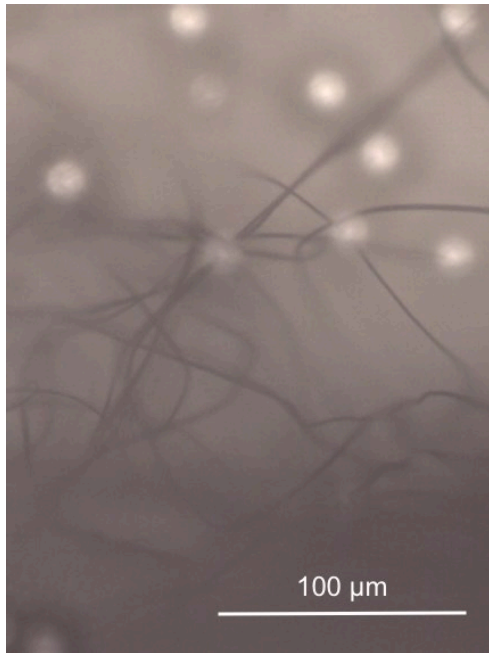


Figura 25 - Fibre di PLA 6% osservate al microscopio ottico con ingrandimento 10x.

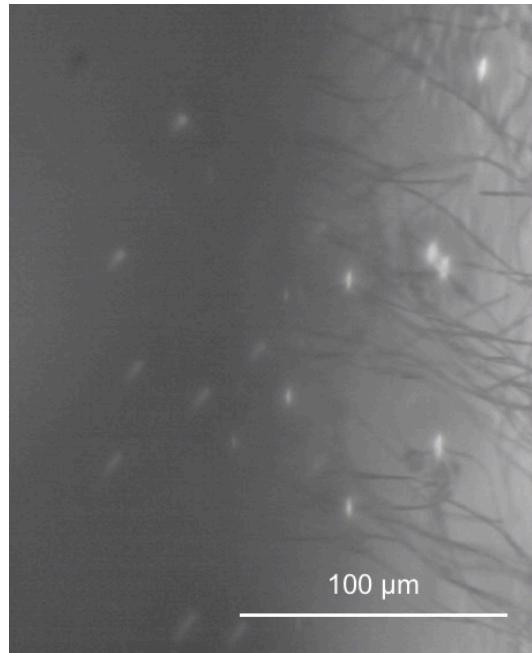


Figura 26 - Fibre di PMMA 10% osservate al microscopio ottico con ingrandimento 10x.

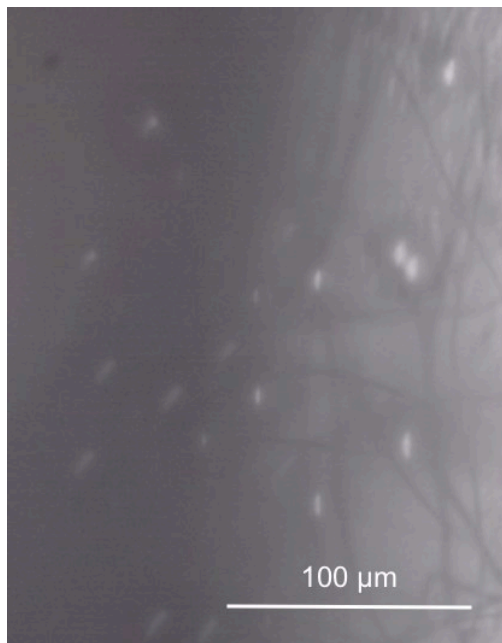


Figura 27 - Fibre di PLA 8% osservate al microscopio ottico con ingrandimento 10x.

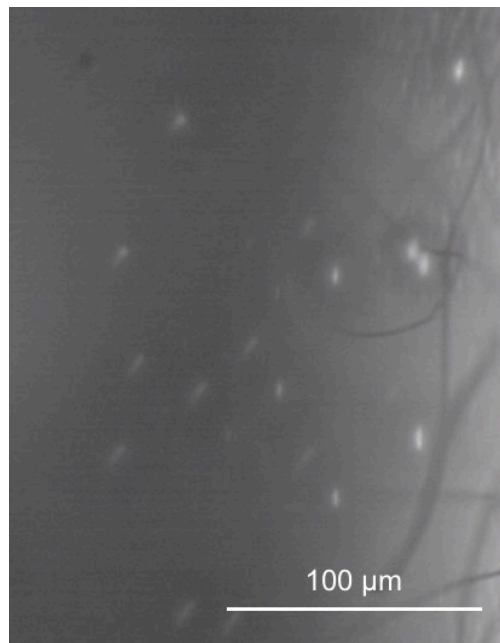


Figura 28 - Fibre di PLA 8% osservate al microscopio ottico con ingrandimento 10x.

8.3.2 Analisi con SEM

Lo strumento utilizzato per questa analisi è un microscopio elettronico a scansione modello *JSM Joel 6490* equipaggiato con:

- Tungsten Filament (W).
- Energy dispersive X-ray detector (EDX) modello IXRF Systems 500.

È stato anche utilizzato un *metallizzatore* (sputter coater) modello Quorum Q150R E, a oro (Au) per la preparazione di campioni non conduttivi. [72]



Figura 29 – Strumentazione SEM.

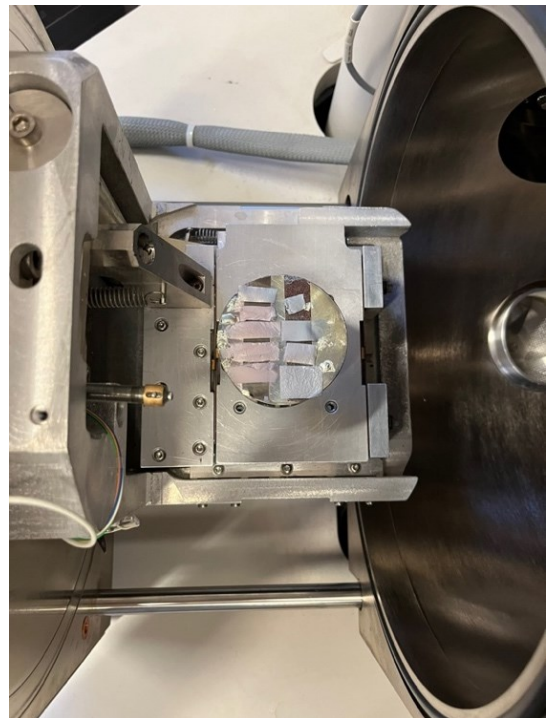


Figura 30 – Campioni analizzati al SEM.

Attraverso l'analisi con il microscopio elettronico a scansione è stato possibile osservare la morfologia delle fibre ottenute dal processo di elettrospinning e ricavare il diametro medio delle stesse. I diametri ottenuti sono stati influenzati sia dai parametri di processo di elettrospinning, sia dalla percentuale di polimero presente.

Le immagini ricavate dal SEM presentano ingrandimenti 300x, 1000x, 5000x, 10000x e 20000x.

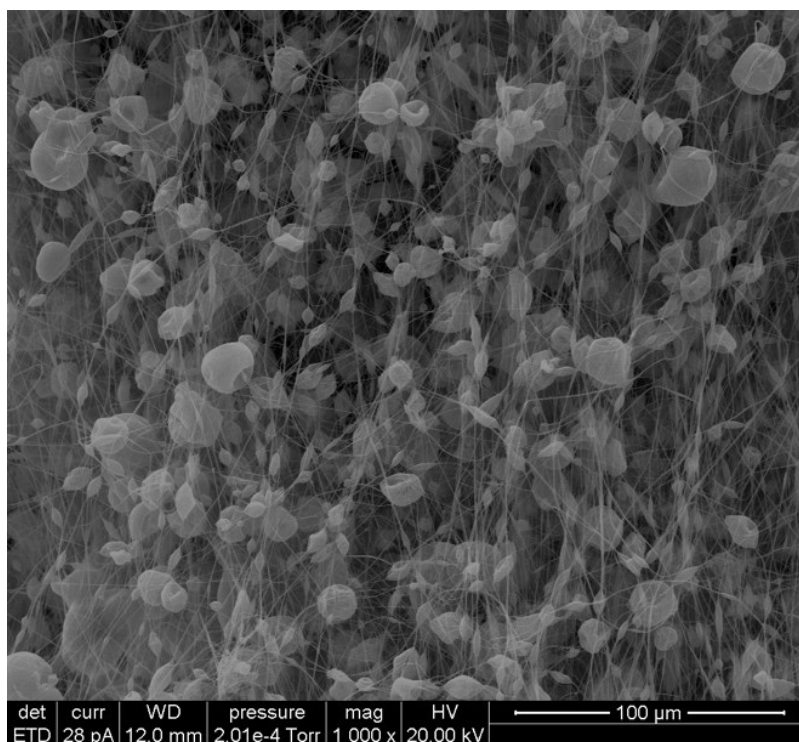


Figura 31 - Fibre di PLA 4% osservate al SEM con ingrandimento 1000x.

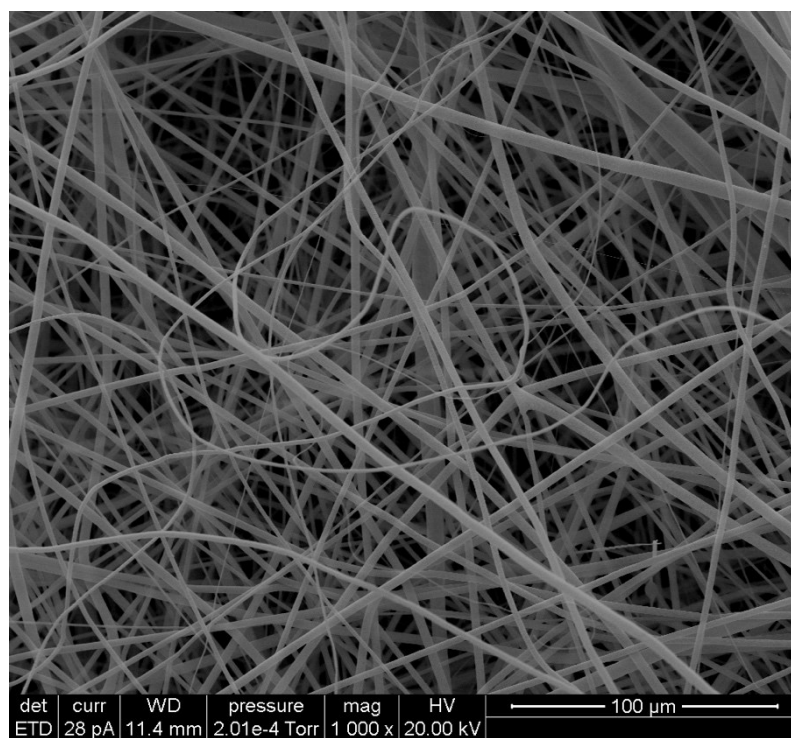


Figura 32 - Fibre di PLA 6% osservate al SEM con ingrandimento 1000x.

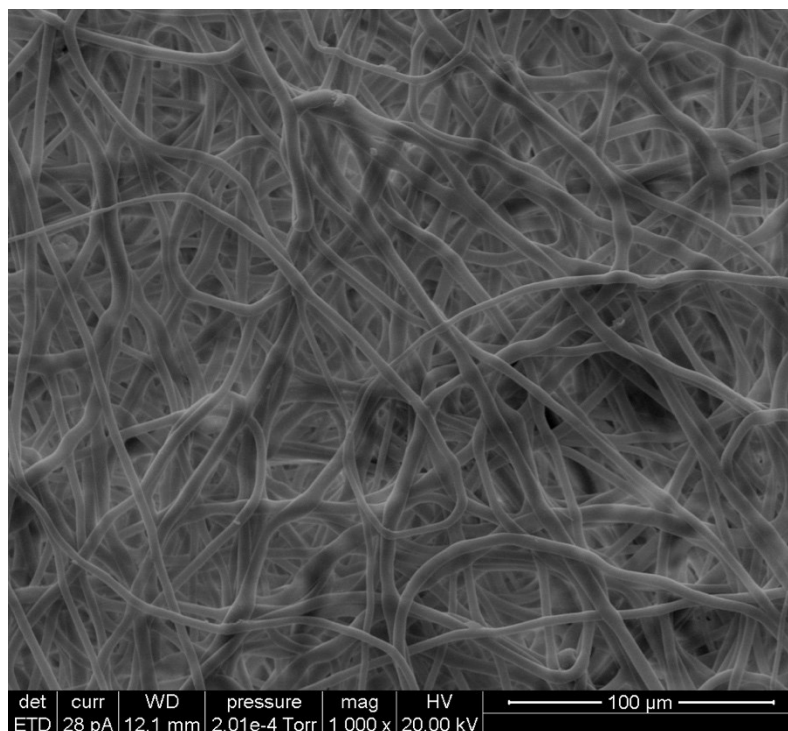


Figura 33 - Fibre di PLA 8% osservate al SEM con ingrandimento 1000x.

Dalle osservazioni al microscopio elettronico a scansione dei tre campioni di PLA a diversa concentrazione, si è concluso che le fibre migliori e con meno difetti sono quelle relative al campione al 6%. Per tale motivo, si è scelto di ottenere blend a diversa % m/m di PLA e PMMA al 6%.

Come è possibile osservare dalle immagini riportate con ingrandimento 1000x, le fibre di PLA 4% presentano una grande quantità di difetti, evidenziati dalla presenza di gocce tra le fibre. Ciò è riconducibile all'evaporazione non completa del solvente durante il processo di elettrospinning.

Nel campione di PLA 8% sono visibili dei rigonfiamenti e degli agglomerati nelle fibre dovuti a polimero non completamente sciolto, questo per via di una maggiore concentrazione della soluzione.

Inoltre, è visibile un aumento delle dimensioni delle fibre di PLA, all'aumentare della concentrazione di polimero.

Le fibre dei campioni di PLA presentano una superficie rugosa e porosa e ciò è osservabile anche nei blend: la porosità, in particolare, aumenta all'aumentare della quantità di PLA presente nei campioni. Le fibre di PMMA, invece, non presentano pori ma solo una certa rugosità.

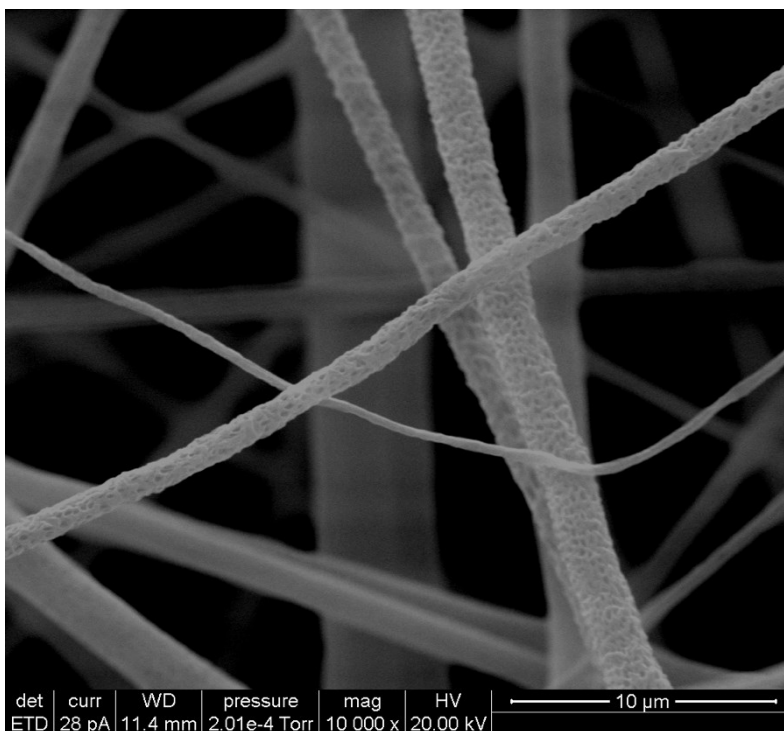


Figura 34 - Fibre di PLA 6% osservate al SEM con ingrandimento 10000x.

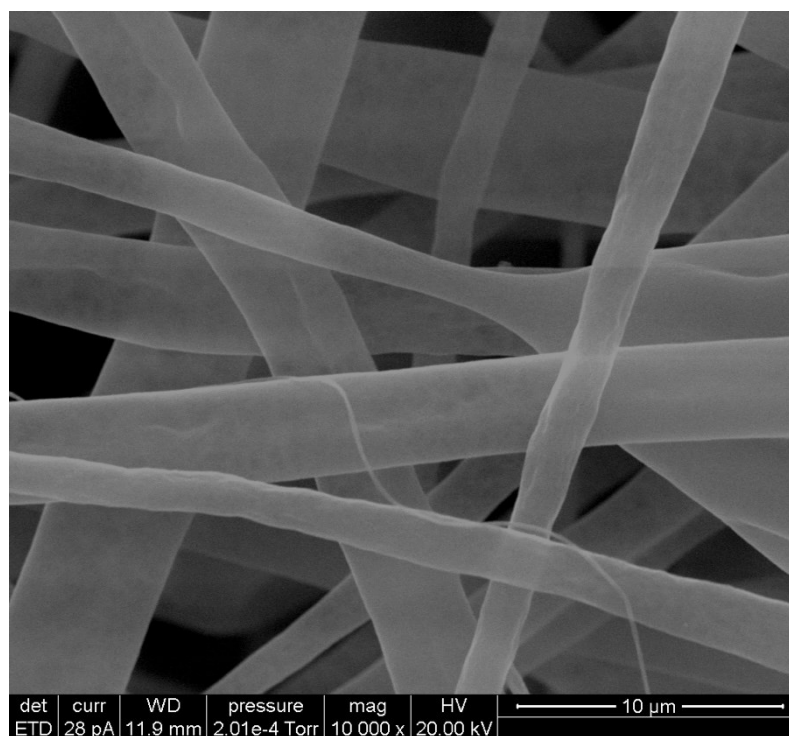


Figura 35 - Fibre di PMMA 10% osservate al SEM con ingrandimento 10000x.

Per la determinazione del diametro medio delle fibre per ciascun campione è stata effettuata un'indagine statistica: al SEM sono stati misurati alcuni diametri e attraverso il software *ImageJ-2* sono stati ricavate altre misure. Per ciascun campione sono state effettuate almeno 26 misurazioni.

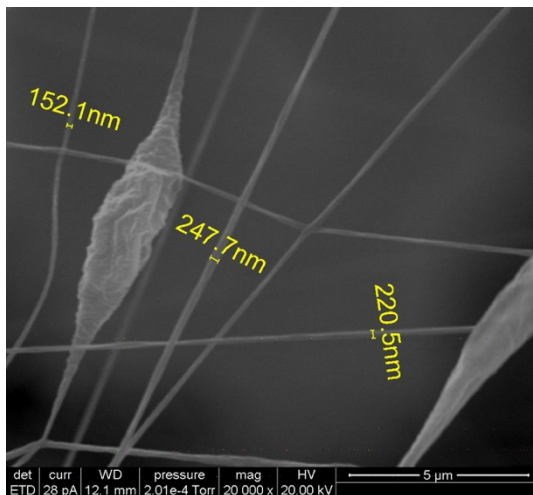


Figura 36 - Fibre di PLA 4% osservate al SEM con ingrandimento 20000x.

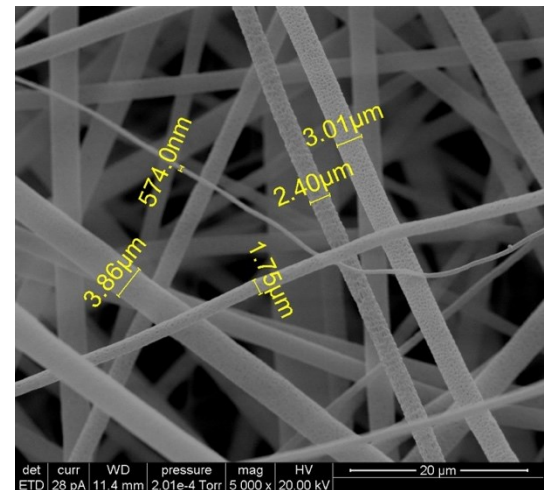


Figura 37 - Fibre di PLA 6% osservate al SEM con ingrandimento 5000x.

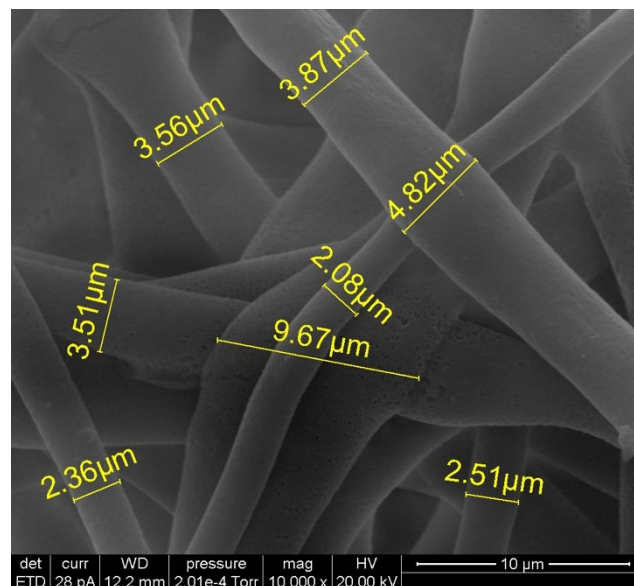


Figura 38 - Fibre di PLA 8% osservate al SEM con ingrandimento 10000x.

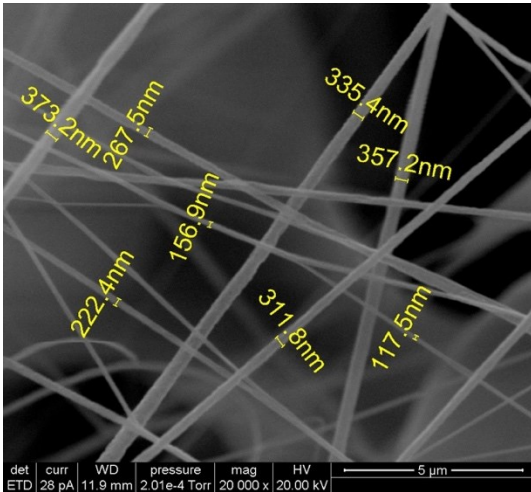


Figura 39 - Fibre di PLA80 6% osservate al SEM con ingrandimento 20000x.

