

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Membrane elettrofilate a base di miscele
polimeriche per la modifica strutturale di
compositi laminati**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Niccolò Giani

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORI

Dott. Emanuele Maccaferri

Dott.ssa Laura Mazzocchetti

Prof. Andrea Zucchelli

Indice

1	INTRODUZIONE	1
1.1	ELETTROFILATURA: BREVE STORIA	1
1.1.1	CENNI TEORICI	2
1.1.2	APPARATI PER ELETTROFILATURA E FUNZIONAMENTO.....	4
1.1.3	PARAMETRI FONDAMENTALI	5
1.1.4	BLEND POLIMERICHE	10
1.1.5	MEMBRANE NON-WOVEN ED APPLICAZIONI	16
1.2	MATERIALI COMPOSITI	18
1.2.1	CFRP LAMINATI.....	19
1.2.2	DELAMINAZIONE E PROPAGAZIONE DELLA CRICCA	22
1.2.3	VIBRAZIONI E SISTEMI SMORZANTI.....	25
1.3	PROPRIETA' META-ARAMMIDE.....	29
1.4	PROPPRIETA' GOMMA NBR	30
2	SCOPO DELLA TESI.....	32
3	RISULTATI E DISCUSSIONE	34
3.1	PREPARAZIONE ED ELETTROFILATURA DELLE <i>BLEND</i> NBR/PMIA IN DMAc	35
3.2	PREPARAZIONE ED ELETTROFILATURA DELLE <i>BLEND</i> NBR/PMIA IN SISTEMA SOLVENTE DMAc/CHCl ₃	41
3.3	CARATTERIZZAZIONE TERMICA	58
3.3.1	ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA).....	58
3.3.2	ANALISI CALORIMETRICA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC).....	62
3.4	CARATTERIZZAZIONE MECCANICA	65
4	CONCLUSIONI	68
5	PARTE SPERIMENTALE.....	70

5.1	REAGENTI E MATERIALI	70
5.2	METODI E STRUMENTI.....	70
5.2.1	PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI MADRE.....	70
5.2.2	PREPARAZIONE DELLE BLEND POLIMERICHE	71
5.2.3	STRUMENTAZIONE ELETTROFILATURA	71
5.2.4	CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI FILATI	71
5.2.5	LAVAGGIO SELETTIVO DELLE MEMBRANE.....	71
5.2.6	CARATTERIZZAZIONE TERMICA DEI FILATI.....	72
5.2.7	CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEI FILATI.....	72
6	BIBLIOGRAFIA	73

1 INTRODUZIONE

1.1 ELETTROFILATURA: BREVE STORIA

L'elettrofilatura è una tecnica che permette la produzione di fibre con diametri fino a pochi nanometri sfruttando l'applicazione di elevati campi elettrostatici, partendo da soluzioni o fusi polimerici. Sebbene sia una tecnica all'avanguardia e tuttora in via di sviluppo, le sue origini risalgono al '600, quando William Gilbert¹ studiò la deformazione di una goccia d'acqua collocata sulla punta di un ago, causata dall'applicazione di un campo elettrostatico creato tramite un'ambra caricata elettricamente.

L'applicazione dell'elettrofilatura volta alla produzione di fibre si concretizzò solamente alla fine del diciannovesimo secolo, quando furono raggiunte sufficienti conoscenze scientifiche, specialmente in ambito elettrico. Nel 1900 John Francis Cooley brevettò il primo apparato di elettrofilatura per la produzione di fibre di nitrocellulosa.¹ Per quanto si trattasse di una macchina rudimentale, comprendeva i componenti fondamentali tuttora necessari per il buon funzionamento del processo. Negli anni Sessanta del ventesimo secolo gli Sir Geoffrey Ingram Taylor² effettuò studi approfonditi sulla deformazione della goccia per mezzo del campo elettrico. Tramite approssimazioni geometriche e modelli matematici spiegò l'equilibrio che si instaura all'interfaccia tra un fluido conduttivo (acqua) ed uno non conduttivo (olio) al momento dell'inizio del getto dalla goccia, mettendo in relazione tra loro voltaggio applicato, diametro della goccia, conducibilità e tensione superficiale della soluzione. Tramite questi studi Taylor identificò e descrisse matematicamente il cono, che in seguito prese il suo nome².

Dagli anni '90 diversi studi di Reneker, colui che rese noto il termine di *electrospinning*¹, dimostrarono la possibilità di sfruttare polimeri organici nell'elettrofilatura, aprendo così svariati campi applicativi per questa tecnica. Da quel momento in poi, particolarmente nel ventunesimo secolo, il numero di ricerche e pubblicazioni sull'argomento sono aumentati esponenzialmente grazie al crescente interesse verso i nanomateriali e le nanotecnologie, specialmente in ambito dei materiali compositi, sensoristico, filtraggio, catalitico e bio-medicale³.

1.1.1 CENNI TEORICI

Come accennato precedentemente, l'elettrofilatura permette la produzione di nanofibre a partire da una soluzione polimerica contenuta in una o più siringhe. Il liquido polimerico viene inviato ad un ago metallico, a cui viene applicata l'alta tensione, fungendo da primo elettrodo. Il collettore, o secondo elettrodo, è posizionato a qualche centimetro di distanza dal primo elettrodo, ed essendo collegato alla terra elettrica del sistema serve da superficie di raccolta delle fibre. La differenza di potenziale (ΔV) impostata tra gli elettrodi, posizionati ad una certa distanza (d), genera un campo elettrico (E) che può essere calcolato tramite [1].

$$E = \Delta V/d \quad [1]$$

Durante il processo di elettrofilatura si identificano quattro fasi distinte: 1) la deformazione della goccia carica elettrostaticamente e l'inizio del getto; 2) lo sviluppo del getto lineare; 3) l'instabilità del getto; 4) la deposizione di fibre sul collettore⁴.

Grazie all'alta tensione applicata, la soluzione all'interno dell'ago metallico si carica positivamente, se il potenziale applicato è positivo, e la goccia che fuoriesce inizia a deformarsi lungo la direzione del campo elettrico. Questa situazione rappresenta una condizione di equilibrio tra le forze repulsive elettrostatiche e quelle di coesione della tensione superficiale⁴. Aumentando ulteriormente il voltaggio la forma della goccia tende ad un profilo conico, la cui estremità funge da concentratore di cariche positive e, una volta raggiunto il potenziale critico, tipico per ciascuna soluzione, le forze elettrostatiche repulsive superano quelle di tensione superficiale, dando luogo alla formazione del cosiddetto cono di Taylor⁵ dal quale parte il getto polimerico.

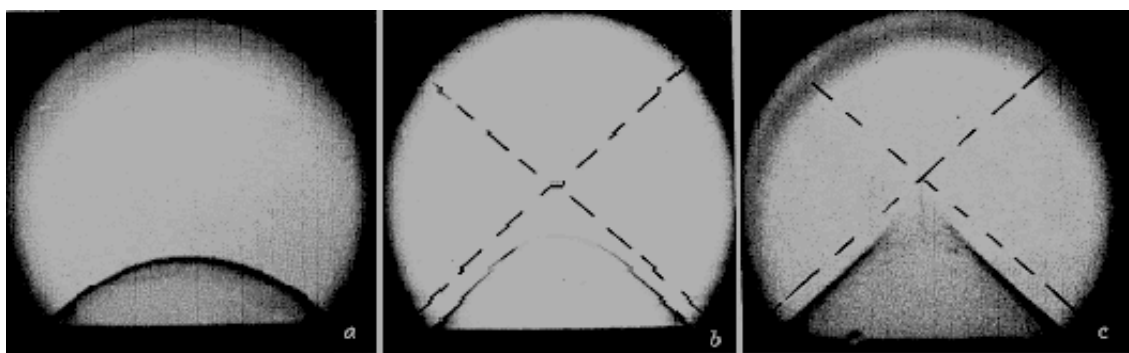


Figura 1.1 Studio della goccia. a) goccia deformata b) goccia deformata c) formazione del getto²

Tramite il cono di Taylor la soluzione polimerica viene espulsa dalla goccia con accelerazioni superiori a 600 m/s^2 .⁴ Inizialmente il getto intraprende una traiettoria lineare

lungo la quale viene stirato longitudinalmente, con conseguente restringimento del diametro. Durante il tempo di volo i rilassamenti visco-elastici diminuiscono gli sforzi agenti sulla soluzione e l'interazione repulsiva delle cariche elettrostatiche superficiali diventa dominante, causando un'instabilità del getto⁴. Questo fenomeno, chiamato *bending* o *whipping*, è il fattore chiave che permette di ottenere fibre con diametri nanometrici. Pertanto, sono stati condotti diversi studi con il fine di identificare i meccanismi dell'instabilità del getto e, grazie ad appositi sistemi di osservazione con tempi di esposizione inferiori a 0,25 ms, è stato possibile osservare l'evoluzione della traiettoria del getto; perciò sono state ipotizzate tre fasi distinte⁶:

- Fase 1: Inizialmente l'instabilità si manifesta con un cambiamento del moto del getto che passa da lineare ad ondulatorio.
- Fase 2: L'oscillazione lineare del primo tratto diviene una traiettoria a spirale con diametri crescenti
- Fase 3: Durante l'aumento del diametro della spirale si ha la diminuzione del diametro del getto.

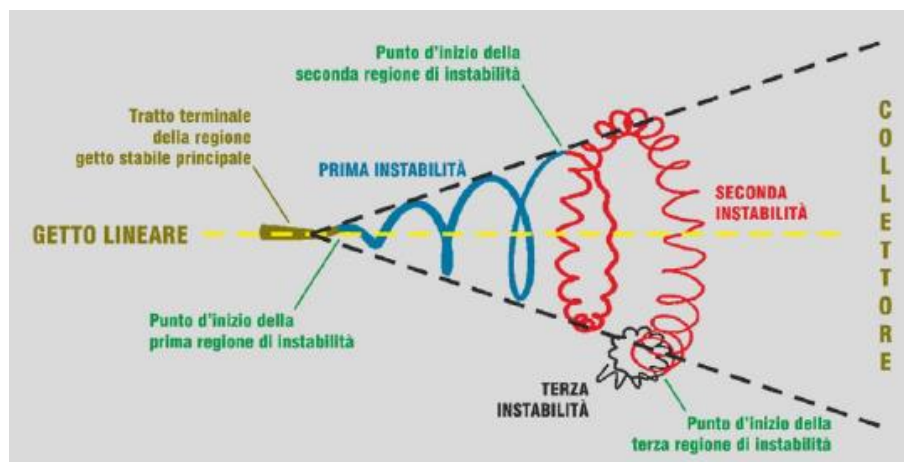


Figura 1.2 Regioni di instabilità nel tempo di volo del getto

Come mostrato in *Figura 1.2*, oltre alla traiettoria a spirale principale, si formano spirali in scala sempre più piccola lungo la quale avviene un progressivo restringimento del diametro del getto. L'aumento di area superficiale che ne consegue favorisce l'evaporazione del solvente, fino a solidificare il getto e a porre fine al suo stiramento, formando la nanofibra.

1.1.2 APPARATI PER ELETTROFILATURA E FUNZIONAMENTO

Esistono diverse tipologie di apparati per elettrofilatura con configurazioni più o meno articolate, destinate a diversi tipi di produzione. Tuttavia, sono distinguibili degli elementi fondamentali al processo di elettrofilatura:

- pompa da infusione;
- generatore di alta tensione;
- siringa per la soluzione polimerica;
- ago metallico;
- collettore per la deposizione delle fibre.

La portata della soluzione polimerica è controllata attraverso una pompa da infusione che agisce sul pistone della siringa. La soluzione è spinta all'ago metallico, collegato al generatore dell'alta tensione, dove si forma la goccia dalla quale parte il getto polimerico. Per ottenere una deposizione omogenea lungo una certa superficie è preferito l'utilizzo di un rullo rotante come collettore, abbinato ad una torre in movimento sulla quale è posta la siringa. Talvolta, l'impiego del rullo è utile poiché sfruttando elevate velocità di rotazione, fino ad alcune migliaia di giri al minuto⁷, è possibile ottenere una membrana composta da fibre preferenzialmente allineate in una direzione⁸.

Come è mostrato in *Figura 1.3* l'apparato di elettrofilatura appena descritto può essere applicato sia con la configurazione in orizzontale (*Figura 1.3a*) oppure in verticale (*Figura 1.3b*), differenziate unicamente dalla direzione del getto.

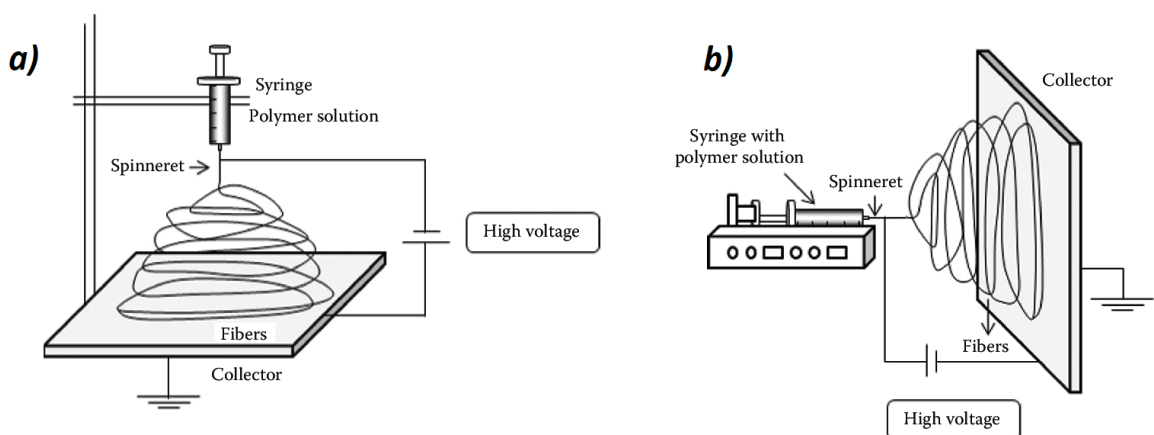


Figura 1.3 Apparato tradizionale per elettrofilatura in configurazione a) verticale e b) orizzontale.

