

POLITECNICO DI TORINO



**Politecnico
di Torino**

Corso di Laurea in Ingegneria Biomedica

Tesi di Laurea Magistrale

**Funzionalizzazione superficiale di
membrane fibrose polimeriche
ottenute tramite electrospinning e
fotoreticolazione**

Relatori

prof.ssa Vitale Alessandra
prof.ssa Bongiovanni Roberta Maria
prof.ssa Kianfar Parnian

Candidato

Zinnarosu Riccardo

Marzo 2022

Indice

Elenco delle figure	v
Elenco delle tabelle	ix
1 Introduzione	1
2 Stato dell'arte	4
2.1 Processo di electrospinning	4
2.1.1 Parametri regolatori	6
2.1.2 Electrospinning di lattici	9
2.2 Reticolazione foto-indotta	11
2.2.1 Foto-reticolazione tiolo-ene	12
2.3 Funzionalizzazione superficiale	14
2.3.1 Metodi chimici	15
2.3.2 Metodi fisici	17
2.3.3 Metodi biologici	18
2.4 Funzionalizzazione di fibre elettrofilate	20
3 Materiali e metodi	23
3.1 Materiali utilizzati	23
3.2 Preparazione delle soluzioni	28
3.3 Electrospinning	29

3.4	Reticolazione foto-indotta	30
3.5	Trattamento delle fibre	31
3.6	Microscopio ottico	32
3.7	Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)	33
3.8	Spettroscopia FT-IR (Fourier Transform Infrared)	34
3.9	Angolo di contatto	35
4	Risultati e discussione	37
4.1	Preparazione delle membrane fibrose	37
4.2	Funzionalizzazione	40
4.2.1	Spettroscopia FT-IR	41
4.3	Analisi morfologica	45
4.4	Proprietà superficiali	49
4.5	Prove di filtrazione	59
5	Conclusioni	62
	Riferimenti bibliografici	64

Elenco delle figure

2.1	Struttura base dell'electrospinning [3].	6
2.2	Schema di funzionamento dell'electrospinning di dispersioni [6]. . .	10
2.3	Meccanismo della reazione di fotopolimerazione dei sistemi tiolo-ene [9].	12
2.4	Rappresentazione schematica di alcune delle tecniche di funzionalizzazione superficiale [12].	15
2.5	Rappresentazione schematica della funzione dei materiali biofunzionalizzati [13].	19
2.6	Alcune delle possibili applicazioni delle fibre elettrofilate con proprietà di bagnabilità. (a) Membrana per la separazione di acqua/olio. (b) Sensore di umidità. (c) Superfici superidrofobiche impiegate come materiali autopulenti. (d) Micrografia a fluorescenza che mostra l'adesione di mioblasti su di un tessuto electrospinnato [16].	22
3.1	Struttura chimica dell'SBR, ottenuto dalla copolimerizzazione di butadiene e stirene [20].	24
3.2	Struttura chimica del PEO.	24
3.3	Struttura chimica del Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TRIS).	25
3.4	Struttura chimica del Darocur 1173.	25
3.5	Struttura chimica del TPO.	26

3.6	Struttura chimica del PDMS.	26
3.7	Struttura chimica del PFPAAE [21].	27
3.8	Struttura chimica del Toluene.	27
3.9	Struttura chimica del Dichloromethane.	28
3.10	Struttura chimica del 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane.	28
3.11	Sistema di Electrospinning utilizzato.	29
3.12	(a) Strumento utilizzato per irraggiare i campioni, (b) Radiometro.	31
3.13	Microscopio Olympus BX53M.	33
3.14	Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM).	34
3.15	Nicolet Thermo Scientific iS50 FTIR Spectrometer.	35
3.16	FTA1000 Drop Shape Instrument.	36
4.1	Spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR elettrofilate: senza trattamento, dopo 5 minuti di irraggiamento UV e dopo il trattamento in acqua.	39
4.2	Confronto tra gli spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR elettrofilate: senza trattamento, dopo 5 minuti di irraggiamento UV e dopo il trattamento in acqua.	39
4.3	Immagini al microscopio con lente 50x dei trattamenti a cui sono state sottoposte le fibre di SBR prima della funzionalizzazione.	40
4.4	Spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR funzionalizzate con il PDMS e con il PFPAAE.	43
4.5	Spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR in seguito al trattamento in acqua e dopo funzionalizzate con il PDMS e con il PFPAAE.	43
4.6	Confronto tra gli spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR in seguito al trattamento in acqua e dopo funzionalizzate con il PDMS e con il PFPAAE.	44

4.7	Confronto tra gli spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR in seguito all'electrospinning, all'irraggiamento UV, al trattamento in acqua e dopo funzionalizzate con il PDMS e con il PFP AE.	44
4.8	Analisi al FESEM di fibre di SBR dopo trattamento in acqua. . . .	46
4.9	Analisi al FESEM di fibre di SBR immerse per 1 minuto in soluzione di funzionalizzazione con PDMS al 5wt%	47
4.10	Analisi al FESEM di fibre di SBR immerse per 30 minuti in soluzione di funzionalizzazione con PDMS al 5wt%	47
4.11	Analisi al FESEM di fibre di SBR immerse per 1 minuto in soluzione di funzionalizzazione con PFP AE al 5wt%.	48
4.12	Analisi al FESEM di fibre di SBR immerse per 30 minuti in soluzione di funzionalizzazione con PFP AE al 5wt%.	48
4.13	Confronto tra l'angolo di contatto di fibre con e senza trattamento in acqua.	50
4.14	Angolo di contatto in olio e in acqua di fibre post trattamento in acqua.	50
4.15	Angolo di contatto 2wt% PDMS in aria.	51
4.16	Angolo di contatto 2wt% PDMS in hexadecane e acqua.	52
4.17	Angolo di contatto 5wt% PDMS in aria.	52
4.18	Angolo di contatto 5wt% PDMS in hexadecane e acqua.	53
4.19	Angolo di contatto 10wt% PDMS in aria.	53
4.20	Angolo di contatto 10wt% PDMS in hexadecane e acqua.	54
4.21	Angolo di contatto 5wt% PFP AE in aria.	55
4.22	Angolo di contatto con hexadecane 5wt% PFP AE in aria.	56
4.23	Angolo di contatto 5wt% PFP AE in hexadecane e acqua (funzionalizzazione per 30 minuti di immersione delle fibre).	56
4.24	Grafici dell'evoluzione dell'angolo di contatto sulle varie superfici trattate.	58

4.25	Sistema di filtrazione impiegato per valutare l'efficacia delle fibre funzionalizzate come separatrici di acqua/olio.	60
4.26	Differenza tra membrane fibrose non funzionalizzate e funzionalizzate mediante PDMS e PFPAAE come sistemi di filtraggio di acqua/olio.	61

Elenco delle tabelle

4.1	Lunghezze d'onda caratteristiche delle membrane fibrose analizzate mediante spettroscopia ATR FT-IR.	38
4.2	Lunghezze d'onda caratteristiche dei polimeri impiegati per funzionalizzare le fibre studiate mediante spettroscopia ATR FT-IR. . . .	41
4.3	Dimensioni medie dei diametri delle fibre di SBR prima e dopo le due funzionalizzazioni con PDMS e PFPAAE.	46
4.4	Angolo di contatto medio delle fibre con e senza la funzionalizzazione con il PDMS e il PFPAAE.	57

Capitolo 1

Introduzione

L'elettrospinning (o elettrofilatura) è una tecnica di filatura semplice e molto versatile che consente di ottenere fibre polimeriche originando filamenti dell'ordine dei nanometri e dei micrometri. Questa tecnica permette di regolare la morfologia, la porosità e le proprietà delle strutture generate, offrendo in questo modo una notevole gamma di applicazioni e benefici nel campo dell'ingegneria tissutale e biomedicale, nella somministrazione di farmaci, nella microelettronica e nella guarigione delle ferite. Tra i vari materiali che possono essere processati tramite l'elettrospinning esercitano notevole interesse i polimeri gommosi, che garantiscono alla struttura prodotta elasticità, estensibilità e resistenza agli urti. Tuttavia, la morfologia delle fibre prodotte da questi materiali può essere facilmente alterata per via della bassa temperatura di transizione vetrosa del materiale. È possibile sopperire a questa problematica attraverso l'applicazione di un processo di reticolazione fotoindotta per garantire alle fibre una struttura maggiormente stabile aumentandone le proprietà. In particolare, la fotoreticolazione rappresenta un metodo ottimale di reticolazione selettivo ed ecologico per stabilizzare tali fibre.

Per evitare l'utilizzo di solventi organici che possono essere tossici e infiammabili, è possibile adoperare una soluzione acquosa come mezzo per l'elettrospinning e l'impiego di lattici (dispersioni acquose di polimeri), in combinazione con un

template polimerico facilmente elettrofilabile e rimovibile. In questo modo i lattici gommosi possono essere impiegati per produrre efficacemente micro e nanofibre con i vantaggi dei materiali gommosi.

Dato che la prima interazione che avviene tra due materiali o tra un materiale ed una sostanza si ha inizialmente a livello superficiale, spesso i trattamenti di funzionalizzazione di superficie sono fondamentali per garantire ai materiali trattati le più adatte proprietà chimico-fisiche in base all'applicazione. Per quanto riguarda le membrane fibrose ottenute per electrospinning, vista la loro elevata area superficiale, le proprietà di superficie e la bagnabilità sono caratteristiche fondamentali. Tali proprietà possono venire modificate e regolate tramite specifici trattamenti di funzionalizzazione superficiale.

In questo lavoro di tesi sono state realizzate delle membrane fibrose ottenute tramite electrospinning in sospensione di una gomma a base di stirene-butadiene (SBR), fotoreticolate mediante raggi UV tramite l'impiego di un agente reticolante con gruppi tiolici ed un fotoiniziatore. Tali membrane sono poi state funzionalizzate superficialmente per modularne la bagnabilità. In particolare, sono stati studiati due diversi agenti funzionalizzanti, uno siliconico a base di polidimetilsilossano (PDMS) e uno fluorurato a base di perfluoropolialchilene (PFPAE). Entrambi gli agenti funzionalizzanti sono caratterizzati da gruppi vinilici terminali che possono reagire con i gruppi tiolici ancora attivi sulle nanofibre tramite irraggiamento UV, legandosi così chimicamente ad esse.

Il lavoro svolto ha avuto l'obiettivo di analizzare e testare:

- l'efficacia delle funzionalizzazioni applicate alle fibre;
- l'effetto della funzionalizzazione sulle proprietà morfologiche e superficiali delle membrane fibrose;
- l'influenza dell'agente funzionalizzante impiegato e le condizioni sperimentali di funzionalizzazione;

- la possibilità di impiegare le membrane funzionalizzate come strumenti di filtrazione.

In particolare, sono state eseguite analisi di spettroscopia FT-IR (Fourier Transform Infrared) per determinare i legami chimici presenti nei campioni, analisi al microscopio ottico ed elettronico FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) per valutare la morfologia delle fibre e delle membrane e analisi di angolo di contatto con acqua e olio per esaminarne le proprietà superficiali. Infine, è stata testata l'applicazione delle membrane come filtri per la separazione di miscele acqua-olio.

I risultati ottenuti evidenziano la buona riuscita e l'ottimizzazione delle reazioni di funzionalizzazione superficiale applicate ed il promettente impiego delle membrane funzionalizzate come filtri per la separazione di liquidi immiscibili.

Capitolo 2

Stato dell'arte

2.1 Processo di electrospinning

La nanotecnologia è, secondo la definizione della U.S. National Nanotechnology Initiative, la comprensione e il controllo della materia su scala nanometrica, cioè a dimensioni comprese tra circa 1 e 100 nanometri [1]. La materia può esibire proprietà fisiche, chimiche e biologiche insolite su scala nanometrica, che differiscono in modo importante dalle proprietà dei materiali presi singolarmente, dei singoli atomi e delle molecole. La nanotecnologia comprende la scienza, l'ingegneria e la tecnologia su scala nanometrica in campi come la chimica, la biologia, la fisica, la scienza dei materiali e l'ingegneria. La nanotecnologia è una crescente area di ricerca che è stata identificata come vitale dal punto di vista scientifico e commerciale, con ottimi riscontri benefici per l'economia globale.

L'elettrofilatura, o electrospinning, è una tecnica produttiva di filatura che coinvolge un processo elettrodinamico, durante il quale una sostanza polimerica (soluzione o fuso) viene elettrificata allo scopo di generare un getto, seguito da una fase di allungamento e stiramento nella quale si generano le fibre. La configurazione base per questo processo è relativamente semplice, rendendo la tecnica accessibile a quasi tutti i laboratori. Inoltre, grazie alla sua grande versatilità, l'electrospinning

può essere usato per un'ampia gamma di materiali. Rispetto ad altre tecnologie di filatura, come il mechanical drawing, la tecnica dell'electrospinning è in grado di produrre fibre con un diametro più fine attraverso un procedimento contactless. L'electrospinning ha quindi acquisito un enorme interesse da parte della comunità scientifica grazie alla possibilità di fabbricare nanostrutture dotate di proprietà peculiari come un'elevata area superficiale e una porosità interfibrosa, oltre ad essere di facile utilizzo [2].

L'unione di queste caratteristiche rende le nanofibre elettrofilate una classe di nanomateriali che possono trovare impiego in un'ampia gamma di applicazioni. Tra queste sono presenti impieghi come membrane per filtrazione, supporti catalitici, componenti di stoccaggio di energia, strumenti elettronici e scaffold nel campo biomedicale.

Tra i componenti principali della strumentazione per l'electrospinning si annoverano:

- un generatore di corrente ad alta tensione;
- un sistema di pompaggio;
- una filiera, o spinneret (in genere un ago ipodermico);
- un collettore conduttivo di raccolta delle fibre.

L'insieme di questi elementi rende possibile la tecnica dell'electrospinning, come mostrato in Figura 2.1.

Il generatore di corrente può essere sia a corrente continua (DC) che alternata (AC). Durante l'electrospinning, il liquido inserito nella siringa viene estruso attraverso l'ago formando una goccia sulla punta di esso a causa della tensione superficiale. A seguito dell'elettrificazione, la repulsione elettrostatica tra le cariche superficiali (aventi lo stesso segno) deforma la goccia in un cono detto "di Taylor". Una volta che l'intensità del campo elettrico raggiunge un valore critico, le forze

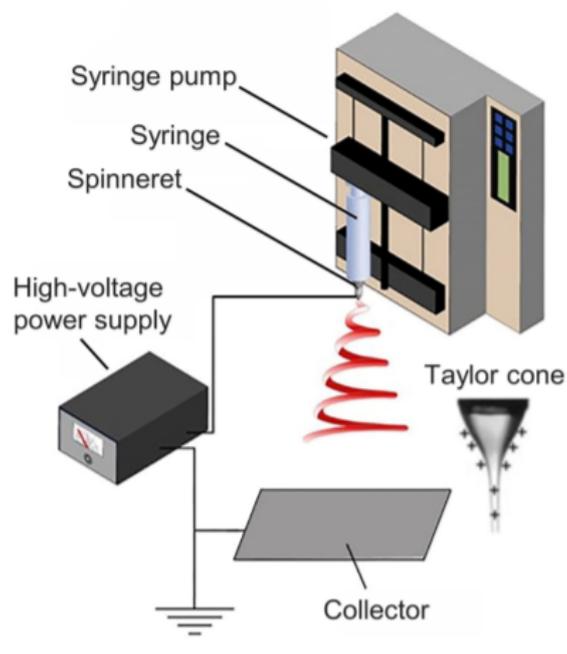


Figura 2.1: Struttura base dell'elettrospinning [3].

elettrostatiche superano la tensione superficiale della soluzione polimerica e forzano l'espulsione di un getto liquido dalla punta del cono di Taylor, che continuerà ad essere espulso in modo costante. Prima di raggiungere lo schermo del collettore, il solvente evapora portando alla formazione di una fibra polimerica solida. Le fibre così formate sono orientate in modo casuale e creano membrane fibrose porose. [3].

2.1.1 Parametri regolatori

Si possono classificare tre gruppi principali di parametri che influenzano il processo di elettrospinning:

- parametri che riguardano la soluzione o il fuso;
- parametri del processo di fabbricazione delle fibre;
- parametri ambientali.

Parametri della soluzione

Un parametro fondamentale per quanto riguarda la soluzione utilizzata per l'elettrospinning è la sua concentrazione. Per il processo dell'elettrospinning, infatti, è necessario che la concentrazione della soluzione oscilli entro un determinato range. Per valori minori rispetto a questo limite, le interazioni tra le catene polimeriche formate saranno poco resistenti: quindi, il getto uscente dalla siringa, invece che essere continuo, si romperà in piccole gocce, formando particelle fini e granelli invece di fibre continue. Al contrario, se la concentrazione risulta troppo elevata, sarà particolarmente complesso vincere la forza viscoelastica e non si riuscirà a produrre alcun getto dalla punta della siringa. Esiste un range di concentrazione detto "ottimale" all'interno del quale è possibile ottenere delle fibre continue in quantità e dimensioni volute.

Altro fattore rilevante è il peso molecolare del polimero in soluzione. Questo condiziona i comportamenti reologici e le proprietà elettriche della soluzione influenzando sulle caratteristiche morfologiche delle fibre risultanti. Di base, un peso molecolare basso porta alla formazione di gocce più che di fibre. Questo è dovuto agli scarsi intrecci della catena. Mentre, aumentando il peso molecolare delle catene, si ottiene un diametro maggiore della fibra finale.

Anche la viscosità della soluzione, per essere ottimale, deve cadere in un determinato range. In particolare, diminuire la viscosità agevola la realizzazione di fibre più sottili (come anche la diminuzione della tensione superficiale). Ma quando la viscosità raggiunge livelli troppo bassi, non ci sarà la produzione di alcuna fibra. Se invece la viscosità raggiunge livelli alti, diventerà difficile estrarre la soluzione dalla punta dell'ago.

Per quanto concerne la conduttività elettrica, è complesso lavorare una soluzione che sia perfettamente isolante perché questa non è in grado di condurre le cariche elettriche dall'interno della soluzione alla sua superficie. Se la soluzione però risulta essere molto conduttiva, diventerà complicato generare il cono di Taylor ed il getto

risulterà instabile. Infatti, anche in questo caso esiste un range per cui l'aumento della conduttività porta alla diminuzione del diametro delle fibre, solo se questa non eccede un determinato valore [3].