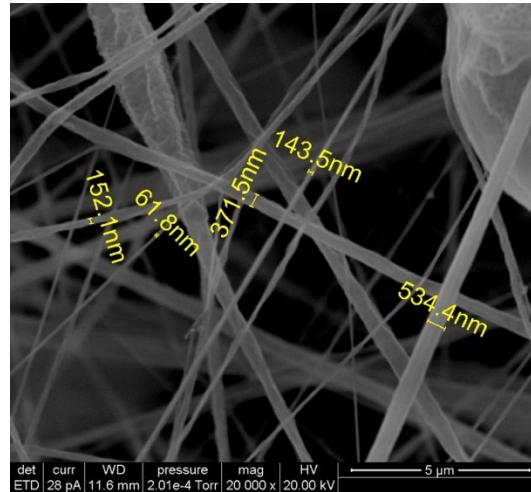


Figura 40 - Fibre di PLA60 6% osservate al SEM con ingrandimento 20000x.

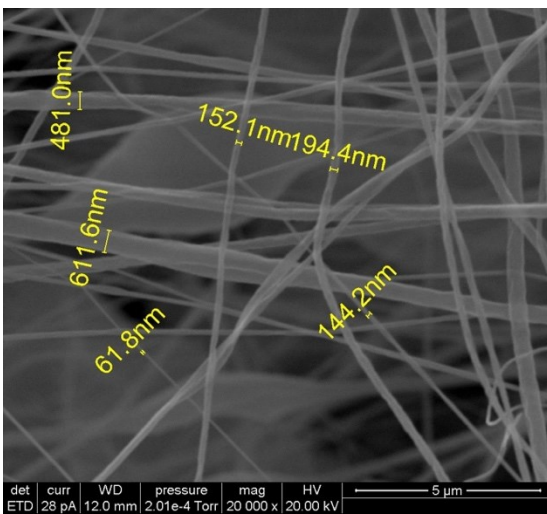


Figura 41 - Fibre di PLA50 6% osservate al SEM con ingrandimento 20000x.

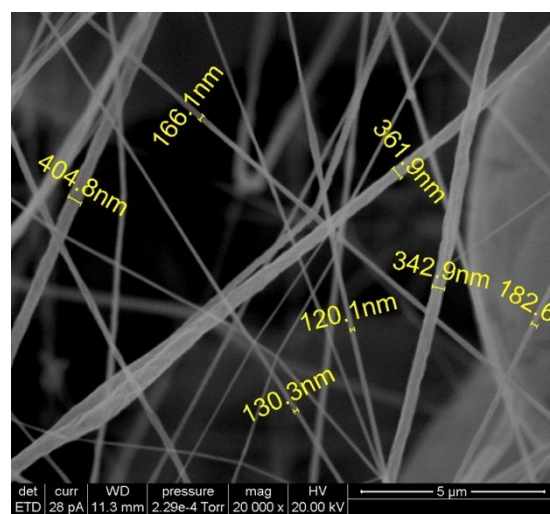


Figura 42 - Fibre di PLA40 6% osservate al SEM con ingrandimento 20000x.

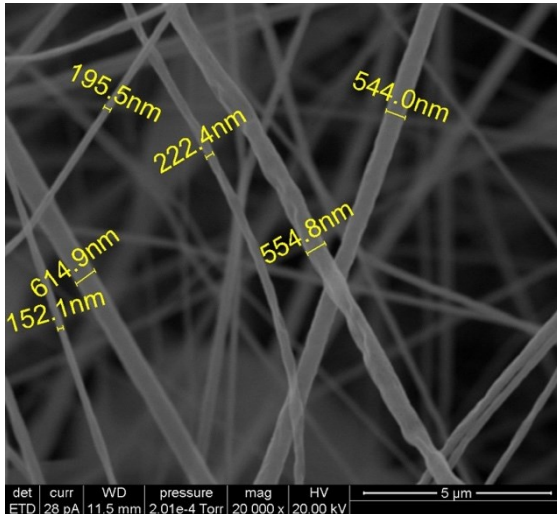


Figura 43 - Fibre di PLA20 6% osservate al SEM con ingrandimento 20000x.

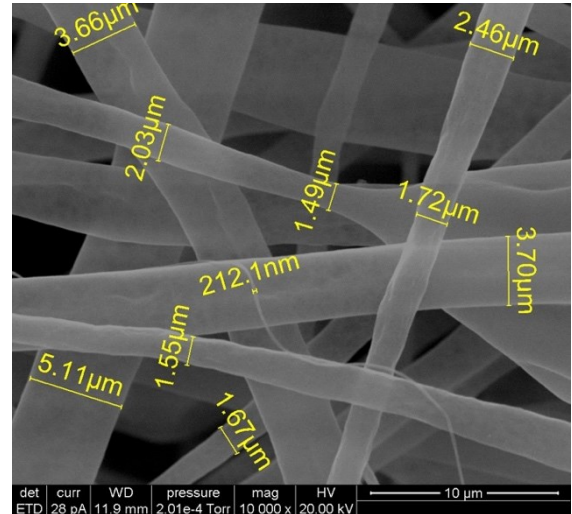


Figura 44 - Fibre di PMMA 10% osservate al SEM con ingrandimento 10000x.

Dalle misure effettuate si osserva che le nanofibre dei blend polimerici presentano diametri abbastanza simili tra loro e non si rileva un andamento crescente o decrescente.

Campione	Diametro medio fibre [μm]	Numero di misure effettuate
PLA 4%	0,24 ± 0,08	35
PLA 6%	2,6 ± 0,9	34
PLA 8%	4 ± 1	32
PLA80 6%	0,31 ± 0,09	26
PLA60 6%	0,6 ± 0,2	37
PLA50 6%	0,3 ± 0,1	35
PLA40 6%	0,3 ± 0,1	31
PLA20 6%	0,4 ± 0,2	28
PMMA 10%	3 ± 1	35

Tabella 5 – Diametro medio delle fibre con deviazione standard e numero di misure effettuate.

8.4 Analisi termiche con DSC

Le proprietà termiche di fibre e film vengono analizzate attraverso calorimetria differenziale a scansione (DSC), per valutazioni sulla temperatura di transizione vetrosa e sul grado di cristallinità. I valori ricavati da questo tipo di analisi sono la temperatura di transizione vetrosa T_g , la temperatura di cristallizzazione T_c con l'entalpia di cristallizzazione ΔH_c e la temperatura di fusione T_f con l'entalpia di fusione ΔH_f . Tali grandezze sono state determinate mediante il software *Universal Analysis*.

Il calorimetro DSC, infatti, consente di determinare i flussi di calore relativi alle transizioni termiche che avvengono nel campione quando quest'ultimo è sottoposto a una variazione di temperatura. In questo modo è possibile determinare le temperature di cristallizzazione e di fusione ma anche quantificare le energie ad esse collegate.

La T_g indica la temperatura alla quale un campione polimerico, da un punto di vista meccanico, passa da uno stato rigido e fragile ad uno 'plastico', in cui è possibile deformarlo senza che avvenga una rottura precoce. La T_g dipende sia dalla natura chimica del campione, sia dalla sua struttura molecolare e tridimensionale ed essa assumerà un valore tanto più basso quanto più flessibile sarà la catena polimerica. ^[73]

I termogrammi sono stati acquisiti in flusso d'azoto con il software *Instrument Control* e i campioni sono stati sottoposti ad un programma di temperatura controllata in atmosfera di azoto, in particolare:

- PLA e blend: velocità di riscaldamento di 10°C/min da 20°C a 220°C.
- PMMA: velocità di riscaldamento di 10°C/min da 20°C a 180°C.

Tra i vantaggi di questa tecnica vi è l'utilizzo di piccole quantità di campione, infatti per i polimeri analizzati sono stati pesati dai 3 ai 5 mg. Inoltre, lavorando nel giusto range di temperatura, non è considerata una tecnica distruttiva e per questo motivo si può studiare anche la reversibilità di un certo fenomeno attraverso cicli termici consecutivi.

Con queste analisi si vuole anche valutare se al variare della frazione di PLA o PMMA nei blend, vi è anche una variazione dei parametri misurati.

ΔH_c e ΔH_f sono proporzionali all'area sottesa ai picchi e, dunque, anche al grado di cristallinità. A temperatura ambiente il PLA si presenta amorfo ma dopo la temperatura di cristallizzazione si osserva un certo grado di cristallinità e quest'ultimo è stato ricavato

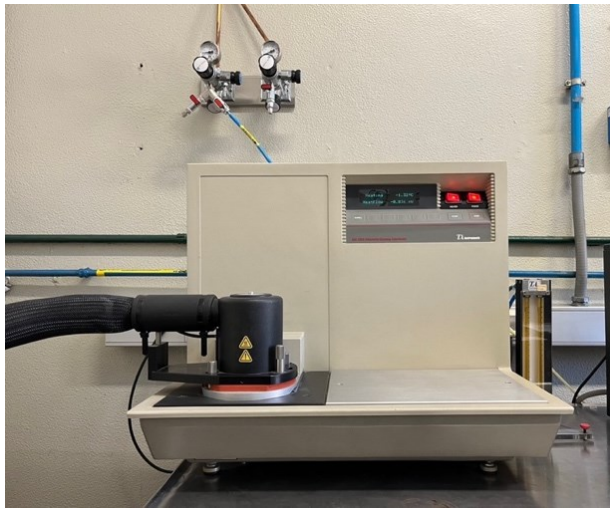


Figura 45 - Strumentazione DSC.

utilizzando un valore di entalpia di fusione per PLA cristallino al 100% pari a 93 J/g. [74], [75], [76]

Il PMMA, invece, è completamente amorfo e non presenta né una temperatura di cristallizzazione, né una temperatura di fusione.

Lo strumento utilizzato è *DSC 2920 Differential Scanning Calorimeter, TA Instrument*.

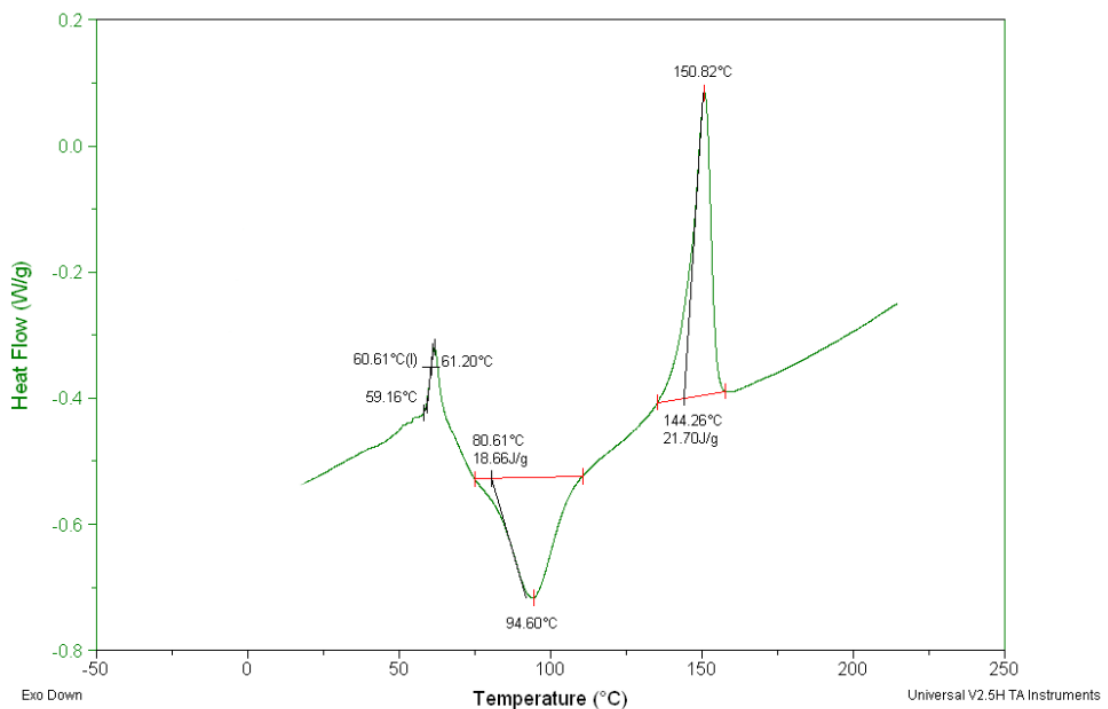


Grafico 1 - Esempio di termogramma di una campione di PLA80 6%, ottenuto dal software Universal Analysis.

I valori delle grandezze di interesse sono stati ricavati dalla prima rampa di riscaldamento. La T_g corrisponde al flesso del primo picco che si osserva, il quale è causato dalla discontinuità termica che avviene per via della transizione stessa. Nel *Grafico 1* la T_g vale

60,61°C. La cristallizzazione, invece, è un fenomeno esotermico e nel termogramma di esempio si presenta sottoforma di un picco rivolto verso il basso il cui minimo rappresenta la T_c e l'area sottesa è proporzionale a ΔH_c . Infine la fusione è identificata da un picco rivolto verso l'alto il cui massimo rappresenta la T_f e l'area sottesa è proporzionale a ΔH_f . Nel *Grafico 1* T_c e T_f valgono rispettivamente 94,60°C e 150,82°C.

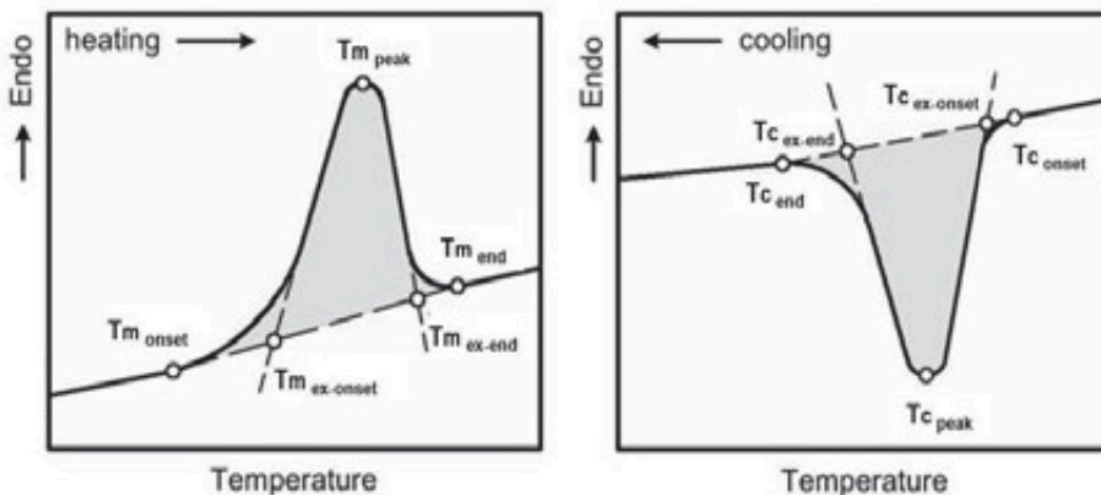


Figura 46 – Andamenti tipici delle curve DSC per fusione (a sinistra) e cristallizzazione (a destra). [73]

La cristallizzazione e la fusione avvengono in un certo range di temperatura e questo accade perché i campioni polimerici non sono monodispersi ma presentano una distribuzione di pesi molecolari e i difetti presenti nelle molecole polimeriche aumentano gli intervalli di temperatura nelle variazioni di fase. In particolare, maggiore è la velocità di raffreddamento e minore è la T_c .

La conoscenza delle temperature caratteristiche di un certo campione polimerico è di estrema importanza sia per determinare quali sono le condizioni migliori per la lavorazione, sia per stabilire in che intervallo di temperatura un materiale può venire utilizzato in relazione alla tipologia di applicazione.

La sensibilità e la risoluzione delle misurazioni, invece, dipendono dalla velocità di scansione impostata e dalla massa del campione polimerico. [73]

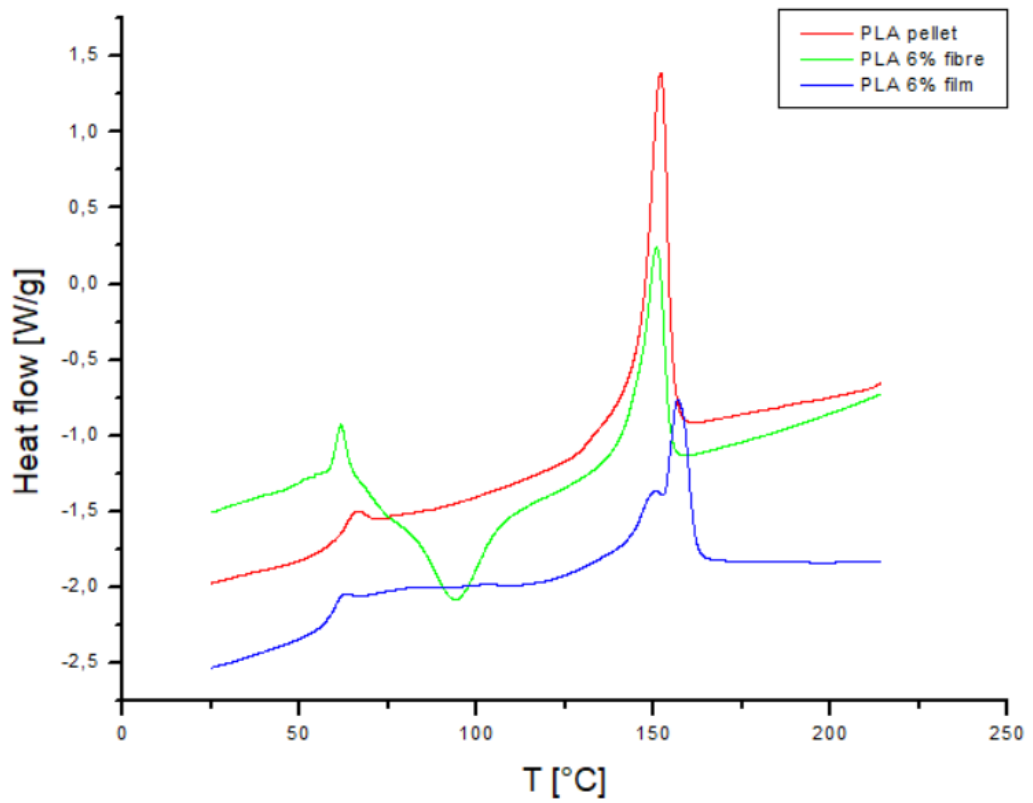


Grafico 2 – Termogrammi dei campioni polimerici di: PLA in pellet, fibre di PLA 6% e film di PLA 6%.

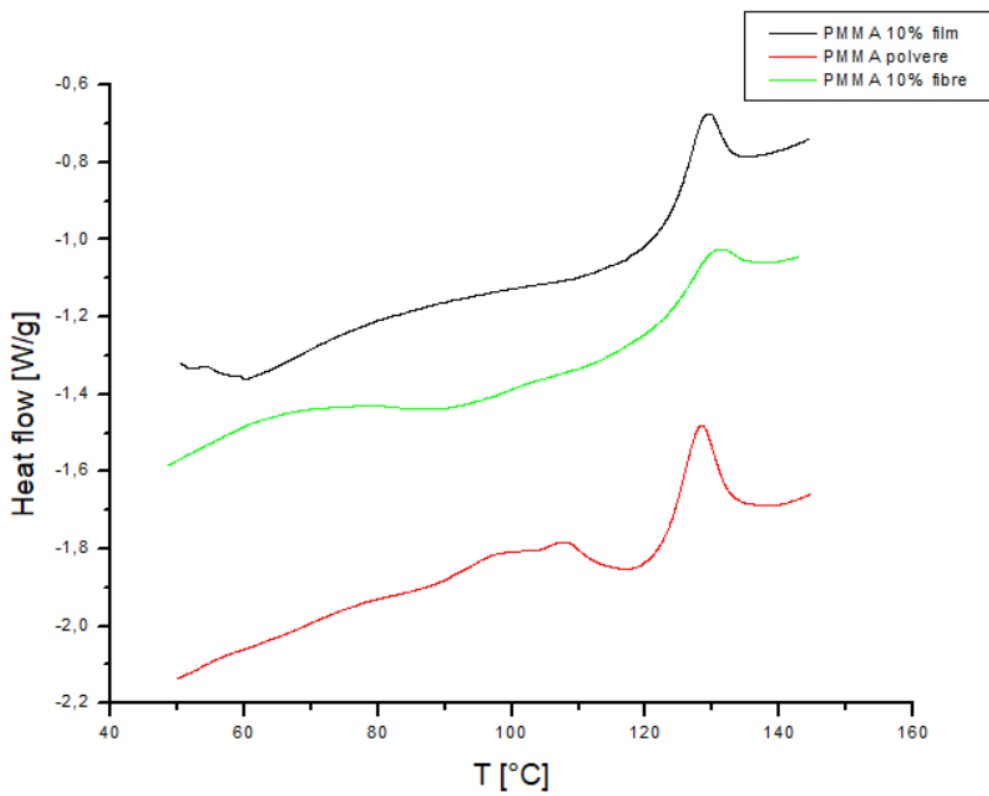


Grafico 3 – Termogrammi dei campioni polimerici di: PMMA in polvere, fibre di PMMA al 10% e film di PMMA al 10%.

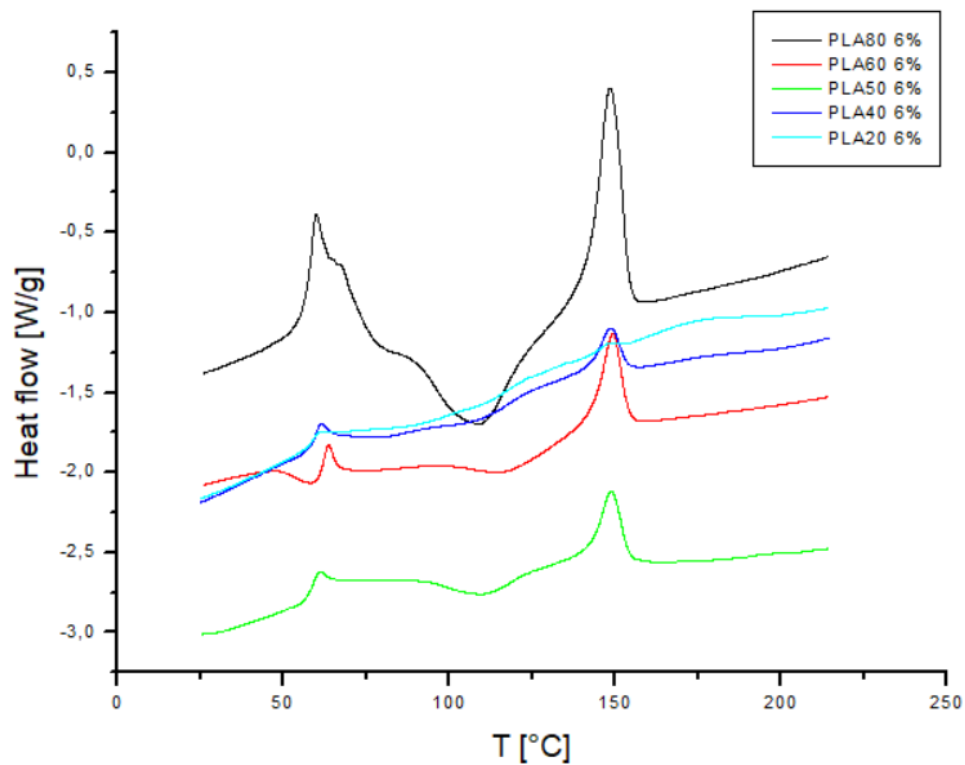


Grafico 4 – Termogrammi dei blend in fibre al 6%: PLA80, PLA60, PLA50, PLA40 e PLA20.