Uno dei principali fattori limitanti del processo di elettrofilatura è la bassa produttività dovuta alle portate molto basse, che nel migliore dei casi, può raggiungere 1-2 ml/h. Per tentare di superare questo limite sono state ideate configurazioni multi-ago, che permettono di moltiplicare la portata nominale. Tuttavia, questi sistemi possono presentare problemi come la repulsione dei getti posti a distanze troppo basse e la differenza del campo elettrico locale per aghi in diverse posizioni⁸: di conseguenza si tratta di soluzioni di processo che richiedono una progettazione accurata per non compromettere la qualità finale delle fibre. Inoltre, sono state studiate particolari configurazioni, per applicazioni principalmente industriale, le quali permettono di condurre il processo di elettrofilatura senza il l'impiego dell'ago evitando di sottostare alle basse portate imposte dal processo. Questa soluzione, chiamata *needleless electrospinning*, comprende un apparato rotante, rappresentato generalmente da un rullo con la superficie dentata che, pescando da un bagno la soluzione polimerica, permette la formazione simultanea di decine e decine di getti polimerici.

1.1.3 PARAMETRI FONDAMENTALI

I parametri coinvolti nell'elettrofilatura per ottenere un processo stabile e continuo, che possono incidere anche sulle proprietà meccaniche e morfologiche delle fibre, sono numerosi e possono essere classificati nelle seguenti categorie.

- **Parametri della soluzione:**

I polimeri portati in soluzione assumono una conformazione raggomitolata, detta *random coil*, e tra le diverse catene macromolecolari si instaurano concatenamenti fisici, chiamati *entanglements*, che si manifestano nella viscosità della soluzione. L'ottimizzazione della viscosità della soluzione è fondamentale per condurre una filatura stabile ed ottenere fibre continue. Viscosità troppo basse, infatti, possono causare la rottura del getto producendo fibre corte aventi scarse proprietà meccaniche o addirittura formazione di micro- o nano-gocce (*electrospray*). Tuttavia, anche viscosità troppo elevate possono causare problemi, come l'interruzione del processo a causa della solidificazione della soluzione nell'ago⁸. I parametri che vanno ad influire maggiormente sulla viscosità della soluzione sono la concentrazione e il peso molecolare del polimero.

Per ogni sistema polimero-solvente, a parità di peso molecolare del polimero, è definita una concentrazione critica minima (C_{min}) al di sotto della quale non si può ottenere un getto stabile. In questo caso si instaura un processo di *electrospray*⁹, ovvero la deposizione di particelle di polimero anziché di fibre. A concentrazioni basse, ma superiori a C_{min} , gli *entanglements* sono presenti in quantità sufficiente per ottenere un processo che produce fibre, anche se spesso con presenza di *beads*¹⁰, ovvero imperfezioni delle fibre che si presentano come perline allungate lungo l'asse della fibra. Aumentando ulteriormente la concentrazione, gli *entanglements* fra le macromolecole divengono maggiori, opponendo una maggiore resistenza al fluire della soluzione rispetto alla situazione limite rappresentata da C_{min} : è perciò possibile ottenere un getto stabile e fibre continue prive di *beads*^{10,11} (Figura 1.4).

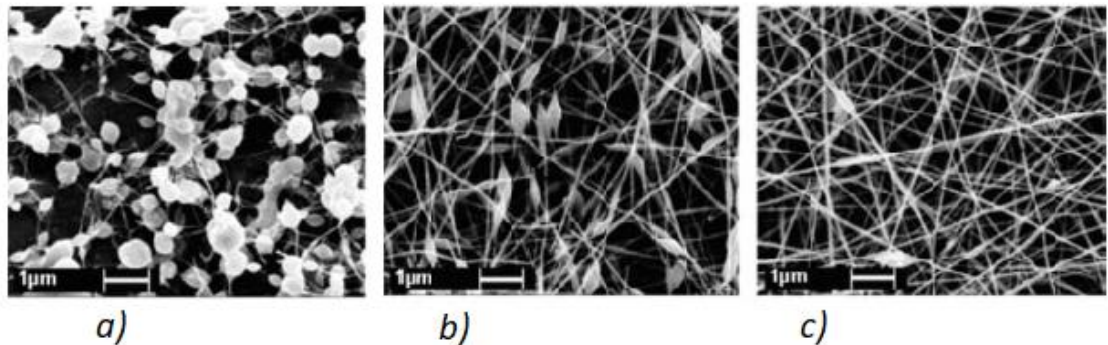


Figura 1.4 Immagini SEM di nanofibre con beads di PEO. Le nanofibre sono state ottenute da soluzioni a concentrazione: a) 5%, b) 6%, c) 6% + 2% di elettrolita (poliallilammina cloridrato)¹¹

La concentrazione della soluzione non influisce unicamente sulla stabilità del processo, ma gioca un ruolo importante sulla dimensione delle fibre. A conferma di questo sono riportati studi in letteratura che dimostrano come un aumento di concentrazione della soluzione, a parità degli altri parametri, porta a diametri mediamente più elevati¹².

Il peso molecolare del polimero è indicativo della lunghezza macromolecolare e la sua variazione ha un effetto analogo a quello della concentrazione. A parità di concentrazione, un polimero costituito da macromolecole più lunghe, ovvero avente un peso molecolare medio maggiore, favorisce la formazione di concatenazioni fisiche che aumentano la viscosità. Ramakrishna e collaboratori per spiegare gli effetti del peso molecolare, hanno elettrofilato delle soluzioni di acido polilattico con peso molecolare di 100 e 300 kDa. Nel caso del polimero a più basso peso molecolare, C_{min} è risultata del 9%, contro il 3,5% di quella a più alto PM¹³.

Il solvente gioca un ruolo fondamentale perché, a seconda della capacità di solubilizzare il polimero, è in grado di instaurare interazioni solvente-polimero, distanziando maggiormente le macromolecole e minimizzando l'interazione polimero-polimero. Questi fenomeni possono portare ad una riduzione degli *entanglements*, che risulta in un abbassamento della viscosità della soluzione, con gli effetti citati sopra, tra cui l'aumento della concentrazione critica minima. Perciò per ottenere delle buone soluzioni per il processo di elettrofilatura non è sempre utilizzato il solvente che offre al polimero una maggiore solubilità⁹. Oltre all'effetto più o meno forte sulla viscosità della soluzione, il solvente incide sul processo di elettrofilatura tramite le sue proprietà fisiche come conducibilità e volatilità. In elettrofilatura sono utilizzati solventi sia altobollenti che basso bollenti, scelti per ottenere un processo stabile e, al contempo, fibre di buona qualità. L'impiego di solventi eccessivamente bassobollenti può non permettere uno stiramento completo del getto durante il tempo di volo a causa di un'evaporazione troppo veloce. D'altra parte, un solvente esageratamente altobollente non permette di completare l'evaporazione e come conseguenza si ha una deposizione di fibre non totalmente asciutte che possono dar luogo a fenomeni di filmazione sul collettore.

La conducibilità della soluzione, data principalmente dal solvente poiché i polimeri sono isolanti, definisce la capacità della soluzione a caricarsi elettrostaticamente, caratteristica senza la quale il processo non sarebbe possibile per la mancanza dell'interazione della goccia con il campo elettrostatico esterno. Una maggiore conducibilità della soluzione si riflette in una maggiore densità di carica superficiale sul getto, la quale porta a stiramenti di entità maggiori con l'ottenimento di fibre con diametri inferiori. Inoltre, è stato osservato che la maggiore forza di stiramento che agisce sulla soluzione con conducibilità maggiore previene la formazione di beads rispetto alle soluzioni meno conduttive.¹³

Talvolta, per aumentare la conduttività della soluzione sono utilizzati sali¹⁴ o polielettroliti¹¹ con effetti che dipendono dalla quantità di carica trasportata dalle forme ioniche e dall'interazione del sale con il polimero che può portare a variazioni di viscosità. Generalmente l'aggiunta del sale in soluzione porta ai benefici già riportati per l'aumento di conduttività della soluzione, come è visibile in *Figura 1.4b* dove con l'aggiunta dell'elettrolita poli(allilammina cloridrato) si ottengono fibre regolari e prive di *beads*. Tuttavia esistono casi in cui un'aggiunta di sale provoca un aumento

della viscosità e delle forze visco-elastiche in grado di rilassare le forze elettrostatiche di stiramento, che si riflette in un aumento del diametro medio delle fibre^{15,16}.

- **Parametri di processo:**

A seconda del tipo di configurazione dell'apparato di elettrofilatura esistono diversi parametri di processo applicabili, tuttavia alcuni sono presenti dall'assetto più semplice da laboratorio a quello più articolato per la produzione industriale, e sono: voltaggio applicato, distanza ago-collettore e portata volumetrica di alimentazione.

Il voltaggio è necessario per caricare elettrostaticamente la goccia e, una volta formato il cono di Taylor, sottoporre il getto ad un energico stiramento. Questo parametro determina la quantità di soluzione prelevata dalla goccia e deve essere controbilanciato da una portata di alimentazione adeguata, ovvero la portata volumetrica impostata dall'operatore, che sia in grado di mantenere la goccia stabilmente sulla punta dell'ago.

Generalmente un aumento di potenziale, amplificando il campo elettrostatico, sottopone il getto a forze di stiramento più intense e genera fibre con diametri medi inferiori¹⁷⁻¹⁹. A causa della concomitanza di numerosi effetti contrastanti coinvolti nel processo di elettrofilatura, quello appena descritto non è l'unico effetto possibile. Infatti è stato dimostrato che un incremento di potenziale porta ad accelerazioni del getto maggiori, diminuendo il tempo di volo disponibile per lo stiramento del getto, il quale si riflette in diametri delle fibre maggiori^{20,21}.

La distanza imposta tra l'ago e il collettore è l'altro parametro che, insieme al potenziale, determina il campo elettrico del processo, come si evince dall'*Equazione 1* del *Paragrafo 1.1.1*, ovvero all'aumentare della distanza a parità di potenziale applicato il campo elettrico diminuisce. La distanza ago-collettore, inoltre, ha influenza sul tempo di percorrenza del getto, che rappresenta il tempo disponibile per lo stiramento del getto e l'evaporazione del solvente. Quando la distanza è esigua, e di conseguenza il tempo di volo non è sufficiente a permettere al solvente di evaporare completamente, non si ha una deposizione di fibre completamente asciutte, mentre se la distanza è troppo grande le fibre possono presentare il difetto dei *beads*²². Di conseguenza è necessario trovare sperimentalmente la distanza ottimale per giungere ad una buona qualità delle fibre.

La portata volumetrica è un parametro fondamentale perché determina la velocità di rinnovo della goccia sulla punta dell'ago. Per ottenere una buona filatura è necessario trovare il giusto compromesso tra la quantità di materiale sottratto alla punta dell'ago ad opera del campo elettrico e quello che viene alimentato all'estremità della siringa. Le portate volumetriche utilizzate sono solitamente basse poiché con portate elevate è possibile un accumulo progressivo di soluzione sulla punta dell'ago, mostrato in *Figura 1.5b*, fino al distacco della goccia che è accelerata verso il collettore in modi diversi a seconda della viscosità della soluzione, creando fori nel tappetino nanofibroso. Tuttavia, anche portate troppo basse non sono consigliate perché se la quantità di materiale alimentato è nettamente inferiore di quello prelevato, si ha un'interruzione del getto, oppure se questa differenza non è così marcata si ha un arretramento graduale del cono di Taylor verso l'interno dell'ago fino alla sua scomparsa (*Figura 1.5a*) e all'interruzione del processo¹⁴.

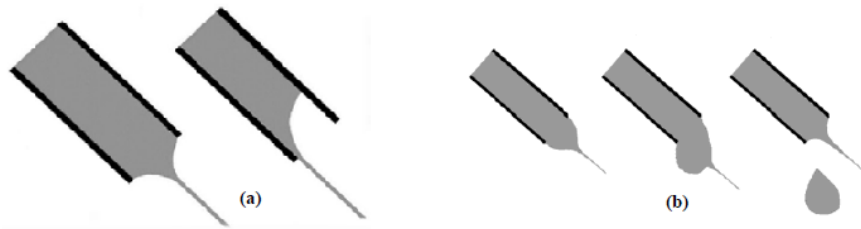


Figura 1.5 a) condizioni di portate insufficienti; b) accumulo di soluzione dovuto a portate eccessive

- **Parametri ambientali:**

I parametri ambientali, costituiti principalmente da temperatura e umidità relativa (RH), possono giocare un ruolo fondamentale nel processo di elettrofilatura.

La variazione di temperatura influisce su viscosità della soluzione e volatilità del solvente. Anche in questo caso è difficile attribuire un effetto generale della temperatura sul processo, poiché un aumento di temperatura abbassa la viscosità della soluzione, agevolando le deformazioni del getto, ma è anche vero che conduce ad una evaporazione del solvente più efficace che comporta un aumento di viscosità del getto²³.

Anche l'umidità relativa può avere effetti sulla morfologia delle fibre. Questo parametro non influisce in maniera univoca sul processo o sulla morfologia della fibra, ma dipende dalle proprietà chimiche del polimero e del solvente, che possono

instaurare eventuali interazioni con l'acqua atmosferica incidendo anche sul meccanismo di evaporazione del solvente. De Vrieze et al.²³ hanno condotto studi su soluzioni di polivinilpirrolidone (PVP) in etanolo con l'obiettivo di comprendere gli effetti dell'umidità relativa sulla morfologia delle fibre. Aumentando l'umidità si favorisce l'assorbimento di acqua, che ritarda l'evaporazione del solvente e permette un maggior stiramento del getto, che si traduce in fibre con diametri minori. Tuttavia, per valori di RH superiori al 60% non è stato possibile ottenere fibre poiché alti valori di umidità influiscono negativamente sull'evaporazione del solvente e le fibre che arrivano sul collettore formano un film.

1.1.4 BLEND POLIMERICHE

Le *blend* polimeriche sono miscele di due o più polimeri e/o copolimeri utilizzate per sviluppare nuovi materiali con proprietà chimiche e meccaniche migliorate grazie alla sinergia tra i componenti costituenti. La vita moderna e le conseguenti pressioni di mercato impongono un continuo sviluppo di materiali sempre più performanti, e con proprietà specifiche, ma la ricerca e la commercializzazione di nuovi polimeri, tramite lo studio di nuovi monomeri o di processi di copolimerizzazione, solitamente richiede diversi anni e costi elevati per le aziende produttrici. Perciò le *blend* polimeriche hanno attratto molte attenzioni a livello industriale come metodo semplice ed economico per ottenere nuovi materiali versatili e ridurre il tempo alla commercializzazione. Infatti, le proprietà delle *blend* possono essere manipolate, a seconda dell'applicazione finale, attraverso la scelta dei diversi componenti polimerici, del loro rapporto e del sistema di mescolamento impiegato, in quanto trattandosi di materiali con struttura multifasica deve essere garantita una distribuzione omogenea dei componenti nel prodotto finale²⁴. A questo scopo possono essere combinati polimeri di diversa natura chimica, difficilmente applicabile al processo di copolimerizzazione, da cui ne derivano le diverse tipologie di *blend*: termoplastico-termoplastico, termoplastico-gomma, termoplastico-termoindurente e termoindurente-gomma.