Parametri del processo

Diversi parametri di processo, come la tensione applicata, la velocità di flusso della soluzione polimerica e la distanza di lavoro tra l'ago e il collettore, possono influenzare la morfologia e la dimensione delle fibre. In genere si applica un'alta tensione sull'ago per generare il campo elettrico con una polarità che può essere sia positiva che negativa. Un alto valore di tensione applicata causa un numero di cariche trasportate durante il processo maggiore e produce un incremento della grandezza di repulsione elettrostatica tra le cariche. Inoltre, vi è un aumento della forza delle interazioni tra il getto e il campo elettrico esterno. Generalmente, una tensione elevata agevola la formazione di fibre con un diametro più piccolo, anche se, a seconda del valore di tensione e della soluzione, può causare un'espulsione di sostanza dall'ago più intensa, andando a formare fibre di dimensioni maggiori [3].

La velocità con la quale viene spinta la soluzione nella siringa influisce sulla velocità del getto uscente e sull'evaporazione del solvente. In generale, si tendono a preferire velocità più moderate per consentire al solvente di evaporare meglio, ottenendo fibre con meno difetti.

Anche la distanza del collettore dall'ago ricopre un ruolo fondamentale: il collettore va infatti posto ad una distanza minima per garantire l'evaporazione del solvente ed un corretto adagiamento delle fibre sul piano di raccolta [4].

Parametri ambientali

Le condizioni ambientali, come l'umidità relativa e la temperatura, sono un ulteriore elemento che influenza l'electrospinning di una soluzione. L'umidità relativa

condiziona la volatilità e quindi il tasso di evaporazione del solvente, che si traduce nel tasso di solidificazione del getto uscente. Questo fattore determina anche la presenza e le dimensioni di eventuali pori nelle fibre. Se l'umidità relativa è bassa, questa agevola la formazione di fibre con un diametro minore e con una superficie più compatta. Tuttavia, se l'umidità relativa raggiunge valori troppo bassi, il solvente tenderà ad evaporare rapidamente, rendendo difficile l'estrusione del getto dalla punta dell'ago. Invece, quando il valore di umidità si trova ad un livello estremamente alto, il vapore acqueo presente nell'aria riesce ad introdursi nelle fibre non ancora arrivate al collettore, causando cambiamenti morfologici nella struttura finale.

La temperatura ambientale è un altro parametro cruciale per la formazione di nanofibre. Ad una temperatura elevata, sia la tensione superficiale che la viscosità della soluzione polimerica verranno ridotte, causando la formazione di fibre più sottili. Tuttavia, l'evaporazione del solvente sarà accelerata a una temperatura più elevata, limitando l'estrusione della soluzione [3].

2.1.2 Electrospinning di lattici

L'electrospinning di dispersioni colloidali è un recente ed innovativo metodo di filatura che si basa sull'uso di una dispersione acquosa di particelle polimeriche (lattici). Questa tecnica è considerata "green" poichè consente di superare le limitazioni dell'electrospinning in soluzione, come l'uso di solventi organici che possono essere infiammabili e tossici oltre a problemi di produzione legati alla concentrazione del polimero in soluzione, che se troppo alta, può causare complicazioni nel processo a causa dell'alta viscosità. L'electrospinning di lattici, al contrario, permette l'utilizzo di acqua come medium per il processo, anche nei casi di polimeri idrofobici e non idrosolubili. Inoltre, consente l'uso di concentrazioni più elevate di polimeri da processare, aumentando notevolmente la produttività complessiva del processo. Per

via di queste proprietà, questa tecnica è tenuta in alta considerazione per potenziali applicazioni in ingegneria tissutale, medicina, farmacia, agricoltura e tecnologia sensoristica [5]. Per il successo dell'electrospinning di lattici, con cui generalmente non si possono produrre fibre, è necessario utilizzare una piccola quantità di un polimero che sia solubile in acqua e facilmente elettrofilabile. Quest'ultimo va quindi ad agire in qualità di template che successivamente andrà rimosso, come mostrato in Figura 2.2, per ottenere fibre costituite dalle particelle polimeriche del lattice.

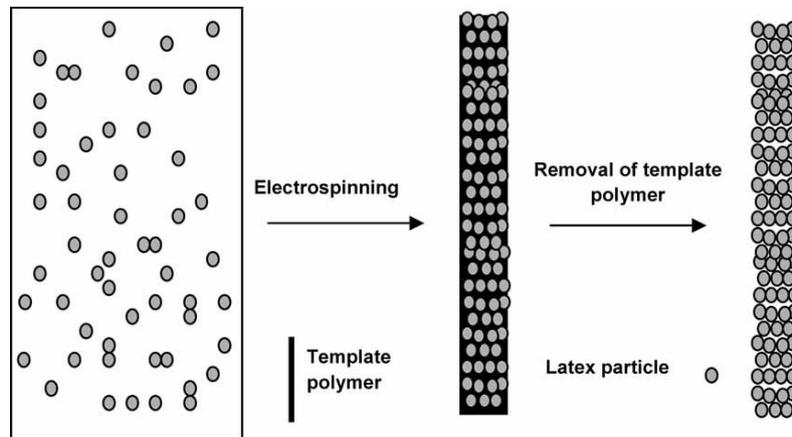


Figura 2.2: Schema di funzionamento dell'electrospinning di dispersioni [6].

La stabilità delle fibre che si ottengono dipende in grande misura dalla dimensione delle particelle di lattice. Infatti, più grandi risultano essere, più velocemente le fibre si degraderanno una volta rimosso il template idrosolubile. La scelta corretta dei parametri di processo, come la dimensione delle particelle, la temperatura di transizione vetrosa e la chimica del polimero di base, sono molto importanti per la stabilità della struttura finale una volta rimosso il template [6].

2.2 Reticolazione foto-indotta

Nonostante i notevoli vantaggi che l'uso di materiali come i lattici comportano, si può riscontrare nella struttura fibrosa finale un grosso problema per quanto riguarda la stabilità alla fine dell'electrospinning. Infatti, la morfologia delle fibre e delle membrane elettrofilate può essere facilmente distrutta o modificata a contatto con l'acqua o un altro solvente, oppure a causa del tempo. In quest'ultimo caso, polimeri con bassa temperatura di transizione vetrosa (inferiore alla temperatura ambiente) possono fluire portando alla perdita della morfologia fibrosa della membrana. Per ovviare questo problema, si può ricorrere all'utilizzo dei processi di reticolazione (crosslinking). In questo modo si andranno a formare dei legami tra le catene, rendendo la struttura tridimensionale più stabile e migliorandone le proprietà chimico-fisiche [6, 7].

Tra le varie tecniche di reticolazione, la reticolazione indotta dalla luce (tipicamente raggi UV) è una tecnica accessibile ed ecologica attraverso cui si irraggia il materiale polimerico mediante una lampada per iniziare una reazione chimica di reticolazione. La foto-reticolazione dei polimeri presenta diversi vantaggi, tra cui i brevi tempi di conversione, il basso consumo energetico, le operazioni a temperatura ambiente e la reticolazione selettiva. Uno svantaggio è invece lo scarso potere di penetrazione della luce, che è limitato a uno strato di circa 200 μm dalla superficie. La foto-reticolazione è un metodo utilizzato anche per la modifica delle membrane polimeriche ottenute per electrospinning al fine di aumentarne la resistenza meccanica, la resistenza ai solventi e la stabilità morfologica [8]. A questo scopo, la formulazione iniziale di elettrofilatura viene generalmente modificata introducendo diversi agenti fotoattivi, come fotoiniziatori, agenti reticolanti e/o monomeri e polimeri fotoreticolabili.

2.2.1 Foto-reticolazione tiolo-ene

Una tipologia di reazione di fotopolimerizzazione e foto-reticolazione molto interessante è quella tiolo-ene, che coinvolge i gruppi funzionali tiolici -SH ed i doppi legami C=C. La reazione fotoindotta tiolo-ene ha diversi elementi simili rispetto ai più conosciuti sistemi acrilati e metacrilati termoindurenti, ampiamente adoperati nell'industria dei rivestimenti. Tra questi si annoverano la possibilità di utilizzare formulazioni prive di solventi, buone proprietà meccaniche, assenza di prodotti di scarto e, data la peculiarità di questa reazione di essere spesso fotoiniziata, si ottengono dei network polimerici altamente uniformi, promuovendo proprietà uniche relative al controllo spaziale e temporale. Inoltre, un altro punto di forza è rappresentato da una rapida conversione con piccole quantità di fotoiniziatore o anche in sua assenza. La fotopolimerizzazione tiolo-ene presenta anche una scarsa sensibilità all'ossigeno e un basso ritiro volumetrico (fenomeno dello shrinkage) con un conseguente limitato stress da ritiro. Infine, le reazioni tiolo-ene appartengono ad una famiglia di reazioni chiamate reazioni "Click", che risultano essere reazioni molto specifiche, altamente affidabili ed efficienti, oltre che semplici da eseguire [9, 10].

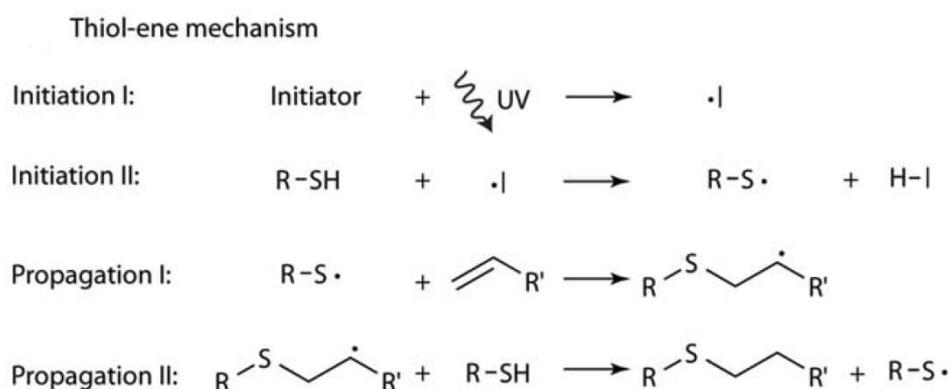


Figura 2.3: Meccanismo della reazione di fotopolimerazione dei sistemi tiolo-ene [9].

La fotopolimerizzazione e la foto-reticolazione tiolo-ene sono reazioni radicaliche

che procedono con un meccanismo a stadi e sono basate sull'aggiunta di un tiolo (-SH) ad un monomero con un gruppo funzionale -ene (doppio legame C=C), come mostrato in Figura 2.3. La reazione viene generalmente avviata mediante un fotoiniziatore in grado di formare radicali una volta esposto a luce nello spettro dell'UV (Initiation I), ma può anche venire innescata spontaneamente attraverso un'irradiazione UV a bassa lunghezza d'onda. Nella seconda fase di iniziazione (Initiation II), il radicale si appropria di un atomo di idrogeno proveniente dal tiolo per formare un nuovo radicale (thiyl radical). Successivamente si ottiene una rapida propagazione di reazioni di polimerizzazione che coinvolgono i gruppi -ene e i gruppi tiolo dei monomeri. Se i monomeri impiegati sono almeno bifunzionali, in un breve tempo, si forma un network reticolato e si ottiene un materiale polimerico solido. Per quanto riguarda la fase di propagazione, inizialmente, il nuovo radicale formato nella Initiation II viene addizionato ad un monomero con funzione -ene (Propagation I), a questo segue un trasferimento di catena del radicale a un gruppo funzionale tiolo rigenerando il radicale di inizio propagazione (Propagation II). Il trasferimento di catena è il punto chiave che dà origine alle proprietà finali del polimero, in quanto causa una gelificazione ritardata e un'alta conversione finale, grazie ad una bassa tendenza dei radicali a rimanere intrappolati nel network polimerico. La gelificazione ritardata dei tioli è un grosso vantaggio dal punto di vista della riduzione dello stress da ritiro volumetrico rispetto ad altri materiali in cui la gelificazione avviene all'inizio della polimerizzazione. Questo perché, una volta avvenuta la reazione si riduce la distanza spaziale tra i vari monomeri e quindi qualsiasi altra reazione che avviene dopo il cambiamento di fase porta ad una contrazione del sistema con i relativi stress che ne conseguono. Per quanto riguarda il network omogeneo, questo è riconducibile a due principali motivi: in primo luogo, il meccanismo di reazione porta ad una struttura polimerica in cui i crosslinks sono esclusivamente composti da legami di zolfo e carbonio identici; in secondo luogo, l'alta conversione possibile nella maggior parte delle polimerizzazioni tiolo-ene riduce la presenza

di regioni con una bassa densità poiché quasi tutti i gruppi reattivi sono legati al network polimerico. Di conseguenza, le caratteristiche irregolari che possono essere presenti nell'estremità della catena della struttura e regioni con densità di crosslink significativamente più alte sono in gran parte evitate [9].

2.3 Funzionalizzazione superficiale

Molti materiali polimerici presentano proprietà superficiali inadeguate per essere impiegati in applicazioni pratiche subito dopo la formatura. Infatti, sia le proprietà morfologiche che la struttura e la composizione chimica devono talvolta essere modificate per ottenere una finitura superficiale che più si adatta all'utilizzo per cui il materiale è stato ideato [11]. In generale, il fine comune nel trattamento superficiale di un materiale polimerico è quello di modificarne lo strato più esterno, inserendo alcuni gruppi funzionali sulla sua superficie. In questo modo, mantenendo intatte le proprietà di massa del polimero, si va a migliorarne le proprietà di barriera, la bagnabilità, l'isolamento, la stampabilità, la possibilità di adesione e comunicazione con altri materiali e la sua interazione con un ambiente biologico. Storicamente, i vari metodi usati per modificare la superficie dei polimeri si dividevano in metodi chimici e metodi fisici. Gli enormi progressi nel campo dei biomateriali e nell'uso dei polimeri, hanno comportato, però, la presenza di una nuova classe di metodi di modifica superficiale: i processi basati su trattamenti biologici. Le tecniche per modificare le superfici dei polimeri sono innumerevoli, alcune di queste, le più famose e con numerose applicazioni, vengono riportate schematicamente in Figura 2.4.

Tutti i metodi di modifica superficiale possono però presentare una o più problematiche, come ad esempio il costo, l'essere vincolato alla lavorazione in batch, comportare alcuni rischi per quanto riguarda la sicurezza sia del personale che ambientale, o la generazione di grandi volumi di solventi da smaltire [13].

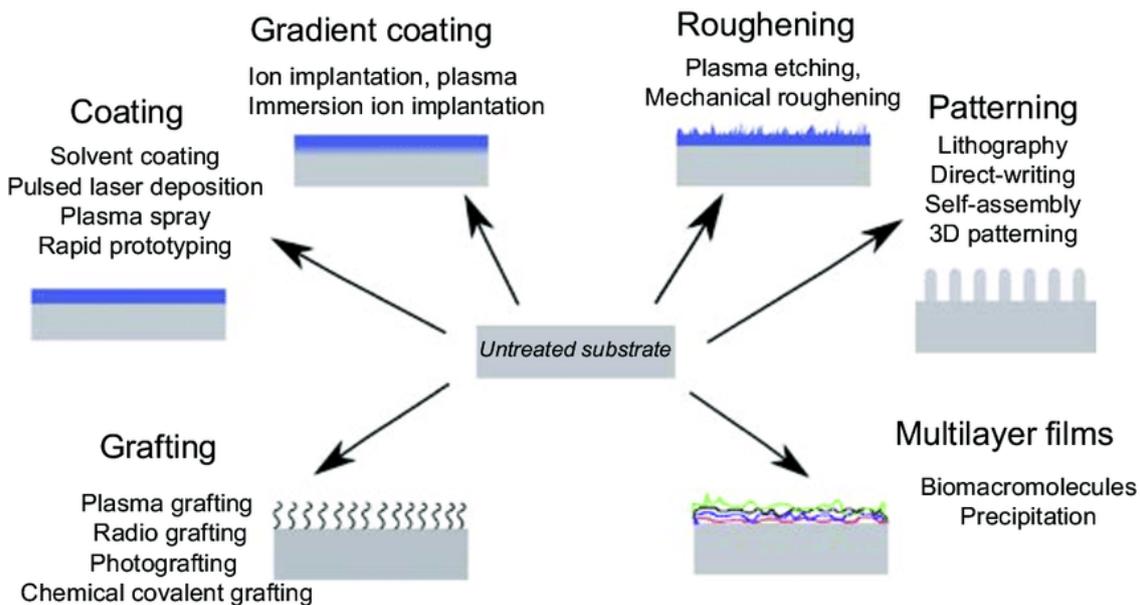


Figura 2.4: Rappresentazione schematica di alcune delle tecniche di funzionalizzazione superficiale [12].

2.3.1 Metodi chimici

Nella metodologia di tipo chimico è previsto che il rivestimento applicato al materiale debba soddisfare diversi requisiti, come l'adesione al substrato e delle proprietà meccaniche e funzionali predeterminate. Un'altra condizione importante per la buona riuscita del processo di tipo chimico è la temperatura di applicazione e il consolidamento del rivestimento che vanno selezionati tenendo conto dell'intervallo di bassa temperatura a cui le materie plastiche possono essere esposte senza che si verifichino fenomeni indesiderati come la deformazione fisica o la degradazione chimica.

Per queste ragioni, le metodologie chimiche più interessanti per la modifica superficiale sono di due tipologie:

- i rivestimenti polimerizzabili sensibili alla luce nello spettro dell'ultravioletto (UV);

- i rivestimenti ibridi organici-inorganici ottenuti tramite sol-gel grazie a condizioni di applicazione molto precise (temperatura ambiente o leggermente superiore) e all'enorme flessibilità in termini di formulazione (è possibile fare rivestimenti multifunzionali).