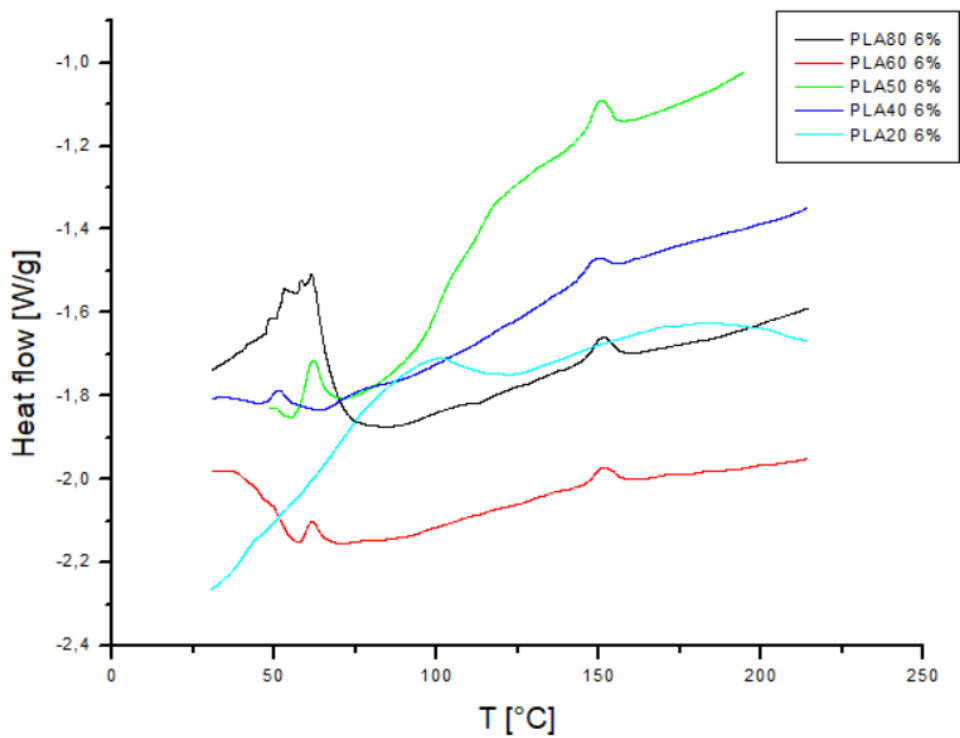


Grafico 5 – Termogrammi dei blend in film al 6%: PLA80, PLA60, PLA50, PLA40 e PLA20.

Campione	T _g [°C]	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	T _f [°C]	ΔH _f [J/g]	χ [%]
PLA pellet	63,46	-	-	151,93	32,77	35,2
PLA 6% fibre	60,61	94,60	18,66	150,82	21,70	3,3
PLA 6% film	60,14	-	-	156,80	18,20	19,6
PLA80 6% fibre	58,42	109,46	12,20	148,59	15,10	3,1
PLA80 6% film	52,34	-	-	150,99	0,7163	0,8
PLA60 6% fibre	62,62	116,34	1,749	149,32	7,503	6,2
PLA60 6% film	58,45	-	-	151,24	0,4654	0,5
PLA50 6% fibre	58,96	110,18	3,001	148,90	4,950	2,1
PLA50 6% film	50,69	-	-	150,70	0,1513	0,2
PLA40 6% fibre	59,91	109,26	1,350	148,62	2,799	1,6
PLA40 6% film	48,55	-	-	148,83	0,4205	0,5
PLA20 6% fibre	59,60	-	-	148,24	0,3842	0,4
PLA20 6% film	58,97	-	-	-	-	-
PMMA polvere	125,88	-	-	-	-	-
PMMA 10% fibre	127,41	-	-	-	-	-
PMMA 10% film	126,15	-	-	-	-	-

Tabella 6 – Temperatura di transizione vetrosa T_g , temperatura di cristallizzazione T_c , entalpia di cristallizzazione ΔH_c , temperatura di fusione T_f , entalpia di fusione ΔH_f e grado di cristallinità χ dei campioni, ottenuti mediante DSC.

Nei termogrammi riportati, si osserva che il picco relativo alla transizione vetrosa è seguito da un picco endotermico apparente poco intenso. Nel corso della transizione vetrosa, infatti, si possono verificare nel campione cambiamenti meccanici e fisici, tra cui il *rilassamento entalpico*. Tra i fattori da cui dipende questo fenomeno, vi è il tempo a disposizione per il materiale di adattarsi alla variazione di temperatura ed esso porta a dei cambiamenti nelle proprietà fisiche del campione, come per esempio la consistenza. I polimeri che si trovano nello stato vetroso sono termodinamicamente instabili e, nel tempo, tendono a rilassarsi verso lo stato di equilibrio con una conseguente diminuzione dell'entalpia e del volume. Questo fenomeno è noto anche come *invecchiamento fisico* ed esso può influenzare alcune proprietà macroscopiche tra cui la resistenza meccanica,

la permeabilità ai gas e la densità del materiale. [77] In uno studio del 2009 [78] è stato analizzato il fenomeno dell'invecchiamento fisico in fibre di PLA ottenute tramite filatura da fuso ed elettrospinning, individuando la causa nello stress subito dalle catene di polimero durante la filatura. Inoltre, dallo studio emerge che il picco relativo al rilassamento entalpico dipende fortemente dalla velocità con cui viene stirato il filamento dal fuso. [78]

L'analisi DSC viene utilizzata anche per analizzare l'omogeneità e la miscibilità dei polimeri. [19] In *Grafico 4* e *Grafico 5* si osserva un solo picco relativo alla T_g per ciascun blend e ciò conferma che PLA e PMMA sono miscibili e omogenei. Rispetto ai campioni di PLA, nei blend si può osservare una lieve diminuzione della T_g causata dall'introduzione di PMMA; ciò può essere dovuto alle interazioni delle forze dipolo-dipolo tra il PLA e il gruppo estere del PMMA. [19], [79]

Inoltre, ogni campione sottoforma di fibre presenta una T_g superiore rispetto allo stesso campione sottoforma di film e ciò è spiegato dal grado di cristallinità che anch'esso si presenta maggiore nei campioni in fibre rispetto ai medesimi campioni in film. Maggiore è il grado di cristallinità, minore è la mobilità delle catene polimeriche e di conseguenza esse si muovono con più difficoltà. Per questo motivo la T_g risulta superiore per campioni con grado di cristallinità più elevato.

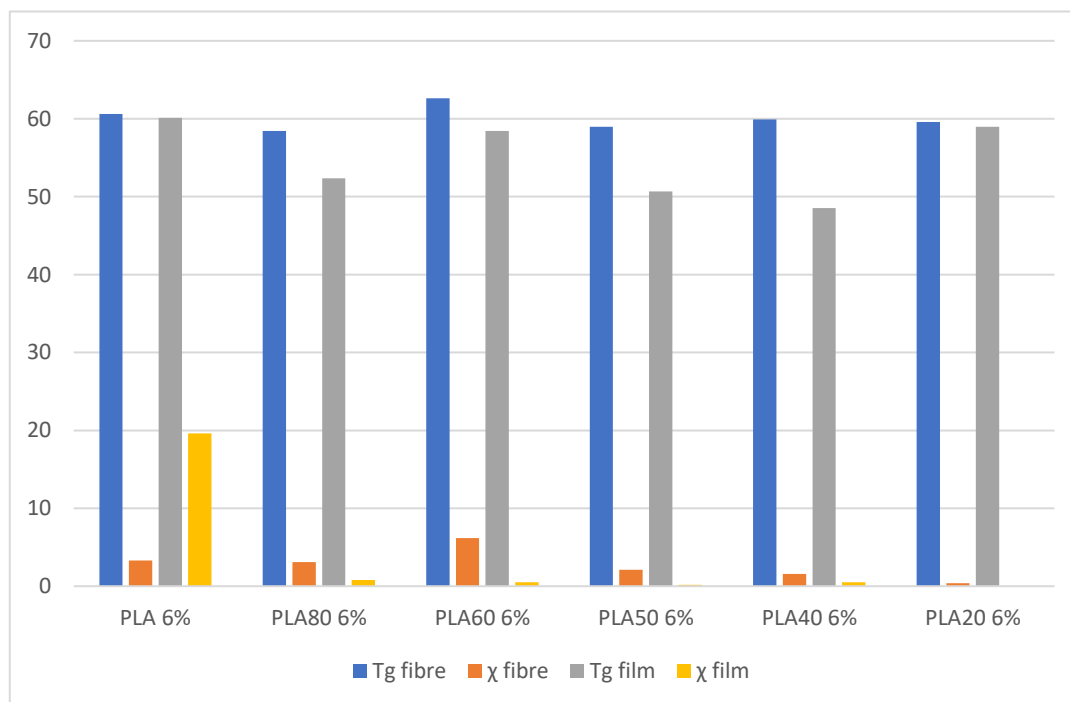


Grafico 6 – Andamenti di T_g e χ per i campioni in fibre e film.

È noto che la velocità di cristallizzazione del PLA è particolarmente bassa e, durante il trattamento termico, può portare a dei problemi nel processamento del campione polimerico. Un fenomeno che si può verificare durante il processo di riscaldamento è l'*annealing*, il quale porta ad un aumento continuo del grado di cristallinità all'aumentare della temperatura ma senza presentare un picco esotermico di cristallizzazione. [80]

In riferimento al *Grafico 3* non si osserva né il picco di cristallizzazione, né il picco di fusione e da ciò si può dedurre che il polimero è completamente amorfo. Il PMMA è un polimero termoplastico e presenta una struttura rigida con un alto valore di T_g .

Inoltre, dalla *Tabella 6* emerge un andamento decrescente del grado di cristallinità, principalmente per le fibre ma anche per i film. Ciò è dovuto all'introduzione via via crescente di PMMA nel blend. I campioni costituiti solamente da PLA presentano un grado di cristallinità maggiore rispetto ai blend e questo perché il PMMA è un polimero completamente amorfo il cui contributo influenza il grado di cristallinità dei campioni in cui viene introdotto.

8.5 Analisi termiche con TGA

L'analisi termogravimetrica dei campioni di PLA in pellet, di PMMA in polvere, di fibre e film consente la determinazione della temperatura di degradazione. Per i blend è possibile avere una conferma del rapporto percentuale delle masse di PLA e PMMA.

Nei termogrammi relativi ai blend, inoltre, si osservano due temperature di degradazione, le quali corrispondono ai due step della degradazione.

Lo strumento impiegato per le analisi è *TA Instruments, analizzatore simultaneo TGA/DSC Discovery SDT650* ed esso arriva fino a 1500°C.

I termogrammi sono registrati in un flusso di azoto di 100 mL/min con velocità di riscaldamento di 10°C/min da temperatura ambiente a 500°C.



Figura 47 – Strumentazione per TGA impiegata nel lavoro di tesi.

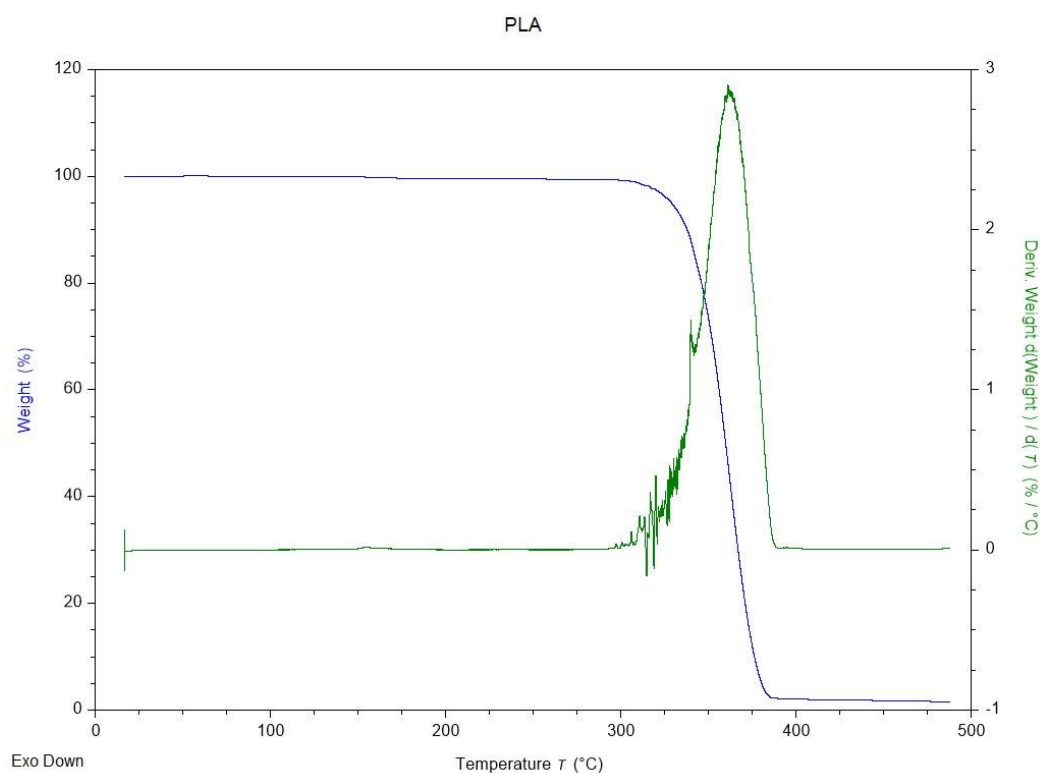


Grafico 7 - Termogramma registrato per un campione di PLA in pellet.

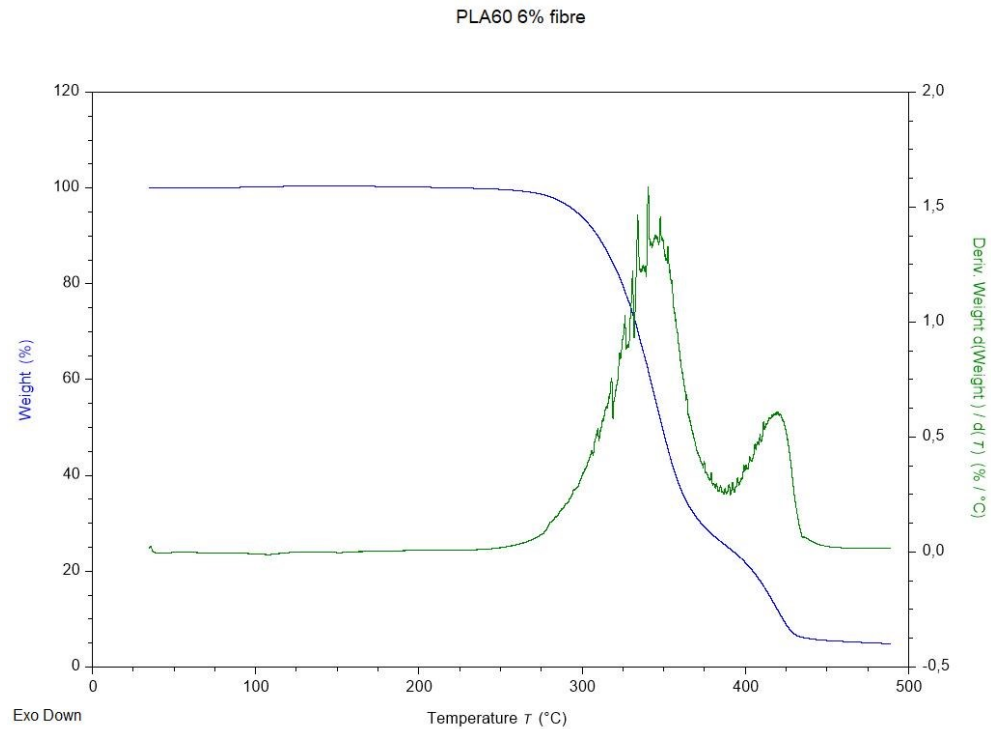


Grafico 8 - Termogramma registrato per un campione di PLA60 6% in fibre.

In *Grafico 7* e *Grafico 8* sono riportati come esempio i termogrammi ottenuti per i campioni di PLA in pellet e di blend in fibre PLA60 6% con l'andamento della derivata prima. Il picco della curva relativa alla derivata prima corrisponde al punto di flesso del termogramma e indica la temperatura di degradazione del campione. Per i blend polimerici si osservano due picchi massimi per la curva della derivata prima e ciò indica che la degradazione avviene in due step.

Inoltre, nel *Grafico 8* si ha una conferma sul rapporto percentuale in massa di PLA e PMMA presenti nel blend. Nel termogramma si osservano due "gradini" e, per confermare il fatto che il rapporto in massa dei due polimeri nel blend è 60:40, il secondo gradino dovrebbe cadere esattamente ad un peso percentuale di circa 40. Poiché esso cade vicino a tale valore, ciò può essere dovuto al fatto che durante la preparazione delle soluzioni, il rapporto non è stato rispettato o mantenuto in maniera ottimale.

È anche possibile definire la stabilità termica dei campioni, la quale corrisponde alla temperatura massima alla quale è possibile scaldare il campione stesso senza che quest'ultimo subisca delle modifiche chimiche che siano irreversibili con conseguente variazione delle proprietà. Ciò dipende sia dal tipo di gas in cui viene effettuata la misura (in questo caso azoto), sia dal peso molecolare del polimero: maggiore è il peso molecolare e superiore è la stabilità termica. [32], [81]

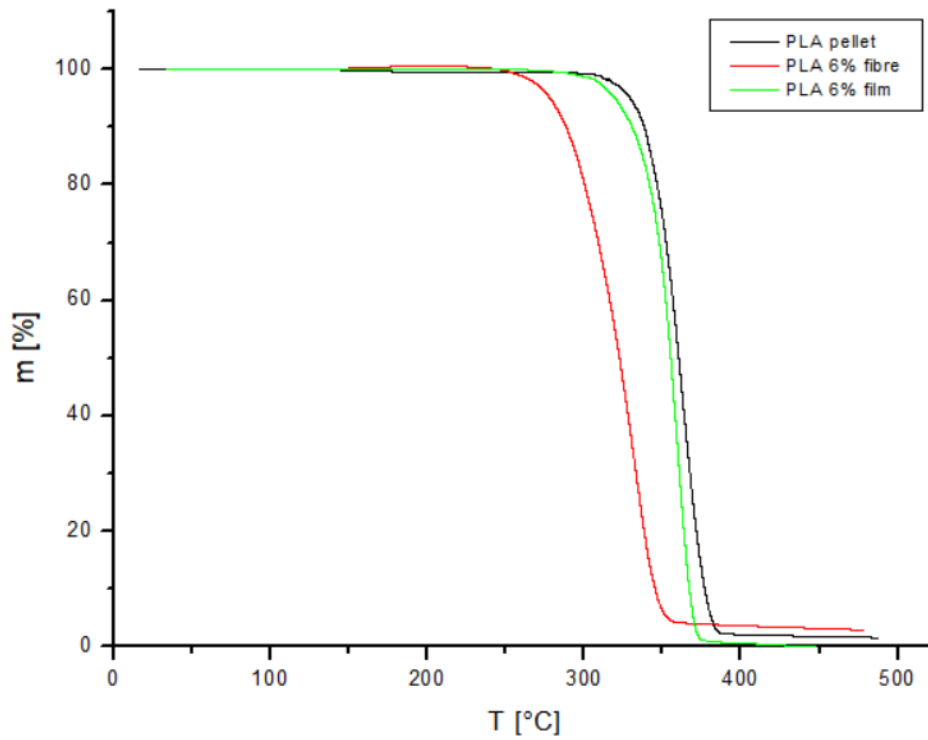


Grafico 9 – Termogrammi registrati per i campioni di PLA in pellet, PLA 6% in fibre e PLA 6% in film.

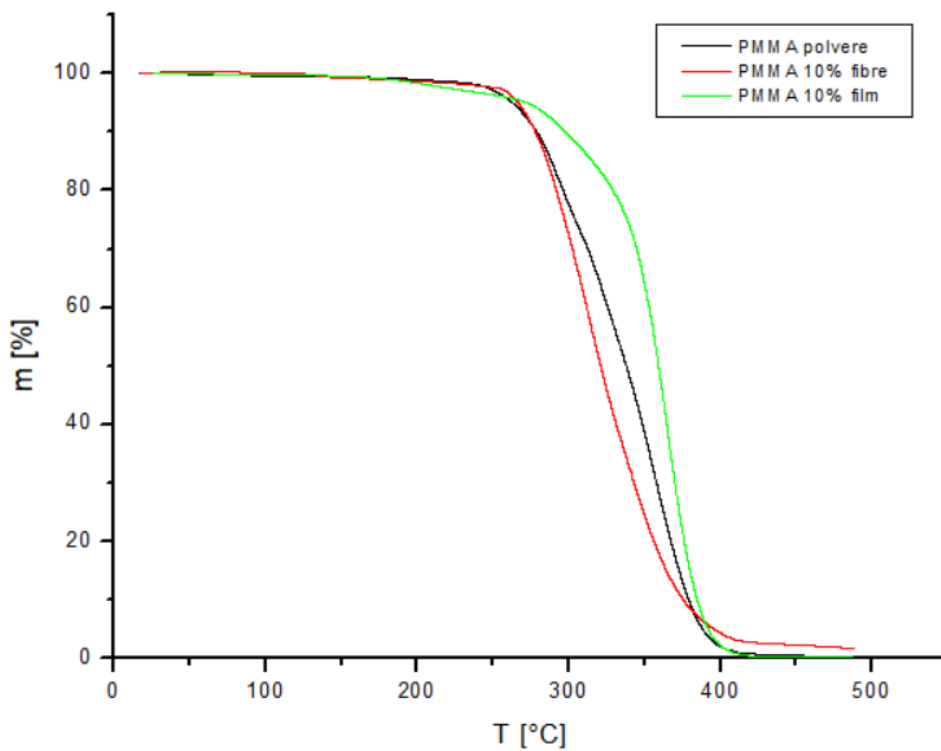


Grafico 10 – Termogrammi registrati per i campioni di PMMA in polvere, PMMA 10% in fibre e PMMA 10% in film.