Generalmente, le *blend* polimeriche sono classificate in *blend* miscibili, ovvero omogenee a livello molecolare, e *blend* immiscibili, che presentano due fasi distinte. Le *blend* miscibili, per esempio polistirene (PS) – polifenilenoossido (PPO) e poli(stirene-acrilonitrile) (SAN) – polimetilmetacrilato (PMMA), solitamente si presentano come materiali trasparenti e sono composti da una fase singola, grazie all'omogeneità fino alla

scala molecolare. Solitamente per distinguere le *blend* miscibili da quelle immiscibili viene effettuata l'analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC), che nel caso delle *blend* miscibili mostra un'unica T_g intermedia tra le T_g dei componenti puri, come conferma dell'omogeneità a livello molecolare, ed è ricavabile dall'equazione di Fox, che consiste nella media pesata delle T_g dei due monomeri [2]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_a}{T_{g,a}} + \frac{w_b}{T_{g,b}} \quad [2]$$

dove w_a e w_b sono le frazioni in peso dei polimeri.

Diversamente le *blend* immiscibili evidenziano la presenza di due T_g appartenenti ai componenti puri di un sistema multifasico. Tuttavia, anche i sistemi miscibili possono andare incontro ad una separazione di fase solitamente causata da variazioni in temperatura, pressione o composizione della miscela. La miscibilità di un sistema polimerico dipende dal valore termodinamico ΔG_m , ovvero l'energia libera di Gibbs di mescolamento²⁵ [3]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [3]$$

Per valori di ΔG_m inferiori a zero il sistema è miscibile, per valori prossimi a zero si ha un sistema parzialmente miscibile, mentre se ΔG_m è positivo il sistema è immiscibile. L'entropia di mescolamento, ΔS_m , rappresenta la misura del grado di disordine durante il mescolamento ed è sempre positivo, perciò gioca un ruolo favorevole alla miscibilità. L'entalpia di mescolamento, ΔH_m , rappresenta il calore consumato (endotermico) o generato (esotermico) durante il mescolamento tenendo conto delle interazioni che avvengono. Siccome la dissoluzione di composti ad alto peso molecolare non comporta ad elevate variazioni di ΔS_m , il contributo entalpico (ΔH_m) diventa un fattore determinante per il segno ed il valore di ΔG_m e per la miscibilità del sistema. Hildebrand e Scott²⁶ proposero l'equazione [4], la quale definisce il valore di ΔH_m :

$$\Delta H_m = V * \left(\sqrt{\frac{E_{coes,1}}{V_1}} - \sqrt{\frac{E_{coes,2}}{V_2}} \right)^2 * \phi_1 \phi_2 \quad [4]$$

Dove E_{coes} rappresenta l'energia di coesione del componente 1 e 2, V_1 e V_2 sono i volumi molari, ϕ_1 e ϕ_2 sono le frazioni volumetriche dei componenti 1 e 2.

In questa formula è introdotto il termine di energia coesiva, ovvero un parametro che quantifica le proprietà coesive della sostanza. L'energia coesiva è strettamente relazionata all'energia interna, parametro che compare nell'equazione di stato della materia, e nei liquidi a basso peso molecolare il suo valore è determinato dai calori di evaporazione come funzione della temperatura. Tuttavia, per i polimeri, non potendo evaporare, sono utilizzati metodi indiretti, come esperimenti comparativi di rigonfiamento o solubilità in solventi con E_{coes} nota.

Nell'equazione Hildebrand introdusse il termine di densità di energia di coesione, la cui radice quadrata è identificata come parametro di solubilità δ [5]:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coes}}{V}} \quad [5]$$

Il parametro di solubilità è scomponibile in tre termini che rappresentano il contributo dei diversi tipi di interazione del polimero: Interazioni di dispersione, polari e di legame a idrogeno [6]:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad [6]$$

Dove δ_D è il contributo delle interazioni di dispersione, δ_P delle interazioni polari e δ_H delle interazioni dovute ai legami ad idrogeno, determinanti nella solubilità dei polimeri.

Semplificando la [4] sostituendo la [5] si ottiene:

$$\Delta H_m = V * (\delta_1 - \delta_2)^2 * \phi_1 \phi_2 \quad [7]$$

Dall'ultima equazione si evince che la solubilità è favorita, ovvero ΔH_m raggiunge valori prossimi a zero, quando il termine $(\delta_1 - \delta_2)^2$ assume valori prossimi a zero. Al contrario, quando la differenza dei due parametri di solubilità è superiore a determinati valori si ha un sistema insolubile. La solubilità di un dato polimero in un liquido organico a basso peso molecolare, nel caso delle soluzioni polimeriche, o ad alto peso molecolare, nelle miscele di polimeri, dipende dalla struttura chimica dei componenti; come regola generale è considerato che le somiglianze chimiche a livello strutturale della macromolecola con il secondo componente favoriscono la solubilità del sistema²⁷. Allo scopo di stimare δ di diverse classi di polimeri, evitando esperimenti indiretti di solubilizzazione, sono stati sviluppati diversi metodi di calcolo che, sommando i diversi contributi dei gruppi strutturali funzionali che costituiscono la macromolecola, permettono di avere una stima

del valore di δ . La teoria additiva del contributo dei gruppi funzionali è stata sviluppata da Fedors, Hoy e Van Krevelen, permettendo il calcolo teorico dei parametri di solubilità per un elevato numero di polimeri^{28,27}.

Infine, Hotfytzer, Van Krevelen e Hoy, grazie ad una complessa trattazione matematica, svilupparono due metodi algoritmici per la stima dei parametri di solubilità e dei suoi componenti. Grazie a questi strumenti di calcolo è stato possibile valutare la solubilità dei sistemi tramite l'equazione²⁹ [8]:

$$\Delta\delta = \sqrt{(\delta_{D,1} - \delta_{D,2})^2 + (\delta_{P,1} - \delta_{P,2})^2 + (\delta_{H,1} - \delta_{H,2})^2} \quad [8]$$

Dove i pedici 1 e 2 si riferiscono al componente 1 e 2.

Come è stato spiegato precedentemente per una buona solubilità il parametro $\Delta\delta$ deve possedere un valore esiguo, minore di $5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ per una completa solubilità e compreso tra $5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ e $10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ per sistemi parzialmente miscibili. Per valori superiori a $10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ il sistema è spinto termodinamicamente verso l'insolubilità.

L'utilizzo di *blend* miscibili non è sempre preferito e in determinate applicazioni risultano utili materiali composti da due o più fasi, come nel caso delle gomme termoplastiche (TPE), ovvero *blend* immiscibili gomma/termoplastico, le quali hanno rivoluzionato il mondo degli elastomeri. Questi materiali sono composti da una fase continua elastomerica ed una fase dispersa di natura termoplastica e mostrano le proprietà elastiche della gomma grazie ai domini fisici (*Figura 1.6*) che fungono da punti di reticolazione, ed inoltre hanno i vantaggi dei polimeri termoplastici, ovvero la processabilità e riciclabilità³⁰.

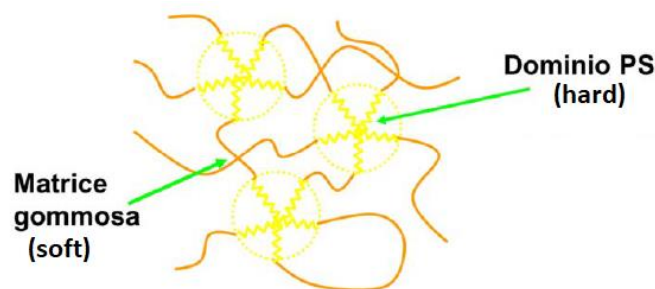


Figura 1.6 Struttura blend immiscibile gomma-termoplastico

Un altro esempio di *blend* immiscibile è quello polistirene (PS) – polibutadiene (PB) comunemente chiamato polistirene ad alto impatto (HIPS), e utilizzato come materiale antiurto. Le *blend* immiscibili, nei loro utilizzi sono generalmente composte da una fase

continua maggiormente presente (matrice) ed una fase dispersa che a seconda della sua distribuzione e dimensione influisce sulle proprietà finali del materiale. Le fasi sono separate dall'interfaccia fra le fasi che determina fortemente le proprietà fisiche e meccaniche finali della *blend*. Quando una coppia di polimeri termodinamicamente immiscibile è combinata, si instaura una tensione interfacciale elevata, provocata dall'insufficienza di interazioni attrattive delle fasi, che non permette il giusto trasferimento degli sforzi da una fase all'altra. Perciò quando si sviluppa una cricca all'interno del materiale, questa si propaga attraverso il mezzo più debole, che in questo caso è rappresentato dall'interfaccia interfascica, causando drastici cali in termini di proprietà meccaniche²⁴. Per aumentare la coesione delle fasi spesso sono utilizzati agenti compatibilizzanti, generalmente copolimeri a blocchi o aggraffati³¹ in grado di interagire sia con la matrice che con la fase dispersa all'interfaccia, portando diversi effetti benefici tra cui la diminuzione della dimensione della fase dispersa, un aumento di stabilità di fase e proprietà meccaniche migliorate.

Le *blend* finora descritte appartengono alla categoria delle *blend* in massa, tuttavia una miscela di polimeri può essere portata in soluzione, a patto che il sistema solvente sia in grado di solubilizzare entrambi i polimeri alle concentrazioni/rapporti adottati. Le *blend* in soluzione si adattano perfettamente al processo di elettrofilatura sostituendole alle soluzioni classiche contenenti un singolo polimero. La tecnica *emulsion electrospinning*, ovvero l'elettrofilatura di un unico liquido contenente polimeri parzialmente miscibili i quali vanno a formare una microemulsione, permette la produzione di nanofibre *core-shell* mediante la strumentazione dell'elettrofilatura tradizionale. Questa tipologia di fibre è caratterizzata dalla struttura simile a quella di un cavo elettrico con diametro nanometrico, ponendo un polimero come anima interna ed un altro come rivestimento esterno. Attraverso questa struttura è possibile combinare le proprietà di diversi polimeri permettendo nuove applicazioni delle fibre ottenute per elettrofilatura in diversi settori, maggiormente in quello dei materiali compositi, sensoristico, filtraggio e biomedicale.^{32,33} Uno dei sistemi più studiati per questa tecnica è quello poliacrilonitrile (PAN)/polimetilmetacrilato (PMMA) in dimetilformammide³⁴ che una volta messi in soluzione danno forma ad una microemulsione, rappresentata in *Figura 1.7a*. Le fibre che si ottengono possono essere sottoposte ad un post-trattamento termico in azoto (pirólisi) per ottenere tubi di carbonio, in *Figura 1.7b e 1.7c*, come conferma della struttura *core-shell* delle fibre elettrofilate.²⁹

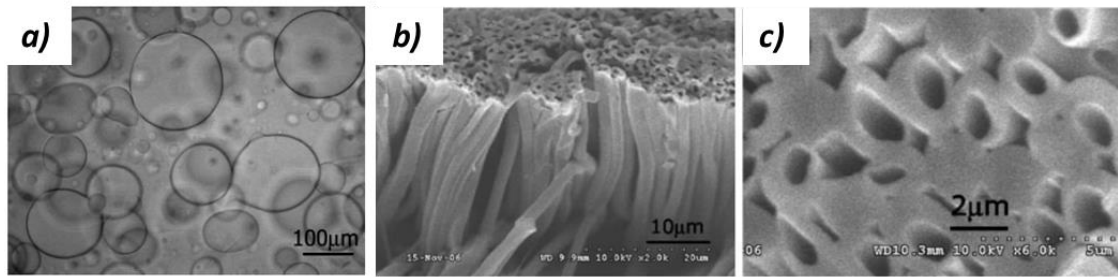


Figura 1.7 a) Immagine microscopio ottico. Fase dispersa: PMMA, Fase continua: PAN; b) e c) microtubi di carbonio ottenuti tramite post trattamento termico delle fibre core-shell³³.

Per ipotizzare i meccanismi che permettano la produzione di fibre *core-shell* è stato ritenuto determinante lo studio della fase di formazione della goccia e del cono di Taylor. Poiché le cariche elettrostatiche sono presenti solo superficialmente sulla goccia esterna, questa viene stirata dalle forze elettrostatiche, mentre le gocce interne (*core*) subiscono una deformazione indotta dalla trazione del campo elettrico sulla goccia esterna. Così le gocce deformate in una direzione possono coalescere in un'unica fase continua, ovvero il *core* della fibra. Questo meccanismo, rappresentato in *Figura 1.8*, richiede un'ottimizzazione delle viscosità delle due fasi, tramite il peso molecolare e la concentrazione dei polimeri, per permettere una filatura stabile di fibre *core-shell*³⁴⁻³⁶. Inoltre, l'*emulsion electrospinning* è applicabile limitatamente a quei sistemi che formano emulsioni stabili nel tempo, per lo meno nel periodo di filatura, solitamente nell'ordine di ore.

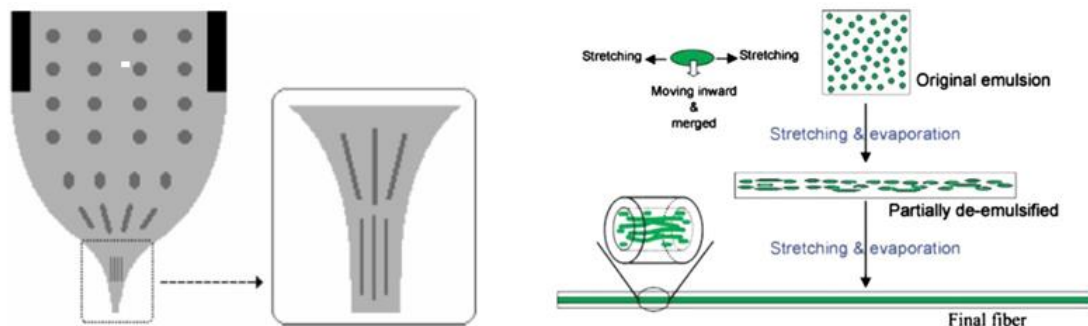


Figura 1.8 Meccanismo di emulsion electrospinning per ottenere fibre core-shell^{35,34}.

Generalmente le nanofibre *core-shell* sono ottenute attraverso la tecnica *coaxial electrospinning* che, grazie all'utilizzo dell'ago coassiale (*Figura 1.9b*), permette di sfruttare due soluzioni polimeriche immiscibili separandole in due flussi distinti

garantendone la separazione fino alla formazione della goccia sulla punta dell'ago³⁷.