La prima tipologia di trattamento sfrutta i raggi UV basandosi su una polimerizzazione indotta attraverso la luce di oligomeri multifunzionali e rappresenta un metodo di polimerizzazione estremamente ecoefficiente e a risparmio energetico. Infatti, tramite questo metodo i tradizionali sistemi di rivestimento più inquinanti a base di solventi stanno cadendo in disuso. La vera forza di questa tecnica risiede nel fatto che sono presenti sul mercato grosse quantità di monomeri e oligomeri che possono essere funzionalizzati tramite raggi UV (i più diffusi sono di tipo acrilico, metacrilico, epossidico e strutture a base di tiolo-ene). In questo modo è possibile realizzare una notevole quantità di formulazioni diverse per ottenere rivestimenti ottimali. In aggiunta, è possibile ottenere delle superfici multifunzionali, ovvero con proprietà strettamente più meccaniche e di struttura e con funzionalità intrinseche come proprietà antibatteriche e protezioni alla corrosione [13].

La seconda tipologia di trattamento tratta rivestimenti realizzati tramite sol-gel. Utilizzando il classico processo acquoso (o non idrolitico) consente una reazione di idrolisi-condensazione a partire da un iniziatore (in genere il TEOS). In questo modo, se viene inserito un monomero o polimero nella reazione, si assisterà alla formazione di strutture ibride organico-inorganiche strettamente mescolate tra di loro. Questa metodologia appartiene all'approccio bottom-up per la preparazione di materiali ibridi e, a seconda delle condizioni sperimentali, si ha la possibilità di sintetizzare strutture composite in cui le dimensioni della fase dispersa sono inferiori ai 100 nm. Le proprietà del polimero o del monomero di partenza (il peso molecolare, la presenza e il numero di funzionalità reattive, la solubilità del polimero nel sistema sol-gel) influenzano strettamente la morfologia dei materiali ottenuti [13]. In particolare, attraverso questa tipologia di processi è possibile rendere dei

materiali poco resistenti alla scalfittura e all'usura, come il Polimetilmetacrilato (PMMA) e il Polistirene (PS), più resistenti e durevoli. Infatti, viene loro applicato un rivestimento poco costoso che ne preservi le proprietà ottiche (in questo caso la trasparenza) e la possibilità di introdurre nel sistema riempitivi inorganici come le nanoparticelle per aumentarne ulteriormente le proprietà meccaniche [14]. Altra funzionalizzazione che si può applicare superficialmente al materiale è l'introduzione di particelle di argento, sia in forma di nanoparticelle che di ioni, andando in questo modo a garantire proprietà antibatteriche al substrato. Inoltre, in aggiunta alle proprietà di barriera contro il vapore acqueo e l'ossigeno, i rivestimenti superficiali ottenuti tramite metodi chimici possono agire come strati protettivi andando ad ostacolare sostanze chimiche indesiderate [13]. Vi è anche la possibilità di dotare i materiali (soprattutto quelli di tipo plastico) di rivestimenti antistatici. Infatti, il principale svantaggio degli additivi antistatici tradizionalmente utilizzati sulle plastiche riguarda una perdita nel tempo di una determinata percentuale di additivi. Invece, l'applicazione di un rivestimento antistatico ottenuto attraverso la metodologia chimica risulta essere più durevole nel tempo [15].

2.3.2 Metodi fisici

A seguito dell'utilizzo nel tempo del trattamento di tipo chimico, con i conseguenti problemi ad esso legato, elencati precedentemente, sono stati sviluppati dei metodi di trattamento alternativi basati su principi fisici principalmente concentrati sull'inserimento di gruppi funzionali sulla superficie dei materiali (comunemente l'ossigeno) per migliorarne le proprietà di adesione, bagnabilità e stampabilità, senza andare ad alterare la struttura morfologia del materiale, né usare solventi tossici. Alcuni dei metodi fisici più comuni sono oggi ampiamente impiegati a livello industriale. Un esempio di questi metodi è l'effetto corona, nel quale un film di materiale polimerico viene fatto passare attraverso un elettrodo collegato ad un generatore ad alta tensione. In questo modo le molecole sulla superficie andranno incontro ad

un processo di ossidazione, con il risultato di aumentare la tensione superficiale del polimero. Di conseguenza, l'adesione e la bagnabilità della superficie del polimero aumenteranno per via della presenza in numero nettamente maggiore di gruppi ossidrilici e carbossilici. Tuttavia, se è presente una quantità di ossigeno elevata nell'ambiente, è possibile che si formino materiali ossidati a basso peso molecolare in superficie. Altre tecniche di tipo fisico largamente utilizzate sono il trattamento alla fiamma e il trattamento al plasma, mediante il quale è possibile trattare superfici non uniformi garantendo una maggiore longevità del prodotto finale.

Degni di menzione sono anche i metodi di modifica superficiale che coinvolgono le radiazioni, sia quelle di tipo ionizzante che non. Questa tipologia di applicazioni, infatti, hanno recentemente guadagnato successo per la loro versatilità nel potere di modifica superficiale e nella possibilità di sterilizzare i materiali. Nelle radiazioni gamma, ad esempio, i fotoni ad alta energia vengono utilizzati per formare siti radicalici in superficie, portando a reazioni di propagazione o di terminazione (ampiamente usata per il post cross-linking). Se invece il polimero viene sottoposto a luce UV (fonte di radiazioni non ionizzanti), la sua superficie subisce fenomeni di foto-reticolazione, e, se in presenza di aria, foto-ossidazione. L'entità delle reazioni generate dipende dai reagenti, dall'intensità della luce e dal coefficiente di assorbimento e questo dà origine alla presenza di gruppi funzionali reattivi sulla superficie del polimero [13].

2.3.3 Metodi biologici

Una terza tipologia di trattamento prevede l'interazione tra la superficie di un polimero per applicazioni biomediche e il corpo umano. Negli anni sono state predisposte in merito diverse strategie di modifica superficiale per migliorare la comunicazione tra ambiente biologico e biomateriale. In generale si cerca di modellare le proprietà di superficie di un polimero per indirizzare le interazioni dell'ambiente

biologico in specifici siti preferenziali per diverse applicazioni, come mostrato in Figura 2.5.

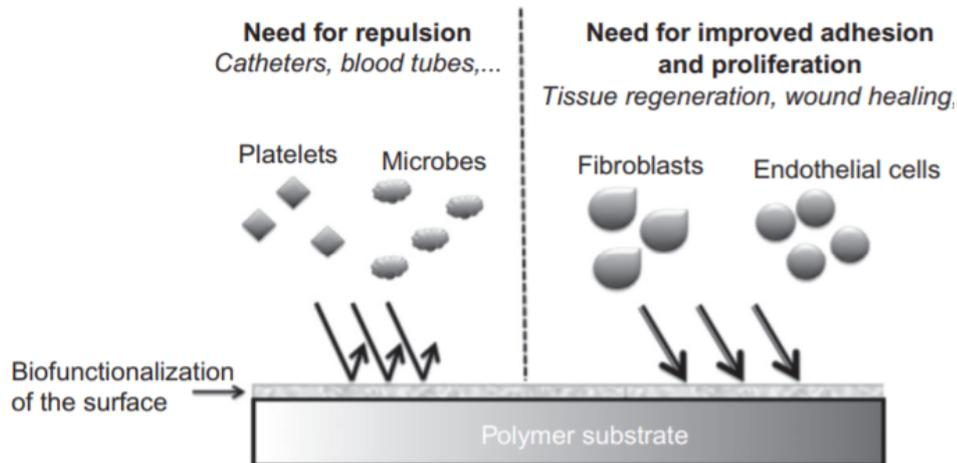


Figura 2.5: Rappresentazione schematica della funzione dei materiali biofunzionalizzati [13].

In questo ambito di biofunzionalizzazione, l'idea generale è quella di utilizzare superfici biofriendly verso il corpo umano per andare a mimare meccanismi naturali. Per questa ragione, alcune biomolecole, come proteine, lipidi, carboidrati e peptidi, sono ampiamente impiegate sulle superfici dei materiali. Negli ultimi anni, l'impiego di sostanze biologiche sta guadagnando grande interesse per via della loro natura non tossica, della loro biocompatibilità, e delle proprietà simili all'ambiente biologico, come una facile disponibilità e una buona capacità di ostacolare le reazioni avverse (come l'infiammazione o l'adesione delle piastrine) avviate, invece, da superfici polimeriche sintetiche. Inoltre, una superficie rivestita di componenti biologiche favorisce l'adesione, la proliferazione e la differenziazione delle cellule, che conduce ad una vasta applicazione per la rigenerazione tissutale e la guarigione delle ferite. Nei metodi di natura biologica, le biomolecole vengono generalmente applicate sulla superficie del materiale tramite uno dei seguenti approcci: adsorbimento fisico, self cross-linking e coniugazione chimica. Il grande vantaggio di questi

metodi è l'assenza di sostanze chimiche pericolose e l'uso di sostanze ecologiche [13].

2.4 Funzionalizzazione di fibre elettrofilate

Le strutture porose delle membrane fibrose prodotte tramite electrospinning sono molto interessanti per una vasta gamma di applicazioni e possiedono diverse proprietà utili. La bagnabilità è una delle più importanti e deve essere studiata e controllata, considerando le molte possibili applicazioni in cui le fibre interagiscono con l'acqua o con un mezzo liquido. Generalmente, la bagnabilità indica se un materiale ha affinità o meno con il liquido in considerazione. Se si considera l'acqua, un polimero può essere naturalmente idrofilo (quando viene bagnato facilmente) o idrofobo (quando non viene bagnato facilmente). Nel caso di film perfettamente piatti, questa proprietà è definita solo dalla composizione chimica degli strati molecolari più esterni. La caratterizzazione della bagnabilità è generalmente determinata dalla misura dell'angolo di contatto statico con l'acqua (WCA) sulla superficie.

I film polimerici derivanti dal processo dell'electrospinning sono composti da fibre e pori d'aria interconnessi e possono essere visti come una superficie ruvida, nel caso idrofobico, e come una struttura porosa permeabile, nel caso idrofilo. Secondo la teoria dell'angolo di contatto, queste caratteristiche rappresentano i casi limite degli angoli che si formano tra la goccia e la superficie, ottenendo valori elevati per polimeri idrofobici e valori tendenti allo zero per polimeri idrofili. Tuttavia, a seguito di processi per ottenere buone proprietà meccaniche, è possibile che il polimero non presenti o non soddisfi più il comportamento di bagnabilità teorico atteso, per cui è necessario modificare la superficie per ottenere le proprietà idrofile o idrofobiche desiderate [16]. Tra gli esempi di applicazioni che possono ricoprire questi materiali, in cui l'affinità con l'acqua è fondamentale, troviamo la filtrazione dell'acqua e la separazione di liquidi immiscibili come acqua e oli o altri tipi di contaminanti legati a problemi ambientali. Questo avviene perché gli oli hanno valori

più bassi di tensione superficiale (che vanno da circa 20 a 40 mN/m) se paragonati all'acqua (tensione superficiale di 72 mN/m); ne consegue che la maggior parte delle superfici tenderanno ad essere bagnate dall'olio e risulterà difficile produrre superfici oleofobiche. Generalmente per la separazione di acqua e olio vengono utilizzate membrane idrofobiche che lasciano passare l'olio (oleofile) ma bloccano il passaggio dell'acqua (Figura 2.6 (a)) e la presenza di fibre altamente porose aumentano la capacità di assorbimento dell'olio. Il controllo della chimica superficiale e della dimensione dei pori attraverso l'electrospinning gioca un ruolo fondamentale anche nella filtrazione dell'acqua e i suoi trattamenti.

Le fibre idrofile trovano applicazione anche come sensori di umidità, come mostrato in Figura 2.6 (b). Il loro funzionamento si basa sull'adsorbimento di molecole d'acqua sulla superficie delle fibre depositate su un elettrodo QCM che indurrà una variazione di risposta del cristallo di quarzo e porterà a un cambiamento della frequenza di risonanza legata alla massa misurata. Per questa ragione, il materiale ideale in questo campo deve essere sensibile sia all'umidità che ai segnali elettrici.

Alcune fibre presentanti elevati angoli di contatto vengono definite superfici superidrofobiche (Figura 2.6 (c)) e possono essere impiegate come superfici autopulenti, in quanto, non solo respingono l'acqua ma utilizzano il movimento delle gocce di quest'ultima per pulire la superficie dalle particelle di polvere. Questo comportamento si può osservare in natura nella foglia di loto e nelle ali di diversi animali e si può avere impiego nella rimozione della polvere e di alcuni tipi di batteri.

Infine, in Figura 2.6 (d), viene mostrato come queste strutture possono essere utilizzate nel campo della medicina rigenerativa per via della loro somiglianza con la matrice extracellulare (ECM), in termini di struttura e di bagnabilità, trovando impiego come mezzo per aumentare la proliferazione cellulare [16].

Nel campo della biomedica, lo sviluppo di fibre di dimensioni nanometriche ottenute da polimeri biodegradabili e biocompatibili ha creato interessanti opportunità per diverse applicazioni. Tuttavia, per alcuni polimeri, una serie di problemi

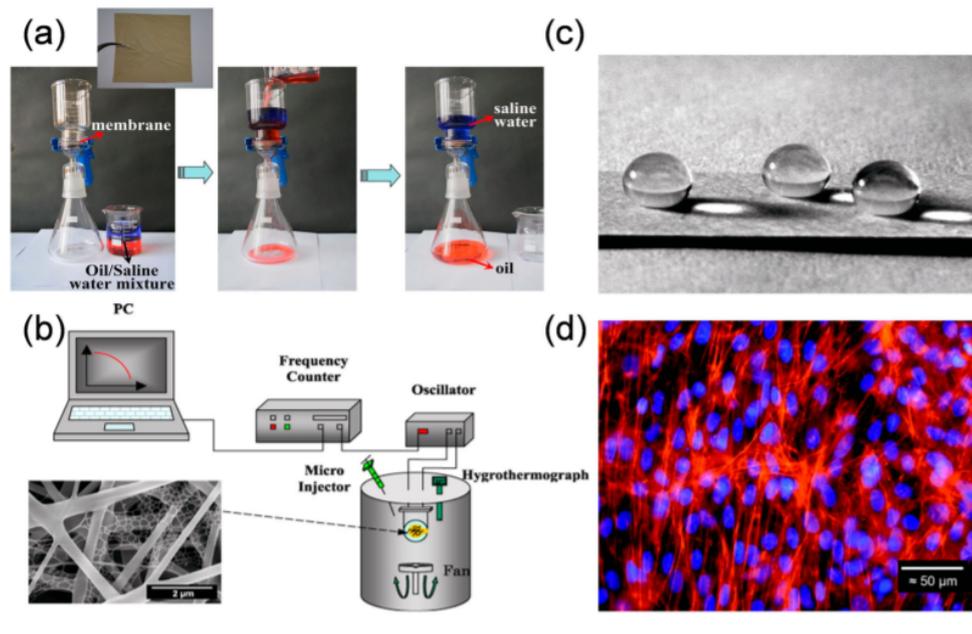


Figura 2.6: Alcune delle possibili applicazioni delle fibre elettrofilate con proprietà di bagnabilità. (a) Membrana per la separazione di acqua/olio. (b) Sensore di umidità. (c) Superfici superidrofobiche impiegate come materiali autopulenti. (d) Micrografia a fluorescenza che mostra l'adesione di mioblasti su di un tessuto electrospinnato [16].

come l'idrofobicità, l'adsorbimento non specifico indesiderato delle proteine, l'attaccamento e la crescita dei batteri, insieme a una mancanza di funzionalità della superficie, impediscono una perfetta applicazione di questi materiali.

Mediante alcuni step di funzionalizzazione delle fibre elettrofilate, con successivo grafting (tecniche di photografting e irradiazioni UV), sono stati raggiunti diversi risultati osservabili in letteratura. Tra questi troviamo la diminuzione della percentuale di emolisi in campioni innestati in vitro, con bassa adesione di proteine, piastrine e dei globuli rossi sul materiale [17]; una riduzione significativa dell'adesione batterica grazie alle nanoparticelle d'argento incorporate nel sistema mediante l'irradiazione UV [18, 19].

Capitolo 3

Materiali e metodi

3.1 Materiali utilizzati

L'SBR è un tipo di materiale gommoso a base di stirene e butadiene (Figura 3.1). Tale materiale presenta una buona resistenza alla compressione, un'ottima resistenza alla formazione di difetti superficiali rispetto ad altri materiali, una discreta resistenza all'abrasione, una apprezzabile resistenza all'usura e ottime proprietà di invecchiamento e termostabilità [20]. In particolare, in questo lavoro di tesi è stato utilizzato il lattice di SBR Elastolan S19, gentilmente fornito dalla Rescom S.r.l. (Italia). Tale materiale consiste in una dispersione acquosa di particelle del copolimero stirene-butadiene al 50% in acqua. Questo prodotto presenta una temperatura di transizione vetrosa $T_g = 6$ °C e una viscosità di 300 cPs a 25°C. Visivamente l'Elastolan S19 si presenta come un liquido denso, di colore bianco latte.

Come spiegato nel Capitolo 2, non è possibile elettrofilare il lattice di SBR da solo. Per questa ragione si è optato per l'utilizzo dell'ossido di polietilene (PEO) come template, data la sua elevata solubilità in acqua. In particolare, è stato impiegato il PEO della Sigma-Aldrich (USA) con peso molecolare di $M_w = 1000000$ g/mol, la cui struttura chimica viene mostrata in Figura 3.2.

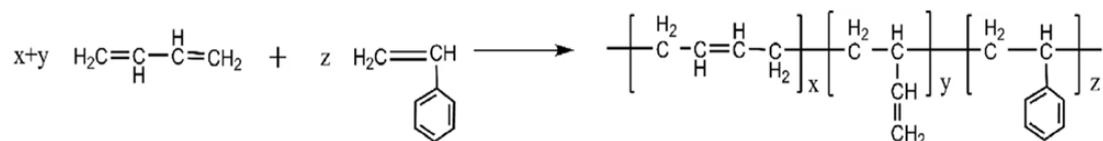


Figura 3.1: Struttura chimica dell'SBR, ottenuto dalla copolimerizzazione di butadiene e stirene [20].

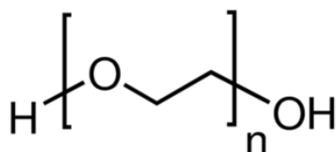


Figura 3.2: Struttura chimica del PEO.

L'agente per il photo-crosslinking utilizzato è il Trimethylolpropane tris (3-mercaptopropionate) (TRIS) della Sigma-Aldrich (USA). Questo prodotto è stato scelto per questo scopo in quanto è una molecola che contiene tre gruppi funzionali tiolo (-SH), come mostrato in Figura 3.3. Possiede una purezza maggiore del 95% e un aspetto, a temperatura ambiente, di liquido incolore.