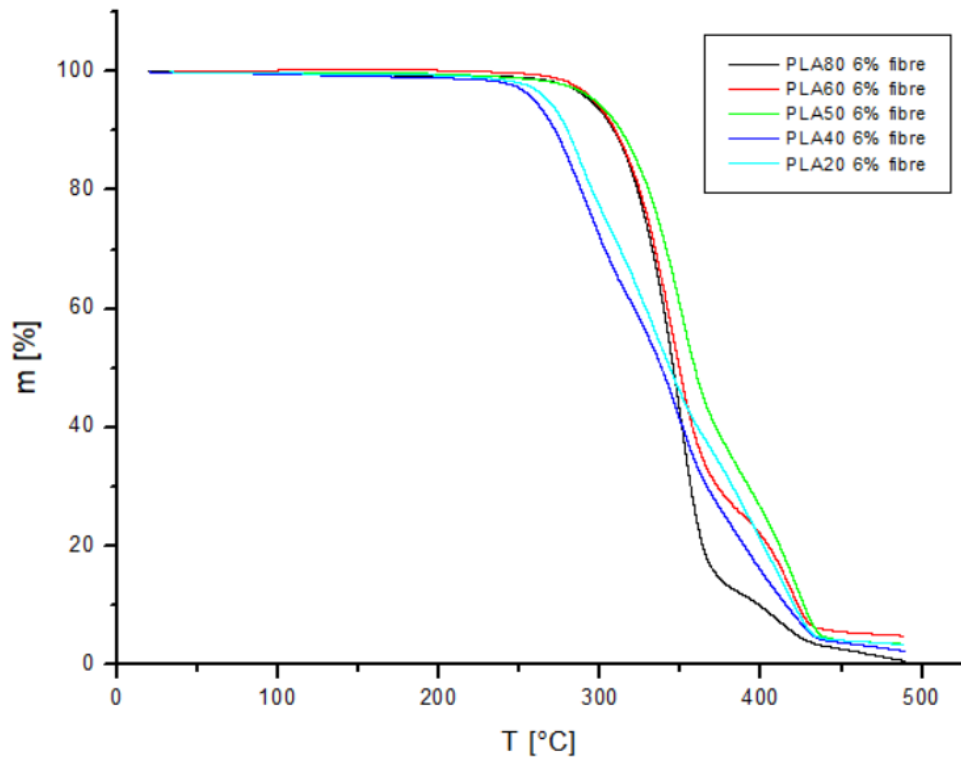


Grafico 11 – Termogrammi registrati per i campioni di blend in fibre.

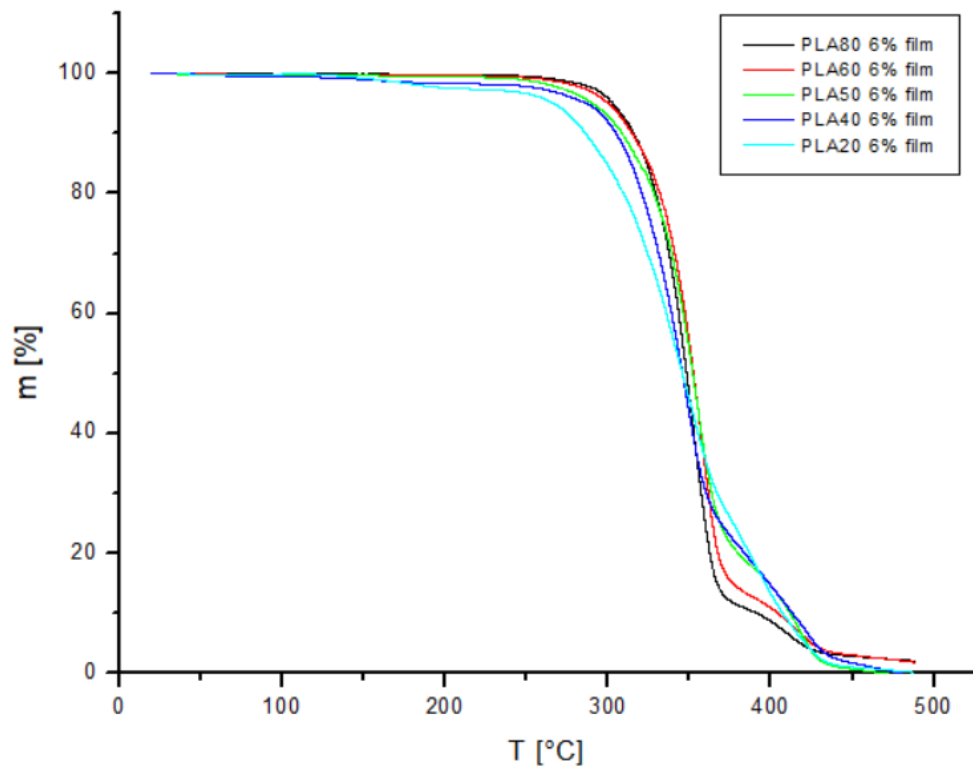


Grafico 12 - Termogrammi registrati per i campioni di blend in film.

Nella *Tabella 7* sono riportate le temperature di degradazione di tutti i campioni analizzati, le quali corrispondono al valore dell'ascissa del massimo dei picchi ottenuti dalla curva della derivata prima per ciascun termogramma.

Considerando i campioni di solo PLA e di solo PMMA (in riferimento a *Grafico 9*, *Grafico 10* e *Tabella 7*) si osserva che la temperatura di degradazione per le fibre è inferiore rispetto al medesimo polimero in film e pellet o polvere. Ciò evidenzia una minore resistenza termica da parte delle fibre, rispetto a film, pellet e polvere.

I termogrammi registrati per i blend polimerici, inoltre, confermano il rapporto in massa dei due polimeri e non evidenziano notevoli differenze tra le temperature di degradazione. Dalle temperature di degradazione registrate emerge che il PLA e il PMMA hanno circa la medesima resistenza termica. Inoltre, non vi sono differenze rilevanti tra la stabilità termica dei blend e quella dei due singoli polimeri.

Campione	T _{deg} [°C]
PLA pellet	362,49
PLA 6% fibre	333,61
PLA 6% film	359,01
PLA80 6% fibre	349,52 e 413,66
PLA80 6% film	350,62 e 412,57
PLA60 6% fibre	344,32 e 419,16
PLA60 6% film	358,09 e 419,15
PLA50 6% fibre	351,63 e 421,77
PLA50 6% film	354,41 e 417,68
PLA40 6% fibre	344,47 e 423,89
PLA40 6% film	347,12 e 425,17
PLA20 6% fibre	337,97 e 409,95
PLA20 6% film	346,79 e 395,61
PMMA polvere	354,09
PMMA 10% fibre	330,88
PMMA 10% film	364,31

Tabella 7 – Temperature di degradazione ottenute dai termogrammi dei campioni polimerici analizzati.

8.6 Prove meccaniche

La caratterizzazione meccanica viene eseguita per provini di fibre e film mediante prove meccaniche di trazione con un dinamometro, per analizzare il modulo di Young, la duttilità dei campioni ed effettuare un confronto.

8.6.1 Preparazione dei provini

Dai tappetini di fibre ottenuti dal processo di elettrospinning e dai film polimerici ottenuti da evaporazione del solvente in stufa sono stati ritagliati dei provini a forma di osso di cane con le seguenti dimensioni: 6 cm di lunghezza totale, 2 cm di larghezza, 3 cm di lunghezza del tratto centrale e 1 cm di lunghezza delle estremità. Per ciascuno dei 9 campioni, sono stati preparati provini dai tappetini di fibre e provini dai film polimerici.



Figura 48 – Micrometro utilizzato per la misurazione dello spessore dei provini.

Per la misurazione dello spessore è stato utilizzato un micrometro *Mitutoyo, digital micrometer (0-25mm, 0,001mm)*.

I provini derivanti dai film polimerici presentavano una rigidità maggiore rispetto a quelli derivanti dai tappetini di fibre, per cui la misurazione dello spessore è stata eseguita ricavando 10 valori dalla parte centrale e poi calcolando lo spessore medio.

Per quanto riguarda i provini derivanti dai tappetini di fibre, quelli relativi ai campioni di PLA risultavano più rigidi e facili da maneggiare e per questo motivo la procedura per la misurazione dei 10 spessori e poi dello spessore medio è stata uguale a quella utilizzata per i provini dai film polimerici. Quelli relativi ai campioni di PMMA e ai blend polimerici, invece, erano più sottili e più facilmente danneggiabili. Per questo motivo, la misurazione dello spessore medio per ogni campione è stata effettuata ritagliando una striscia circa 1 mm da entrambe le estremità, eseguendo 5 misurazioni con il micrometro per ciascuna striscia (per un totale di 10 valori per campione) e poi effettuando la media.

La differenza tra le misure di spessore per ogni singolo provino ricavato dai tappetini di fibre, indica una certa irregolarità nella deposizione delle fibre.

Campione	Spessore medio (μm)
1_PLA 4%_fibre	617 \pm 112
2_PLA 4%_fibre	765 \pm 94
3_PLA 4%_fibre	676 \pm 158
4_PLA 4%_fibre	452 \pm 61
1_PLA 4%_film	109 \pm 20
2_PLA 4%_film	126 \pm 21
3_PLA 4%_film	95 \pm 11
4_PLA 4%_film	100 \pm 20
1_PLA 6%_fibre	301 \pm 97
2_PLA 6%_fibre	318 \pm 11
3_PLA 6%_fibre	346 \pm 15
4_PLA 6%_fibre	285 \pm 15
1_PLA 6%_film	166 \pm 24
2_PLA 6%_film	93 \pm 16
3_PLA 6%_film	130 \pm 11
4_PLA 6%_film	88 \pm 16
1_PLA 8%_fibre	275 \pm 81
2_PLA 8%_fibre	512 \pm 108
3_PLA 8%_fibre	257 \pm 51
4_PLA 8%_fibre	116 \pm 29
1_PLA 8%_film	85 \pm 9
2_PLA 8%_film	218 \pm 35
3_PLA 8%_film	171 \pm 31
4_PLA 8%_film	134 \pm 21
1_PLA80 6%_fibre	123 \pm 24
2_PLA80 6%_fibre	168 \pm 10
1_PLA80 6%_film	287 \pm 49
2_PLA80 6%_film	348 \pm 63
3_PLA80 6%_film	522 \pm 51
1_PLA60 6%_fibre	105 \pm 5
2_PLA60 6%_fibre	121 \pm 11

1_PLA60 6%_film	183 ± 13
2_PLA60 6%_film	184 ± 5
3_PLA60 6%_film	134 ± 9
1_PLA50 6%_fibre	99 ± 7
2_PLA50 6%_fibre	111 ± 8
1_PLA50 6%_film	141 ± 15
2_PLA50 6%_film	155 ± 12
3_PLA50 6%_film	188 ± 20
1_PLA40 6%_fibre	128 ± 10
2_PLA40 6%_fibre	94 ± 12
1_PLA40 6%_film	204 ± 23
2_PLA40 6%_film	85 ± 22
3_PLA40 6%_film	309 ± 15
1_PLA20 6%_fibre	1613 ± 108
2_PLA20 6%_fibre	942 ± 96
1_PLA20 6%_film	43 ± 13
2_PLA20 6%_film	202 ± 17
3_PLA20 6%_film	172 ± 44
1_PMMA 10%_fibre	218 ± 44
1_PMMA 10%_film	204 ± 23
2_PMMA 10%_film	1017 ± 48
3_PMMA 10%_film	852 ± 71
4_PMMA 10%_film	545 ± 61
5_PMMA 10%_film	619 ± 40

Tabella 8 – Spessore medio dei provini impiegati per le prove di trazione con relativa deviazione standard.

8.6.2 Prove di trazione

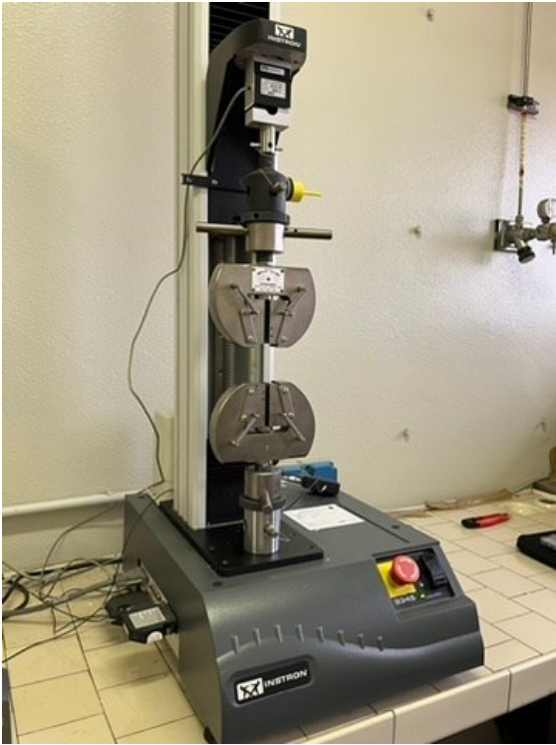


Figura 49 - Dinamometro impiegato per le prove di trazione.

Lo strumento impiegato per l'esecuzione delle prove meccaniche è un dinamometro *Instron 3345*, il quale è costituito da due morsetti: il primo è ancorato alla base dello strumento stesso e il secondo è sospeso nella parte superiore. Il provino viene fissato tra i due morsetti e successivamente viene pretensionato manualmente ad un carico superiore di 0,1 N, limite per la rottura riconosciuto dallo strumento. Il dinamometro presenta un livello di carico di 0,001 kN, una capacità massima di 5 kN e la corsa massima del morsetto superiore pari a 950 mm.

Esso è collegato ad un computer da cui, tramite il software *Series IXs*, viene applicata una forza di trazione costante

muovendo il morsetto superiore verso l'alto.

La velocità di trazione impostata per tutte le misure è pari a 2 mm/min.

Per ciascun campione di fibre e film sono stati studiati un numero differente di provini, poiché alcuni di essi, presentando uno spessore ridotto, sono stati danneggiati durante l'operazione di ammorsaggio, ossia durante il loro posizionamento tra i morsetti. Per il campione in fibre di PMMA sono state effettuate molte misure ma in quasi tutte lo strumento non riusciva a rilevare il punto di rottura a causa della sfaldabilità del provino. Per questo motivo, i dati ottenuti per le fibre di PMMA sono relativi ad un solo provino.

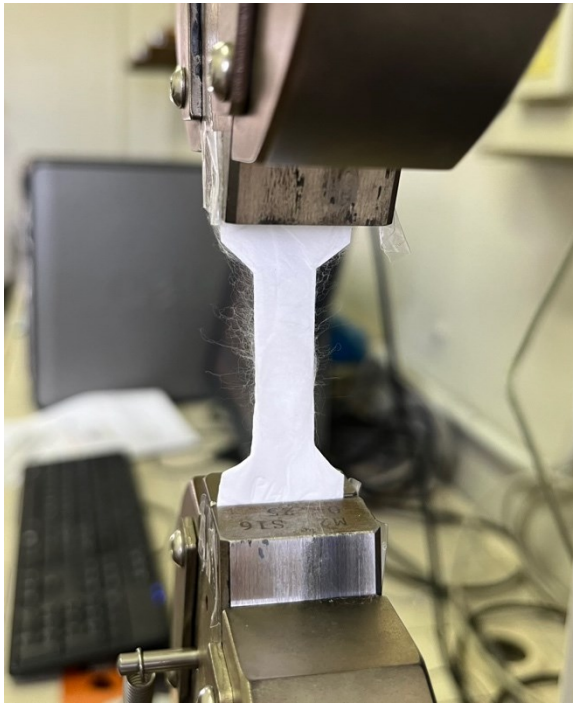


Figura 50 – Provino in fibre di PLA 6%.



Figura 51 – Rottura di un provino in fibre di PLA 6%.



Figura 52 – Provino in film di PLA 6%.



Figura 53 – Rottura di un provino in film di PLA 6%.

Una grandezza determinata tramite le prove di trazione è il *modulo di Young*, parametro che indica la tendenza del materiale a subire deformazioni in seguito ad una forza applicata. Esso corrisponde alla pendenza della prima parte della curva sforzo-deformazione (rettilenea) ed è dato dall'uguaglianza $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ in cui σ [MPa] rappresenta lo sforzo applicato e ε la deformazione (adimensionale) che si osserva nel campione.

Esprimendo il modulo di Young in funzione dell'allungamento che subisce il corpo,

$E = \frac{F L}{A \Delta L}$ dove F è la forza applicata sulla superficie A , L è la lunghezza del corpo in analisi e ΔL l'allungamento subito, si nota che il valore del modulo di Young E è inversamente proporzionale all'allungamento subito.

Dunque, si può concludere che il valore che può assumere il modulo di Young è tanto minore quanto maggiore è l'allungamento che il corpo può subire e quindi quanto più quest'ultimo è deformabile. Valori elevati indicano maggiore rigidità del campione. [32]

Le prove di trazione eseguite per i campioni di PLA, PMMA e per i blend sono state effettuate a temperatura ambiente e quindi molto al di sotto della temperatura di transizione vetrosa.

Solitamente, entrambi i polimeri sono particolarmente sensibili alla velocità di trazione e in generale ciò si manifesta con un aumento dello sforzo di snervamento e della deformazione. Maggiore è la velocità di deformazione applicata al campione polimerico e maggiore è la concentrazione degli spazi vuoti all'interno della microstruttura; di conseguenza, la risposta alla trazione è più debole. Per *microstruttura* si intende la disposizione spaziale delle unità monomeriche costituenti. [76]

- **Provini dei campioni in fibre**

Un primo confronto viene effettuato tra i dati ottenuti dai test sui campioni in fibre di PLA 4%, 6% e 8%. Il *Grafico 13* riporta l'andamento delle curve sforzo-deformazione ed è visibile come all'aumentare della concentrazione, aumenti la pendenza del tratto iniziale della curva e quindi il modulo di Young. I campioni con modulo di Young superiore sono più rigidi. Questi risultati confermano quanto osservato al SEM: le fibre di PLA 8% presentavano diametri maggiori rispetto a quelle di PLA 4% e 6%, e quindi conferiscono una maggiore rigidità al campione.

Inoltre, tutti e tre i campioni si rompono in seguito al raggiungimento del punto di snervamento, cioè al punto della curva in cui vi è un aumento della deformazione senza

aumento dello sforzo. Per quanto riguarda l'allungamento percentuale a rottura, invece, non è seguito uno specifico andamento e questo perché in tutti e tre i campioni le fibre sono depositate in modo random.

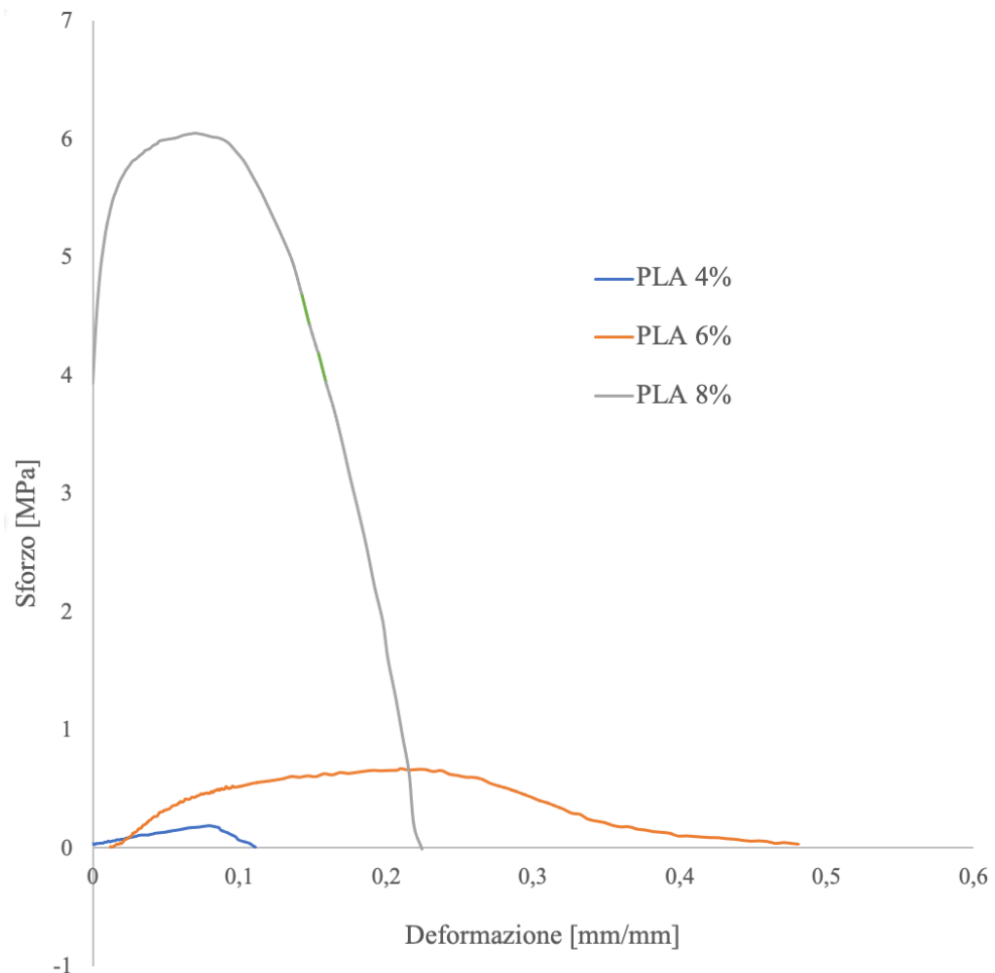


Grafico 13 - Curva sforzo-deformazione per i campioni di fibre di PLA 4%, 6% e 8%.