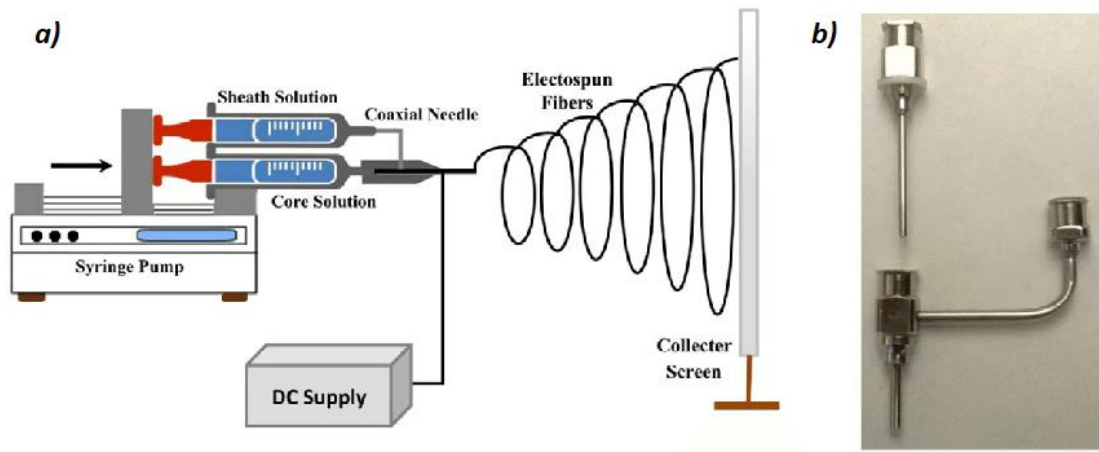


Figura 1.9 a) Apparato per l'elettrofilatura coassiale b) Esempio di ago coassiale.

Tuttavia, l'elettrofilatura coassiale presenta delle complicazioni rispetto all'*emulsion electrospinning* richiedendo una ricerca delle viscosità ottimali delle due soluzioni per mantenere la separazione delle fasi all'interno della goccia ed un'ottimizzazione dei parametri di processo dovuta alla coesistenza di due flussi distinti. Le potenzialità di questa tecnica sono sfruttate in altre applicazioni inserendo nel core materiali non polimerici e quindi non elettrofilabili, tra cui proteine o farmaci, sfruttati per progettare sistemi per *drug delivery* nel settore farmaceutico e scaffold³⁸ nel campo biomedicale^{39,40}, oppure l'impiego di nanoparticelle metalliche per innalzare la conduttività delle fibre nella nanoelettronica.

1.1.5 MEMBRANE NON-WOVEN ED APPLICAZIONI

L'elettrofilatura permette di produrre tessuti-non-tessuti, detti anche membrane *non-woven* (Figura 1.10), i quali a differenza di un tessuto classico non sono caratterizzati dalla presenza ordinata di trama e ordito. Il vantaggio principale dei tessuti-non-tessuti prodotti tramite elettrofilatura è la scala nanometrica delle fibre che ha come effetto un incremento dell'area superficiale e di tutte le proprietà che ne dipendono direttamente, oltre alla presenza di porosità micro- o nanometriche.



Figura 1.10 Tipico aspetto di una membrana woven non-woven ottenuta per elettrofilatura

Quest'ultima qualità è sfruttata nel campo del filtraggio per produrre filtri in grado di purificare flussi, liquidi o gassosi, tramite ultra e nano-filtraggio^{41,42}. Con questo proposito sono state studiate membrane in cui è la fibra stessa che funge da agente filtrante^{43,44}, oppure dove la nanofibra è sfruttata come supporto⁴⁵. Il parametro maggiormente controllato in questi sistemi è la porosità della membrana, ovvero il grado di vuoto che si viene a creare tramite l'intreccio casuale delle fibre che determina le dimensioni fisiche dei contaminanti rimovibili dai flussi.

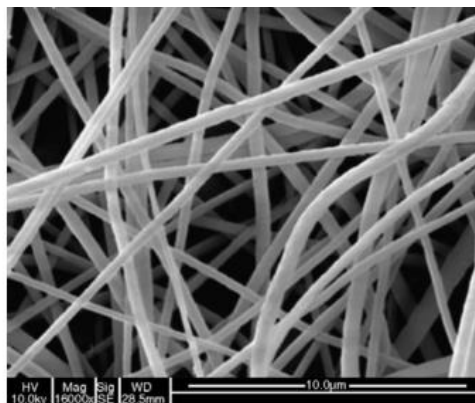


Figura 1.11 Immagine SEM di nanofibre. È possibile apprezzare il grado di vuoto che si forma tramite la tecnica di electrospinning.

Molti dei tessuti e degli organi del corpo umano sono composti da strutture nanofibrose, perciò la sfida che deve affrontare la ricerca biomedica è quella di progettare membrane in grado di simulare al meglio la struttura e le funzioni biologiche delle matrici naturali extracellulari per protesi, modelli di tessuto⁴⁶ o *scaffold*^{38,39} per ricrescita cellulare. Ovviamente la scelta dei polimeri utilizzabili a questo scopo è limitata tra quelli biocompatibili, come ad esempio miscele collagene-policaprolattone per ricostruzioni vascolari⁴⁷.

Un'altra promettente applicazione dei nanofilati riguarda la modifica strutturale di materiali compositi, volta ad ottimizzare alcune particolari proprietà del composito scegliendo opportunamente il polimero impiegato. In letteratura sono presenti studi di sistemi integrati di membrane nanofibrose di nylon 6,6 in compositi laminati di cui sono stati studiati gli effetti su proprietà termiche e meccaniche^{48,49}. L'elevata area superficiale, che caratterizza le membrane ottenute per elettrofilatura, permette un'ottima integrazione del tessuto nanofibroso nella matrice del composito, solitamente composta da una resina polimerica, consentendo l'apporto di modifiche prestazionali considerevoli con membrane anche di spessori molto bassi, generalmente di qualche decina di micrometri, senza aumentare significativamente il peso o lo spessore dell'oggetto.

1.2 MATERIALI COMPOSITI

Generalmente col termine composito si definisce una tipologia di materiali composti da due o più fasi eterogenee aventi proprietà differenti fra loro, unite allo scopo di ottenere un materiale con proprietà diverse da quelle dei componenti puri. Le caratteristiche di questi materiali dipendono dalla natura dei componenti, nonché dalla geometria, distribuzione e orientazione della fase dispersa. La diffusione dei compositi è avvenuta negli ultimi vent'anni con la crescente richiesta di materiali prestazionali in svariati settori, principalmente quello aerospaziale e automotive (*Figura 1.12*), con l'obiettivo di sostituire i materiali convenzionali (leghe metalliche, acciai, alluminio) offrendo proprietà meccaniche, resistenza a rottura e modulo elastico, nettamente superiori in rapporto alla loro densità.

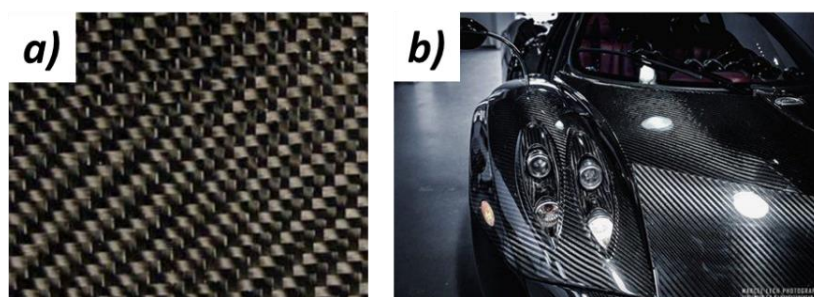


Figura 1.12 a) Tessuto in fibra di carbonio. b) Esempio applicativo dei materiali compositi nel settore automobilistico.

La fase continua (matrice) ha lo scopo di assicurare la forma al prodotto finale, di distribuire e proteggere da danneggiamenti meccanici e ambientali la fase dispersa e di trasferire gli sforzi al rinforzo, dotato di proprietà meccaniche superiori. I materiali compositi possono essere classificati a seconda della natura della matrice: compositi a

matrice metallica, ceramica e polimerica. Tra queste, le matrici polimeriche sono largamente utilizzate ed apprezzate in particolar modo per la loro leggerezza. Per applicazioni dove sono richieste elevate proprietà meccaniche sono principalmente utilizzate resine termoindurenti, prime fra tutte le resine epossidiche che offrono stabilità dimensionale e resistenza meccanica anche a temperature relativamente elevate.

Il rinforzo ha invece il compito principale di conferire al materiale le proprietà meccaniche ricercate, ovvero rigidità e la resistenza meccanica. Esistono diverse tipologie di rinforzo a seconda della sua forma ma il più utilizzato per applicazioni ad alte prestazioni è quello fibroso, poiché tra le diverse geometrie di rinforzo la fibra offre un rapporto superficie su volume più elevato, a cui corrisponde una maggiore interazione all'interfaccia rinforzo-matrice. Il compito principale del rinforzo è quello di sostenere buona parte del carico agente sul materiale composito. Perciò la scelta del tipo di fibre, frazione volumetrica, lunghezza e orientazione è di fondamentale importanza ed incide sulle caratteristiche del materiale finale, tra cui la densità, resistenza e modulo a trazione ed in compressione, il comportamento a fatica, la conduttività elettrica e termica ed il costo.

Per applicazioni in cui sono richieste elevate proprietà meccaniche sono solitamente preferite le fibre di carbonio. Queste fibre sono ottenute per carbonizzazione controllata di fibre polimeriche, ed insieme alla matrice polimerica costituiscono la classe di materiali compositi maggiormente utilizzati, ovvero *Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP)*.

1.2.1 CFRP LAMINATI

I compositi laminati sono materiali compositi multistrato in cui ogni strato è costituito da nastri o strisce di fibre continue unidirezionali o tessuti dove la fibra è impregnata di resina. Gli elementi costituenti la struttura multistrato sono i cosiddetti *prepregs*, ovvero tessuti di fibre di carbonio pre-impregnati di resina parzialmente reticolata contenuti in appositi film plastici per evitarne l'attaccamento prima della formatura. Inizialmente i tessuti pre-impregnati si presentano sotto forma di una bobina arrotolata (*Figura 1.13a*) che va tagliata in parti dalle forme desiderate. Quindi si procede alla rimozione del film distaccante, che impedisce agli strati della bobina di fondersi tra loro durante il periodo di stoccaggio, ed i *prepregs* sono quindi impilati all'interno dello stampo durante la fase di laminazione (*Figura 1.13b*) fino ad ottenere lo spessore ricercato in ottemperanza al progetto definito nel cosiddetto *plybook*. Lo stampo con gli strati impilati è posto all'interno di un sacco, in cui è applicato un vuoto spinto per eliminare le bolle d'aria inglobate dalla resina, le quali

se permanessero fino al prodotto finito porterebbero a drastici cali delle proprietà meccaniche. Successivamente lo stampo è inserito in autoclave per effettuare il ciclo di cura della resina che, grazie all'applicazione di un'opportuna combinazione di temperatura/pressione/tempo caratteristica per ciascun tipo di resina, porta alla reticolazione totale della resina ed al consolidamento del prodotto finale. In autoclave alla rampa di temperatura, è combinata l'azione di elevate pressioni per eliminare eventuali tracce residue di aria e conferire la massima adesione tra fibra e matrice.

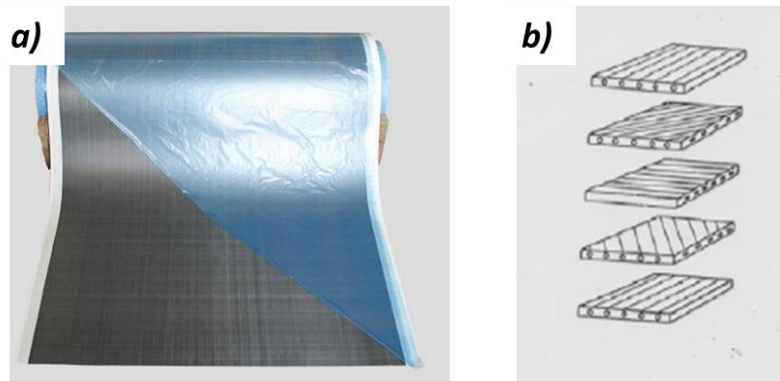


Figura 1.13 a) Bobina di prepreg; b) Stratificazione delle lamine uniassiali per produrre un laminato.

Ogni lamina è composta da fibre uniassiali o tessuti di fibre che conferiscono proprietà meccaniche anisotrope, ovvero differenti nelle tre dimensioni spaziali. Nel caso delle fibre uniassiali la lamina possiede resistenza e modulo a trazione massimi lungo la direzione longitudinale delle fibre e raggiunge un valore minimo nella direzione trasversale alle fibre. Prendendo in esame il caso appena citato (fibre uniassiali) è possibile dimostrare matematicamente l'anisotropia delle proprietà di una singola lamina calcolando il modulo di Young (E) per sforzi applicati parallelamente e perpendicolarmente alla direzione delle fibre. Nel primo caso, fibra e matrice possono essere considerate in parallelo e durante la sollecitazione il carico applicato è ripartito tra fibre e matrice; perciò il modulo elastico totale del materiale (E_l) dipende direttamente dal modulo della fibra (E_f) e dalla frazione volumetrica delle fibre (ϕ_f) [9]:

$$E_l = \phi_f E_f + (1 - \phi_f) E_m \quad [9]$$

Invece per uno sforzo applicato perpendicolarmente all'orientazione delle fibre, fibra e matrice risultano in serie e risentono dello stesso carico. Poiché la matrice ha un modulo elastico nettamente inferiore a quello del rinforzo, questa è spinta verso deformazioni

elevate che provocano un drastico calo del modulo elastico del materiale (E_2) in questa direzione [10]:

$$E_2 = \frac{E_f E_m}{E_m \phi_f + (1 - \phi_f) E_f} \quad [10]$$

Nel caso in cui $E_f \gg E_m$ la formula precedente può essere approssimata [6]:

$$E_2 = \frac{E_m}{(1 - \phi_f)} \quad [11]$$

Come si evince da [11] il modulo della lamina E_2 non dipende dal modulo della fibra E_f , la fibra ricopre un ruolo passivo riducendo semplicemente la quantità di materiale deformabile, e porta a moduli elastici modesti solo a valori di ϕ_f elevati. L'andamento tipico di E_1 ed E_2 in funzione di ϕ_f è riportato in *Figura 14*.