Come fotoiniziatore, per attivare la reazione di polimerizzazione, è stato impiegato il 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone (DAROCUR 1173, Figura 3.4) di proprietà della Ciba Speciality Chemicals Corp (Svizzera). Questo si presenta come liquido giallo chiaro a temperatura ambiente. Tale materiale presenta un'eccellente compatibilità con una vasta gamma di sostanze e risulta essere molto adatto per miscele con altri fotoiniziatori. Inoltre, esso risulta essere particolarmente facile da incorporare.

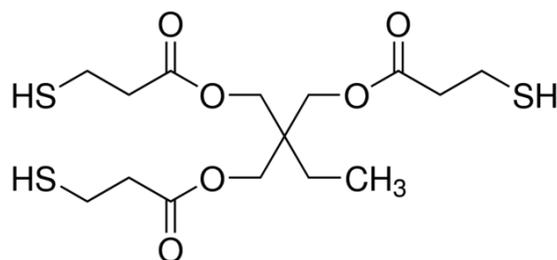


Figura 3.3: Struttura chimica del Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TRIS).

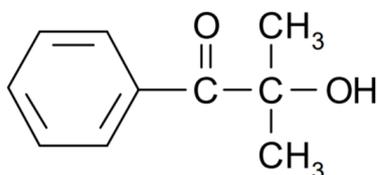


Figura 3.4: Struttura chimica del Darocur 1173.

Altro fotoiniziatore utilizzato è stato il Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO, Figura 3.5) della Ciba Speciality Chemicals Corp (Svizzera). Questo è un fotoiniziatore a base di ossido di monoacylphosphine che può essere incorporato in una grande varietà di matrici polimeriche per una polimerizzazione efficiente. A temperatura ambiente si presenta come una polvere fine di color giallo chiaro.

Come agente di funzionalizzazione è stato impiegato il vinyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS, Figura 3.6) della Gelest Inc. (USA). Questo prodotto bifunzionale risulta essere molto facile da usare e presenta attraenti proprietà meccaniche elastomeriche. Inoltre, una volta polimerizzato, fornisce uno scudo non corrosivo contro l'umidità, lo sporco e i contaminanti per i componenti elettrici, avendo il grande vantaggio di non produrre gas volatili durante il processo. A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore.

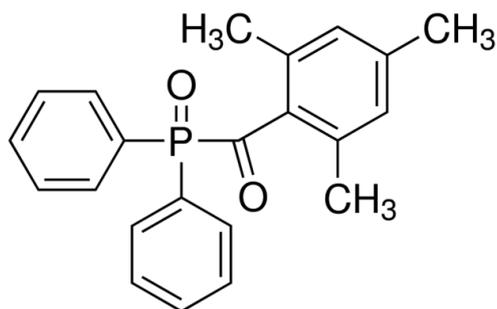


Figura 3.5: Struttura chimica del TPO.

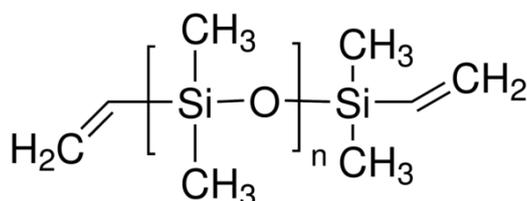


Figura 3.6: Struttura chimica del PDMS.

Altro agente utilizzato per la funzionalizzazione è stato il perfluoropolialchilene dietilenglicole vinil etero (PFPAE, Figura 3.7), un etere vinilico monofunzionale ottenuto dalla reazione tra il fluoruro di acile (PFPAE) e un etere vinilico idrossiterminato (DEGVE) [21]. A temperatura ambiente questo si presenta come un liquido trasparente.

Tra i solventi utilizzati per la funzionalizzazione è presente il Toluene (Figura 3.8) della Sigma-Aldrich (USA). Il toluene è un solvente organico ampiamente utilizzato in molti processi industriali. Si tratta di un liquido incolore con un odore pungente, volatile (diventa vapore a temperatura ambiente) ed altamente infiammabile [22]. In particolare è stato usato un Toluene con purezza maggiore del 99.5%.

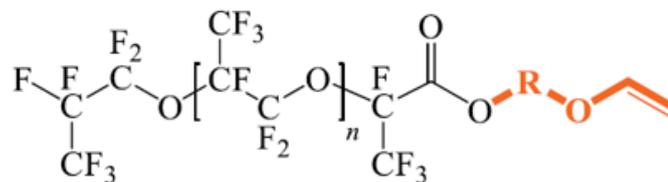


Figura 3.7: Struttura chimica del PFPAE [21].

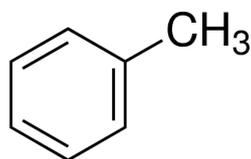


Figura 3.8: Struttura chimica del Toluene.

Altro solvente impiegato è il Dichloromethane (Figura 3.9, della Sigma-Aldrich (USA)). Si tratta di un solvente organico clorurato suscettibile alla degradazione nel tempo e con una solubilità di 12,5g/100 ml e un tenore maggiore del 99.8%. Si trova in forma di liquido incolore a temperatura ambiente. Il Dichloromethane è un solvente largamente utilizzato per via della sua volatilità e la sua capacità di dissolvere una numerosa quantità di composti organici.

Infine, come ultimo solvente impiegato per la funzionalizzazione delle fibre è stato utilizzato il 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane (Figura 3.10) della Honeywell Riedel-de-Haen (Germania). Questo è un alogenuro alchilico che a temperatura ambiente si presenta come un liquido trasparente con un odore dolciastro. Questo solvente ha un'ottima purezza spettrale, per questo motivo viene molto spesso impiegato nel campo della spettroscopia.

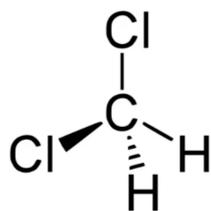


Figura 3.9: Struttura chimica del Dichloromethane.

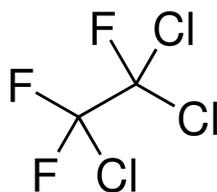


Figura 3.10: Struttura chimica del 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane.

Per eseguire le analisi dell'angolo di contatto è stato usato come liquido per studiare l'interazione tra goccia e superficie del campione l'Hexadecane della Sigma-Aldrich (USA). Questo è un idrocarburo alifatico a catena lunga con una purezza del 99% che, a temperatura ambiente, si presenta come un liquido trasparente.

3.2 Preparazione delle soluzioni

Una volta selezionati i materiali ottimali, si è proceduto con la preparazione della soluzione all'interno dei laboratori Polymat del dipartimento DISAT del Politecnico di Torino. Come primo step per il lavoro eseguito è stata preparata una soluzione acquosa di PEO andando a mescolare il 5%wt di PEO in acqua. Successivamente la soluzione è stata posta sopra un agitatore magnetico che l'ha miscelata per una notte a temperatura ambiente, ottenendo una soluzione trasparente. Parte di questa soluzione è stata utilizzata insieme all'SBR. In particolare, si è usato un rapporto di 3:10 di PEO/SBR, andando quindi a miscelare l'Elastolan S19 (dispersione acquosa al 50%) con la soluzione acquosa di PEO ottenuta in precedenza. La soluzione è

stata poi messa sopra l'agitatore magnetico per due ore, sempre a temperatura ambiente. Contemporaneamente è stata preparata una soluzione in cui il TPO è stato disciolto nel Darocur 1173 in un rapporto di 1:1. La soluzione composta dal fotoiniziatore è stata poi aggiunta alla soluzione primaria inserendo l'1% di questa, rispetto all'SBR, e lasciata mescolare per 15 minuti sotto agitazione meccanica. Infine è stato aggiunto il TRIS (10wt%, sempre rispetto all'SBR) e lasciato in agitazione per 5 minuti, ottenendo una soluzione finale omogenea color bianco latte.

3.3 Electrospinning

Le fibre in esame sono state ottenute da un sistema di electrospinning E-fiber, apparato SKE, sfruttando una configurazione orizzontale (Figura 3.11).

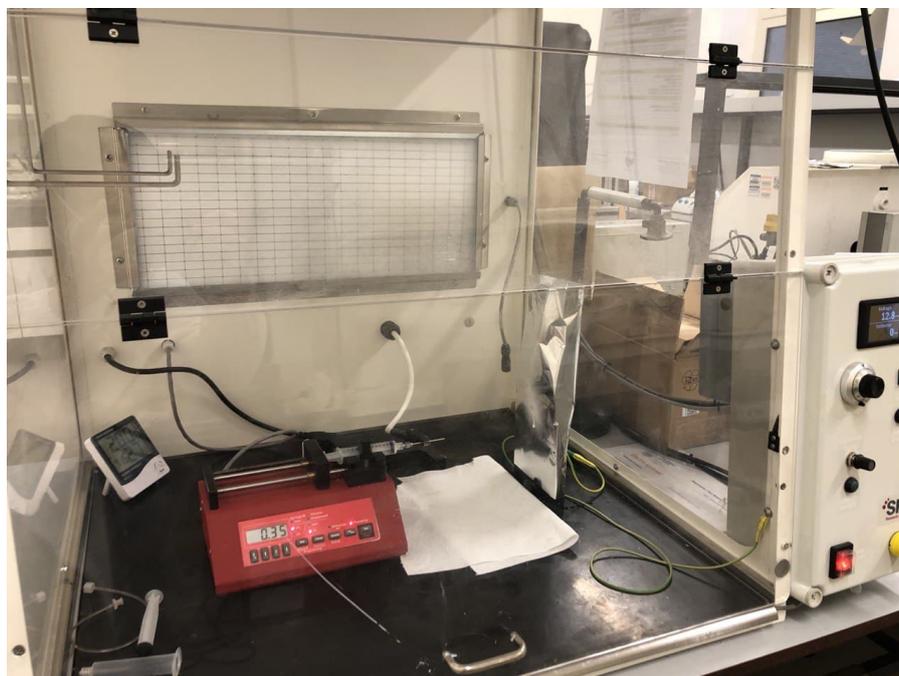


Figura 3.11: Sistema di Electrospinning utilizzato.

La soluzione descritta nel Paragrafo 3.2 è stata inserita in una siringa con ago metallico, il quale funziona come spinneret. Infatti, a contatto con l'ago è stato applicato un morsetto proveniente dal generatore, in modo tale da elettrificare la soluzione. La siringa, inoltre, è stata inserita nel sistema di pompaggio (elemento rosso visibile in Figura 3.11), in modo da ricevere una costante pressione sullo stantuffo per convogliare la soluzione verso l'ago. Inizialmente si è partiti da una portata di 0,3 ml/h, per poi passare a 0,35 ml/h che ha garantito un miglior rendimento di processo. Ad una distanza di 15 cm dall'ago è stato posto il collettore, rappresentato da un foglio di alluminio sul quale è stato applicato il secondo morsetto dell'apparato (con polarità opposta rispetto al primo), per convogliare il getto uscente dalla siringa verso il piano di raccolta. Generalmente si è applicata una tensione che variava dai 10 ai 16 kV, con temperature che si aggiravano intorno ai 17-23°C e un'umidità relativa che variava tra il 16 e il 51%. Per quanto riguarda il tempo di applicazione della tecnica, si è optato per circa un'ora di deposizione delle fibre per ogni test effettuato, con alcune eccezioni di un'ora e mezza per ottenere uno strato più spesso delle fibre.

3.4 Reticolazione foto-indotta

I campioni sono stati reticolati con la lampada UV LIGHTNINGCURE Spot light LC8, della Hamamatsu, mostrata in Figura 3.12 (a). L'esposizione è avvenuta dopo il processo di electrospinning mediante lo strumento che permette di ottenere una lunghezza d'onda che va dai 300 nm ai 450 nm. In particolare si è proceduto ad irraggiare le fibre per una durata di 5 minuti ad un'intensità di 32 mW/cm². Il valore di intensità è stato misurato attraverso un radiometro UV Power Puck II, mostrato in Figura 3.12 (b).



(a) Lampada UV LIGHTNINGCURE Spot light LC8, Hamamatsu.



(b) UV Power Puck II.

Figura 3.12: (a) Strumento utilizzato per irraggiare i campioni, (b) Radiometro.

3.5 Trattamento delle fibre

Una volta irraggiati, i campioni sono stati posti in acqua per una notte al fine di rimuovere il template dalla struttura (PEO), ottenendo delle membrane fibrose composte prevalentemente dall'SBR. Successivamente all'asciugatura dei campioni in aria, si è proceduto con la funzionalizzazione superficiale delle fibre. In particolare sono state eseguite due funzionalizzazioni sulla superficie delle fibre a base di SBR:

- la prima utilizzando un monomero siliconico (il PDMS);
- la seconda impiegando un monomero fluorurato (il PFP AE).

Nel primo caso, con la funzionalizzazione mediante il PDMS, sono state valutate tre diverse concentrazioni del monomero per ottimizzarne la funzionalizzazione. In particolare sono state testate tre soluzioni con delle concentrazioni del: 2wt%, 5wt% e 10wt% di PDMS in Toluene. Le fibre sono state immerse nelle soluzioni in due modalità, per un breve tempo di immersione (1 minuto) e per un lungo tempo di immersione (30 minuti). Una volta rimosse dalla soluzione contenente il PDMS, entrambe le fibre sono state fatte asciugare e successivamente sottoposte

ad irraggiamento mediante luce UV per 5 minuti ad un'intensità di 32 mW/cm^2 . Completato il processo di irraggiamento le fibre sono state lavate in un bagno contenente il solvente impiegato per la funzionalizzazione con il PDMS, in questo caso il Toluene, al fine di rimuovere gli eccessi del monomero non aderiti alle fibre durante l'irraggiamento.

Nel secondo caso, in relazione alla funzionalizzazione con il monomero fluorurato, si è realizzata unicamente la funzionalizzazione al 5wt% di PFP AE in un solvente composto da una soluzione con un rapporto di 1:1 di Dichloromethane e 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane. Anche in questo caso le fibre sono state immerse nelle due modalità temporali utilizzate per la funzionalizzazione con il PDMS (per breve tempo, circa 1 minuto, e per lungo tempo, circa 30 minuti) per poi essere irraggiate con luce ultravioletta per 5 minuti e successivamente lavate in un bagno di soluzione costituita dai due solventi impiegati per la funzionalizzazione.

3.6 Microscopio ottico

Per osservare la presenza e la disposizione delle fibre dai campioni ottenuti, si è utilizzato il microscopio ottico Olympus BX53M (Figura 3.13). In particolare si sono adoperate delle lenti di ingrandimento che vanno da 5x a 100x.



Figura 3.13: Microscopio Olympus BX53M.

3.7 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

A seguito della funzionalizzazione è risultato difficile riuscire a distinguere ed analizzare le fibre attraverso il microscopio ottico. Per questa ragione, e per analizzare al meglio la struttura e la disposizione delle fibre, la morfologia dei campioni è stata esaminata attraverso lo strumento ZEISS Merlin FESEM (Figura 3.14). Per ottenere un'immagine di alta qualità, i campioni, prima di essere analizzati attraverso il FESEM, sono stati metallizzati mediante sputtering catodico (eseguito tramite il QUORUM Q150T ES), venendo rivestiti da uno strato di Cromo in superficie. In questo modo, è stato possibile studiare la conformazione delle fibre e il loro cambiamento a seguito dei vari trattamenti a cui sono state sottoposte, come immersione in acqua per una notte e le funzionalizzazioni ad esse applicate.

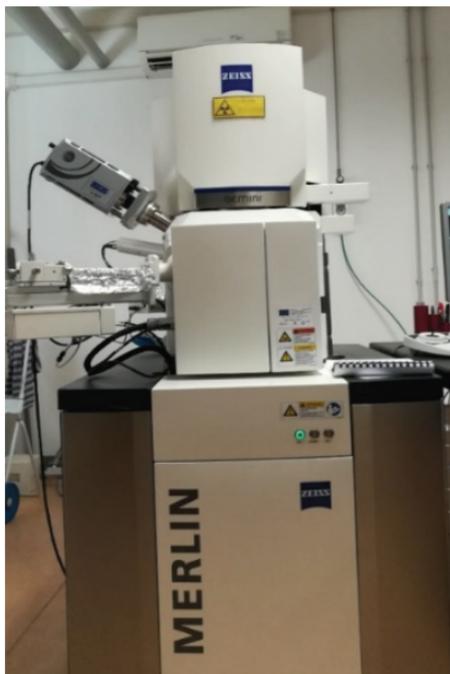


Figura 3.14: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM).

3.8 Spettroscopia FT-IR (Fourier Transform Infrared)

Per quanto riguarda i legami chimici presenti nelle nanofibre e la loro composizione, sono state eseguite delle analisi di spettrofotometria infrarossa a riflettanza totale attenuata (FT-IR ATR). Per questa analisi è stato impiegato il Thermo Fisher Scientific Nicolet iS50, in Figura 3.15, nel quale i campioni sono stati analizzati servendosi di un cristallo. Sono state eseguite delle misurazioni per studiare l'evoluzione delle fibre ai diversi trattamenti e funzionalizzazioni applicati.



Figura 3.15: Nicolet Thermo Scientific iS50 FTIR Spectrometer.

3.9 Angolo di contatto

Le fibre sono state ulteriormente testate attraverso l'esame dell'angolo di contatto statico mediante l'FTA1000 Drop Shape Instrument, mostrato in Figura 3.16. In particolare, grazie ad un sistema munito di fotocamera, è stato possibile monitorare l'evoluzione nel tempo della stabilità della goccia poggiata sulla superficie delle fibre depositate. Sono stati usati due liquidi per effettuare le analisi, acqua di grado HPLC e Hexadecane. La durata delle analisi è stata di 5 minuti per campione e oltre che misurare l'angolo di contatto con entrambi i liquidi sopra citati, in aria, sono state fatte delle misurazioni ulteriori in due diversi setup:

- è stato analizzato il comportamento di una goccia di acqua sulle fibre immerse in Hexadecane;

- il comportamento di una goccia di Hexadecane sulla superficie delle fibre immerse in acqua.

Queste misurazioni sono state possibili mediante l'utilizzo di un porta campioni trasparente in cui venivano inseriti i liquidi a turno, insieme alle fibre e mediante l'utilizzo di un ago a "J".