Come è evidenziato anche nella *Tabella 9* il campione di PLA 4% ha un modulo di Young inferiore rispetto agli altri campioni di PLA e infatti è più deformabile. In generale, il PLA si presenta relativamente fragile e viene miscelato con altri polimeri per aumentare le sue prestazioni. ^[82]

Nei blend, invece, il modulo di Young si presenta circa costante, leggermente superiore per i campioni di PLA50 e PLA40. In generale, questo parametro nei blend è inferiore rispetto al PLA 6% e ciò è dovuto al contributo di PMMA. Il PMMA, infatti, possiede un

modulo di Young inferiore rispetto al PLA e influenza anche le proprietà meccaniche dei blend.

Anche l'allungamento percentuale a rottura del PMMA è inferiore del PLA 6% e questa caratteristica è stata precedentemente osservata durante la preparazione dei tappetini di fibre e dei provini: il PMMA si presentava facilmente sfaldabile.

L'interazione che c'è tra i gruppi esteri del PLA e i gruppi carbonilici del PMMA ostacola i movimenti delle catene polimeriche durante la deformazione, migliorando la resistenza alla trazione dei blend. ^[15]

Per tutti i campioni, inoltre, lo sforzo a snervamento è inferiore rispetto allo sforzo massimo sopportabile e ciò significa che esso corrisponde al limite di deformazione elastica dei provini stessi.

Durante le prove di trazione, i campioni di PLA e i blend hanno manifestato il tipico comportamento dei materiali polimerici: nella prima fase della prova il regime era di tipo elastico, successivamente si è verificato lo snervamento e infine la rottura del campione.

[83]

Campione	Modulo di Young [MPa]	Allungamento percentuale a rottura [%]
PLA 4% fibre	3 ± 1	20 ± 6
PLA 6% fibre	25 ± 18	39 ± 16
PLA 8% fibre	193 ± 25	21 ± 10
PLA80 6% fibre	4 ± 1	14 ± 3
PLA60 6% fibre	4 ± 2	21 ± 1
PLA50 6% fibre	10 ± 3	27 ± 8
PLA40 6% fibre	10 ± 4	37 ± 14
PLA20 6% fibre	4 ± 1	3,7 ± 0,2
PMMA 10% fibre	1,601	24,55

Tabella 9 – Modulo di Young e allungamento percentuale a rottura per tutti i campioni in fibre.

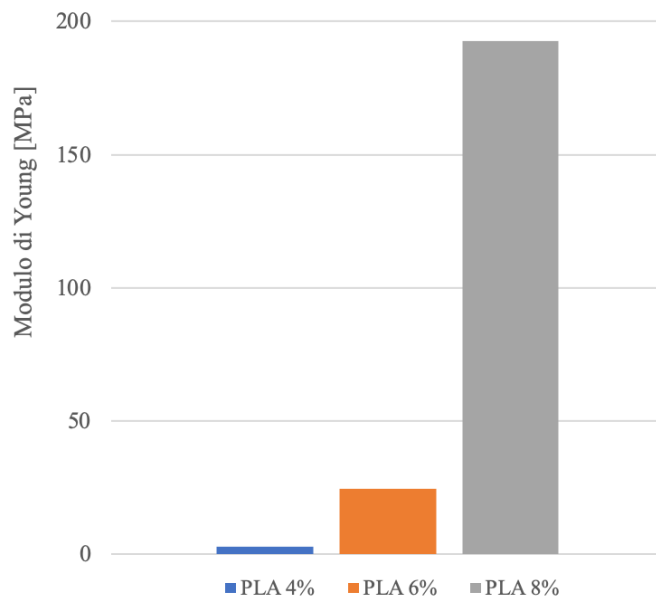


Grafico 14 – Confronto tra i moduli di Young dei campioni in fibre di PLA 4%, 6% e 8%.

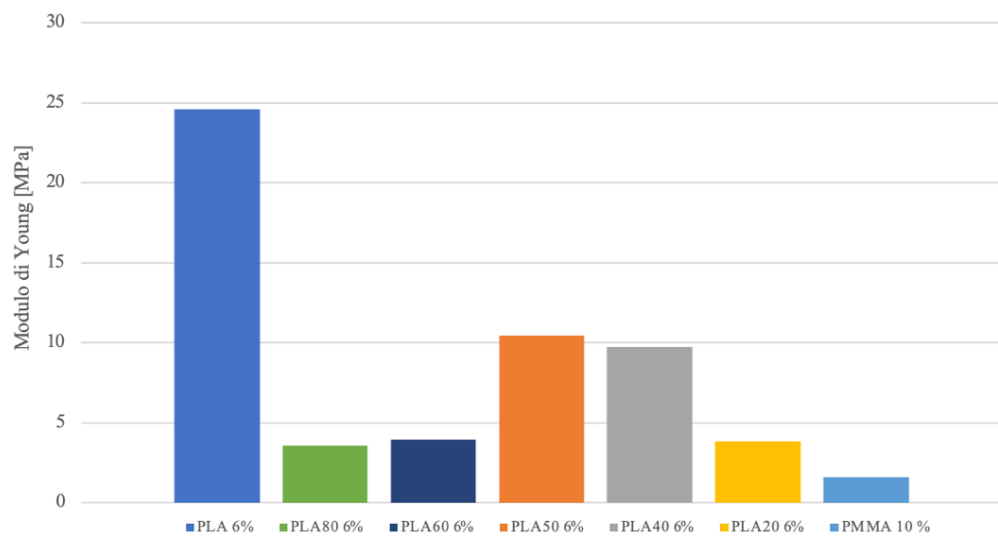


Grafico 15 – Confronto tra i moduli di Young dei campioni in fibre di PLA 6%, blend e PMMA 10%.

Un materiale polimerico è in grado di deformarsi nella direzione verso cui è applicata una certa forza, grazie alla capacità delle catene della fase amorfa di modificare la propria conformazione.

In tutti i provini di fibre studiati, le fibre sono depositate in maniera random e per questo motivo l'allungamento percentuale a rottura segue anch'esso un andamento casuale seppur con valori non troppo differenti tra loro.

- **Provini dei campioni in film**

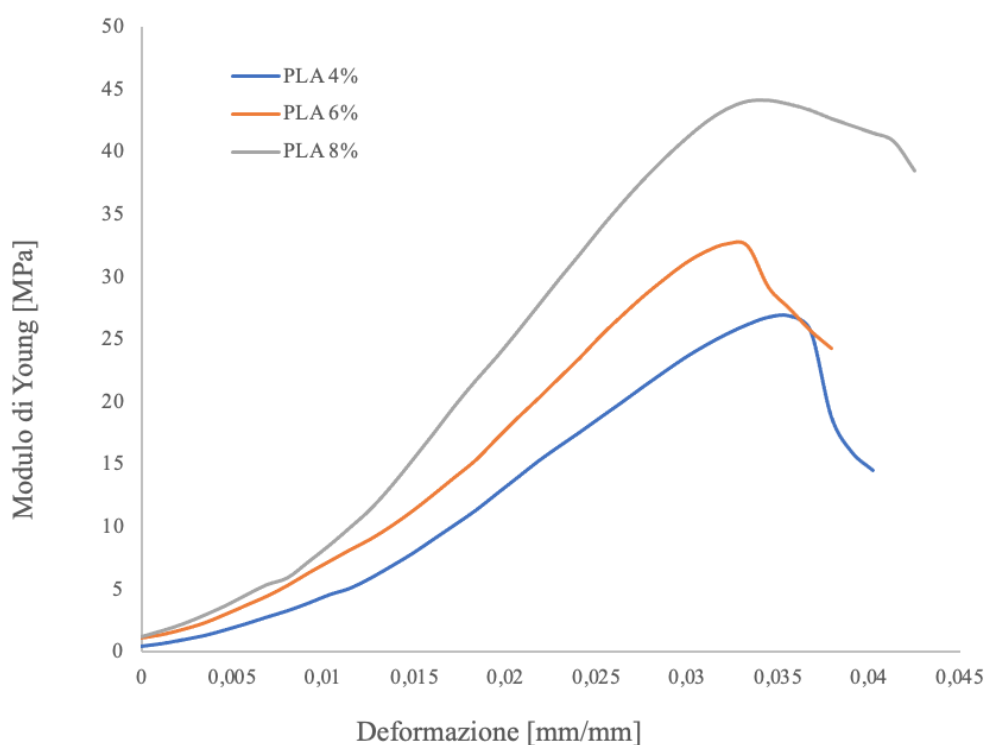


Grafico 16 - Curva sforzo-deformazione per i campioni di film di PLA 4%, 6% e 8%.

Anche per i campioni di PLA 4%, 6% e 8% in film, il modulo di Young aumenta all'aumentare della concentrazione di polimero e ciò è evidente osservando nel *Grafico 16* la pendenza della prima parte delle curve sforzo-deformazione.

Il modulo di Young dei blend polimerici in film non presenta grandi variazioni, nonostante l'errore legato a ciascuna misurazione sia elevato. Per gli errori relativi al modulo di Young e all'allungamento percentuale a rottura è stata utilizzata la semidispersione massima.

Come per i campioni in fibre, anche per i film il PMMA presenta un modulo elastico inferiore rispetto ai campioni di PLA ed esso, quando viene aggiunto al PLA, contribuisce all'abbassamento di tale parametro nei blend al 6%. I blend, infatti, possedendo un modulo di Young inferiore rispetto al PLA, presentano una maggiore elasticità e ciò è confermato anche dalle analisi SEM da cui è emerso che i diametri medi dei blend sono inferiori rispetto a quelli delle fibre PLA

Per quanto riguarda l'allungamento percentuale a rottura, invece, è evidente dalla *Tabella 10* che all'aumentare della presenza di PMMA nei blend, diminuisce il valore percentuale di allungamento a rottura del provino.

Campione	Modulo di Young [MPa]	Allungamento percentuale a rottura [%]
PLA 4% film	692 ± 98	8 ± 6
PLA 6% film	1402 ± 120	5 ± 2
PLA 8% film	1838 ± 137	9 ± 3
PLA80 6% film	667 ± 257	6 ± 1
PLA60 6% film	782 ± 187	6 ± 2
PLA50 6% film	690 ± 220	5 ± 3
PLA40 6% film	794 ± 194	2,4 ± 0,3
PLA20 6% film	878 ± 128	2 ± 1
PMMA 10% film	201 ± 60	4 ± 2

Tabella 10 – Modulo di Young e allungamento percentuale a rottura per tutti i campioni in film.

Confrontando i valori della *Tabella 9* con quelli della *Tabella 10* emergono grandi differenze, a parità di composizione del campione. Da studi presenti in letteratura ^[83] emerge che un certo campione polimerico può avere differenti proprietà meccaniche a seconda del metodo di ottenimento e delle condizioni di lavoro, con conseguente formazione di una differente microstruttura polimerica, cioè di differenti disposizioni delle unità monomeriche del polimero. Il comportamento meccanico di un campione polimerico, infatti, dipende dalla microstruttura che a sua volta dipende dalle condizioni termomeccaniche durante la lavorazione. ^[83]

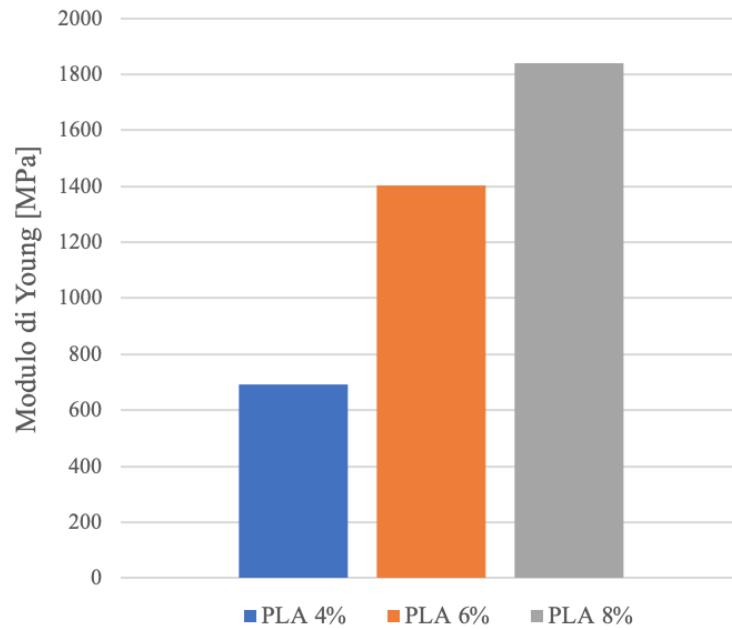


Grafico 17 – Confronto tra i moduli di Young dei campioni in film di PLA 4%, 6% e 8%.

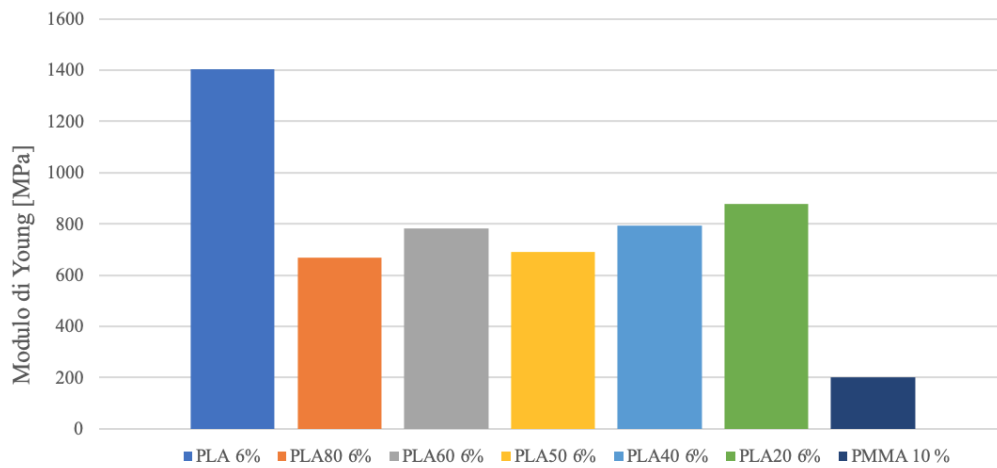


Grafico 18 – Confronto tra i moduli di Young dei campioni in film di PLA 6%, blend e PMMA 10%.

8.7 Analisi reologiche delle soluzioni polimeriche

Lo studio reologico dei campioni polimerici è finalizzato alla ricerca di correlazioni tra i parametri reologici delle soluzioni e la qualità del processo di elettrospinning.

La qualità dell'elettrofilatura è correlata alla *spinnability*, ossia la facilità di ottenimento di fibre uniformi da una determinata soluzione. Tale parametro dipende da molteplici fattori, tra cui il carattere elastico delle soluzioni polimeriche stesse e il tempo di rilassamento. È stato osservato, infatti, che le sollecitazioni elastiche aumentano esponenzialmente all'aumentare del numero di Deborah De , grandezza che tende a infinito per solidi elastici ideali e che è definita come il rapporto tra il tempo di deformazione che caratterizza la fluidità intrinseca del materiale (tempo di rilassamento) e il range di tempo t in cui si misura la risposta del materiale. [32], [65], [84]

In questo lavoro di tesi sono state eseguite analisi reologiche per le soluzioni di PLA, PMMA e i blend, precedentemente utilizzate per la produzione di fibre attraverso elettrospinning, al fine di indagare su eventuali correlazioni con il processo di elettrofilatura.

Come descritto in precedenza, le tipologie di misurazioni condotte sono due: *amplitude sweep* e *frequency sweep*.

Nelle misure di *amplitude sweep* la temperatura e la frequenza di oscillazione vengono mantenute costanti e al campione viene applicato uno sforzo crescente nel tempo. Da qui è possibile ricavare la zona viscoelastica lineare *LVER* cioè la zona in cui la struttura del campione in analisi si presenta stabile e in equilibrio. L'estremo superiore di questa zona è lo *yeld point* ed è il punto in cui si verifica il cedimento della struttura.

Nelle misure di *frequency sweep*, invece, viene applicato al campione uno *shear strain %* costante, la temperatura viene mantenuta costante e si monitora la variazione dei moduli in seguito ad un aumento della frequenza di oscillazione. È dunque possibile ricavare il punto di *overlap* tra le curve dei moduli, il quale rappresenta la variazione di comportamento del campione in analisi.

Durante le misurazioni al reometro delle soluzioni, si è osservata la formazione di un film solido di polimero sullo strumento che impediva l'ottenimento di valori affidabili. Per questo motivo nelle misure di *frequency sweep* si è optato per l'acquisizione di 3 punti per ogni decade di frequenza, al fine di ridurre il tempo di analisi.

In seguito, in *Tabella 11* e *Tabella 12*, sono riportati i parametri sperimentali con cui sono state condotte le analisi reologiche di *amplitude sweep* e di *frequency sweep* per tutti i campioni polimerici.

Amplitude sweep				
Campione	Gap [mm]	Frequenza [Hz]	Intervallo di shear strain [%]	Punti per decade
PLA 4%	0,3	0,2	0,1 - 100	5
PLA 6%	0,3	0,2	0,1 - 100	5
PLA 8%	0,3	0,2	0,1 - 100	5
PLA80 6%	0,3	0,2	0,1 - 100	5
PLA60 6%	0,3	0,2	0,1 - 100	5
PLA50 6%	0,3	0,2	0,1 - 100	5
PLA40 6%	0,3	0,2	0,1 - 100	5
PLA20 6%	0,3	0,2	0,1 - 100	5
PMMA 10 %	0,3	0,2	0,1 - 100	5

Tabella 11 – Condizioni operative per le analisi di amplitude sweep delle soluzioni.

Frequency sweep				
Campione	Gap [mm]	Intervallo di frequenza [Hz]	Shear strain [%]	Punti per decade
PLA 4%	0,3	10 - 0,05	10	3
PLA 6%	0,3	10 - 0,05	10	3
PLA 8%	0,3	10 - 0,05	10	3
PLA80 6%	0,3	10 - 0,05	10	3
PLA60 6%	0,3	10 - 0,05	10	3
PLA50 6%	0,3	10 - 0,05	10	3
PLA40 6%	0,3	10 - 0,05	10	3
PLA20 6%	0,3	10 - 0,05	10	3
PMMA 10 %	0,3	10 - 0,05	10	5

Tabella 12 – Condizioni operative per le analisi di frequency sweep delle soluzioni.

8.7.1 Misure di amplitude sweep

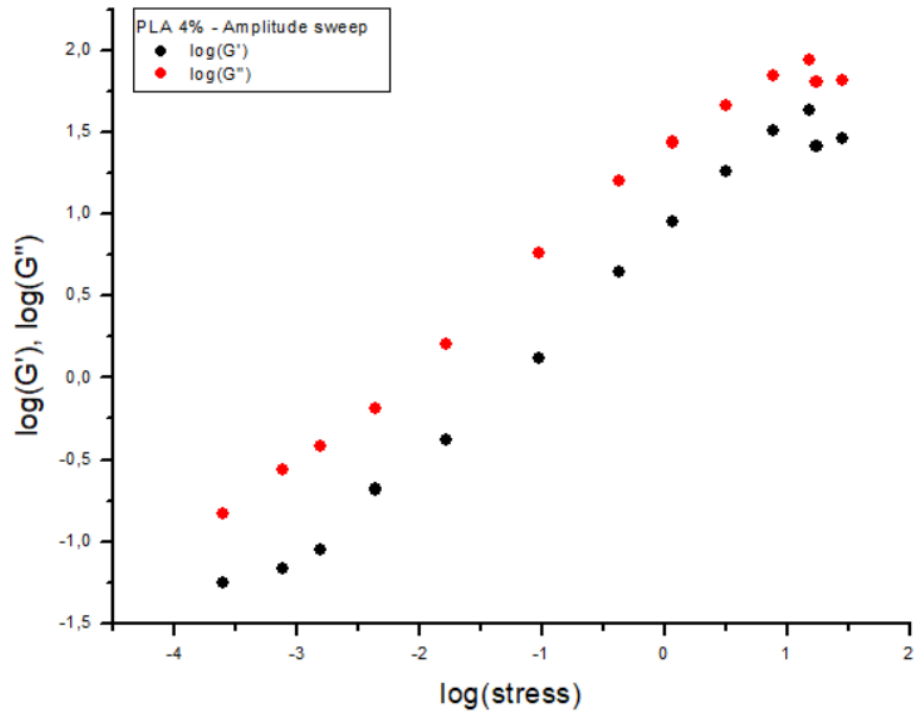


Grafico 19 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PLA 4%.

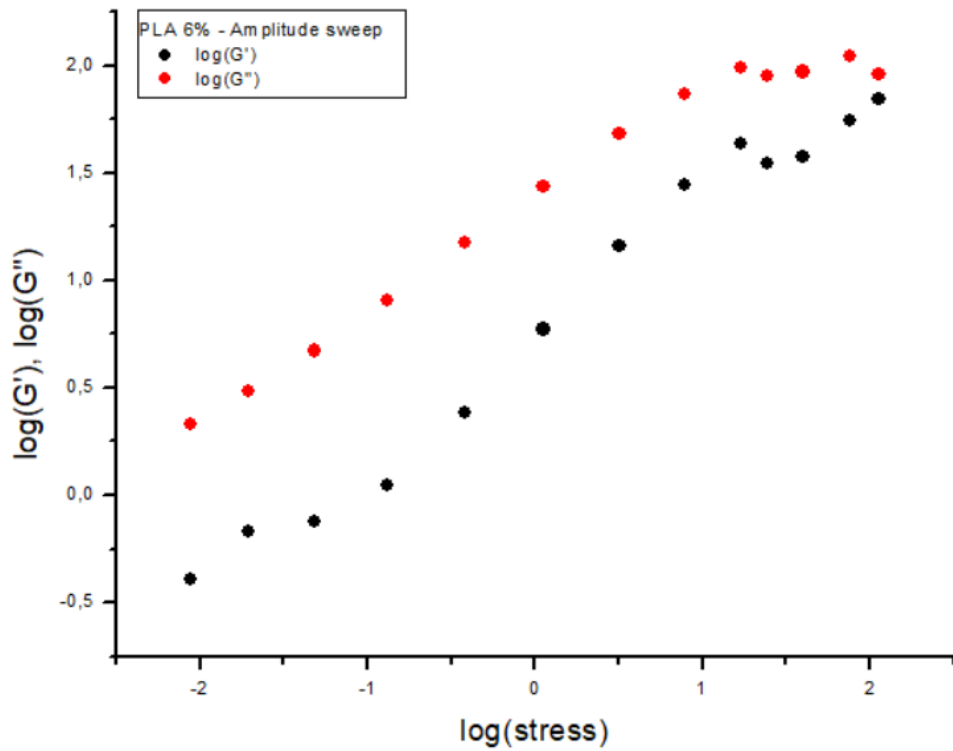


Grafico 20 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PLA 6%.