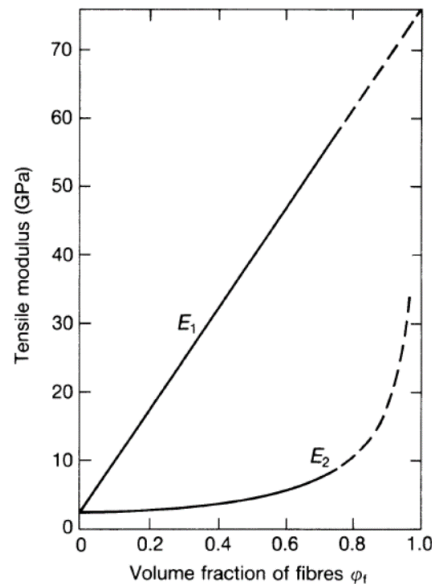


Figura 1.14 Curva del modulo parallelo (E_1) e perpendicolare (E_2) in funzione di ϕ_f .

Il materiale finale, ottenuto tramite la sovrapposizione di diversi strati, possiede proprietà macroscopiche che dipendono dall'orientazione delle singole lamine e dalla sequenza di laminazione impiegata. Infatti, esistono diverse sequenze di laminazione che attraverso la rotazione delle lamine orientano le fibre in più direzioni consentendo di ottenere proprietà meccaniche pressoché isotrope almeno in due dimensioni, ovvero sul piano delle lamine. La possibilità di progettare le proprietà del prodotto finale in funzione dell'applicazione al quale è destinato rappresenta uno dei vantaggi principale dei materiali compositi laminati, permettendo a questa tipologia di prodotti una gamma sempre più vasta di campi di applicazione.

1.2.2 DELAMINAZIONE E PROPAGAZIONE DELLA CRICCA

La problematica principale connessa ai compositi laminati è la delaminazione, ovvero il distaccamento delle lamine costituenti, il quale porta a un drastico calo in termini di resistenza meccanica del composito che si riflette in scarsa affidabilità e problemi di sicurezza del materiale (*Figura 1.15*). Questo fenomeno è favorito dalla struttura multi-laminare che, per sua natura, possiede bassa resistenza meccanica nella direzione perpendicolare alle lamine. Gli sforzi interlaminari possono essere provocati da carichi trasversali alle lamine, come un forte impatto sulla superficie del laminato, oppure da elevate sollecitazioni in flessione, torsione e compressione del materiale⁵⁰. Il cedimento interlaminare può avvenire anche a seguito dell'applicazione di carichi relativamente bassi ma ciclici nel tempo (cedimento a fatica)⁵¹.

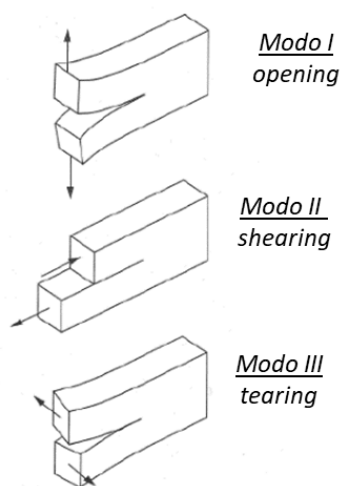


Figura 1.15 Modalità di apertura del provino per test di delaminazione: modo I (opening), modo II (shearing) e modo III (tearing).

Il comportamento del materiale alla delaminazione dipende dalla facilità con il quale avviene l'innescò della cricca e la sua propagazione. L'innescò della cricca è facilitato dalla presenza di difetti poiché in prossimità di questi si concentrano le tensioni applicate. I difetti possono essere presenti nella matrice, sotto forma di micro-vuoti derivanti dal processo di formatura, nelle fibre, oppure qualora sussistano problemi di adesione tra fibra e matrice anche l'interfaccia fibra-matrice può essere sede di difetti. In assenza di difetti l'innescò della cricca può avvenire in zone dove gli sforzi sono concentrati, come spigoli e bordi del manufatto, oppure in prossimità di zone che hanno subito lavorazioni meccaniche, come il taglio o la foratura del materiale. Una volta innescata, la cricca si propaga attraverso il mezzo meno rigido, ovvero la matrice o l'interfaccia fibra-matrice,

generalmente senza attraversare le fibre di carbonio che presentano una resistenza meccanica notevolmente superiore.

Poiché il problema della delaminazione limita notevolmente i campi applicativi dei compositi laminati, sono stati studiati e sviluppati sistemi che aumentano la tenacità di questi materiali tramite il rallentamento della propagazione della cricca. Se non sussistono problemi di adesione all'interfaccia fibra-matrice, il mezzo in cui propaga la cricca è la matrice e le soluzioni contro la delaminazione si basano sulla tenacizzazione della matrice stessa, ovvero sull'aumento dell'energia necessaria per giungere a rottura del materiale. Inizialmente sono state sviluppate resine calibrate tenacizzate tramite la miscelazione della resina con polimeri termoplastici con l'ottenimento di un sistema omogeneo. Tuttavia, la dispersione di un polimero estraneo nella massa della resina può portare a drastici cali di proprietà meccaniche, tra cui il modulo elastico e la resistenza a rottura, e della T_g , che compromette l'utilizzo di questi materiali in applicazioni ad elevate temperature. Successivamente, per evitare queste problematiche, sono state adottate strategie che impiegano l'aggiunta di una seconda fase gommosa; maggiormente studiato è il copolimero acrilonitrile-butadiene carbossi-terminato (CTBN)⁵²⁻⁵⁴, il quale è inserito in fase liquida e precipita durante il ciclo di cura della resina, ottenendo un sistema multifasico caratterizzato da una dispersione di particelle sferiche con grandezza micrometrica chimicamente legata alla matrice⁵⁵. Dallo studio della superficie di rottura si evince la differente frattura che avviene nella matrice pura e nella matrice modificata con particelle di CTBN. Come mostrato in *Figura 1.16b*, la superficie della matrice tenacizzata si presenta frastagliata e con evidenti zone di snervamento locale causate dalla presenza di particelle gommosi all'interno della matrice. Tuttavia, gli ottimi risultati in termini di tenacizzazione della resina massiva non hanno trovato un riscontro altrettanto positivo nel modulo elastico del materiale che mostra un andamento decrescente all'aumentare del contenuto di gomma⁵⁵.

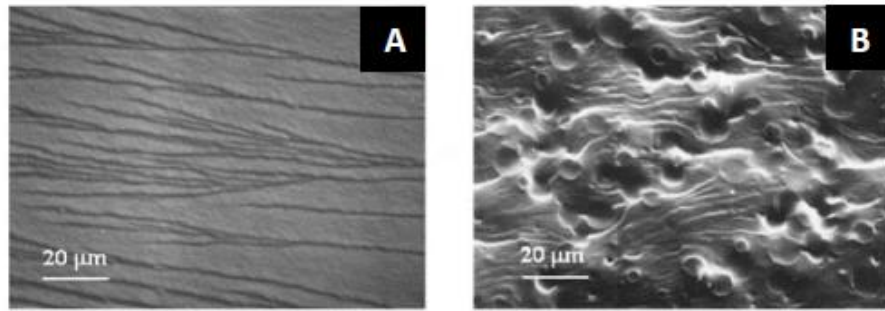


Figura 1.16 a) Superficie di frattura della resina (fragile); b) Superficie di frattura della resina tenacizzata.

L'altro metodo per limitare la delaminazione nei CFRP laminati, oltre alla tenacizzazione della matrice, consiste nello sviluppo di strutture intercalate. L'intercalazione rappresenta una tecnica versatile, permettendo di scegliere e combinare diversi polimeri, oltre ad essere semplice poiché è ottenuta tramite la deposizione degli strati tra i *prepregs* nella sequenza di laminazione. Inoltre, uno dei principali vantaggi di questa tecnica è la possibilità di eseguire un rinforzo mirato in quelle zone o strati che durante la vita d'uso del materiale sono soggette a sollecitazioni più intense. Per esempio, nel caso di sollecitazioni in flessione gli strati più esterni del laminato sono sottoposti a sforzi interlaminari superiori e con la tecnica di intercalazione è possibile agire selettivamente in queste zone.

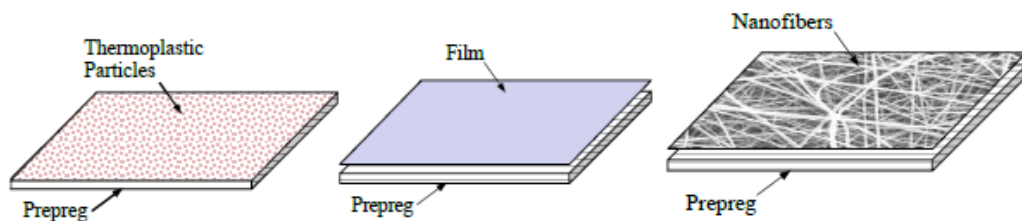


Figura 1.17 Diverse tecniche di intercalazione: particellare, film e nanofibroso.

Gli strati impiegati si possono presentare in diverse forme, mostrate in *Figura 1.17*, che determinano la tipologia del materiale intercalato: particelle, film e fibre o nanofibre⁵⁶.

Tra le diverse categorie quella che ha riscosso maggior interesse è l'intercalazione di nanofibre (*Figura 1.18*). Innanzitutto, l'inserimento di un tappetino nanofibroso possiede il vantaggio di influire in maniera trascurabile sullo spessore e sul peso del manufatto finale, caratteristiche fondamentali dei materiali compositi. Inoltre, a differenza delle altre geometrie di rinforzo, la nanofibra offre un maggior rapporto superficie/volume, flessibilità e resistenza.

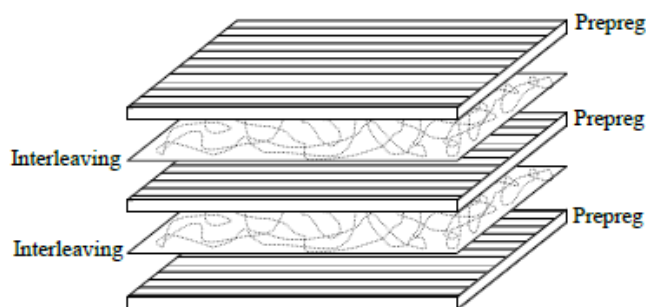


Figura 1.18 Sequenza di laminazione con l'intercalazione di un tessuto nanofibroso.

Inoltre la struttura nanofibrosa consente di ottenere miglioramenti in termini di tenacità alla delaminazione tramite l'effetto di *bridging*, ovvero il passaggio della cricca attraverso la membrana nanofibrosa che risulta in un rallentamento della propagazione^{56,57}. Per sfruttare al meglio questo effetto è necessario un buon trasferimento del carico dalla matrice alle fibre, perciò è necessaria una buona adesione tra la fibra e la matrice. La struttura nanofibrosa è mantenuta durante il ciclo di cura nel caso in cui il polimero impiegato abbia una T_g , o T_f per i polimeri semicristallini, superiore alla temperatura di cura della resina, e questo è un requisito essenziale per avere effetto di *bridging*. A questo proposito l'elettrofilatura è un processo versatile che consente di generare nanofibre selezionando i polimeri con le proprietà desiderate, T_g e compatibilità con la resina, e di produrre tappetini caratterizzati da un elevato grado di vuoto, permettendo un'ottima impregnazione della resina nella membrana.

I vantaggi dovuti all'inserimento di nanofibre prodotte mediante elettrofilatura sono stati intuiti da Dzenis e Reneker, i quali nel loro brevetto descrivono le potenzialità di questa tecnica di rinforzo⁵⁸. In seguito, sono state condotte numerose ricerche che dimostrano l'effetto rinforzante contro la delaminazione delle membrane nanofibrose nei compositi laminati. Ad esempio, nello studio di Li et al.⁵⁹ viene confrontato l'effetto tenacizzante di un film composto da polisolfone (PSF) con quello delle nanofibre del medesimo polimero. Dallo studio è stato riscontrato un aumento della resistenza a delaminazione fino al 281% per i laminati che contengono le nanofibre al 5% in peso contro il 140% ottenuto dal film.

1.2.3 VIBRAZIONI E SISTEMI SMORZANTI

Le vibrazioni nei materiali compositi sono dannose e compromettono la stabilità strutturale, la durabilità della struttura, specialmente la durabilità per fatica, e soprattutto il comfort acustico^{60,61}. Per queste ragioni il *damping*, che consiste nella capacità dei

materiali di smorzare le vibrazioni senza propagarle, è una proprietà ricercata specialmente nel settore dell'automotive. L'utilizzo di materiali smorzanti in questo settore ottimizza le proprietà meccaniche, come la resistenza a fatica, e permette esperienze di guida più confortevoli per l'assenza di vibrazioni e rumore.

Il *damping* è una proprietà tipica dei polimeri ed è una manifestazione della viscoelasticità. Si definiscono viscoelastici quei materiali che mostrano comportamenti intermedi tra un solido totalmente elastico e un liquido viscoso. Per spiegare le proprietà viscoelastiche dei fluidi polimerici è stato messo a punto un modello, rappresentato in *Figura 1.19a*, che comprende un componente puramente elastico, la molla, ed un dissipatore viscoso, il pistone, posizionati in serie. In questa configurazione i due componenti risentono dello stesso sforzo applicato alle estremità e la deformazione totale è una somma dei contributi della parte elastica e quella viscosa. La risposta elastica, corrispondente al contributo della molla e si esibisce istantaneamente, mentre il contributo della componente viscosa cresce per tutta la durata del tempo di applicazione dello sforzo. Più interessante è il modello di Kelvin-Voigt, rappresentato in *Figura 1.19b*, il quale spiega i comportamenti viscoelastici posizionando in parallelo i componenti citati precedentemente. In questo caso la deformazione applicata è la stessa per i due componenti, mentre lo sforzo necessario è ripartito tra il contributo elastico e quello viscoso. Questo modello riesce a spiegare l'effetto di rilassamento degli sforzi dei materiali polimerici, ovvero la riduzione dello sforzo richiesto per mantenere la deformazione costante nel tempo.

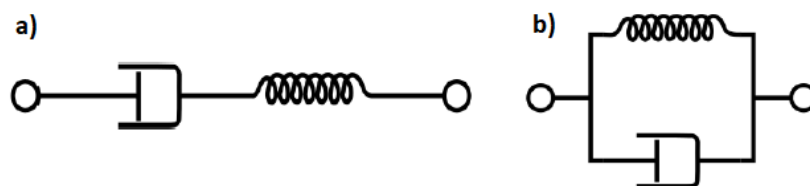


Figura 1.19 a) Modello di Maxwell; b) Modello di Kelvin-Voigt.