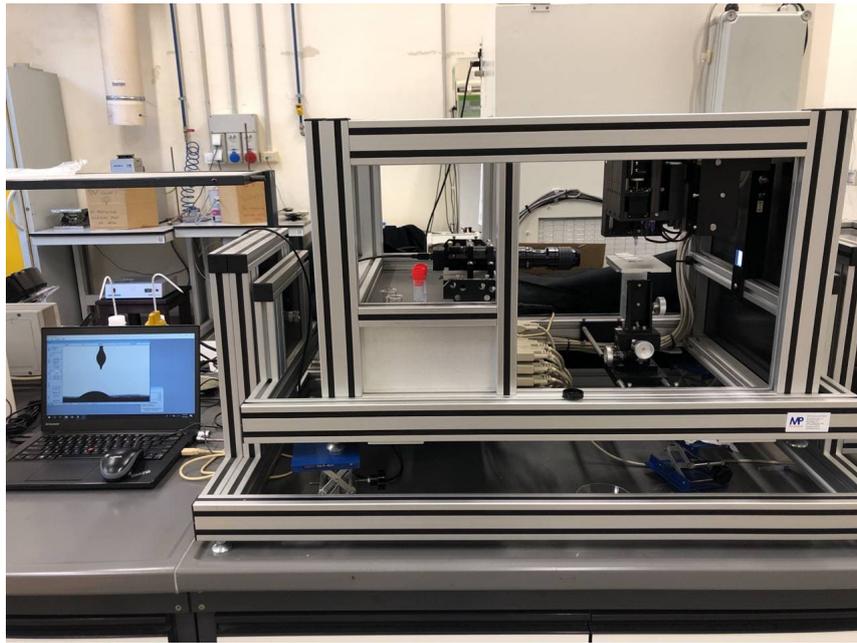


Figura 3.16: FTA1000 Drop Shape Instrument.

Capitolo 4

Risultati e discussione

4.1 Preparazione delle membrane fibrose

Durante il processo di electrospinning, per ottenere un getto stabile in uscita dall'ago sono state eseguite diverse prove per ottimizzarne il processo. In particolare, è stata imposta una distanza tra l'ago e il collettore di circa 15 cm, con una tensione intorno ai 12-15 kV ed una portata di 0,35 ml/h. Come introdotto nel Capitolo 2, l'umidità relativa gioca un ruolo importante sul processo; per questa ragione, per valori inferiori ad una soglia del 25% si è mantenuta una distanza dell'ago dal collettore di 15 cm, mentre per valori di umidità superiori alla soglia, l'ago è stato spostato a 20 cm di distanza dal collettore.

Una volta completato il processo e ottenute le fibre (in un tempo di circa un'ora e mezza), queste sono state irraggiate attraverso luce UV ad un'intensità di 32 mW/cm² per 5 minuti. Successivamente i campioni sono stati soggetti al trattamento in acqua per una notte per andare a rimuovere il PEO impiegato come template nel processo. Le fibre, una volta elettrofilate sono state sottoposte ad un'analisi mediante spettroscopia ATR FT-IR. Ne sono stati studiati i comportamenti prima di aver subito il trattamento, dopo l'irraggiamento UV e dopo il trattamento in acqua.

I picchi caratteristici che identificano i materiali impiegati nel processo vengono riportati in Tabella 4.1. Dagli spettri in Figura 4.1 e in Figura 4.2, si può evincere che permane all'interno delle membrane fibrose una minima quantità di PEO anche successivamente alla loro immersione in acqua per una notte. Questo viene evidenziato nella Figura 4.2 dal picco a 843 cm^{-1} , corrispondente al PEO (spettro in azzurro), che rispetto al campione non trattato (spettro in rosso) risulta essere significativamente diminuito ma pur sempre presente dopo il trattamento in acqua. Infine, si può notare che sia il PEO che l'SBR rimangono all'interno delle fibre una volta completato l'electrospinning e i vari trattamenti applicati, mantenendo il loro rapporto di base invariato.

Caratteristica	Wavelength (cm^{-1})
Flessione out-of-plane del gruppo -CH nell'anello aromatico	699
Stretching del -C-C- dovuto alla fase cristallina	758
-CH ₂ -CO rocking/stretching (PEO)	843
Vibrazioni out-of-plane dei gruppi -CH ₂ vicini al doppio legame del vinile	910
Vibrazioni out-of-plane (wagging) dei gruppi -CH vicini al doppio legame delle unità trans-PB	962
Vibrazioni di stretching nelle unità cis-PB $\nu(\text{C-C})$	1029
C-O-C (PEO)	1104
P=O (phosphine oxides TPO)	1140
Stretching del C(=O)O nel latex	1241
Flessione O-H	1342
Vinyl-PB $\delta(\text{CH})$ nel CH ₂ =CH-	1451
Stretching C=C-C	1493
Vibrazioni di stretching del Carbonio nell'anello aromatico	1601
C=O del PEO	1735
S-H	2573
Stretching del C-H del PEO	2915

Tabella 4.1: Lunghezze d'onda caratteristiche delle membrane fibrose analizzate mediante spettroscopia ATR FT-IR.

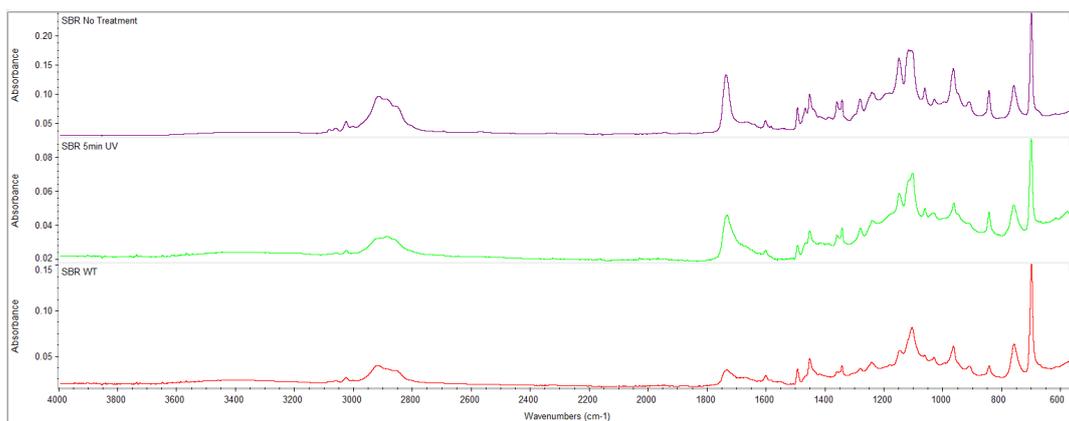


Figura 4.1: Spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR elettrofilate: senza trattamento, dopo 5 minuti di irraggiamento UV e dopo il trattamento in acqua.

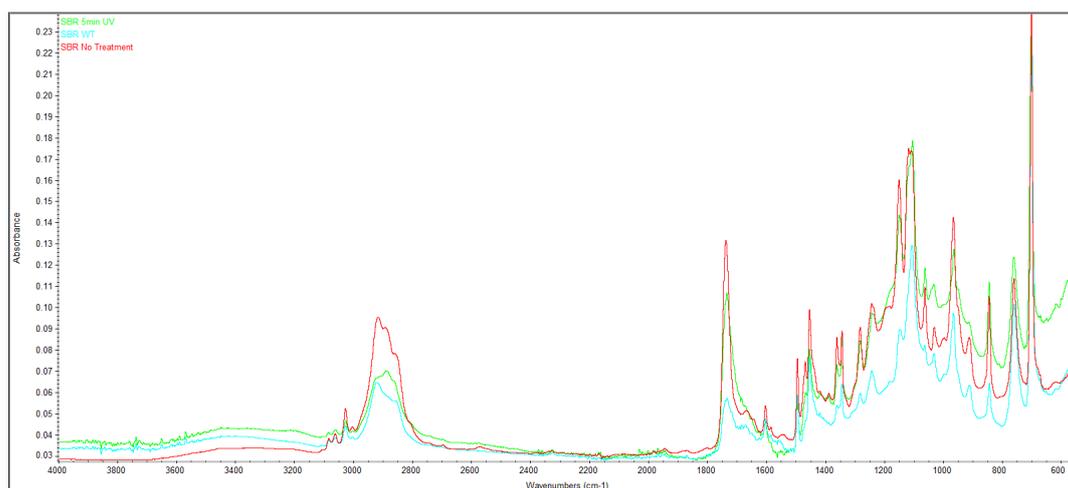
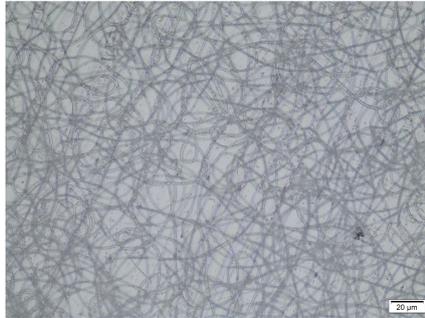


Figura 4.2: Confronto tra gli spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR elettrofilate: senza trattamento, dopo 5 minuti di irraggiamento UV e dopo il trattamento in acqua.

La diminuzione dei picchi vinilici (910 cm^{-1}) e di quelli trans (962 cm^{-1}) dell'SBR dopo l'irraggiamento, come anche la diminuzione dei gruppi tiolici (2573 cm^{-1}) del reticolante TRIS, e lo stretching del PEO (2915 cm^{-1}), vanno ad indicare la corretta reazione di fotoreticolazione indotta dai raggi UV e l'effetto del trattamento in acqua per una notte sulle fibre.

Le fibre ottenute e i vari processi a cui sono andate incontro sono state analizzate mediante microscopio ottico con una lente 50x e riportati in Figura 4.3.



(a) Fibre di SBR non trattate.



(b) Fibre di SBR dopo 5 minuti di irraggiamento.



(c) Fibre di SBR dopo trattamento in acqua.

Figura 4.3: Immagini al microscopio con lente 50x dei trattamenti a cui sono state sottoposte le fibre di SBR prima della funzionalizzazione.

4.2 Funzionalizzazione

Come descritto nel Capitolo 3, le membrane fibrose sono state funzionalizzate con due diversi agenti funzionalizzanti (PDMS e PFP AE) e con diverse condizioni di funzionalizzazione. I campioni funzionalizzati sono quindi:

- PDMS 2wt%, 1 minuto di immersione;
- PDMS 2wt%, 30 minuti di immersione;

- PDMS 5wt%, 1 minuto di immersione;
- PDMS 5wt%, 30 minuti di immersione;
- PDMS 10wt%, 1 minuto di immersione;
- PDMS 10wt%, 30 minuti di immersione;
- PFPAAE 5wt%, 1 minuto di immersione;
- PFPAAE 5wt%, 30 minuti di immersione.

4.2.1 Spettroscopia FT-IR

Entrambe le tipologie di fibre funzionalizzate sono state studiate tramite spettroscopia ATR FT-IR per evidenziarne i picchi caratteristici mostrati in Tabella 4.2 e valutare se la funzionalizzazione sia andata a buon fine o meno.

Caratteristiche PDMS	Wavelength (cm⁻¹)
-CH ₃ rocking e stretching del Si-C nel Si-CH ₃	800
Stretching Si-O-Si	1029
Deformazione del CH ₃ nel Si-CH ₃	1259
Stretching asimmetrico del CH ₃ nel Si-CH ₃	2930
Caratteristiche PFPAAE	Wavelength (cm⁻¹)
C-O-C (PEO)	1104
Stretching C-F	1240
C=O del PEO	1735

Tabella 4.2: Lunghezze d'onda caratteristiche dei polimeri impiegati per funzionalizzare le fibre studiate mediante spettroscopia ATR FT-IR.

Come si può vedere in Figura 4.4, sono stati messi a confronto gli spettri delle fibre funzionalizzate mediante PDMS e PFPAAE, per paragonarne i picchi caratteristici riportati in Tabella 4.2. In particolare è possibile notare il picco presente a

1240 cm^{-1} per quanto riguarda le fibre funzionalizzate attraverso il monomero fluorurato e a 1029 cm^{-1} e 1259 cm^{-1} per le fibre funzionalizzate mediante PDMS. In Figura 4.5 e in Figura 4.6, gli spettri delle fibre soggette a funzionalizzazione sono stati messi a confronto con le fibre sottoposte ad irraggiamento e successivamente trattate in acqua per una notte. Da queste due immagini vengono messi in rilievo i picchi caratteristici dei polimeri impiegati durante la funzionalizzazione rispetto ai campioni non funzionalizzati in superficie, andando a confermare la riuscita del trattamento sulle fibre di SBR mediante i due polimeri impiegati per il trattamento. Infine, in Figura 4.7, vengono mostrati gli spettri ATR FT-IR di tutti gli step a cui le fibre di SBR, una volta elettrofilate, sono andate incontro e sono stati messi a paragone per esaltarne le differenze del completamento nei vari passaggi eseguiti.

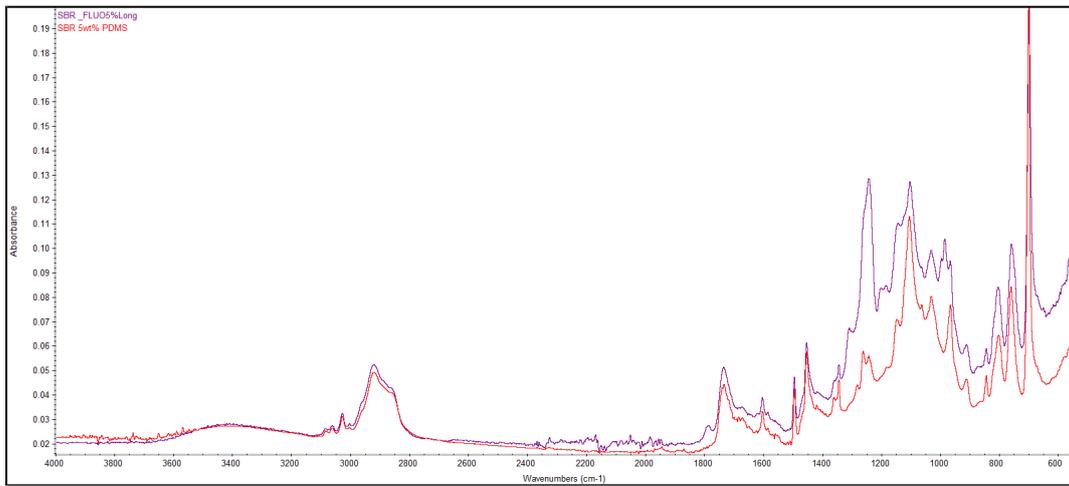


Figura 4.4: Spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR funzionalizzate con il PDMS e con il PFPAE.

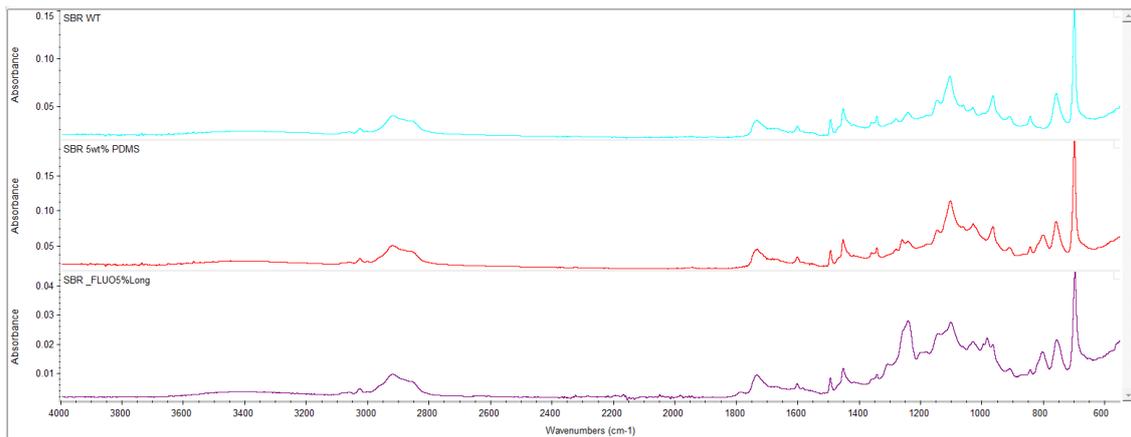


Figura 4.5: Spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR in seguito al trattamento in acqua e dopo funzionalizzate con il PDMS e con il PFPAE.

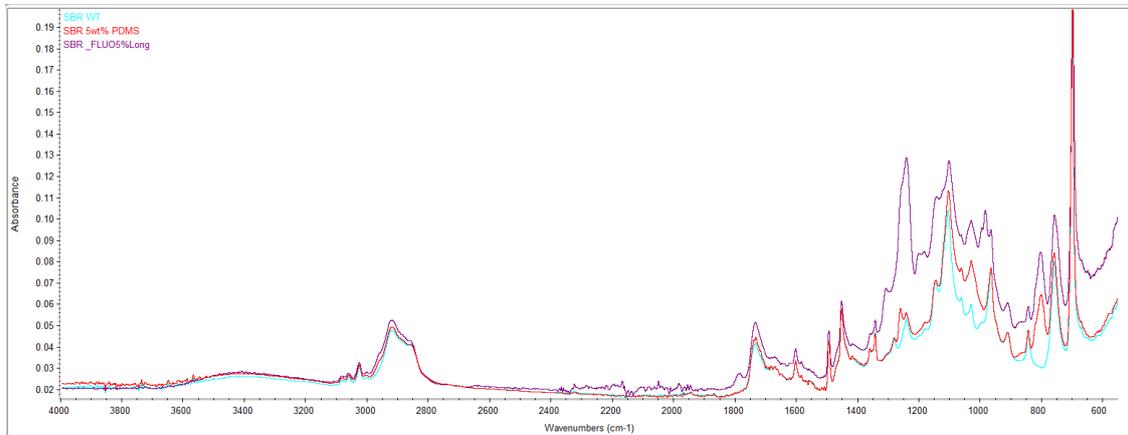


Figura 4.6: Confronto tra gli spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR in seguito al trattamento in acqua e dopo funzionalizzate con il PDMS e con il PFPAE.