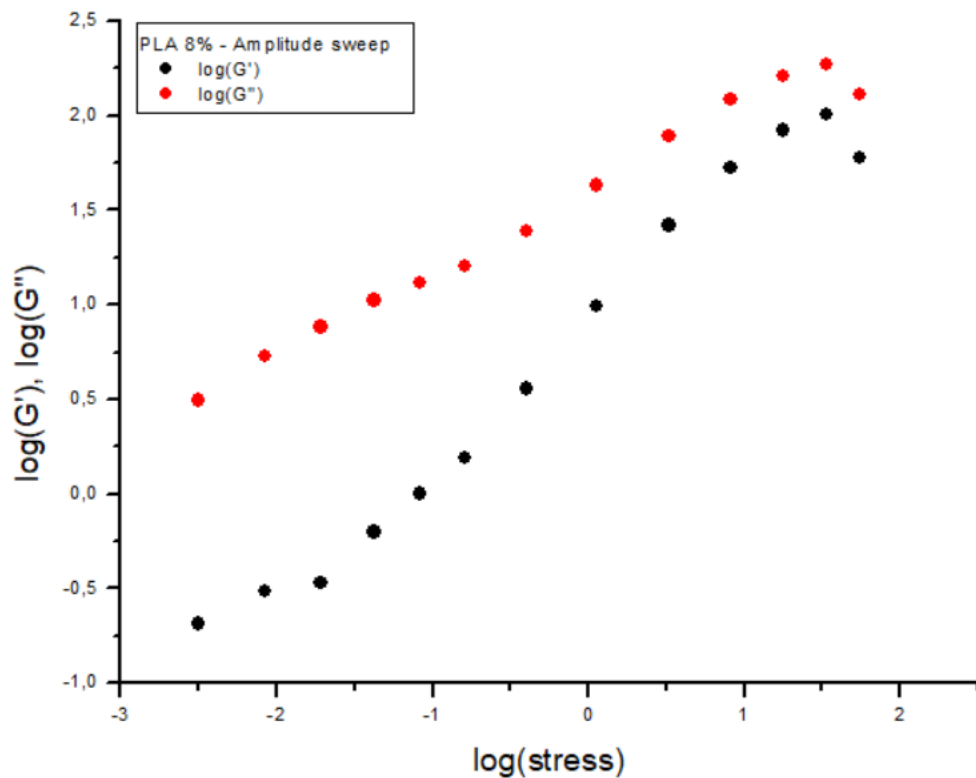


Grafico 21 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PLA 8%.

Nei tre grafici ottenuti dalle analisi di amplitude sweep per i campioni di PLA 4%, 6% e 8% (*Grafico 19*, *Grafico 20* e *Grafico 21*) emerge che le curve rosse, relative a G'' , sono sempre maggiori rispetto alle curve nere, relative a G' . Ciò sta ad indicare che in tutti e tre i campioni, quando ci si trova all'interno della zona viscoelastica lineare, il carattere viscoso predomina sul carattere elastico.

Analizzando lo sforzo a rottura dei tre campioni polimerici, si nota che la zona viscoelastica lineare è più estesa quanto maggiore è la concentrazione del polimero nella soluzione. Anche il valore di G'_{yp} è maggiore per soluzioni più concentrate. Il contributo elastico o viscoso della soluzione, infatti, è fornito dalle catene polimeriche del soluto e dunque all'aumentare della concentrazione si verifica un aumento della stabilità struttura verso sforzi applicati via via crescenti. Da ciò consegue che lo sforzo da applicare al campione prima che si verifichi il cedimento della struttura è maggiore quanto maggiore è la concentrazione della soluzione polimerica.

Inoltre, aumentando la concentrazione di polimero, cresce la differenza tra G' e G'' , tuttavia G'' rimane sempre superiore rispetto a G' .

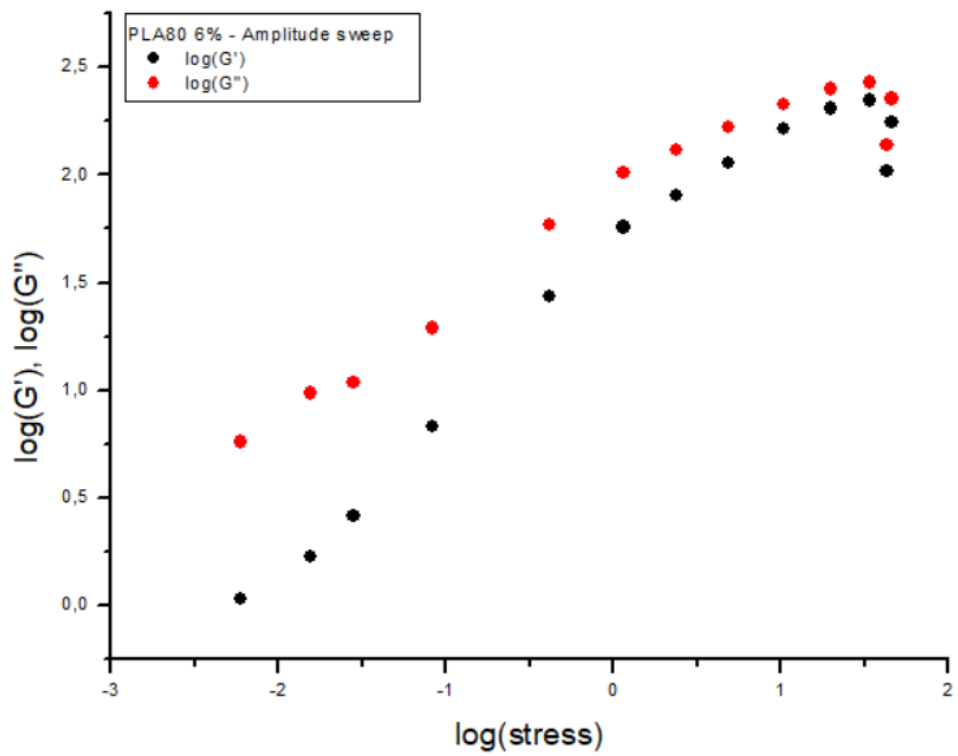


Grafico 22 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PLA80 6%.

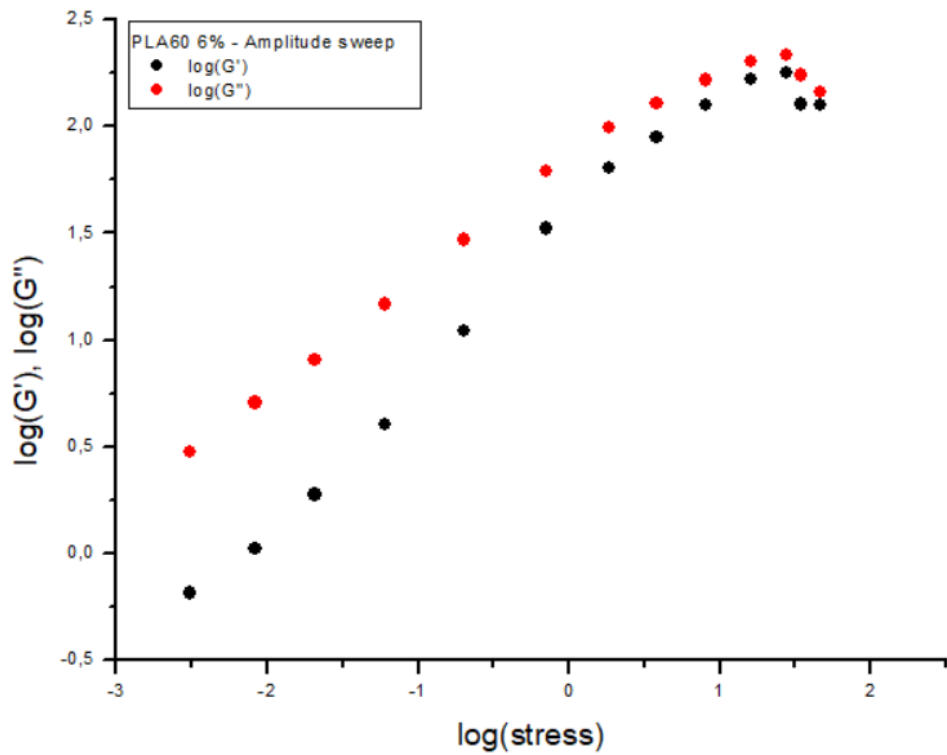


Grafico 23 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PLA60 6%.

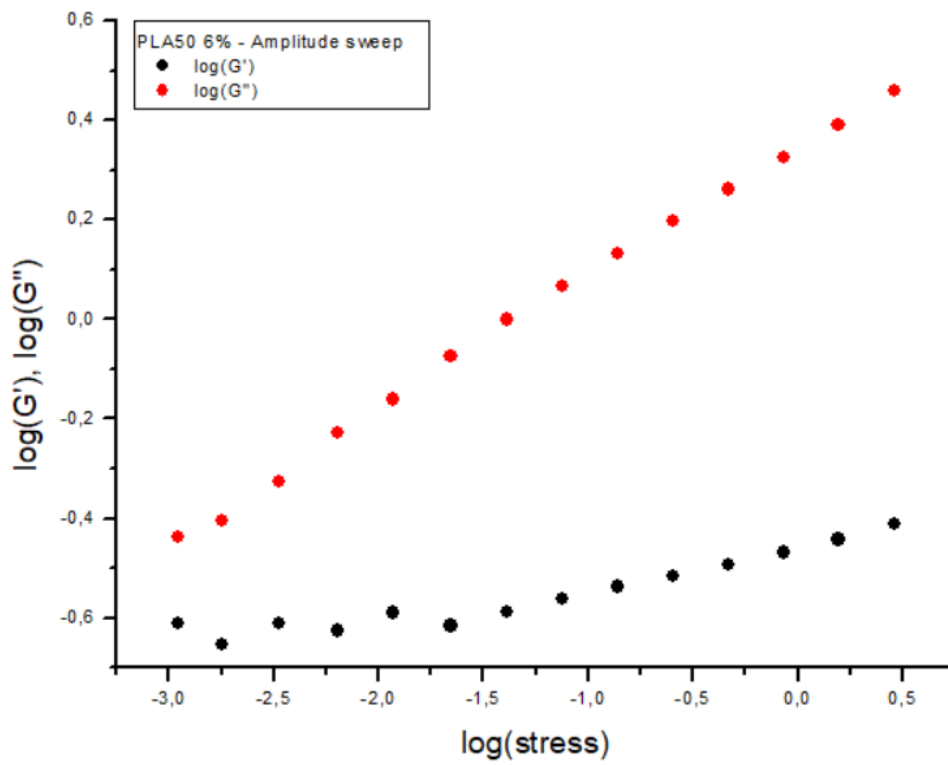


Grafico 24 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PLA50 6%.

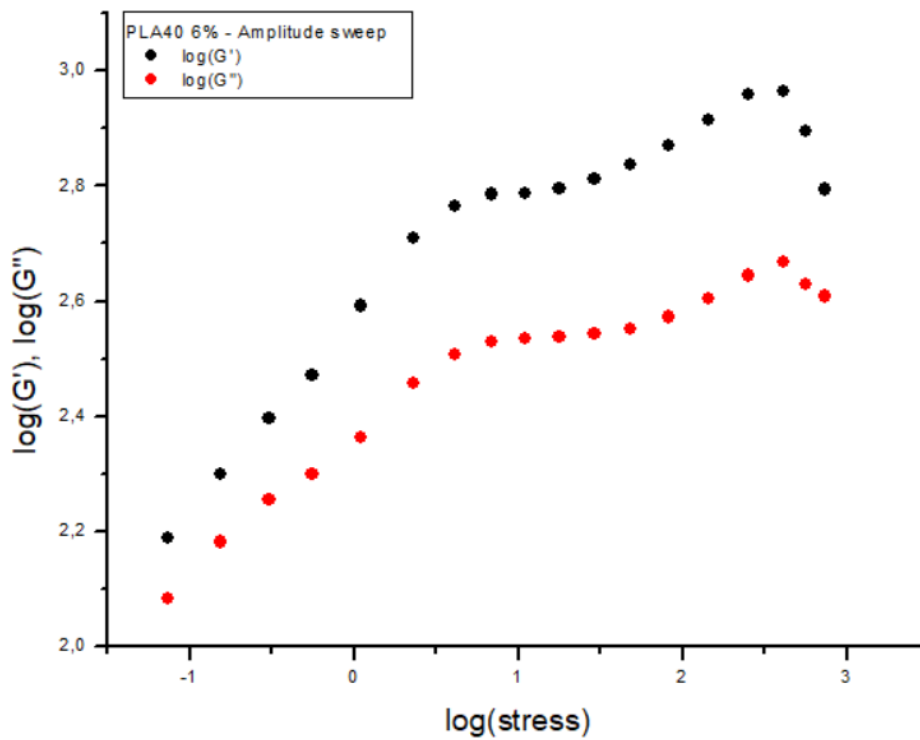


Grafico 25 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PLA40 6%.

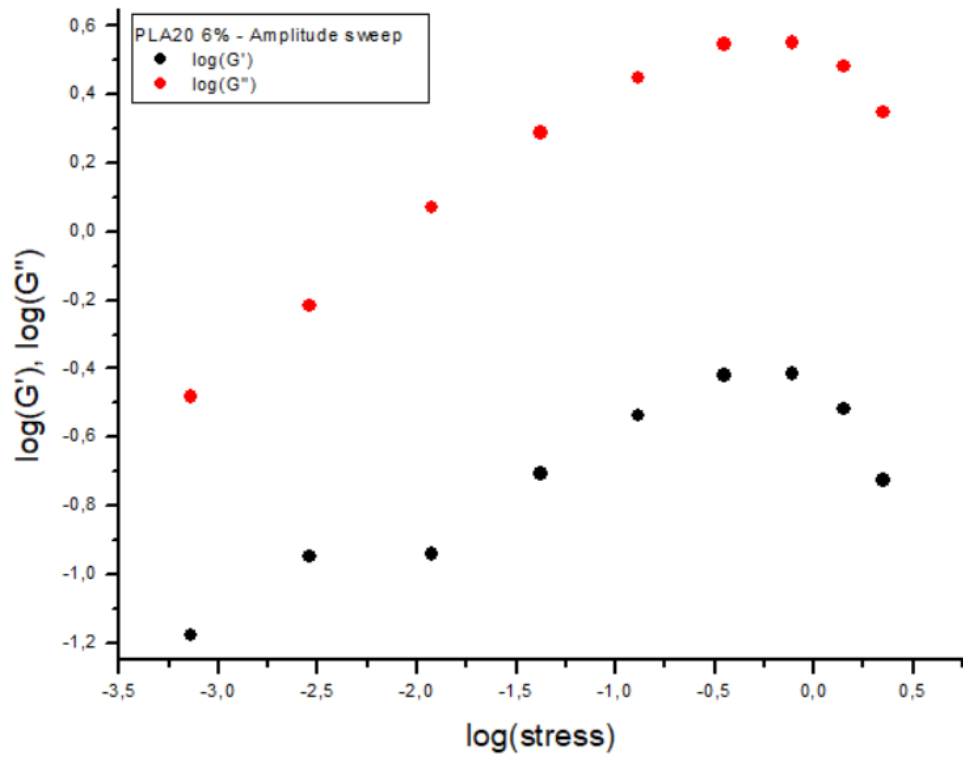


Grafico 26 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PLA20 6%.

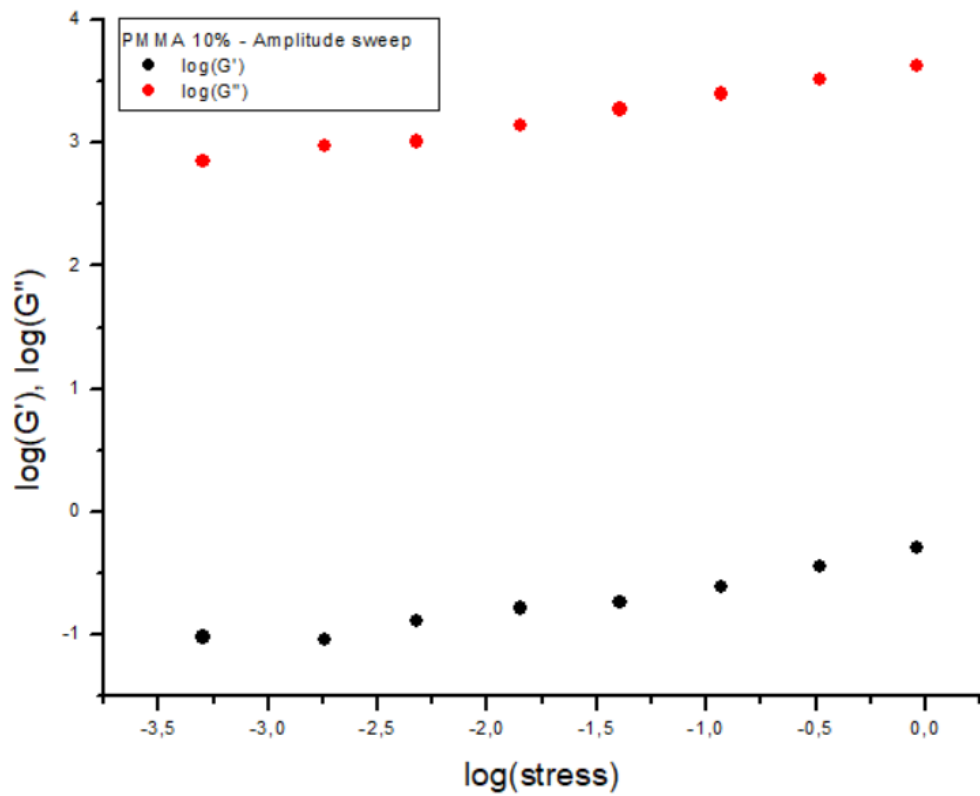


Grafico 27 – Analisi di amplitude sweep per il campione di PMMA 10%.

Come per i campioni di PLA, anche dalle analisi di amplitude sweep dei blend polimerici emerge che il carattere viscoso predomina sul carattere elastico.

L'unica eccezione è rappresentata dal campione di PLA40 6% in cui a predominare è il carattere elastico e ciò può essere dovuto alla presenza di materiale solido formato sulla geometria che ha alterato le misure. Si osserva, inoltre, che il valore di σ_{yp} per i blend diminuisce al diminuire del contributo di PLA: il valore massimo è raggiunto dal PLA80 6% e il valore minimo da PLA20 6%. Tuttavia, il campione di PLA40 6% manifesta una deviazione dall'andamento seguito dai blend.

Anche il valore di G'_{yp} per i blend diminuisce al diminuire della presenza di PLA, sempre con eccezione fatta per il PLA 40 6%.

Nel campione di PMMA 10% predomina il carattere viscoso ed esso mostra valori di σ_{yp} e G'_{yp} inferiori rispetto ai campioni di PLA e ciò contribuisce all'abbassamento di tali parametri per i blend. Per il PMMA, inoltre, la differenza tra i moduli G' e G'' nella zona viscoelastica lineare è nettamente superiore rispetto alla differenza osservata per gli altri campioni.

Campione	σ_{yp} [Pa]	G'_{yp} [Pa]	γ_{yp} [%]
PLA 4%	15,39	43,33	15,84
PLA 6%	16,84	48,30	15,73
PLA 8%	33,41	102,2	15,70
PLA 80 6%	34,48	222,3	9,895
PLA60 6%	27,7	177,7	9,950
PLA50 6%	2,907	0,388	100,1
PLA40 6%	738,7	621,9	99,48
PLA20 6%	0,773	0,385	21,55
PMMA 10%	0,923	0,514	21,56

Tabella 13 – Stress, G' e strain relativi allo yield point per le soluzioni polimeriche.

8.7.2 Misure di frequency sweep

Per ciascuna soluzione polimerica sono state effettuate 5 misurazioni di frequency sweep impostando acquisizioni di 3 punti per ogni decade di frequenza in modo tale da ridurre i tempi di analisi e dunque evitare la formazione di residui solidi che alterino i risultati, a causa dell'evaporazione dei solventi.

I grafici riportati dalle analisi di frequency sweep per le soluzioni polimeriche sono stati ottenuti effettuando una media dei punti ottenuti dalle misurazioni.

Il punto di overlap per ogni soluzione è stato ricavato dalla sovrapposizione delle curve di fitting ottenute dal software *Origin*.

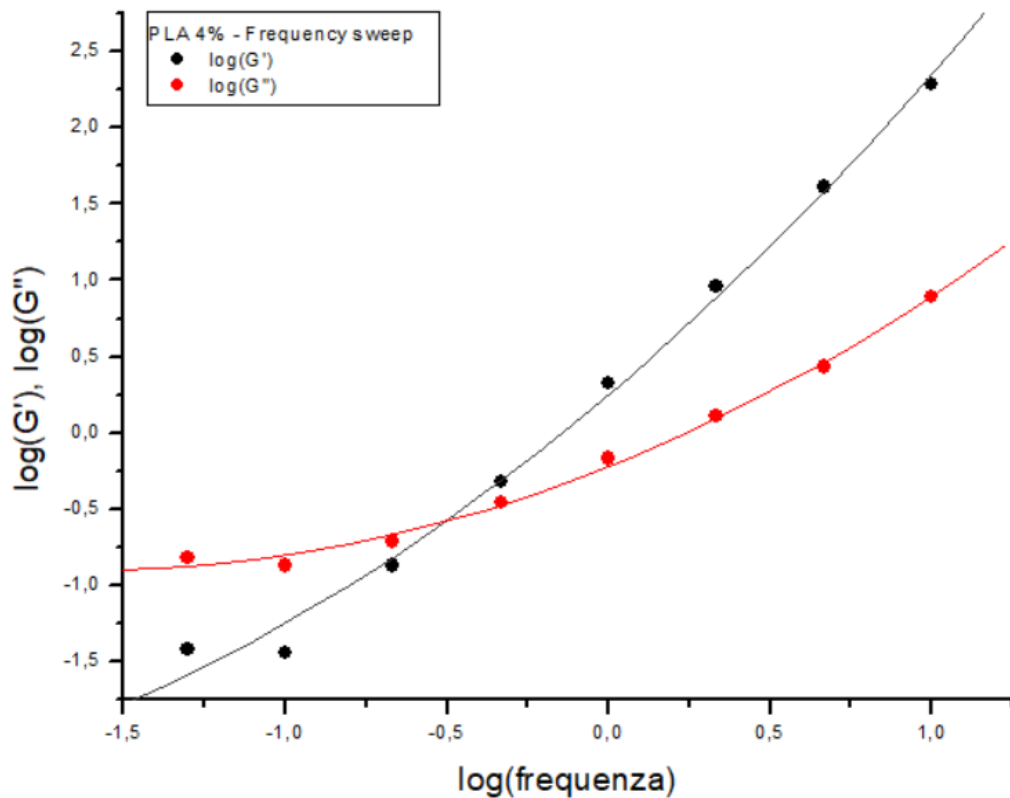


Grafico 28 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA 4%.