Grazie alla loro natura viscoelastica i polimeri esibiscono proprietà dipendenti dal tempo, chiamate proprietà dinamiche. Le proprietà dinamico-meccaniche sono studiate tramite l'analisi dinamico-meccanica (DMA) che si basa sull'applicazione di una forza oscillante e la misura della sua risposta in termini di deformazione. Esistono due modalità per condurre l'analisi: una è il pendolo di torsione utilizzato per materiali con scarse proprietà visco-elastiche ed il metodo ad oscillazione forzata, sfruttato per i materiali altamente viscoelastici, facilitando la modulazione della frequenza di sollecitazione (10^{-3} Hz – 10^4 Hz).

Oltre alla caratterizzazione del comportamento viscoelastico dei polimeri, cioè della dipendenza delle proprietà meccaniche dalla frequenza di sollecitazioni, la DMA può essere sfruttata per determinare le proprietà in funzione della temperatura a frequenza costante.

Se consideriamo una sollecitazione periodica (sinusoidale) con frequenza angolare ω ed ampiezza σ_0 , la risposta in termini di deformazione del campione mantiene un andamento sinusoidale [12]. Nel caso di materiali viscoelastici la risposta alla sollecitazione imposta avviene con un ritardo rispetto al carico applicato, chiamato angolo di sfasamento (δ) [13], come è mostrato in *Figura 1.20*. Nel caso di materiali con comportamento puramente elastico le due curve sinusoidali sono in fase, mostrando in questo modo una risposta immediata del materiale rispetto alla sollecitazione.

$$\sigma = \sigma_0 * \sin(\omega t) \quad [12]$$

$$\gamma = \gamma_0 * \sin(\omega t + \delta) \quad [13]$$

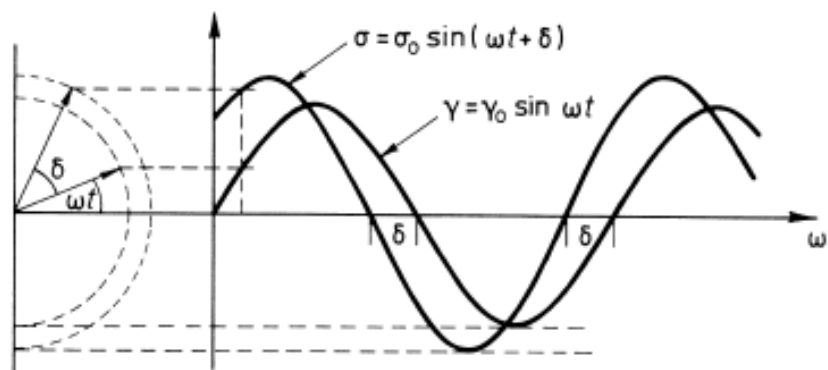


Figura 1.20 Sfasamento della curva di deformazione γ rispetto al carico applicato σ .

Tramite un trattamento matematico è possibile separare l'equazione dello sforzo in una componente elastica, in fase con la deformazione ($\delta = 0^\circ$), ed una viscosa, completamente fuori fase rispetto alla deformazione ($\delta = 90^\circ$) [14].

$$\sigma = \gamma_0 * (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad [14]$$

dove G' rappresenta il modulo elastico, detto conservativo, mentre G'' il modulo dissipativo che raffigura il comportamento puramente viscoso del materiale. Il modulo G' è detto conservativo poiché la componente di sforzo ad esso associata non comporta dissipazione di energia. Il modulo G'' , invece, è correlato ad una componente di sforzo che comporta dissipazione di energia sotto forma di calore. Il rapporto tra il modulo

dissipativo e conservativo [15] è definito come il fattore di dissipazione ed esprime la capacità di *damping* di un materiale. I polimeri che mostrano maggiormente queste proprietà sono le gomme che, grazie alla capacità di dissipare l'energia meccanica applicata sotto forma di energia termica, presentano un modulo dissipativo elevato. Inoltre le gomme, avendo una temperatura di transizione vetrosa inferiore alla temperatura ambiente, possiedono valori di $\tan\delta$ elevati anche a temperatura ambiente; caratteristiche che permettono l'utilizzo dei materiali gommosi con lo scopo di aumentare la proprietà di *damping*.^{62,63}

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad [15]$$

Il comportamento dinamico dei polimeri è direttamente correlato ai diversi moti molecolari possibili. I moti che si manifestano istantaneamente in seguito ad una sollecitazione, come le distorsioni di angoli e lunghezze di legame, si esprimono attraverso G' ; mentre i meccanismi associati a riarrangiamenti conformazionali delle macromolecole, chiamati rilassamenti, provocano un aumento del modulo dissipativo. Perciò seguendo i valori di G' e G'' in funzione della temperatura a ω costante è possibile identificare i rilassamenti che avvengono nel materiale, primo fra cui la transizione vetrosa. Come è mostrato in *Figura 1.21*, a basse temperature sono possibili solo deformazioni associate a cambiamenti di angoli e lunghezze di legame (valori elevati di G').

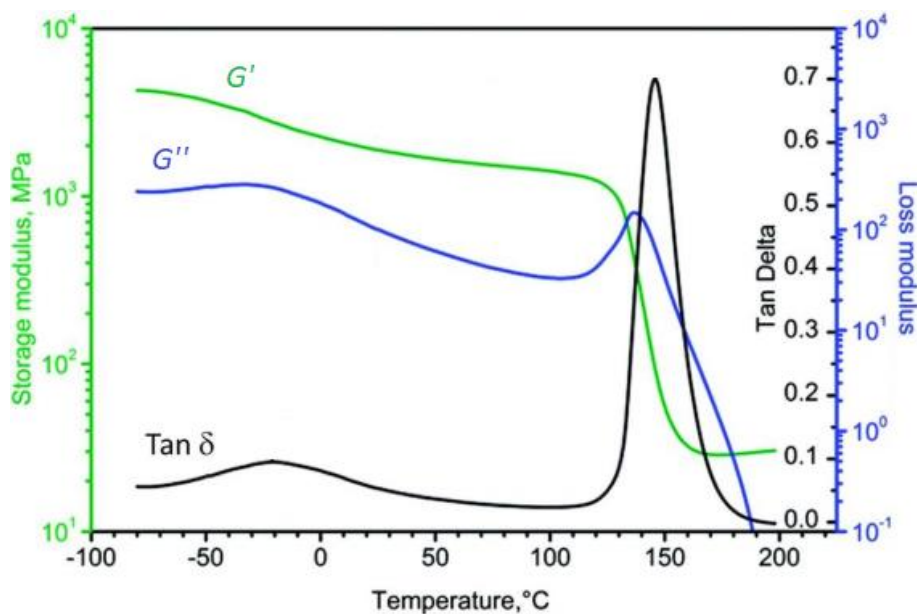


Figura 1.21 Andamento di G' , G'' e $\tan\delta$ in funzione della temperatura. Il picco di $\tan\delta$ a 150°C è il rilassamento dovuto alla transizione vetrosa del polimero.

Con l'aumento di T si osserva un leggero calo di G', per effetto dell'espansione termica del materiale. Quando la temperatura è tale da attivare un determinato moto molecolare si ha una caduta del valore di G' e la curva di tanδ presenta un massimo ed è possibile determinare le proprietà smorzanti di un polimero prima, durante e dopo la transizione vetrosa tramite l'andamento di tanδ in funzione di T e ω.

I metodi di modifica dei CFRP laminati per aumentare la proprietà di *damping* sono i medesimi già citati nel paragrafo riguardante la delaminazione, specialmente l'intercalazione di strati tra le lamine. Tuttavia, la presenza di uno strato, specialmente se composto da polimeri gommosi, può compromettere le elevate proprietà meccaniche che contraddistinguono i materiali compositi⁶⁰. Perciò sono state proposte soluzioni per il miglioramento del *damping* che prevedono il *blending* della gomma con polimeri più rigidi, ad esempio il *blend* polipropilene/poli(iso-butilene)⁶² o polietilene clorosolfonato/polibutadiene funzionalizzato⁶³.

1.3 PROPRIETA' META-ARAMMIDE

Le poliarammidi sono polimeri che appartengono alla classe delle poliammidi e, come suggerisce il nome, nella loro struttura macromolecolare contengono cicli aromatici anziché catene alifatiche. La struttura riportata in *Figura 1.22* è quella della poli(1,3-fenilen)isofталammide (PMIA), commercialmente chiamato Nomex, caratterizzato da una catena principale composta da cicli aromatici legati in posizione *meta* tramite legami ammidici; a differenza del suo isomero costituzionale Kevlar che si differenzia unicamente per i legami degli anelli aromatici in posizione *para*, il PMIA viene ottenuto tramite la policondensazione interfacciale utilizzando come precursori soluzioni di *meta*-fenilendiammina in acqua ed isoftaloilcloruro in dimetilformamide.

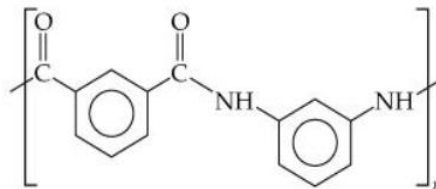


Figura 1.22 Struttura molecolare del PMIA

Questa categoria di polimeri è caratterizzata da una struttura altamente rigida grazie alla presenza dei cicli aromatici che impediscono le rotazioni della catena principale con l'effetto di innalzamento della T_g, oltre i 300 °C. Inoltre, le catene macromolecolari di

meta-arammide tendono a disporsi in maniera ordinata grazie all'instaurazione di legami a idrogeno intermolecolari tra l'ossigeno carbonilico e l'idrogeno ammidico di macromolecole adiacenti. Questa rigidità del sistema si riflette in proprietà meccaniche elevate, quali rigidità e resistenza a rottura, pari a quelle dell'acciaio ma con pesi ridotti del 500%, e nella completa resistenza ai solventi. La resistenza ai solventi rende difficile la sua solubilizzazione e processabilità in soluzione. Anche la lavorazione in massa è difficoltosa poiché la decomposizione si attiva a temperature prossime rispetto alla temperatura di fusione.

Tuttavia, le proprietà peculiari della *meta*-arammide sono la resistenza termica dovuta alla presenza di anelli aromatici in catena principale che stabilizza i legami C-C e C-N. Inoltre la *meta*-arammide brucia con difficoltà grazie all'elevato valore di LOI (*Limiting Oxygen Index*) e quando brucia viene prodotto un sottile strato carbonizzato che funge da barriera termica⁶⁴.

La stabilità termica e le proprietà ignifughe abbinata ad una buona tenacità meccanica rendono la meta-arammide un materiale affidabile ed impiegato nell'industria tessile per gli indumenti protettivi, dalle tute ignifughe dei vigili del fuoco ai guanti da motociclismo, come filtro per fluidi caldi oppure come rivestimento antiabrasivo in diverse applicazioni.

1.4 PROPRIETA' GOMMA NBR

La gomma nitrilica (NBR) è un copolimero statistico composto dai monomeri butadiene e acrilonitrile (*Figura 1.23*).

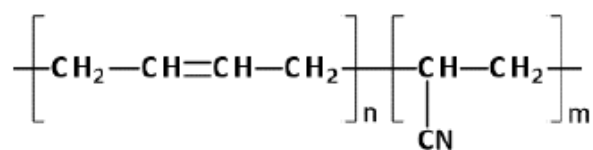


Figura 1.23 Struttura molecolare della gomma nitrilica

L'omopolimero del primo monomero, il polibutadiene, è uno dei primi elastomeri sintetizzati e presenta una notevole resistenza all'abrasione ed eccellenti proprietà a basse temperature, grazie alla sua T_g di circa -90 °C. Tuttavia, le insaturazioni presenti lungo la catena polimerica possono dare fenomeni di fotodegradazione e per limitare il problema sono aggiunti stabilizzanti come il *carbon black*. Il polimero dell'altro monomero, l'acrilonitrile, ha la peculiare proprietà di resistenza a solventi, oli e idrocarburi: inoltre, il

poliacrilonitrile è dotato di modeste proprietà meccaniche, tra cui la resistenza all'abrasione, ed una T_g di 106 °C. Come ogni copolimero statistico, l'NBR ha proprietà modulabili a seconda della composizione dei due monomeri. Ad esempio, la T_g dell'NBR è ricavabile dall'equazione di Fox, una equazione di natura fenomenologica, che consiste in una media pesata delle T_g dei due monomeri [2].

All'aumentare dell'acrilonitrile si ottiene un miglioramento della resistenza agli olii e idrocarburi, una maggiore impermeabilità ai gas e all'aria, resistenza all'abrasione e resistenza al calore e all'invecchiamento. Tuttavia, un contenuto di acrilonitrile superiore al 40% provoca un aumento della T_g e la gomma NBR diventa allo stato vetroso a temperatura ambiente, con la perdita delle proprietà elastomeriche del materiale.

Le proprietà citate permettono alla gomma nitrilica applicazioni nell'industria automobilistica ed aeronautica per realizzare giunti di tenuta e tubi flessibili per olio e carburante. La gomma NBR mantiene le sue proprietà in un ampio intervallo di temperature, da -40 °C a +108 °C, caratteristica che la rende ideale per le applicazioni aerospaziali. La sua elasticità e la resistenza ai più comuni agenti chimici rende la gomma nitrilica un materiale utile per guanti da laboratorio usa e getta. Però le insaturazioni date dal butadiene rendono l'NBR un materiale sensibile agli agenti ambientali, quali ossigeno e luce ultravioletta, che limita le applicazioni a contatto diretto con l'atmosfera.

2 SCOPO DELLA TESI

I materiali compositi a matrice polimerica rinforzati con fibra di carbonio (CFRP), possiedono ottime proprietà meccaniche, paragonabili o, addirittura superiori, a quelle dei materiali convenzionali come l'acciaio. Rispetto ai materiali metallici, i CFRP sono caratterizzati da una densità estremamente ridotta, e ciò favorisce l'utilizzo di questi materiali in tutti quei settori in cui il contenimento del peso è un fattore chiave, maggiormente nel settore automobilistico, aerospaziale e sportivo⁵⁰. Inoltre, i CFRP laminati, essendo ottenuti dalla sovrapposizione (laminazione) di lamine aventi un rinforzo fibroso uniassiale oppure sotto forma di tessuto, consentono di modulare le proprietà meccaniche nel piano laminare mediante diverse sequenze di laminazione. Tuttavia i compositi laminati presentano delle problematiche comuni: la delaminazione⁵¹, ovvero il distacco di lamine adiacenti, causata dalla loro struttura multilaminare, e scarse proprietà di smorzamento delle vibrazioni (*damping*)⁶¹ che spesso si traduce in materiali caratterizzati da un *comfort* acustico insufficiente, specialmente in applicazioni nel settore automobilistico. Perciò è di grande interesse la ricerca di sistemi per incrementare la resistenza alla delaminazione e le proprietà di *damping* di questi materiali.