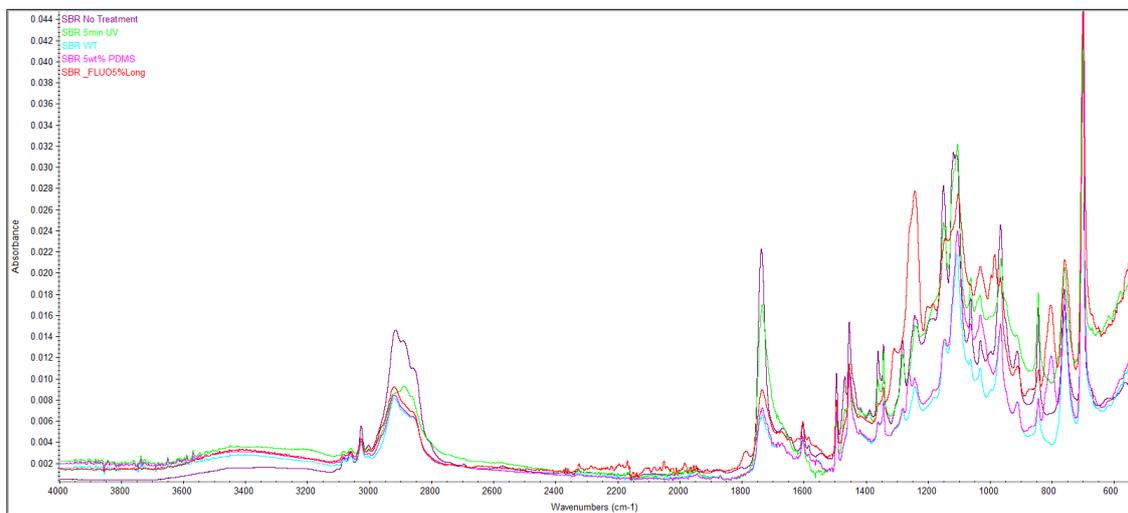


Figura 4.7: Confronto tra gli spettri ATR FT-IR delle fibre di SBR in seguito all'elettrospinning, all'irraggiamento UV, al trattamento in acqua e dopo funzionalizzate con il PDMS e con il PFPAE.

4.3 Analisi morfologica

Una volta effettuata la funzionalizzazione è stato più complesso riuscire a distinguere le fibre tra loro mediante microscopio ottico; mentre, analizzando i campioni attraverso il FESEM, si è potuta appurare la presenza delle fibre completata la funzionalizzazione, implicando che i materiali utilizzati non hanno danneggiato la strutture delle stesse durante il procedimento, ma anzi confermando la riuscita della funzionalizzazione.

Tre tipologie di fibre sono state sottoposte ad analisi mediante FESEM:

- fibre di SBR dopo il trattamento in acqua;
- fibre di SBR funzionalizzate al 5wt% di PDMS;
- fibre di SBR funzionalizzate al 5wt% di PFPPE.

Le fibre senza alcun tipo di funzionalizzazione (Figura 4.8), sottoposte al trattamento in acqua per una notte, presentano una superficie relativamente liscia sebbene con qualche piccolo difetto. Queste imperfezioni e crepe sono attribuibili alla perdita del PEO durante l'immersione in acqua e al conseguente asciugamento delle fibre in aria. Invece, come mostrato in Figura 4.9, 4.11, 4.10 e 4.12, le fibre analizzate presentano una superficie non del tutto liscia, dovuta ai materiali impiegati nella funzionalizzazione che gradualmente ricoprono le membrane fibrose. Tuttavia, in entrambi i casi, sia per un breve tempo di immersione delle fibre nella soluzione di funzionalizzazione, che per un lungo tempo, si può apprezzare la buona riuscita del processo per entrambi i monomeri impiegati. Per quanto riguarda le dimensioni medie delle fibre, nel caso di solo trattamento in acqua per una notte, si è registrato un diametro medio di circa 816 nm, notevolmente superiore ai diametri delle fibre sottoposte a funzionalizzazione. Infatti, nel caso della funzionalizzazione mediante PDMS, i valori medi dei diametri si sono attestati intorno ai 700 nm sia per l'immersione per breve tempo che per lungo tempo (rispettivamente 697

nm e 699 nm). Mentre, per le fibre funzionalizzate con il PFP AE si sono rilevate dimensioni ancora inferiori, con fibre aventi diametri medi di 569 nm per il breve tempo di immersione e di 596 nm per il lungo tempo di immersione (Tabella 4.3). Nonostante questa diminuzione nelle dimensioni delle fibre una volta completata la funzionalizzazione, la morfologia si mantiene integra.

Tipologia di Fibre	Dimensioni medie (nm)
SBR	816,4
SBR 5wt% PDMS (1 minuto)	697,3
SBR 5wt% PDMS (30 minuti)	699,8
SBR 5wt% PFP AE (1 minuto)	568,9
SBR 5wt% PFP AE (30 minuti)	596,2

Tabella 4.3: Dimensioni medie dei diametri delle fibre di SBR prima e dopo le due funzionalizzazioni con PDMS e PFP AE.

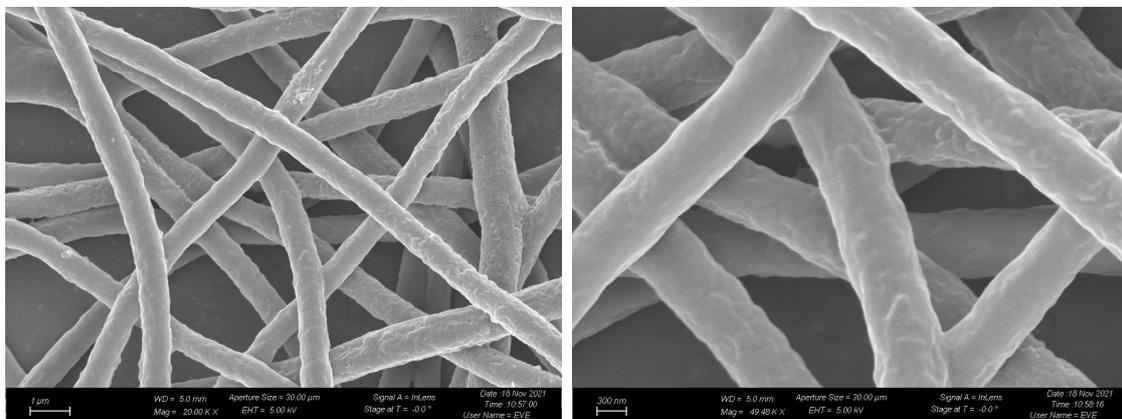


Figura 4.8: Analisi al FESEM di fibre di SBR dopo trattamento in acqua.

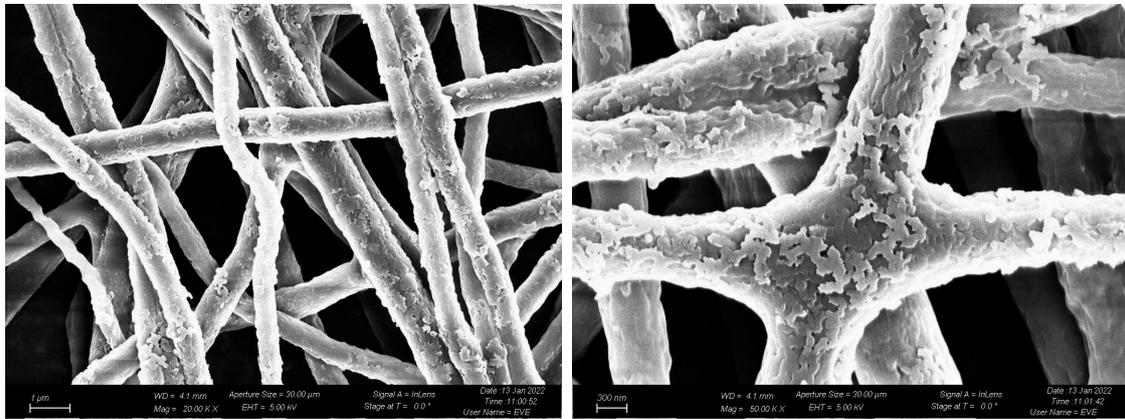


Figura 4.9: Analisi al FESEM di fibre di SBR immerse per 1 minuto in soluzione di funzionalizzazione con PDMS al 5wt% .

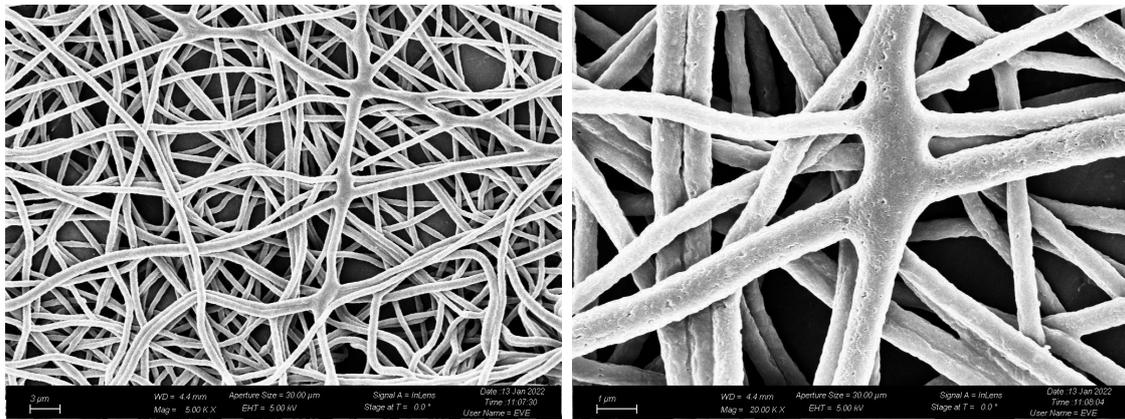


Figura 4.10: Analisi al FESEM di fibre di SBR immerse per 30 minuti in soluzione di funzionalizzazione con PDMS al 5wt% .

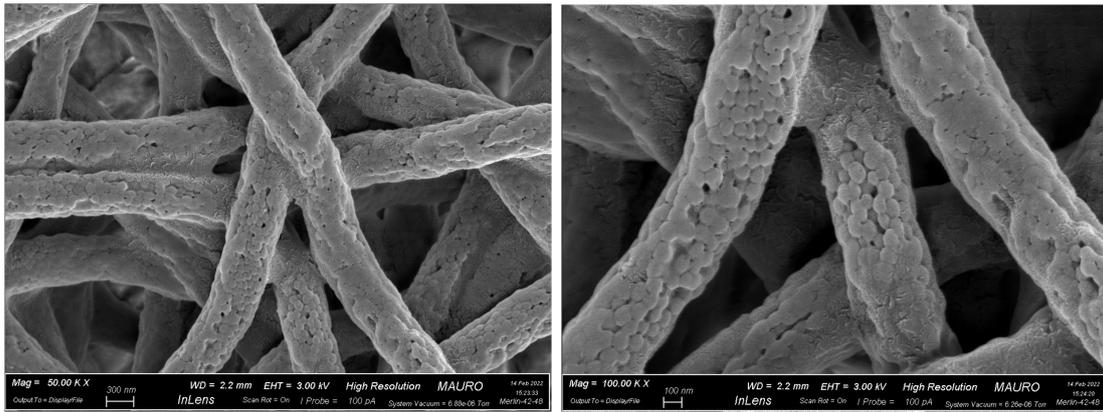


Figura 4.11: Analisi al FESEM di fibre di SBR immerse per 1 minuto in soluzione di funzionalizzazione con PFP AE al 5wt%.

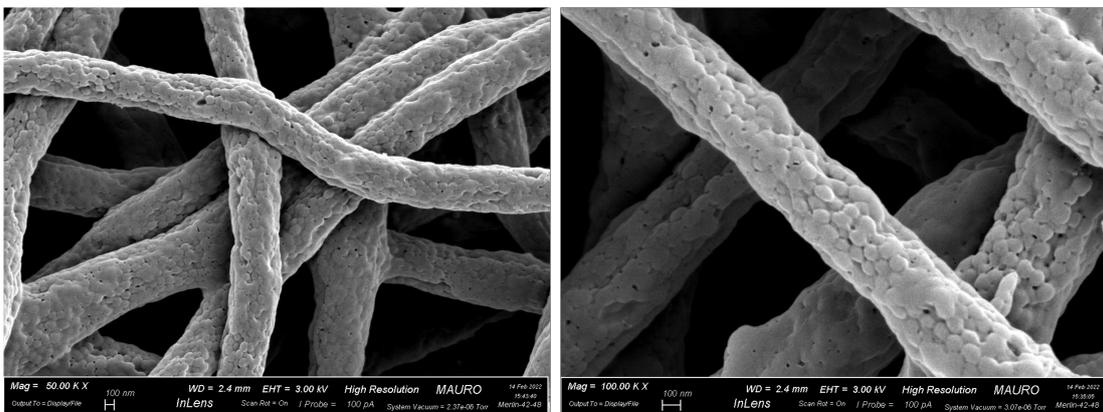


Figura 4.12: Analisi al FESEM di fibre di SBR immerse per 30 minuti in soluzione di funzionalizzazione con PFP AE al 5wt%.

4.4 Proprietà superficiali

I trattamenti fin ora eseguiti e descritti nei capitoli precedenti hanno avuto lo scopo di lavorare sulle membrane fibrose al fine di modificarne le proprietà superficiali. Per studiarne i risultati ottenuti in questo senso, è stato eseguito l'esame dell'angolo di contatto, attraverso cui è stato possibile studiare mediante l'ampiezza dell'angolo di contatto l'interazione tra un'interfaccia liquida e una solida. Sono state dapprima analizzate le fibre senza alcun trattamento, successivamente sono state sottoposte al trattamento in acqua e alle varie funzionalizzazioni applicate e si è studiato il loro comportamento.

Una volta completato il trattamento con acqua, l'idrofobicità dei campioni è aumentata per via della diminuzione della quantità di PEO sulle fibre (sensibile al contatto con l'acqua), come si può vedere nel confronto tra fibre di SBR con trattamento (a, b) e senza trattamento (c) della Figura 4.13.

In questo caso l'angolo di contatto istantaneo varia notevolmente; le fibre senza alcun trattamento ottengono un angolo di $29,7^\circ$ ma questo, dopo 7 secondi si sparge completamente sul campione. Invece, successivamente all'immersione in acqua delle fibre, l'angolo di contatto istantaneo si registra a $70,8^\circ$ e dopo un'iniziale diminuzione piuttosto rapida dell'angolo nel primo minuto di registrazione (un calo di $27,6^\circ$), rimane notevolmente più stabile rispetto al caso precedente, arrivando ad un angolo di $31,9^\circ$ dopo 5 minuti di analisi. Visti i risultati che solamente il trattamento in acqua per una notte hanno portato alle fibre, queste sono state testate anche per quanto riguarda l'angolo di contatto di acqua in hexadecane e viceversa, come mostrato in Figura 4.14.

Il trattamento in acqua ha portato ad ottenere un angolo di contatto in olio di $143,6^\circ$ (media tra i vari campioni analizzati) e un angolo di contatto in acqua di $105,4^\circ$. In entrambi i casi analizzati con le fibre immerse nei due liquidi, l'angolo è rimasto sostanzialmente identico per tutta la durata della registrazione.

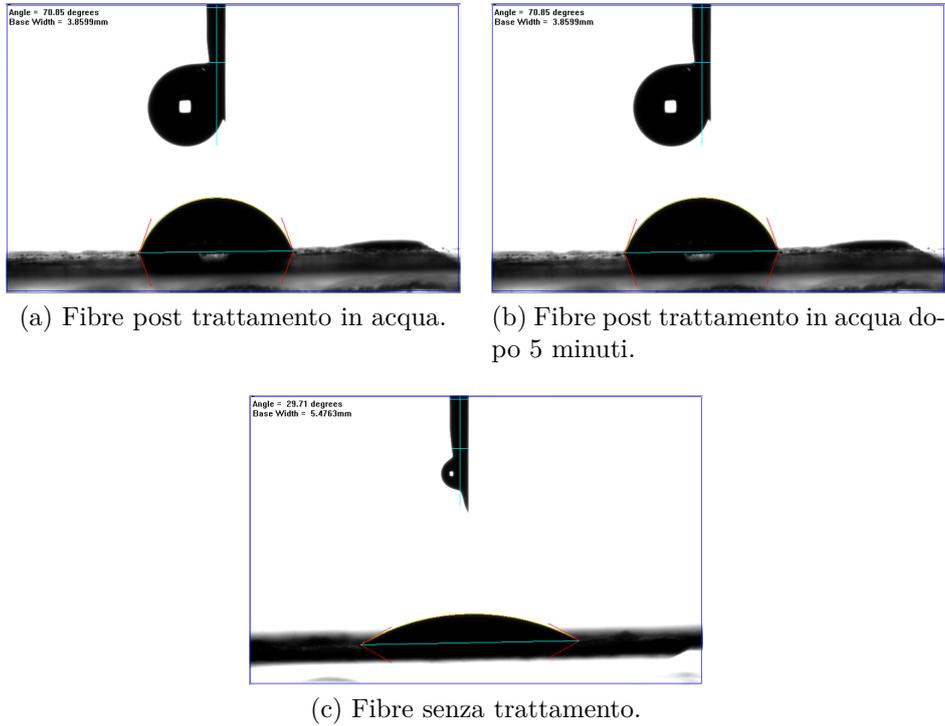


Figura 4.13: Confronto tra l'angolo di contatto di fibre con e senza trattamento in acqua.

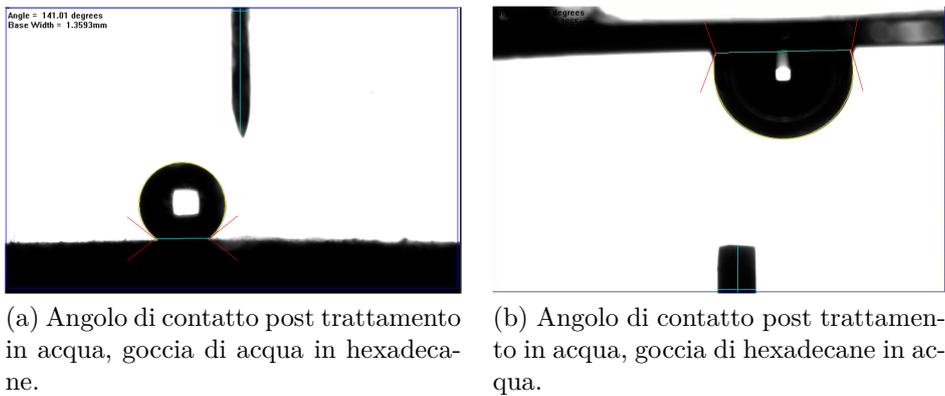


Figura 4.14: Angolo di contatto in olio e in acqua di fibre post trattamento in acqua.