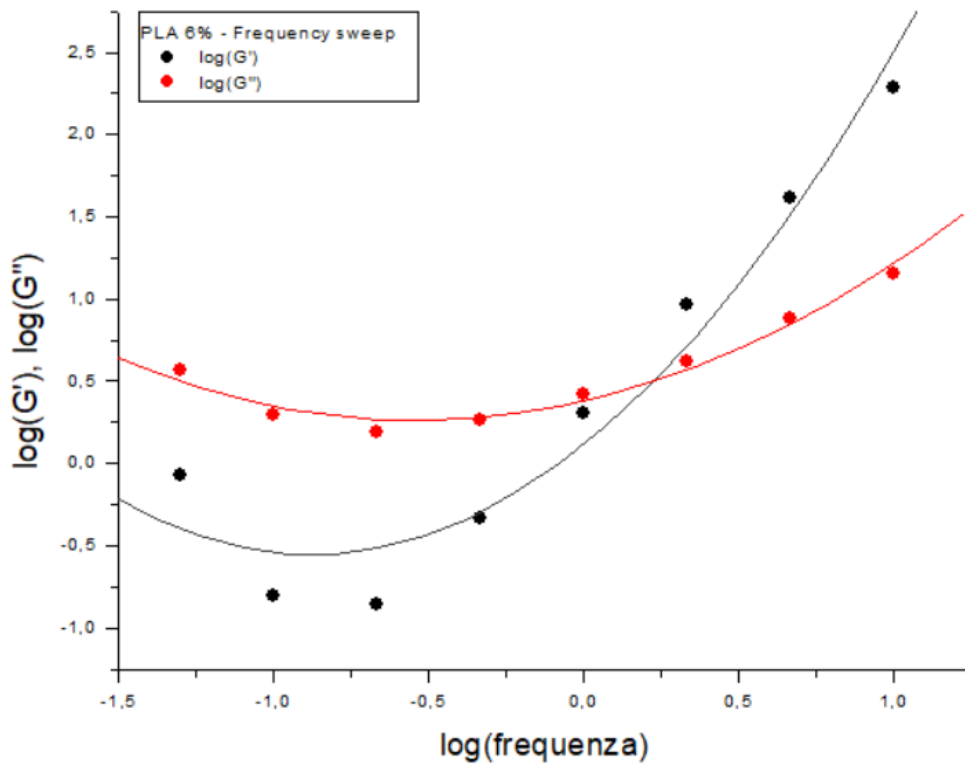


Grafico 29 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA 6%.

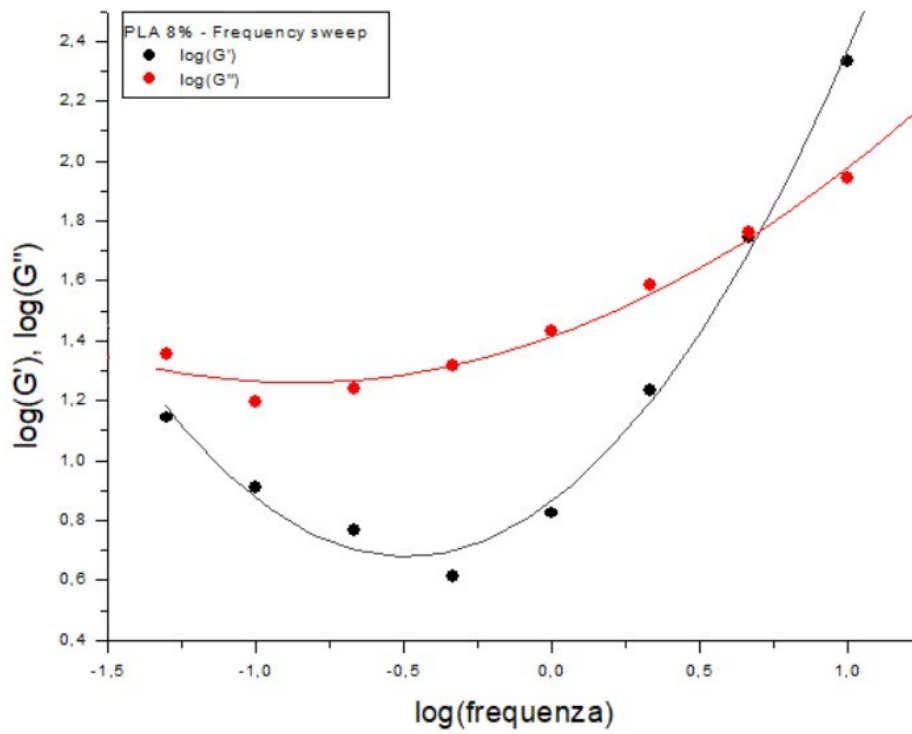


Grafico 30 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA 8%.

Dal confronto tra *Grafico 28*, *Grafico 29* e *Grafico 30* emerge che il punto di overlap si sposta verso frequenze maggiori all'aumentare della concentrazione di polimero e anche G' cresce all'aumentare della concentrazione. Le soluzioni a concentrazione maggiore, dunque, manifestano un comportamento viscoso in tempi più brevi rispetto alle soluzioni a concentrazione minore. Queste considerazioni confermano le osservazioni effettuate in seguito alla preparazione delle soluzioni di PLA: le soluzioni all'8% si presentavano subito con una viscosità maggiore rispetto alle altre.

Per tutti e tre i campioni, inoltre, a frequenze più elevate, e quindi a tempi più brevi, prevale il comportamento elastico poiché $G' > G''$; a frequenze più basse, invece, a prevalere è il comportamento viscoso poiché $G'' > G'$.

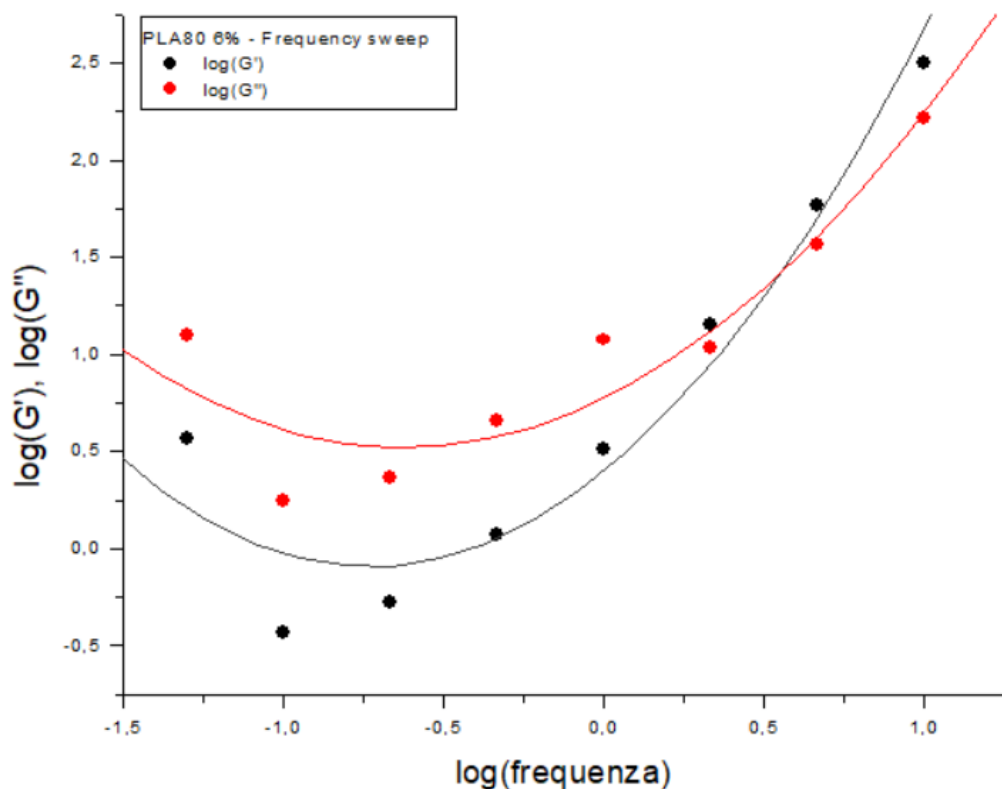


Grafico 31 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA80 6%.

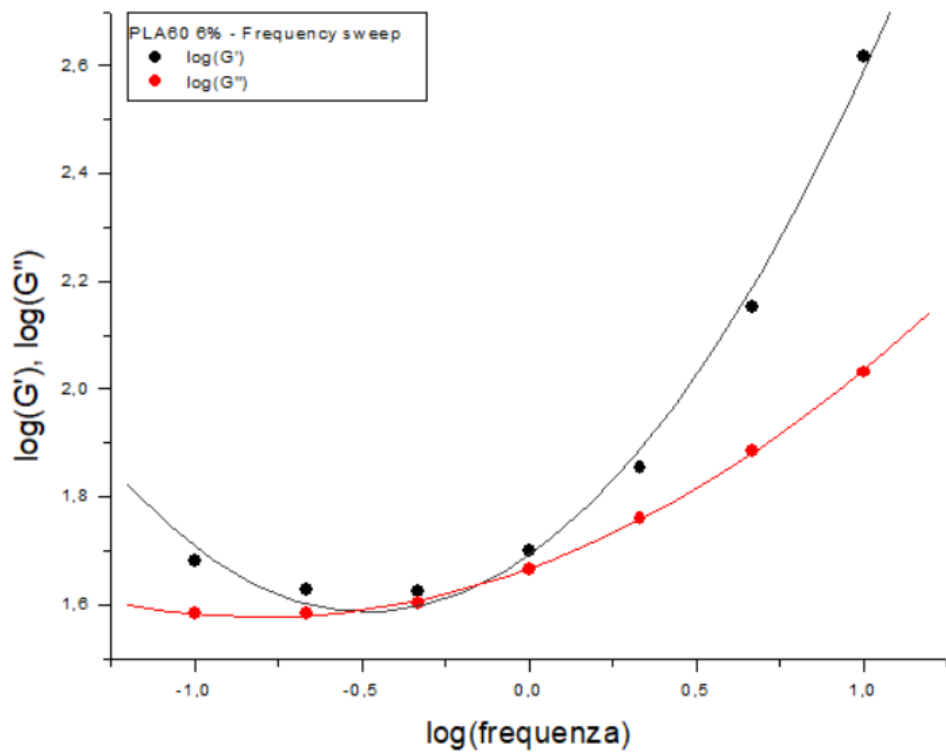


Grafico 32 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA60 6%.

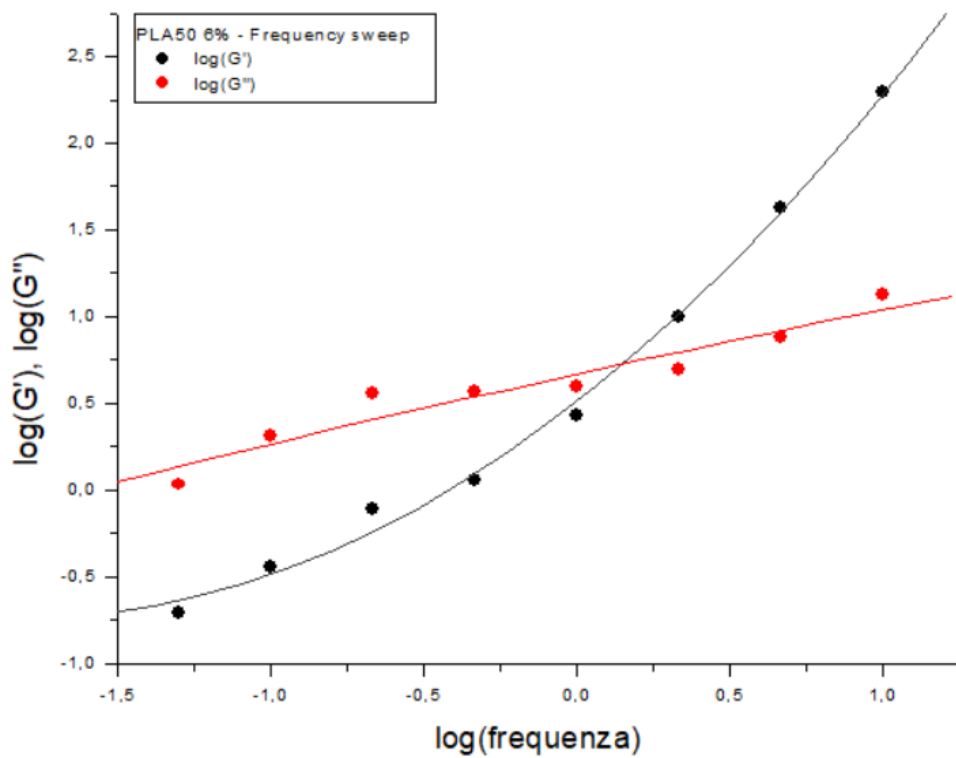


Grafico 33 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA50 6%.

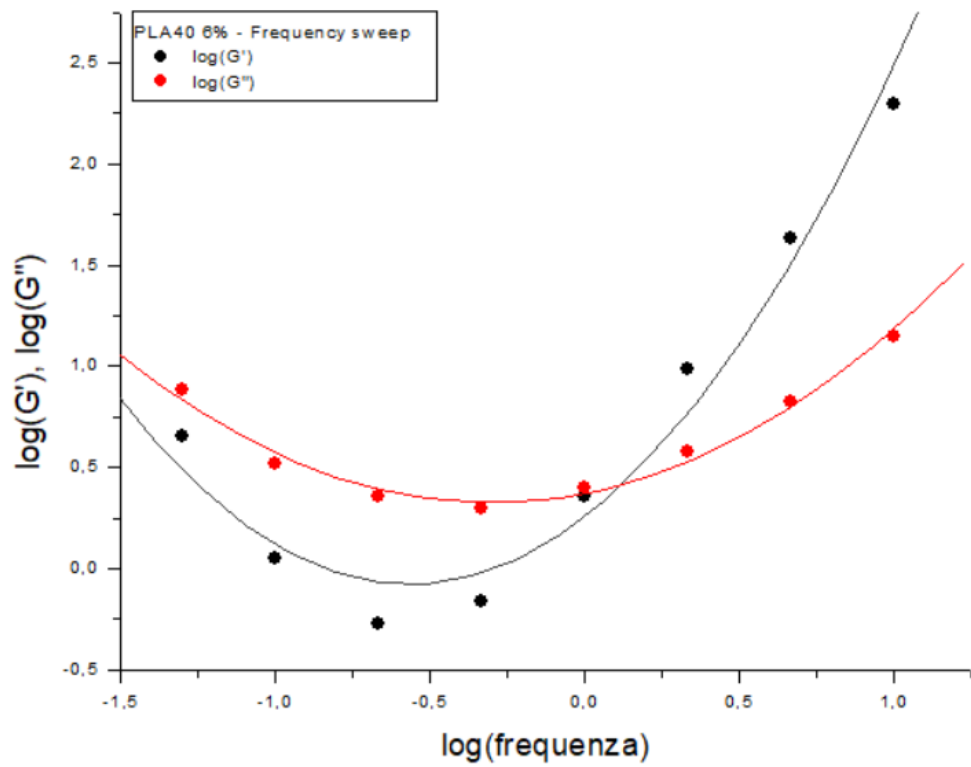


Grafico 34 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA40 6%.

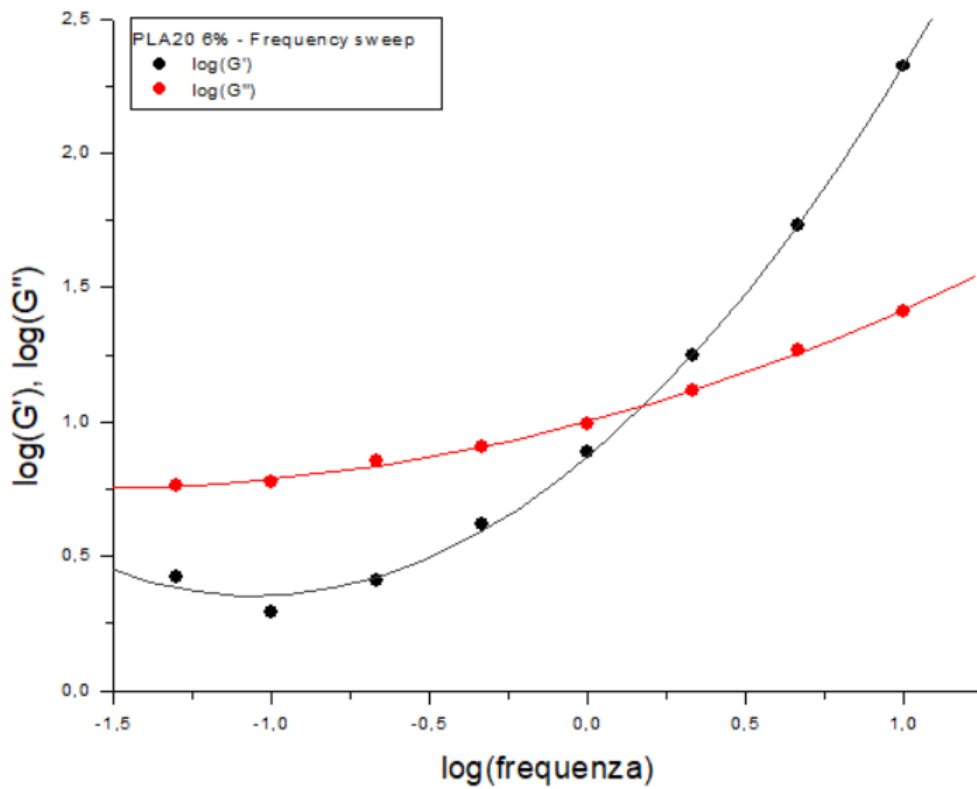


Grafico 35 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA20 6%.

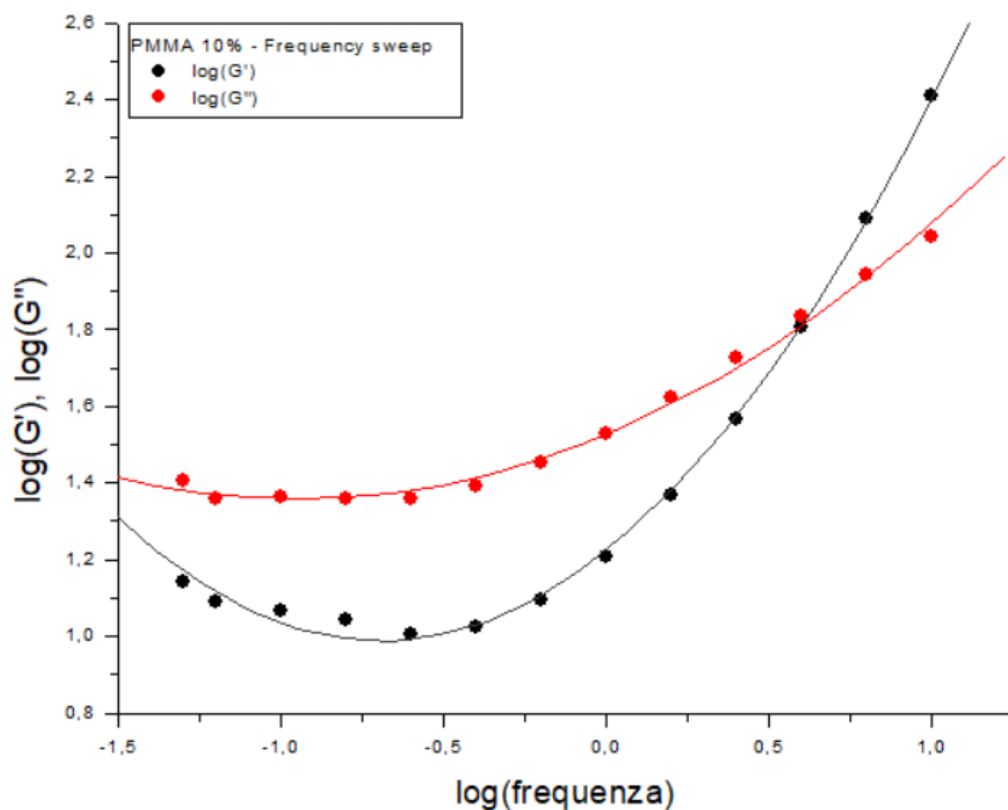


Grafico 36 – Analisi di frequency sweep per il campione di PLA50 6%.

Analizzando i grafici relativi ai blend polimerici, si nota che il punto di overlap cade tra 1,511 Hz e 3,541 Hz e non si osservano dipendenze dai contribuiti di PLA o di PMMA. Per il campione di PLA60 6% nel *Grafico 32* non si verifica l'overlap tra le curve dei due moduli: ad ogni valore di frequenza il comportamento elastico prevale sul comportamento viscoso. Tuttavia, il valore di frequenza per cui la differenza tra le due curve è minima è pari a 2,154 Hz.

A differenza dei campioni di PLA per cui è visibile una netta variazione di $\nu_{overlap}$ all'aumentare della concentrazione, per i blend non si osservano andamenti lineari né per quanto riguarda $\nu_{overlap}$, né per $G'_{overlap}$. I blend, dunque, manifestano un comportamento abbastanza simile tra di loro.

Campione	Voverlap [Hz]	G'overlap [Pa]
PLA 4%	0,311	0,262
PLA 6%	1,665	3,135
PLA 8%	5,049	58,36
PLA 80 6%	3,541	26,309
PLA60 6%	-	-
PLA50 6%	1,401	5,310
PLA40 6%	1,312	2,609
PLA20 6%	1,511	11,47
PMMA 10%	3,987	64,98

Tabella 14 – Frequenza e G' relativi al punto di overlap per le soluzioni polimeriche.