L'obiettivo del presente elaborato di tesi è la produzione di membrane con struttura nanofibrosa, ottenute mediante elettrofilatura, per incrementare il *damping* e contrastare il fenomeno della delaminazione in CFRP laminati. Precedenti studi condotti dal medesimo gruppo di ricerca hanno mostrato un efficace miglioramento della resistenza alla delaminazione e del *damping* di inserendo tra gli strati di *prepreg* tessuti nanofibrosi costituiti da *blend* di gomma nitrilica (NBR)/policaprolattone (PCL). Tuttavia, è stato assodato che la struttura nanofibrosa presente nella membrana è totalmente persa durante il ciclo di cura necessario per il consolidamento del laminato a causa della bassa temperatura di fusione del PCL (60 °C). Per questo motivo si è pensato di sostituire il PCL con un polimero avente una temperatura di fusione superiore a quella a cui viene condotto il ciclo di cura del composito. È stato perciò scelto il PMIA (Poly(*m*-phenyleneisophthalamide) - PMIA), una poliarammide nota per le sue proprietà antifiama e di resistenza termica, con lo scopo di conservare la struttura nanofibrosa alla temperatura di cura della resina.

Il lavoro svolto nel presente lavoro di tesi è stato principalmente volto alla produzione mediante elettrofilatura di una membrana composta dalla miscela NBR/PMIA ed alla sua

ottimizzazione attraverso lo studio dei parametri della soluzione, come rapporto tra i polimeri, diversi sistemi solventi e loro proporzioni, e parametri di processo tipici del processo di elettrofilatura, quali potenziale applicato, distanza ago-collettore e portata volumetrica della soluzione. Infine, le membrane ottenute sono state caratterizzate termicamente, mediante analisi termogravimetrica (TGA) ed analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC), e meccanicamente, mediante prove di trazione. La morfologia delle fibre è stata determinata mediante microscopia a scansione elettronica (SEM).

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

In letteratura attualmente non sono presenti studi sulle miscele NBR/PMIA. Perciò è stata svolta una valutazione preliminare della possibilità, dal punto di vista termodinamico, del sistema di essere miscibile, attraverso la determinazione del parametro di solubilità δ , spiegato nel *Paragrafo 1.1.4*, per i componenti della *blend*. Il valore di δ_{NBR} , calcolato tramite l'equazione del parametro di solubilità dei copolimeri statistici⁶⁵, è pari a 9,48 MPa^{1/2}. Per il valore relativo al PMIA, è stato utilizzato il parametro di solubilità tabulato dell'arammide sostituita in *para* (Kevlar)²⁷ pari a 23 MPa^{1/2}. Il Kevlar si distingue dal PMIA unicamente per la posizione relativa dei legami nell'anello aromatico, *para* nel Kevlar e *meta* nel PMIA. Secondo la teoria del contributo dei gruppi funzionali il gruppo *p-phenylene* e *m-phenylene* offrono lo stesso contributo all'energia di coesione E_{coes} totale; perciò, essendo la posizione del legame con il ciclo aromatico l'unica differenza tra le due poliammidi aromatiche, è stato scelto di considerare, almeno come prima approssimazione, δ_{Kevlar} uguale a δ_{PMIA} . Quindi la stima della solubilità e stabilità della combinazione della gomma NBR con il PMIA è stata fatta confrontando i rispettivi parametri di solubilità [16]:

$$\Delta\delta = \delta_{\text{Nomex}} - \delta_{\text{NBR}} = 23 - 9,48 = 13,52 \text{ MPa}^{1/2} \quad [16]$$

Siccome, come è stato discusso nel *Paragrafo 1.1.4*, valori di $\Delta\delta$ superiori a 10 MPa^{1/2} indicano l'insolubilità di un sistema bifasico, da questa prima stima [16] sembra che la termodinamica favorisca la separazione di fase nella *blend* NBR/PMIA. Tuttavia, sono riportati studi in letteratura che dimostrano come le diverse velocità di evaporazione del solvente in distinte tecniche di processo di *blend* polimeriche incidono sulla separazione di fase della miscela prodotta⁶⁶. Infatti, il fenomeno di separazione di fase durante la lavorazione della *blend* dipende dalle velocità relative di separazione di fase e di evaporazione del solvente; nel caso in cui la velocità di evaporazione del solvente sia decisamente elevata, i componenti della miscela possono essere bloccati in una dispersione di dimensioni micro/nanometriche ed il fenomeno macroscopico di separazione di fase risulta inibito. Nello stesso lavoro⁶⁶ è risultato che tramite la tecnica di processo di *electrospinning*, caratterizzata dall'evaporazione del solvente pressochè istantanea grazie allo stiramento del getto, è possibile incrementare la miscibilità apparente di sistemi termodinamicamente immiscibili e “congelare” i componenti della *blend* nelle nanofibre. Perciò è possibile sfruttare l'elevata cinetica di processo dell'*electrospinning* per superare i limiti di solubilità che impone la termodinamica.

3.1 PREPARAZIONE ED ELETTROFILATURA DELLE *BLEND* NBR/PMIA IN DMAc

Lo studio delle *blend* polimeriche per il processo di elettrofilatura è iniziato dalla scelta del sistema solvente delle soluzioni madre che fungono da precursori della *blend*. L'elettrofilatura di una soluzione polimerica richiede un opportuno sistema solvente compatibile con il processo che, come è stato ampiamente descritto nel *Paragrafo 1.1.3*, deve essere in grado di solubilizzare completamente il polimero, possedere una buona volatilità ed una conducibilità elettrica elevata per ottenere uno stiramento efficiente del getto polimerico. Siccome le *blend* polimeriche sono state ottenute dall'unione di una soluzione contenente la gomma nitrilica con una di PMIA, è stata fondamentale la ricerca preliminare di un opportuno solvente per le soluzioni madre in grado di solubilizzare entrambi i polimeri e che possieda le caratteristiche che rendono la miscela finale compatibile con il processo di elettrofilatura. La gomma nitrilica è un elastomero ottenuto dalla copolimerizzazione statistica dei monomeri butadiene e acrilonitrile: questa gomma è largamente utilizzata specialmente per la peculiare proprietà di resistenza ai solventi organici. Il precursore della gomma, ovvero il polimero non reticolato, esibisce solubilità in molti solventi di uso comune tra cui acetone, tetraidrofurano (THF), dimetilformammide (DMF) e dimetilacetammide (DMAc). Invece il PMIA è un polimero termoplastico appartenente alla classe delle poliammidi aromatiche, altamente rigido, grazie alla struttura aromatica ed ai legami a idrogeno intermolecolari, e largamente utilizzato per la sua proprietà di antifiama. Oltre alle elevate caratteristiche meccaniche e termiche possiede un'elevata inerzia chimica che si manifesta con la completa insolubilità in solventi organici. Tuttavia, l'utilizzo di un sale, LiCl o CaCl₂, in grado di interagire con l'ossigeno carbonilico del PMIA, favorisce la solubilizzazione nei solventi amidici come N-metilpirrolidone (NMP), dimetilacetammide (DMAc) e dimetilformammide (DMF). Grazie a prove di solubilità e di elettrofilatura condotte in studi precedenti^{67,68} è stato scelto di utilizzare DMAc come solvente in quanto è compatibile con i polimeri usati, è caratterizzato da una temperatura di ebollizione di 165°C e da una buona conducibilità elettrica, data dalla permittività elettrica pari a 37,8. Le soluzioni madre prodotte sono riportate in *Tabella 3.1*:

Tabella 3.1 Soluzioni madre utilizzate

Nome	Composizione
SM-NBR-A	NBR 10% wt in DMAc
SM-NBR-B	NBR 15% wt in DMAc
SM-PMIA-A	PMIA 10% wt - LiCl 2,5% wt in DMAc
SM-PMIA-B	PMIA 14% wt - LiCl 3,5% wt in DMAc

Dove il termine SM si riferisce a soluzione madre.

Sono state prodotte soluzioni madre a diverse concentrazioni al fine di modulare la concentrazione di polimero nella *blend* ottenuta dall'unione di queste ultime. La stabilità del processo e la qualità delle nanofibre ottenute sono strettamente dipendenti dalla concentrazione dei soluti, con gli effetti discussi nel *Paragrafo 1.1.3*.

Le *blend* sono state preparate in apposite fiale con tappo a vite a tenuta per evitare l'evaporazione del solvente, che altrimenti causerebbe un aumento di viscosità della soluzione e possibili problemi di stabilità del processo. Tutte le *blend* testate in elettrofilatura, riportate in *Tabella 3.2*, sono risultate omogenee e limpide, dimostrando una completa miscibilità dei due polimeri in DMAc. Questa stabilità della soluzione è mantenuta nel tempo e dopo alcuni mesi non è stata osservata alcuna separazione di fase.

Tabella 3.2 Blend in DMAc testate in elettrofilatura

Blend	Composizione nanofibra	Soluzioni madre	Concentrazione totale polimero in blend (%wt.)	LiCl nella blend (%wt.)
BL-50/50-A	NBR/PMIA 20/80 wt	SM-NBR-A + SM-PMIA-A	10	2
BL-50/50-A	NBR/PMIA 50/50 wt	SM-NBR-A + SM-PMIA-A	10	1,25
BL-80/20-A	NBR/PMIA 80/20 wt	SM-NBR-A + SM-PMIA-A	10	0,5

Dove il termine BL sta per *blend*.

Le *blend* preparate prima di essere elettrofilate sono state mantenute in agitazione per almeno un'ora allo scopo di assicurare l'omogeneità della soluzione.

L'apparato di elettrofilatura utilizzato, riportato in *Figura 3.1*, è dotato di una testa traslante sulla quale è possibile disporre fino a quattro aghi, collegati tramite dei tubi in Teflon, alle rispettive siringhe posizionate sulla pompa. Sebbene la configurazione multi-ago permetta di incrementare la produttività del processo a seconda del numero di aghi utilizzati, nello

studio di ottimizzazione del processo è stata utilizzata una configurazione avente un solo ago per semplicità ed economicità.

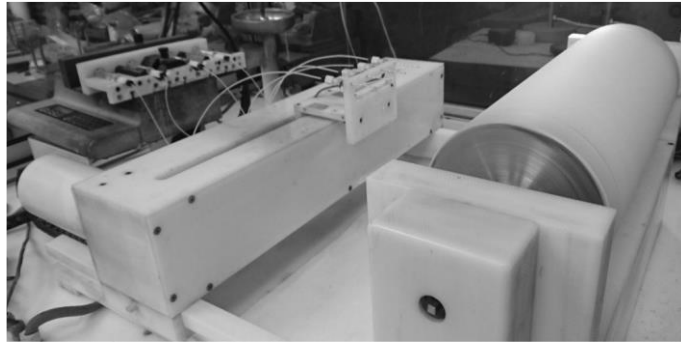


Figura 3.1 Apparato utilizzato per elettrofilatura

Il blocco aghi è dotato di un movimento traslante orizzontale che permette di avere una distribuzione uniforme del materiale filato sul collettore, evitando accumuli localizzati di nanofibre con una conseguente disomogeneità dello spessore della membrana. Inoltre, grazie a delle guide è possibile spostare manualmente il blocco aghi per impostare la distanza ago-collettore desiderata. Il collettore è costituito da un cilindro metallico rotante collegato alla terra elettrica del sistema. Solitamente, il rullo viene rivestito con un foglio di carta politenata per la deposizione del filato e per consentire, successivamente, il distacco del tessuto nanofibroso dal supporto. Nei casi in cui le nanofibre mostrino un'adesione eccessiva alla carta di supporto, specialmente in presenza di nanofibre aventi un'elevata percentuale di gomma, è stata utilizzata la carta oleata (carta da forno) per agevolare la rimozione del supporto. L'ottimizzazione dei parametri di processo, come corsa e velocità del blocco aghi, oltre alla velocità di rotazione del rullo, ha permesso di ottenere membrane con le caratteristiche desiderate, ovvero dimensione, uniformità dello spessore ed orientazione delle nanofibre. In tutti i casi è stata utilizzata una velocità del rullo non elevata, 50 rpm, per evitare l'allineamento delle nanofibre indotto dal movimento del rullo, ma sufficientemente alta da ottenere una deposizione uniforme delle fibre. Difatti, è desiderata l'orientazione di tipo casuale perché, oltre a garantire un maggiore grado di vuoto agevolando la successiva integrazione della membrana nel composito laminato grazie ad una migliore impregnazione della resina al suo interno, conferisce al materiale proprietà meccaniche isotrope nel piano. Tutta la strumentazione descritta precedentemente è confinata all'interno di una teca dotata di aspirazione al fine di evitare la dispersione nell'ambiente esterno dei solventi evaporati durante il processo. I principali

parametri di processo, ad eccezione della portata e distanza ago-collettore, sono controllati e regolati mediante un controllore logico programmabile (PLC).

Come è esposto nel *Paragrafo 1.1.3* il processo di elettrofilatura dipende da un ampio numero di parametri, perciò ogni soluzione ha richiesto una preliminare ricerca dei parametri di processo (portata, voltaggio e distanza ago-collettore) al fine di condurre un processo stabile nel tempo e di ottenere membrane con meno imperfezioni possibili, quali fori o accumuli di materiale polimerico, oltre ad avere fibre di diametro nanometrico prive di difetti (*beads*). In *Tabella 3.3* sono riportati i parametri di processo utilizzati per la filatura delle *blend* mostrate in *Tabella 3.2*.

Tabella 3.3 Parametri di processo impostati per elettrofilatura delle blend

<i>Blend</i>	<i>Portata (mL/h)</i>	<i>Potenziale (kV)</i>	<i>Distanza (cm)</i>	<i>C.E. (kV/cm)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>RH (%)</i>
NF-20/80-A	0,3	19	16	1,19	20	43
NF-50/50-A	0,6	19,8	15	1,32	22,6	42
NF-80/20-A	0,50	19,0	15	1,27	22,0	42

Dove NF sta per nanofibra.

Sebbene tutti i parametri siano modificabili indipendentemente l'uno dall'altro, l'effetto complessivo che una loro variazione ha sia sul processo che sulla morfologia della nanofibra conferma una forte dipendenza degli uni dagli altri. Infatti, il potenziale e la distanza ago-collettore definiscono il campo elettrostatico (C.E.), il quale rappresenta la forza trainante del processo di elettrofilatura. L'entità del potenziale elettrico necessario è a sua volta dipendente dalla portata impostata e, solitamente, un aumento della portata nominale della soluzione richiede un incremento del potenziale impostato. La portata volumetrica della soluzione polimerica, sebbene sia auspicabile mantenerla ad un valore elevato per assicurare un'alta produttività, nella grande maggioranza dei casi non è stato possibile portarla a valori al di sopra di 0,5 mL/h. Il principale effetto di una portata sovrabbondante è il distacco di gocce di soluzione dall'estremità dell'ago che, se raggiungono il rullo collettore, provocano la formazione di buchi macroscopici sul tessuto nanofibroso.