Come spiegato precedentemente nel Paragrafo 4.2, riguardante la funzionalizzazione delle fibre mediante il PDMS, sono state testate tre diverse concentrazioni (2wt%, 5wt% e 10wt%). Per quanto riguarda i campioni funzionalizzati, sia per le

fibre immerse per lungo tempo nella soluzione di PDMS, che per quelle immerse per breve tempo, si sono registrati angoli di contatto in aria più elevati rispetto ai campioni non trattati o trattati in acqua. Infatti, i campioni immersi nella concentrazione al 2wt% di PDMS, presentano degli angoli di contatto in aria di $130,1^\circ$ per la breve immersione e di $125,4^\circ$ per l'immersione più lunga, come mostrato in Figura 4.15.

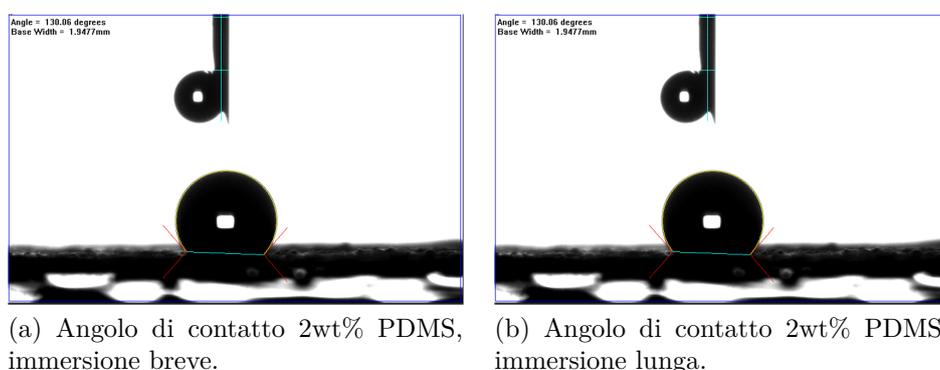
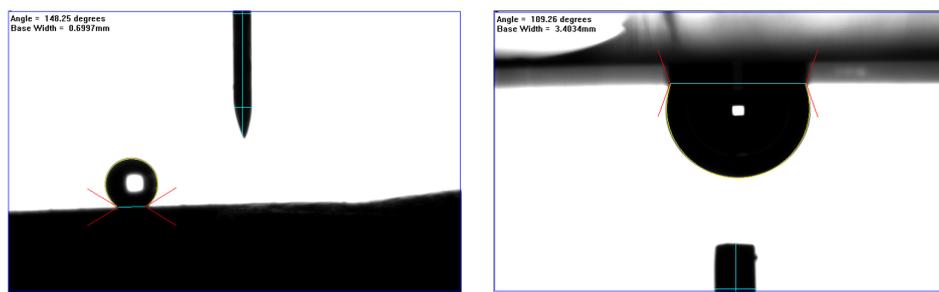


Figura 4.15: Angolo di contatto 2wt% PDMS in aria.

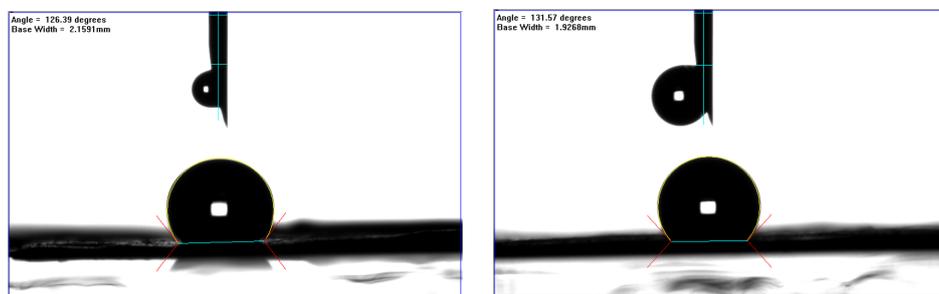
Durante i 5 minuti di analisi entrambe le gocce hanno subito delle variazioni graduali, arrivando a fine registrazione con una lenta perdita di circa 18° ciascuna. Invece, la stabilità delle gocce con le fibre immerse in acqua e in olio, come nel caso senza funzionalizzazione, è stata duratura durante il tempo di analisi. Come si evince dalla Figura 4.16, per quanto riguarda la goccia di acqua in hexadecane, si è registrato un angolo medio di $148,3^\circ$, mentre la goccia di hexadecane in acqua ha esibito un angolo di contatto medio di $109,5^\circ$.



(a) Angolo di contatto 2wt% PDMS, goccia di acqua in hexadecane. (b) Angolo di contatto 2wt% PDMS, goccia di hexadecane in acqua.

Figura 4.16: Angolo di contatto 2wt% PDMS in hexadecane e acqua.

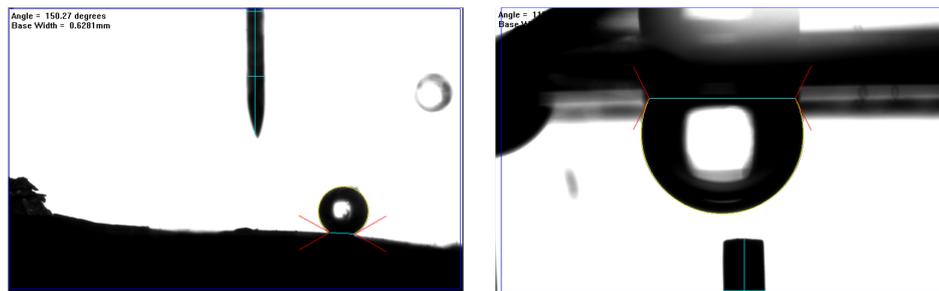
Nel caso della funzionalizzazione delle fibre al 5wt% di PDMS, si è registrata una maggiore stabilità in aria delle gocce sulla superficie, con una perdita al massimo di 3° rispetto all'angolo iniziale, Figura 4.17. Le fibre immerse in questa soluzione hanno registrato degli angoli di 126,4° per il breve tempo di immersione e di 131,6° per l'immersione prolungata.



(a) Angolo di contatto 5wt% PDMS, immersione breve. (b) Angolo di contatto 5wt% PDMS, immersione lunga.

Figura 4.17: Angolo di contatto 5wt% PDMS in aria.

Per quanto riguarda l'analisi delle fibre immerse in acqua e olio, la stabilità dell'angolo nel tempo è rimasta invariata rispetto al caso precedente, mentre gli angoli di contatto sono aumentati leggermente. Come si può vedere in Figura 4.18, nel caso di goccia di acqua in hexadecane, si è registrato un angolo medio al di sopra di 150°, mentre nel caso della goccia di hexadecane in acqua, di 113,6°.

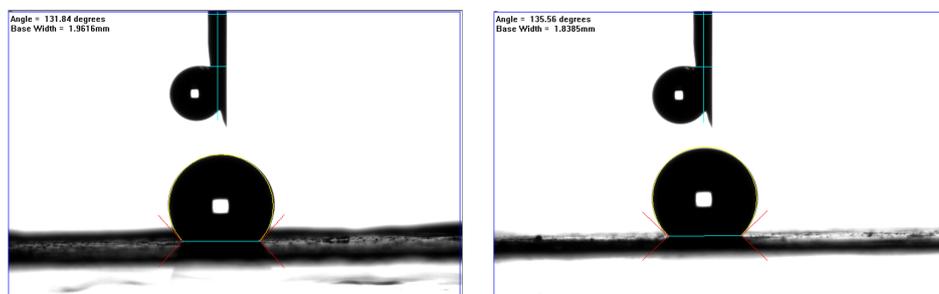


(a) Angolo di contatto 5wt% PDMS, goccia di acqua in hexadecane.

(b) Angolo di contatto 5wt% PDMS, goccia di hexadecane in acqua.

Figura 4.18: Angolo di contatto 5wt% PDMS in hexadecane e acqua.

Infine, è stata realizzata la funzionalizzazione al 10wt% di PDMS, dove si è registrata ancora una volta un'ottima stabilità degli angoli di contatto sia nel caso in aria che nel caso di fibre immerse. In particolare, in aria è stato registrato un angolo di contatto medio di $132,7^\circ$ per le fibre immerse per breve tempo nella soluzione di funzionalizzazione e un angolo medio di $135,3^\circ$ per le fibre immerse per maggiore tempo (Figura 4.19).



(a) Angolo di contatto 10wt% PDMS, immersione breve.

(b) Angolo di contatto 10wt% PDMS, immersione lunga.

Figura 4.19: Angolo di contatto 10wt% PDMS in aria.

Nel caso della funzionalizzazione al 10wt% però, è stato registrato un angolo di contatto della goccia di acqua in hexadecane leggermente inferiore agli altri due casi di funzionalizzazione al 2wt% e 5wt%, come si può vedere in Figura 4.20. Infatti, si è registrato un angolo di contatto medio di $138,6^\circ$, mentre l'angolo di contatto

della goccia di hexadecane in acqua è rimasto in linea con i risultati ottenuti in precedenza, registrando un valore medio di $113,9^\circ$.

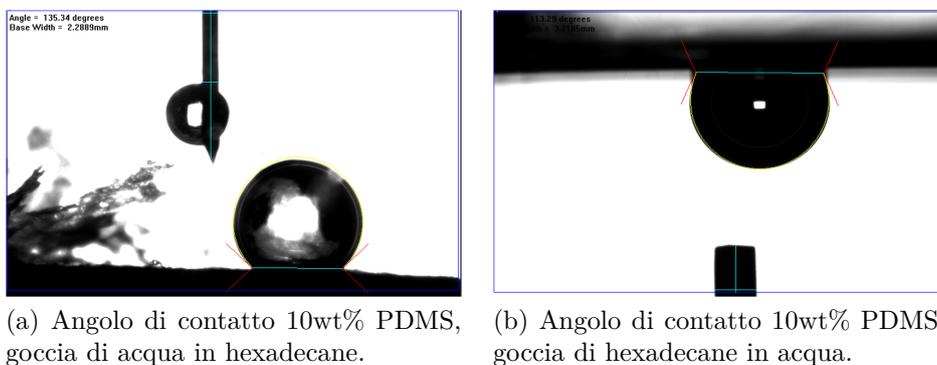


Figura 4.20: Angolo di contatto 10wt% PDMS in hexadecane e acqua.

In tutti e tre i casi di funzionalizzazione è stato testato anche l'angolo di contatto in aria con l'hexadecane. In questo caso, però, si è registrato un angolo di circa 20° che dopo pochi secondi di analisi si è sparso lungo tutte le fibre, sia nel caso di fibre senza funzionalizzazione che con.

In base ai risultati ottenuti, relativi alla funzionalizzazione mediante PDMS, si è optato per approfondire gli studi sul trattamento al 5wt% di PDMS per via della stabilità dell'angolo di contatto sia in aria che nei liquidi e degli elevati angoli registrati. Per questo motivo, nella seconda funzionalizzazione si è deciso di utilizzare il monomero fluorurato (il PFP AE) solamente con concentrazione al 5wt%, sia per un'immersione delle fibre nella soluzione di funzionalizzazione per lungo tempo che per breve. Sono state eseguite diverse misurazioni che hanno portato ad un angolo di contatto medio di acqua in aria di $125,9^\circ$ per le fibre immerse per breve tempo e di $126,6^\circ$ per un lungo tempo di immersione, come mostrato in Figura 4.21. A differenza della funzionalizzazione con PDMS, in questo caso l'angolo di contatto in aria risulta essere meno stabile; infatti, nei cinque minuti di analisi, è stata registrata una perdita media di $13,6^\circ$ per le fibre immerse per breve tempo mentre si è ottenuta una perdita media di $6,2^\circ$ per le fibre immerse per lungo tempo nella

soluzione di funzionalizzazione.

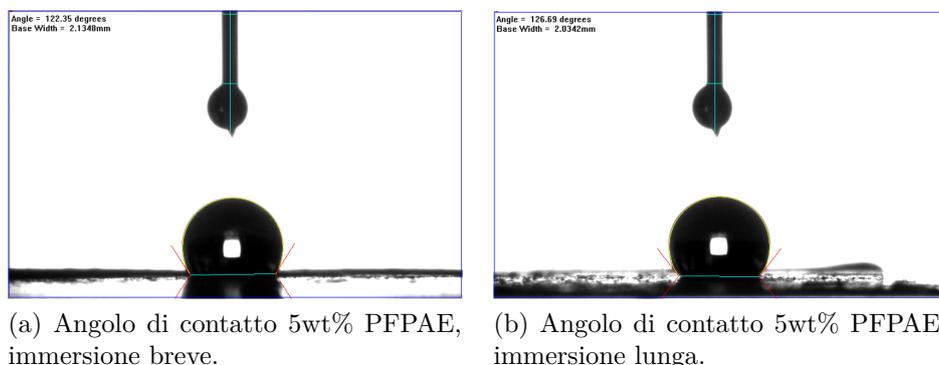


Figura 4.21: Angolo di contatto 5wt% PFP AE in aria.

Nel caso della funzionalizzazione con il monomero fluorurato vi è stato un notevole miglioramento dell'angolo di contatto in aria dell'olio sulle fibre. Infatti, nella funzionalizzazione con il PDMS questo cresceva in base alla concentrazione di PDMS nella soluzione ma, in tutti i campioni analizzati, dopo pochi secondi la goccia si spargeva lungo tutto il campione. In questo caso, invece, si è registrato un angolo di contatto istantaneo elevato (sopra i 75° per entrambe le metodologie di immersione) che però è diminuito notevolmente nei primi secondi di contatto con le fibre, per poi stabilizzarsi nel tempo di studio. Come si può vedere in Figura 4.22, dopo il picco iniziale dei primi secondi di contatto, l'angolo rimane stabile per 5 minuti registrando un angolo di circa 53° per un tempo di immersione sia breve che lungo.

Per quanto riguarda l'angolo di contatto con le fibre immerse in acqua ed hexadecane, si è registrato una differenza nell'angolo tra le fibre immerse per mezz'ora nella soluzione e quelle immerse per un minuto. Per i campioni funzionalizzati in soluzione per breve tempo si è ottenuto un angolo di $155,9^\circ$ di goccia di olio in acqua e di $127,5^\circ$ di goccia di acqua in olio. Tuttavia, come nel caso in aria, le fibre immerse per breve tempo hanno mostrato una leggera diminuzione nell'angolo di contatto durante il tempo di osservazione (circa 4°) mentre le fibre funzionalizzate

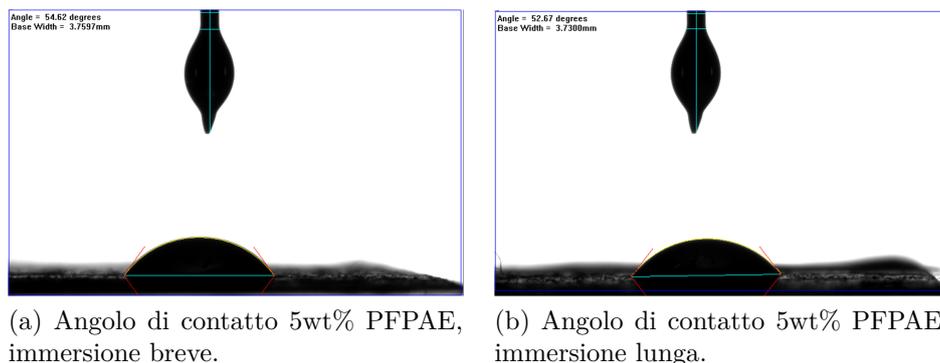


Figura 4.22: Angolo di contatto con hexadecane 5wt% PFPAE in aria.

per maggiore tempo hanno esibito una migliore stabilità temporale, registrando un decremento di un solo grado. Come si può vedere in Figura 4.23, queste fibre hanno evidenziato un angolo di contatto medio in acqua di hexadecane di $142,6^\circ$ e di $104,2^\circ$ per quanto riguarda la goccia di olio in acqua.

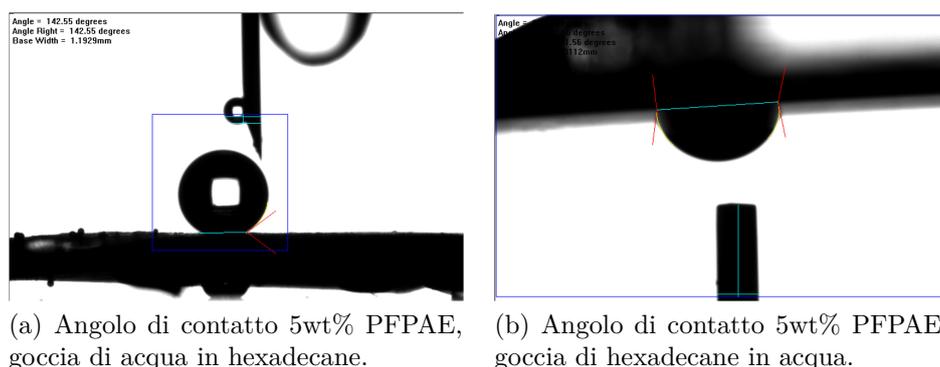


Figura 4.23: Angolo di contatto 5wt% PFPAE in hexadecane e acqua (funzionalizzazione per 30 minuti di immersione delle fibre).

Sia nel caso delle fibre senza funzionalizzazione o trattamenti, che in quelle immerse nelle soluzioni di PDMS e PFPAE, viene riportata la Tabella 4.4 che riassume i risultati degli angoli medi ottenuti, sia in aria che con le fibre immerse nei liquidi.

Infine, nei grafici presenti in Figura 4.24, viene mostrato il confronto tra le due funzionalizzazioni applicate (1 minuto e 30 minuti), attraverso l'evoluzione temporale dell'angolo di contatto della goccia sulla superficie delle membrane fibrose.