Non è semplice ottenere una correlazione tra quanto osservato e il processo di elettrospinning ma è possibile fornire un commento a seconda del punto di overlap delle soluzioni impiegate per l'ottenimento di fibre. Nel processo di elettrospinning non è facile agire sullo stress subito dalla soluzione nella zona tra l'ago e il collettore ma è possibile ricavare lo *shear rate* relativo al flusso di ciascuna soluzione nell'ago. Tale parametro è calcolabile da una derivazione della legge di Hagen-Poiseuille:

$$\xi = \frac{4V}{\pi R^3 t}$$

in cui il rapporto V/t rappresenta la portata volumetrica [cm^3/s] all'interno dell'ago e R è il raggio dell'ago [m]. Dai dati del processo di elettrofilatura e dalle caratteristiche dell'ago, lo *shear rate* risulta pari a $2,81 \text{ s}^{-1}$. [85]

In reologia, la deformazione che subisce il campione durante queste analisi è determinabile direttamente dalla velocità di oscillazione del piatto mobile. Per questo motivo, la velocità di deformazione (*shear rate*) è strettamente connessa alla frequenza di oscillazione. Le analisi di frequency sweep ci consentono di determinare i valori di frequenza ai quali predomina un comportamento elastico o viscoso e la correlazione con il processo di elettrospinning sta nel fatto che al fine di ottenere fibre, la soluzione polimerica deve possedere una certa elasticità.

Confrontando i valori di $v_{overlap}$ della *Tabella 14* con i $2,81 \text{ s}^{-1}$ calcolati per lo *shear rate*, emerge che le soluzioni di PLA a più bassa concentrazione danno luogo ad un processo di elettrofilatura di maggiore qualità poiché a $2,81 \text{ s}^{-1}$ $G' > G''$ e quindi prevale un comportamento elastico. [65], [66]

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati preparati e caratterizzati campioni polimerici in fibre e film di acido polilattico, polimetilmetacrilato e blend dei due polimeri. I solventi utilizzati per la preparazione sono cloroformio e DMF e i campioni analizzati sono: PLA 4%, PLA 6%, PLA 8%, PMMA 10% e i blend al 6% ossia PLA80, PLA60, PLA50, PLA40 e PLA20.

I due polimeri impiegati sono di notevole importanza per le loro proprietà, infatti l'acido polilattico è un polimero termoplastico e biodegradabile ed è il polimero proveniente da fonti rinnovabili maggiormente prodotto annualmente, mentre il polimetilmetacrilato, conosciuto anche con il nome commerciale *plexiglass*, è un polimero termoplastico e amorfo con ottime proprietà ottiche.

I campioni sottoforma di fibre sono stati ottenuti mediante il processo di elettrospinning attraverso deposizione random su un collettore piano; i campioni sottoforma di film, invece, sono stati prodotti da evaporazione dei solventi in stufa.

Tutti i campioni in fibre e film sono stati caratterizzati attraverso calorimetria differenziale a scansione, analisi termogravimetrica e prove di trazione. Inoltre, per le soluzioni polimeriche sono state effettuate analisi reologiche per indagare sul comportamento viscoelastico e per determinare eventuali collegamenti con i parametri e la qualità del processo di elettrospinning.

Al fine di ottenere tappetini di fibre omogenei e di evitare gocciolamenti della soluzione, nel processo di elettrospinning sono state ricercate le condizioni più adeguate variando la concentrazione dei campioni, modificando la distanza ago-collettore e variando il potenziale applicato. In seguito, le fibre ottenute sono state osservate al microscopio ottico e poi caratterizzate tramite il microscopio elettronico a scansione. Da tali osservazioni è emerso che, per i campioni di PLA, il diametro medio aumenta con l'aumentare della concentrazione di polimero. I diametri medi dei blend, invece, sono molto simili tra loro ma inferiori rispetto a quelli di PLA e PMMA analizzati singolarmente e ciò, successivamente confermato dalle prove di trazione, indica una maggiore elasticità da parte dei blend.

La caratterizzazione termica di fibre e film attraverso la calorimetria differenziale a scansione ha consentito di determinare le temperature a cui avvengono la transizione vetrosa, la cristallizzazione e la fusione, con le rispettive entalpie. Da tale analisi è stato confermato che il PMMA è un polimero amorfo e che il PLA, amorfo a temperatura

ambiente, si presenta semicristallino al di sopra di una certa temperatura, la temperatura di cristallizzazione. Le T_g di PLA e PMMA sono risultate pari a circa 60°C e 126°C. Nei termogrammi ricavati per i blend si è osservato un solo picco per la T_g a circa 60°C, conferma del fatto che i due polimeri sono miscibili. Inoltre, per i campioni in fibre si osserva una T_g maggiore rispetto ai film e così anche il grado di cristallinità: più elevato è il grado di cristallinità e più difficile è il movimento delle catene con un conseguente aumento della T_g .

Con l'analisi termogravimetrica si sono analizzate le temperature di degradazione dei polimeri e dei blend e, dunque, la loro stabilità termica. Il PLA e il PMMA hanno presentato circa la stessa stabilità termica e per entrambi i polimeri, i campioni in fibre sono risultati meno stabili termicamente rispetto a film, pellet e polvere. Non si sono osservate variazioni evidenti per i blend e la loro degradazione è avvenuta in due step i quali sono evidenziati dai due picchi nell'andamento della curva della derivata prima e il primo picco è sempre il più intenso.

Le degradazioni dei blend sono avvenute a circa 345°C e 415°C con delle lievi variazioni. Le proprietà meccaniche, invece, sono state studiate mediante delle prove di trazione eseguite con un dinamometro al fine di analizzare l'elasticità e la rigidità dei campioni. I parametri analizzati per le valutazioni meccaniche sono il modulo di Young, indice della rigidità di un materiale, e l'allungamento percentuale a rottura. Le prove sono state effettuate su dei provini a forma di osso di cane ricavati dai tappetini di fibre precedentemente ottenuti dal processo di elettrospinning e dai film ottenuti da evaporazione dei solventi in stufa. È emerso che il modulo di Young per i campioni di PLA è direttamente proporzionale alla concentrazione di polimero e ciò si verifica sia per le fibre, sia per i film. Il PMMA analizzato possiede un modulo di Young inferiore rispetto ai campioni di PLA e ciò è indice di una maggiore capacità di deformazione in seguito ad uno sforzo applicato. Tale caratteristica è stata rilevata anche nei blend: il contributo di PMMA conferisce maggiore elasticità ai blend e ciò è stato precedentemente confermato dalle osservazioni al SEM in quanto i diametri medi delle fibre dei blend risultavano inferiori rispetto a quelli delle fibre di PLA, indice, appunto, di maggiore elasticità e maggiore capacità di deformazione. Per quanto riguarda l'allungamento percentuale a rottura non sono stati osservati andamenti ben definiti.

Le analisi reologiche sono state condotte al fine di indagare su eventuali nessi tra i parametri reologici e la qualità del processo di elettrospinning. Ogni campione è stato

sottoposto ad analisi di *amplitude sweep* e di *frequency sweep*. Dalle analisi di *amplitude sweep* è emerso che nei campioni predomina il carattere viscoso su quello elastico poiché è risultato che il modulo viscoso è maggiore del modulo elastico all'interno della zona viscoelastica lineare. Per le soluzioni di PLA, σ_{yp} e G'_{yp} crescono all'aumentare della concentrazione, dimostrando che maggiore è la concentrazione di polimero e maggiore è lo sforzo massimo applicabile prima del cedimento della struttura. Nei blend, invece, si è osservata una diminuzione dei due parametri man mano che è diminuito il contributo di PLA e l'unico campione a presentare un comportamento non in linea con gli altri è stato il PLA40. Le analisi di *frequency sweep* hanno consentito di determinare il comportamento di ciascun campione in relazione alla frequenza di oscillazione applicata. In tutti i campioni si è osservato il predominio del carattere elastico a frequenze elevate, cioè per tempi brevi. Al diminuire della frequenza, cioè a tempi prolungati, si è verificata un'inversione di comportamento con la prevalenza del carattere viscoso. Per i campioni di PLA la frequenza corrispondente alla variazione di comportamento è tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione e così anche per $G'_{overlap}$. Nei blend non sono state osservate dipendenze dei parametri dalla composizione polimerica. Da tali studi reologici è stato evidenziato che più elevato è il contributo elastico di un campione e migliore è la qualità ottenuta dal processo di elettrospinning.

Questo lavoro di tesi ha permesso di indagare sulle proprietà di due polimeri al fine di sviluppare materiali che possiedano le caratteristiche migliori di entrambi. L'importanza del PLA è data dalla biodegradabilità e dalla biocompatibilità, ma spesso esse sono accompagnate da un'elevata fragilità del polimero. Dagli studi condotti è stato confermato sia che PLA e PMMA sono miscibili ma anche come il PMMA possa contribuire ad un aumento di elasticità e flessibilità dei blend di PLA/PMMA. Gli studi reologici, invece, hanno permesso di evidenziare le connessioni con la qualità del processo di elettrospinning, in cui l'elasticità riveste un ruolo di particolare importanza. Il PMMA, dunque, ha contribuito a rendere maggiormente resistente il PLA consentendo un ampio range di applicazioni, tra cui filtri, contenitori, attrezzature domestiche, imballaggi e strumenti nei settori dell'edilizia, della medicina e dello sport.

Bibliografia

- [1] Vroman, I; Tighzert, L. *Materials* **2009**, 2, 307-344
- [2] Laycock, B.; Nikolić, M.; Colwell, J. M.; Gauthier, E.; Halley, P.; Bottle, S.; George, G. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, 71, 144-189
- [3] Chandra, R.; Rustgi, R. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1273-1335
- [4] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/HTML/?uri=PI_EESC%3AEESC-2022-06068-AS (Ultimo accesso: 14/02/2024)
- [5] Amarakoon, M.; Alenezi, H.; Homer-Vanniasinkam, S.; Edirisinghe, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**, 307, DOI: 10.1002/mame.202200356
- [6] Posen, I. D.; Jaramillo, P.; Landis, A. E.; Griffin, W. M. *Environmental Research Letters* **2017**, 12, DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa60a7>
- [7] Zeng, S. H.; Duan, P. P.; Shen, M. X.; Xue, Y. J.; Wang, Z. Y. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2016**, 137, DOI: 10.1088/1757-899X/137/1/012003
- [8] Armentano, I.; Puglia, D.; Luzi, F.; Arciola, C. R.; Morena, F.; Martino, S.; Torre, L. *Materials* **2018**, 11, 795
- [9] Bahl, S.; Dolma, J.; Singh, J. J.; Sehgal, S. *Materials Today: Proceedings* **2021**, 39, 31-34
- [10] UNI EN 13432:2002 “*Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione*”
- [11] EN 14046:2003 “*Valutazione della biodegradabilità aerobica ultima dei materiali di imballaggio nelle condizioni controllate di compostaggio – Metodo mediante analisi dell’anidride carbonica rilasciata*”
- [12] EN 14045:2003 “*Valutazione della disintegrazione dei materiali di imballaggio in prove pratiche orientate in condizioni di compostaggio definite*”
- [13] Widjaja, T.; Hendrianie, N.; Nurkhamidah, S.; Altway, A.; Yusuf, B.; Fakhrizal, F.; Alifatul, A.; Pahlevi, A. *Heliyon* **2023**, 9, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17985>
- [14] Cipurković, A.; Hozorić, E.; Donlagić, N.; Marić, S.; Saletović, M.; Ademović, Z. *Technologica Acta* **2018**, 11(1), 25-35
- [15] Teoh, E. L.; Chow, W. S. *Journal of Elastomers & Plastics* **2018**, 50(7), 596-610

- [16] Ali, W.; Ali, H.; Gillani, S.; Zinck, P.; Souissi, S. *Environmental Chemistry Letters* **2023**, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01564-8>
- [17] Trivedi, A. K.; Gupta, M. K.; Singh, H. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* **2023**, *6*, 382-395
- [18] Singhvi, M.; Gokhale, D. *RSC Advances* **2013**, *3*, 13558-13568
- [19] Mazuki, N. F.; Nagao, Y.; Kufian, M. Z.; Samsudin, A. S. *Materials Today: Proceedings* **2022**, *49*, 3105-3111
- [20] Rahman, F.; Carbaugh, D. J.; Wright, J. T.; Rajan, P.; Pandya, S. G. *Microelectronic Engineering* **2020**, *224*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111238>
- [21] Zhang, P.; Xu, Q.; Mao, W.; Lv, J.; Tang, H.; Tang, H. *Polymers* **2023**, *15*, 2501
- [22] Abdel-Wahab, A. A.; Ataya, S.; Silberschmidt, V. V. *Polymer Testing* **2017**, *58*, 86-95
- [23] Forte, M. A.; Silva, R. M.; Tavares, C. J.; Silva, R. F. *Polymers* **2021**, *13*, 1346
- [24] Chang, H. Y.; Chang, C. C.; Cheng, L. P. *MATEC Web of Conferences* **2019**, *264*, DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201926403004>
- [25] Mangin, R.; Vahabi, H.; Sonnier, R.; Chivas-Joly, C.; Lopez-Cuesta, J. M. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *174*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109104>
- [26] Rapp, G.; Samuel, C.; Odent, J.; Raquez, J. M.; Dubois, P.; Bussiere, P. O.; Gardette, J. L.; Therias, S. *Polymer Degradation and Stability* **2018**, *150*, 92-104
- [27] Hamad, K.; Kaseem, M.; Ayyoob, M.; Joo, J.; Deri, F. *Progress in Polymer Science* **2018**, *85*, 83-127
- [28] Nguyen, T. H.; Vayer, M.; Sinturel, C. *Applied Surface Science* **2018**, *427*, 464-470
- [29] Gonzalez-Garzon, M.; Shahbikian, S.; Huneault, M. A. *Journal of Polymer Research* **2018**, *25*:58, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1438-1>
- [30] Samuel, C.; Raquez, J.M.; Dubois, P. *Polymer* **2013**, *54*, 3931-3939
- [31] Eguiburu, J. L.; Irui, J. J.; Fernandez-Berridi, M. J.; San Román, J. *Polymer* **1998**, *39*(26), 6891-6897

- [32] Marega, C., dispense di lezione del corso di Chimica Industriale Macromolecolare, A.A. 2020/2021
- [33] Tan, C. J.; Andriyana, A.; Ang, B. C.; Wong, D. *European Polymer Journal* **2020**, *137*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109924>
- [34] Li, Y.; Zhu, J.; Cheng, H.; Li, G.; Cho, H.; Jiang, M.; Gao, Q.; Zhang, X. *Advanced Materials Technologies* **2021**, *6*, DOI: 10.1002/admt.202100410
- [35] Abbasipour, M.; Khajavi, R. *Advances in Polymer Technology* **2013**, *32(3)*, DOI: 10.1002/adv.21363
- [36] El-Aswar, E. I.; Ramadan, H.; Elkik, H.; Taha, A. G. *Journal of Environmental Management* **2022**, *301*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113908>
- [37] Partheniadis, I.; Nikolakakis, I.; Laidmäe, I.; Heinämäki, J. *Processes* **2020**, *8*, 673
- [38] Wei, L.; Qin, X. *Textile Research Journal* **2016**, *86(17)*, 1885-1898
- [39] Mundra, S. S.; Pardeshi, S. S.; Bhavikatti, S. S.; Nagras, A. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *46*, 1229-1234
- [40] Granozzi, G., dispense di lezione del corso di Chimica Inorganica dei Materiali, A.A. 2020/2021
- [41] Wang, B.; Chen, Z.; Zhang, J.; Cao, J.; Wang, S.; Tian, Q.; Gao, M.; Xu, Q. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *457*, 318-325
- [42] Yang, G.; Chang, W.; Yan, W. *J Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *69*, 473-479
- [43] Qin, D.; Sang, L.; Zhang, Z.; Lai, S.; Zhao, Y. *Polymers* **2022**, *14*, 1062
- [44] Kenry; Lim, C. T. *Progress in Polymer Science* **2017**, *70*, 1-17
- [45] Wang, L.; Ryan, J. *Electrospinning for tissue regeneration* **2011**, 15-21
- [46] Thavasi, V.; Singh, G.; Ramakrishna, S. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 205
- [47] Bhatdwaj, N.; Kundu, S. C. *Biotechnology Advances* **2010**, *28*, 325- 347
- [48] Contreras-Cáceres, R.; Cabeza, L.; Perazzoli, G.; Díaz, A.; López-Romero, J. M.; Melguizo, C.; Pradoos, J. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 656
- [49] Chesterman, J.; Zhang, Z.; Ortiz, O.; Goyal, R.; Kohn, J. *Principles of Tissue Engineering* **2020**, *18*, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818422-6.00019-8>

- [50] Liu, M.; Duan, X. P.; Li, Y. M.; Yang, D. P.; Long, Y.Z. *Materials Science and Engineering C* **2017**, *76*, 1413-1423
- [51] Archana, D.; Dutta, J.; Dutta, P. K. *International Journal of Biological Macromolecules* **2013**, *57*, 193-203
- [52] Li, Z.; Zhang, J. W.; Yu, L. G.; Zhang, J. W. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 6173-6195
- [53] Teo, W. E.; Ramakrishna, S. *Nanotechnology* **2006**, *17*, R89-R106
- [54] El Fawal, G. F. *Egyptian Journal of Chemistry* **2020**, *63(4)*, 1279-1303
- [55] Fakhri, M. A.; Khan, J.; Mariatti, M.; Hamid, Z. A. A.; Marsilla, K. I. K.; Vilay, V.; Todo, M. *Materials Today: Proceedings* **2022**, *66*, 2742-2746
- [56] Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2223-2253
- [57] Islam, M. S.; Ang, B. C.; Andriyana, A.; Afifi, A. M. *SN Applied Science* **2019**, *1*, 1248
- [58] Zander, N. E. *Polymers*, **2013**, *5*, 19-44
- [59] Cheng, Y.; Zhang, Y.; Wu, H. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* **2022**, *9*, DOI: 10.3389/fbioe.2021.807533
- [60] Araújo, E. S.; Nascimento, M. L. F.; de Oliveira, H. P. *Fibers & Textiles in Eastern Europe* **2016**, *24*, 22-29
- [61] Smith, D. J. *Microsc. Microanal.* **2003**, *9(2)*, 1560-1561
- [62] Saadatkah, N.; Garcia, A. C.; Ackermann, S.; Leclerc, P.; Latifi, M.; Samith, S.; Patience, G. S.; Chaouki, J. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2020**, *98*, 34-43
- [63] Regev, O.; Vandebril, S.; Zussman, E.; Clasen, C. *Polymer* **2010**, *51*, 2611-2620
- [64] Pontrelli, G.; Gentili, D.; Coluzza, I.; Pisignano, D.; Succi, S. *Mechanics Research Communications* **2014**, *61*, 41-46
- [65] Gadkari, S. *Polymers* **2017**, *9*, 501
- [66] Yu, J. H.; Fridrikh, S. V.; Rutledge, G. C. *Polymer* **2006**, *47*, 4789-4797

- [67] O'Grady, C. *Fundamentals of Rotational Rheology & its Importance to Dispersion Stability*, Malvern Instruments, **2016**
- [68] *Rheology Theory and Applications* in <https://www.tainstruments.com>
- [69] Nobeshima, T.; Ishii, Y.; Sakai, H.; Uemura, S.; Yoshida, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **2018**, *57*, DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.05GC06>
- [70] Qian, Y. F.; Su, Y.; Li, X. Q.; Wang, H. S.; He, C. L. *Iranian Polymer Journal* **2010**, *19*(2), 123-129
- [71] Frassetto, E. *Studio reologico di soluzioni di acido polilattico, acido poliglicolico e copolimeri e preparazione di fibre mediante elettrospinning*, tesi di laurea magistrale, Università degli studi di Padova, A.A. 2020/2021
- [72] <https://ceasc.unipd.it/attivita/strumenti-in-dotazione/> (Ultimo accesso: 14/02/2024)
- [73] Stagnaro, P.; Luciano, G.; Utzeri, R. *La calorimetria differenziale a scansione e l'analisi termogravimetrica nella caratterizzazione termica dei materiali polimerici*, Istituto per lo Studio delle Macromolecole del CNR, ISMAC-CNR sede di Genova
- [74] Monnier, X.; Saiter, A.; Dargent, E. *Thermochimica Acta* **2017**, *648*, 13-22
- [75] Kang, H.; Kim, D. S. *Polymer Composites* **2023**, *44*, 7727-7736
- [76] Rezgui, F.; Swistek, M.; Hiver, J. M.; G'Sell, C.; Sadoun, T. *Polymer* **2005**, *46*, 7370-7385
- [77] Haque, M. K.; Kawai, K.; Suzuki, T. *Carbohydrate Research* **2006**, *341*, 1884-1889
- [78] Kim, I. H.; Lee, S. C.; Jeong, Y. G. *Fibers and Polymer* **2010**, *10*(5), 687-693
- [79] Becker Peres, L.; Becker Peres, L.; Faria, T. J.; Vitor de Assis, J.; Vieira de Almeida, M.; Gonçalves, O. H.; Hermes de Araújo, P. H.; Sayer, C. *Colloid. Polym. Sci.* **2017**, *295*, 1621-1633
- [80] Tábi, T.; Sajó, I. E.; Szabó, F.; Luyt, A. S.; Kovács, J. G. *eXPRESS Polymer Letters* **2010**, *4*(10), 659-668
- [81] Witkowski, A.; Stec, A. A.; Hull, T. R. *SFPE Handbook of Fire Engineering* **2016**, *7*, 167-254
- [82] Pinto, V. C.; Ramos, T.; Alves, S.; Xavier, J.; Tavares, P.; Moreira, P. M. G. P.; Guedes, R. M. *Procedia Engineering* **2015**, *114*, 635-642

[⁸³] Mirkhalaf, S. M.; Fagerström, M. *Mech Time-Depend Mater.* **2021**, *25*, 119-131

[⁸⁴] Khandavalli, S.; Chen, Y.; Sharma-Nene, N.; Rajan, K. S.; Sur, S.; Rothstein, J. P.; Cullen, D. A.; Neyerlin, K. C.; Mauger, S. A.; Ulsh, M. *Journal of Polymer Science* **2022**, *61*, 1495-1512

[⁸⁵] <https://wiki.anton-paar.com/it-it/esempi-del-calcolo-delle-velocita-di-taglio/> (Ultimo accesso (14/02/2024))