	Acqua in Aria	Olio in Aria	Acqua in Olio	Olio in Acqua	Stabilità Temporale (5 minuti)
SBR	70,5°	8,7°	143,6°	105,4°	In pochi secondi la goccia si sparge.
PDMS 2wt%_1 min	128,1°	12,2°	148,3°	109,5°	Goccia d'acqua da 128° a 116° in aria, doccia d'olio non stabile. In olio e acqua stabile.
PDMS 2wt%_30 min	127,3°	11,5°	-	-	Goccia d'acqua da 127° a 102° in aria, doccia d'olio non stabile.
PDMS 5wt%_1 min	128,5°	17,5°	150,3°	113,6°	Goccia d'acqua da 128° a 126° in aria, doccia d'olio non stabile. In olio e acqua stabile.
PDMS 5wt%_30 min	126,9°	15,8°	-	-	Goccia d'acqua da 12° a 118° in aria, doccia d'olio non stabile.
PDMS 10wt%_1 min	133,7°	23,2°	138,6°	113,9°	Goccia d'acqua da 133° a 131° in aria, doccia d'olio non stabile. In olio e acqua stabile.
PDMS 10wt%_30 min	132,5°	21,1°	-	-	Goccia d'acqua da 132° a 125° in aria, doccia d'olio non stabile.
PFPPE 5wt%_1 min	126,5°	52,4°	104,2°	142,5°	Goccia d'acqua da 126° a 120° in aria, doccia d'olio stabile. In olio e acqua stabile.
PFPPE 5wt%_30 min	125,4°	52,1°	-	-	Goccia d'acqua da 125° a 116° in aria, doccia d'olio stabile.

Tabella 4.4: Angolo di contatto medio delle fibre con e senza la funzionalizzazione con il PDMS e il PFPPE.

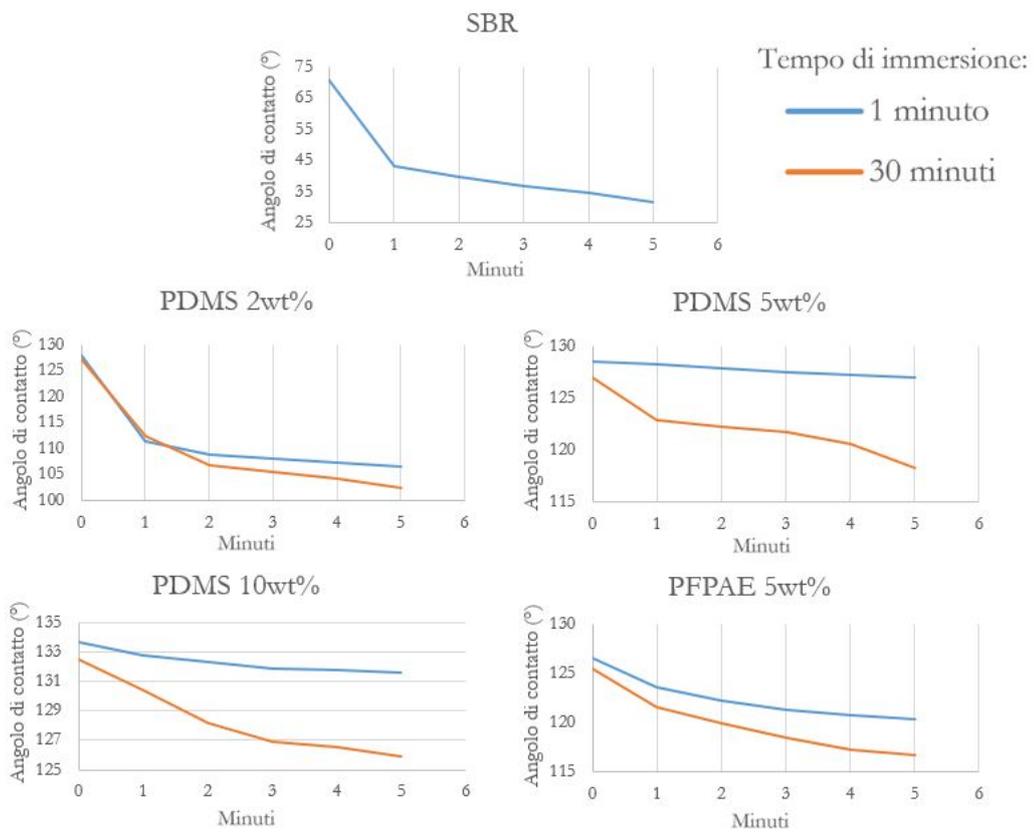


Figura 4.24: Grafici dell'evoluzione dell'angolo di contatto sulle varie superfici trattate.

4.5 Prove di filtrazione

Una delle svariate applicazioni pratiche per le fibre di SBR elettrofilate è la filtrazione dell'acqua e la separazione di liquidi tra loro immiscibili. Si è quindi proceduto alla costruzione di un sistema di filtraggio, mostrato in Figura 4.25, costituito da una beuta codata (in basso), un tubo collegato ad una pompa meccanica a vuoto, un anello di guko, un imbuto di Buchner e un imbuto cilindrico graduato. Nella beuta, che ha lo scopo di raccogliere il liquido filtrato, è stato inserito il tubo collegato alla pompa meccanica a vuoto, in modo da spingere i liquidi immiscibili sulle fibre di SBR poste come membrana di separazione. In cima alla beuta, inoltre, è stato inserito un anello di guko (per impedire il passaggio di aria) e un imbuto di Buchner su cui sono stati inseriti i campioni costituiti dalle fibre di SBR. Infine, nel sistema di filtrazione è stato fissato un cilindro graduato forato nel quale andare ad inserire in un primo momento l'hexadecane per bagnare le fibre e successivamente una miscela di acqua colorata (con colorante blu idrosolubile e non oleosolubile) e olio, per dare inizio al processo di filtrazione.

Le fibre di SBR senza funzionalizzazione (con solamente il trattamento in acqua per una notte) una volta inserite nel sistema di filtraggio, sin da subito hanno consentito il passaggio sia di olio che di acqua (Figura 4.26 (a)). Infatti, nella beuta si è potuto chiaramente distinguere la soluzione azzurra cosparsa di tracce d'olio inserita in cima al sistema. Con questa configurazione perciò, il sistema costituito dalla membrana non funzionalizzata non è stato in grado di agire da filtro tra i due liquidi. Le membrane fibrose funzionalizzate mediante PDMS hanno esibito invece, delle buone capacità di filtraggio, facendo passare solamente l'olio e bloccando correttamente il colorante. Infatti, nella parte superiore della membrana, è stato possibile notare tracce del colorante una volta terminata la filtrazione. Il retro del filtro è risultato di un azzurro più chiaro, evidenziando che il colorante si è fermato nella parte superiore della membrana fibrosa e non è penetrato, come anche indicato dal liquido passato attraverso il sistema caratterizzato dalla trasparenza dell'olio.

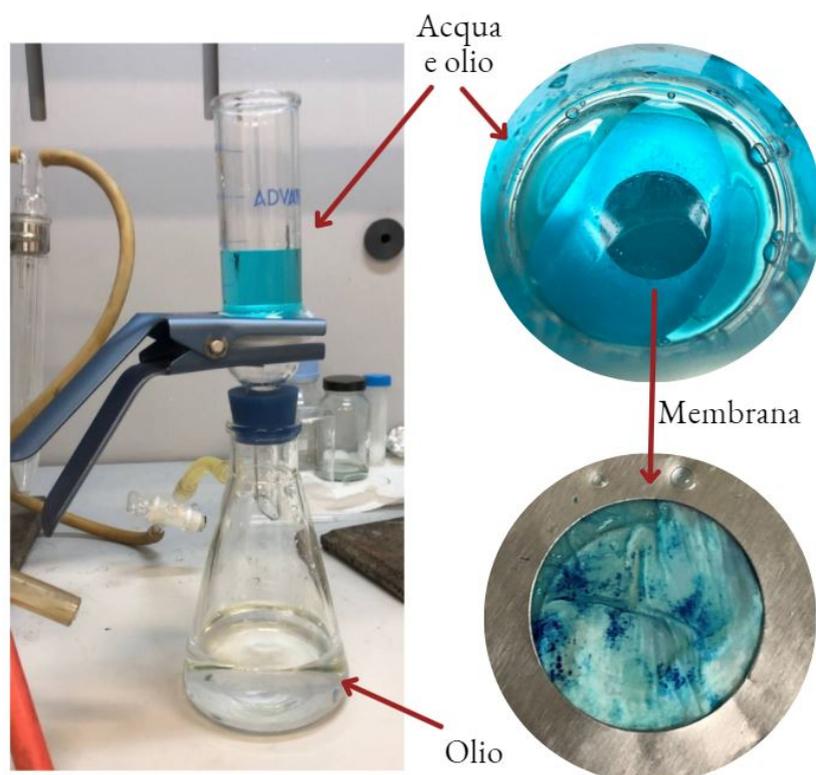


Figura 4.25: Sistema di filtrazione impiegato per valutare l'efficacia delle fibre funzionalizzate come separatrici di acqua/olio.

Infine, sono state testate le membrane fibrose funzionalizzate mediante PFP AE come filtri. Anche in questo caso la funzionalizzazione ha portato enormi differenze rispetto al caso delle membrane non trattate. Le fibre hanno permesso esclusivamente il passaggio dell'olio attraverso il sistema di filtraggio e il liquido raccolto nella beuta è risultato trasparente, senza tracce di azzurro. Dopo dieci minuti di osservazione si è iniziato ad intravedere del colorante passare attraverso le membrane fibrose poste come filtro, ma una volta rimosse, si è notata una rottura lungo la superficie, dovuta al sistema di pompaggio, spiegando in questo modo il passaggio dell'acqua attraverso il sistema, che inizialmente aveva portato a risultati concreti

nel filtraggio. In Figura 4.26, viene mostrata la differenza dell'efficacia dei due sistemi di filtraggio impiegati. Nell'immagine a sinistra è possibile notare chiaramente l'azzurro dell'acqua, insieme a gocce d'olio nella beuta posta al di sotto delle membrane non funzionalizzate; mentre nell'immagine a destra viene mostrato il liquido trasparente composto da solo olio che è penetrato attraverso le membrane fibrose funzionalizzate, che hanno correttamente bloccato il passaggio dell'acqua.



(a) Liquido della beuta con membrane fibrose di SBR non trattate.



(b) Liquido della beuta con membrane fibrose di SBR dopo la funzionalizzazione.

Figura 4.26: Differenza tra membrane fibrose non funzionalizzate e funzionalizzate mediante PDMS e PFPAAE come sistemi di filtraggio di acqua/olio.

Capitolo 5

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata realizzata la funzionalizzazione di membrane fibrose nanometriche ottenute tramite electrospinning in sospensione di un lattice gommoso e fotoreticolazione. Per usufruire dei vantaggi che i materiali come i lattici posseggono, nonostante la loro bassa stabilità dopo l'electrospinning, le membrane elettrofilate sono state sottoposte a diversi trattamenti. La reticolazione indotta dalla luce UV ha favorito la formazione di legami tra le catene, rendendo la struttura elettrofilata più stabile tridimensionalmente, mentre la funzionalizzazione superficiale ha consentito di modulare la bagnabilità delle fibre. In particolare, sono stati testati due agenti di funzionalizzazione: il PDMS e il PFPAAE, in diverse concentrazioni (2, 5, 10 wt%) e tempi di immersione (1 e 30 minuti) per ottimizzare la funzionalizzazione superficiale delle membrane fibrose. Le analisi in spettroscopia ATR FT-IR hanno confermato la riuscita della funzionalizzazione evidenziando i picchi caratteristici dei due materiali impiegati nel processo. Le analisi al FE-SEM hanno invece indicato che la morfologia delle fibre è stata mantenuta intatta, sebbene con dei diametri delle fibre inferiori. Attraverso l'analisi dell'angolo di contatto è stato possibile confermare il mutamento della bagnabilità delle membrane elettrofilate, variando lo stato superficiale delle membrane da idrofiliche (70°) ad

idrofobiche (130°). Infine, grazie a queste loro nuove proprietà è stato possibile impiegare le membrane come filtri per la separazione di miscele acqua-olio. Rispetto alle membrane fibrose non trattate, le fibre funzionalizzate superficialmente sono state in grado di filtrare correttamente i componenti del liquido immiscibile testato, separandoli con successo.

I risultati ottenuti incoraggiano l'impiego di materiali fibrosi gommosi ottenibili attraverso processi accessibili ed ecologici. Il notevole incremento dell'angolo di contatto e la non permeabilità all'acqua suggeriscono un possibile impiego delle membrane fibrose come materiali autopulenti e antibatterici e materiali impiegabili nell'ambito tessile. Inoltre, il loro promettente utilizzo come filtri per la separazione di liquidi immiscibili amplia notevolmente il loro impiego nei campi dell'industria chimica e chimico-farmaceutica ma anche nell'ambito biomedico e per il trattamento delle ferite.

Bibliografia

- [1] *National Nanotechnology Initiative (Visitato il 22/01/2022)*. URL: <https://www.nano.gov/>.
- [2] Adnan Hainder, Sajjad Haider e Inn-KyuKang. «A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology». In: *Arabian Journal of Chemistry* 11 (2018), pp. 1165–1188. DOI: [10.1016/j.arabjc.2015.11.015](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015).
- [3] Jiajia Xue et al. «Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications». In: *Chemical Reviews* 119 (2019), pp. 5298–5415. DOI: [10.1021/acs.chemrev.8b00593](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593).
- [4] W E Teo e S Ramakrishna. «A review on electrospinning design and nanofibre assemblies». In: *Nanotechnology* 17.14 (2006), R89–R106. DOI: [10.1088/0957-4484/17/14/r01](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/r01). URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/r01>.
- [5] Edurne Gonzalez et al. «Green Electrospinning of Polymer Latexes: A Systematic Study of the Effect of Latex Properties on Fiber Morphology». In: *Nanomaterials* 11 (2021). DOI: [10.3390/nano11030706](https://doi.org/10.3390/nano11030706).
- [6] Seema Agarwal e Andreas Greiner. «On the way to clean and safe electrospinning-green electrospinning: Emulsion and suspension electrospinning». In: *Polymers for Advanced Technologies* 22 (2011), pp. 372–378. DOI: [10.1002/pat.1883](https://doi.org/10.1002/pat.1883).

-
- [7] L. Shao, ZY. Ji e JZ. Ma. «The Synergy of Double Cross-linking Agents on the Properties of Styrene Butadiene Rubber Foams». In: *Scientific Reports* 6 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1038/srep36931>.
- [8] P. Kianfar et al. «Enhancing properties and water resistance of PEO-based electrospun nanofibrous membranes by photo-crosslinking». In: *Journal of Materials Science* 56 (2021), pp. 1879–1896. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05346-3>.
- [9] Carl Fredrik Carlborg et al. «Beyond PDMS: off-stoichiometry thiol-ene (OSTE) based soft lithography for rapid prototyping of microfluidic devices». In: *Lab Chip* 11 (2011), pp. 3136–3147. DOI: [10.1039/C1LC20388F](https://doi.org/10.1039/C1LC20388F).
- [10] Charles Hoyle e Christopher Bowman. «Thiol-Ene Click Chemistry». In: *Angewandte Chemie* 49 (2010), pp. 1540–1573. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200903924>.
- [11] Miran Mozetic. «Surface Modification to Improve Properties of Materials». In: *Materials* 12 (2019). DOI: [10.3390/ma12030441](https://doi.org/10.3390/ma12030441).
- [12] Z. Y. Qiu et al. «Advances in the surface modification techniques of bone-related implants for last 10 years». In: *Regenerative biomaterials* 1 (2014), pp. 67–79. DOI: <https://doi.org/10.1093/rb/rbu007>.
- [13] Feven Michael et al. «Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers». In: *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites* (2017), pp. 33–54. DOI: [10.1016/B978-0-08-100970-3.00002-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00002-X).
- [14] Nicolas Le Bail, Stephane Benayoun e B. Toury. «Mechanical properties of sol-gel coatings on polycarbonate: a review». In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 75 (2015), pp. 710–719. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3781-6>.

-
- [15] Maurizio Toselli, Andrea Saccani e Francesco Pilati. «Thermo-oxidative resistance of crosslinked polyethylene (XLPE) coated by hybrid coatings containing graphene oxide». In: *Surface and Coatings Technology* 258 (2014), pp. 503–508. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.049>.
- [16] Rafael Kurusu e Nicole R. Demarquette. «Surface modification to control the water wettability of electrospun mats ». In: *International Materials Reviews* (2018), pp. 1–39. DOI: [10.1080/09506608.2018.1484577](https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1484577).
- [17] P.V. Mayuri et al. «Effect of photografting 2-hydroxyethyl acrylate on the hemocompatibility of electrospun poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibroporous mats». In: *Materials Science and Engineering* 60 (2016), pp. 19–29. DOI: [10.1016/j.msec.2015.11.004](https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.004).
- [18] Lina Duque Sanchez et al. «Surface modification of electrospun fibres for biomedical applications: A focus on radical polymerization methods». In: *Biomaterials* 106 (2016), pp. 24–45. ISSN: 0142-9612. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.08.011>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961216303970>.
- [19] Davy-Louis Versace et al. «Versatile photochemical surface modification of biopolyester microfibrillar scaffolds with photogenerated silver nanoparticles for antibacterial activity». In: *Adv Healthc Mater* 2 (2018), pp. 1008–18. DOI: [10.1002/adhm.201200269](https://doi.org/10.1002/adhm.201200269).
- [20] Shao Liang et al. «The Synergy of Double Cross-linking Agents on the Properties of Styrene Butadiene Rubber Foams». In: *Scientific Reports volume 6* (2016). DOI: [10.1038/srep36931](https://doi.org/10.1038/srep36931).
- [21] Giuseppe Trusiano et al. «Novel perfluoropolyalkylethers monomers: synthesis and photo-induced cationic polymerization». In: *Colloid Polym Sci* 299 (2021), pp. 1173–1188. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04838-1>.

- [22] Silvia Cruz, Maria Teresa Rivera-Garcia e John Woodward. «Review of toluene action: clinical evidence, animal studies and molecular targets». In: *J Drug Alcohol Res.* 3 (2014). DOI: [10.4303/jdar/235840](https://doi.org/10.4303/jdar/235840).