Inizialmente sono state condotte prove di elettrofilatura utilizzando miscele con rapporti NBR/PMIA 50/50, 20/80 e 80/20 con concentrazione pari al 10% in peso di polimeri in soluzione. L'elettrofilatura della miscela 50/50 è sembrata visivamente stabile, così come quella della *blend* 80/20. Diversamente la miscela 20/80, nonostante i numerosi tentativi

per stabilizzare il processo, non ha dato una filatura efficace ed il materiale ottenuto è difficilmente paragonabile ad un tessuto nanofibroso. Per valutare la presenza e la morfologia delle fibre, sono state raccolte piccole porzioni del filato su un vetrino ed osservate al microscopio ottico (*Figura 3.2*).

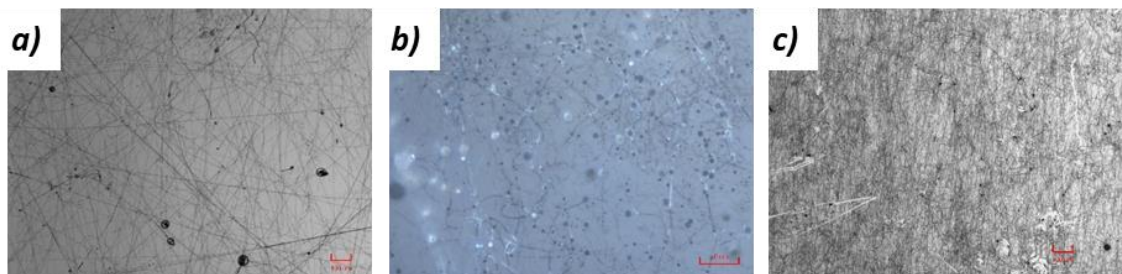


Figura 3.2 Immagini ottenute al microscopio ottico delle membrane: a) NF-50/50-A; b) NF-20/80-A; c) NF-80/20-A.

La *blend* in eccesso di PMIA (20/80) ha mostrato una scarsa produzione di fibre (corte), con una presenza preponderante di gocce di soluzione, ovvero è stato fatto un parziale *electrospray*, come mostrato nella *Figura 3.2b*. Come è stato discusso nel *Paragrafo 1.1.3*, l'ottenimento di un *electrospray* piuttosto che un *electrospinning* può essere causato da una concentrazione della soluzione insufficiente, che non fornisce un sufficiente numero di *entanglements* necessario per produrre un getto stabile e continuo. Le immagini delle *blend* 50/50 (*Figura 3.2a*) ed 80/20 (*Figura 3.2c*) rivelano una migliore applicabilità al processo di queste soluzioni rispetto a quella precedente; Tuttavia si possono notare numerose difettosità dovute al distacco di microgocce di soluzione che non erano state osservate ad occhio nudo durante il processo.

Andando ad ingrandimenti maggiori è stato possibile investigare più dettagliatamente la morfologia delle fibre.

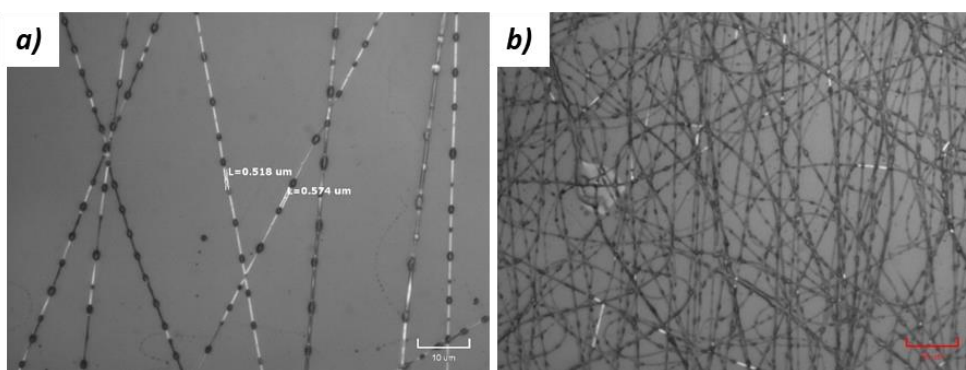


Figura 3.3 Immagini ad ingrandimenti maggiori di: a) NF-50/50-A; b) NF- 80/20-A.

Come è visibile in *Figura 3.3* è presente una separazione di fase che genera una struttura alternata fibra/particella. La formazione di questa particolare struttura è stata attribuita alla componente gommosa delle *blend* che, una volta terminato lo stiramento dovuto al campo elettrostatico, risponde con il ritorno elastico, che si manifesta con la contrazione della frazione gommosa in piccole sfere. Nella *blend* 50/50 sono facilmente distinguibili le zone fibrose da quelle particellari, mentre in quella 80/20 la separazione di fase risulta parzialmente coperta, probabilmente a causa del largo eccesso della fase gommosa (80%). Le *blend* 50/50 ed 80/20 sono state osservate mediante la microscopia SEM (*Figura 3.4*).

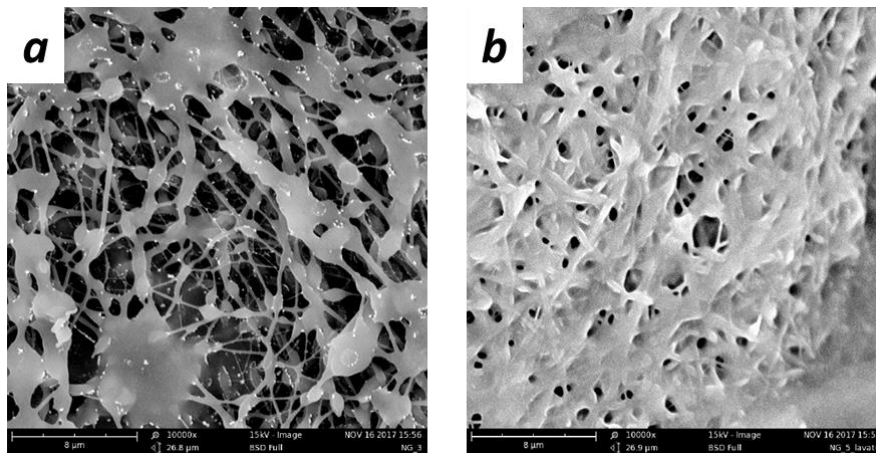


Figura 3.4 Immagini SEM (10000X) delle blend: a) NF-50/50-A; b) NF-80/20-A.

Sebbene l'elettrofilatura della *blend* 80/20 è risultata stabile e caratterizzata da una deposizione delle fibre perfettamente omogenea, l'immagine SEM (*Figura 3.4b*) mostra una struttura che si avvicina a quella di un film, caratterizzato da un basso grado di vuoto. Questo è dovuto alla mobilità della gomma nitrilica che, avendo una temperatura di transizione vetrosa significativamente inferiore a quella ambiente, e non essendo reticolata per consentirne l'elettrofilatura, non può mantenere la struttura fibrosa nel tempo e le nanofibre tendono a formare un film. Le immagini SEM relative alla *blend* 50/50 mostrano i rigonfiamenti, già visti nelle immagini al microscopio ottico riportati in *Figura 3.3*, attribuiti alla “contrazione” dell’NBR. Inoltre, la deposizione delle fibre sul collettore, oltre a contenere numerosi difetti, non porta ad una struttura totalmente fibrosa, bensì si notano zone in cui le fibre sono fuse formando regioni “filmate”. Una delle ragioni ipotizzate, oltre a quella spiegata precedentemente, è quella della scarsa evaporazione del solvente. La DMAc è un solvente altobollente ($T_{eb} = 165^{\circ}\text{C}$) e lo stiramento del getto indotto dal campo elettrostatico potrebbe non essere sufficiente per favorire la totale evaporazione del solvente prima che il getto si deponga sul collettore. Nel caso in cui le fibre arrivino sul

rullo ancora parzialmente disciolte nel solvente si ha una “fusione” con le fibre depositate precedentemente e l’effetto finale, a seguito di una filatura prolungata, è quello di uno strato che tende a filmare. Un materiale con questa caratteristica perde i vantaggi portati dalle membrane di tessuto-non-tessuto con struttura nanofibrosa, ovvero l’elevata area superficiale e l’alto grado di vuoto, che permettono un’integrazione efficace nel materiale composito.

3.2 PREPARAZIONE ED ELETTROFILATURA DELLE *BLEND* NBR/PMIA IN SISTEMA SOLVENTE DMAc/CHCl₃

Tenendo conto delle considerazioni appena riportate sono state messe a punto delle *blend* modificando il sistema solvente con l’inserimento di un solvente caratterizzato da una temperatura di ebollizione inferiore a quella della DMAc. A questo scopo è stato considerato l’utilizzo di cloroformio per formare il nuovo sistema solvente poiché possiede una temperatura di ebollizione pari a 61,2 °C e rappresenta un ottimo solvente per l’NBR. Tuttavia, il cloroformio non è un solvente per il PMIA e sistemi solvente con contenuti elevati di cloroformio potrebbero causare la precipitazione del PMIA. È stata dapprima valutata la miscibilità dei due solventi tramite miscele a diversi rapporti. Le miscele ottenute risultano limpide e non mostrano separazione di fase anche dopo diverse ore in assenza di agitazione. Una volta accertata la miscibilità dei due solventi sono state prodotte le *blend* nei rapporti NBR/PMIA analoghi a quanto riportato nel paragrafo precedente (20/80, 50/50 e 80/20) impiegando una miscela DMAc/CHCl₃. Le *blend* polimeriche sono state ottenute seguendo la stessa metodica di quelle in DMAc, ovvero mescolando fisicamente le soluzioni madre, ma sostituendo la soluzione di NBR al 10% in peso in DMAc con una della medesima concentrazione in cloroformio.

Tabella 3.4 Soluzioni madre di gomma NBR e PMIA utilizzate.

<i>Soluzione</i>	<i>Composizione</i>
SM-NBR-C	NBR 10% wt in CHCl ₃
SM-NBR-D	NBR 10% wt. in DMAc/CHCl ₃ 60/40
SM-NBR-E	NBR 22% wt. in DMAc
SM-PMIA-A	PMIA 10% wt., LiCl 2,5% wt. in DMAc
SM-PMIA-B	PMIA 14% wt., LiCl 3,5% wt. in DMAc
SM-PMIA-C	PMIA 10% wt., LiCl 2,5% et. in DMAc/CHCl ₃ 75/25

Tabella 3.5 Elenco delle blend in DMAc/CHCl₃ con le principali caratteristiche.

<i>Blend</i>	NBR/PMIA	Soluzioni madre	Concentrazione polimero (%wt.)	Rapporto DMAc/CHCl ₃ vol.
BL-20/80-B	20/80	SM-NBR-C + SM-PMIA-A	10	86/14
BL-20/80-C	20/80	SM-NBR-C + SM-PMIA-B	13	80/20
BL-20/80-D	20/80	SM-NBR-D + SM-PMIA-C	10	74/26
BL-40/60-A	40/60	SM-NBR-C + SM-PMIA-A	10	70/30
BL-50/50-B	50/50	SM-NBR-C + SM-PMIA-A	10	60/40
BL-50/50-C	50/50	SM-NBR-D + SM-PMIA-C	10	69/31
BL-60/40-A	60/40	SM-NBR-C + SM-PMIA-A	10	50/50
BL-60/40-B	60/40	SM-NBR-D + SM-PMIA-C	10	67/33
BL-60/40-C	60/40	SM-NBR-D + SM-PMIA-A	10	78/22
BL-80/20-B	80/20	SM-NBR-C + SM-PMIA-A	10	28/72
BL-80/20-C	80/20	SM-NBR-E (diluata al 15% con CHCl ₃) + SM-PMIA-A	10	81/19

Le soluzioni BL-50/50-B e BL-20/80-B esibiscono un'ottima miscibilità delle due soluzioni madre senza mostrare alcun fenomeno di separazione di fase nonostante l'alto contenuto di cloroformio nel sistema solvente della BL-50/50-B (40% in volume). Quindi è stato possibile effettuare prove di elettrofilatura delle soluzioni appena citate con i parametri di processo riportati in *Tabella 3.6*. Diversamente durante la preparazione della *blend* BL-80/20-B appena le soluzioni madre sono state unite e messe in agitazione si forma un precipitato attorno all'ancoretta magnetica. La causa è l'eccessivo contenuto di cloroformio nel sistema solvente (72% in volume) che provoca la precipitazione del PMIA e non permette l'omogeneizzazione della *blend* in soluzione.

Tabella 3.6 Parametri di processo ed ambientali per l'elettrofilatura delle soluzioni in DMAc/CHCl₃.

Membrana	Portata (mL/h)	Potenziale (kV)	Distanza (cm)	C.E. (kV/cm)	T (°C)	RH (%)	Diametro medio (nm)
NF-20/80-B	0,35	18	16,5	1,09	24,4	18	-
NF-20/80-C	0,2	19	12	1,58	23,1	19	200
NF-20/80-D	0,3	22	19	1,16	24-26	18-20	142
NF-40/60-A	0,3	16,5	16,5	1	23,1	19	-
NF-50/50-B	0,4	18	16,5	1,09	23	20	700
NF-50/50-C	0,3-0,25	18	16	1,13	22	19	-
NF-60/40-A	0,4	18,5	16,5	1,12	24	19	720
NF-60/40-B	0,35	17,5	17,5	1	22	20-21	950
NF-60/40-C	0,3	17	16	1,06	23	19	280
NF-80/20-C	0,35	21	13	1,62	22,6-24	18-19	800

Il processo di filatura della membrana NF-20/80-B mostra una certa instabilità: la filatura è infatti interrotta da continui distacchi di gocce che provocano numerosi fori di dimensione macroscopica sulla superficie della membrana. Confrontando la filatura di questa *blend* (20/80) in DMAc/CHCl₃ con la rispettiva in DMAc (BL-20/80-A), sembra che l'aggiunta di cloroformio abbia portato alla formazione quantitativa di fibre rispetto alla BL-20/80-A, la quale aveva esibito un processo più simile ad un *electrospray*. Tuttavia, nonostante siano state ottenute le fibre, l'elettrofilatura della BL-20/80-B mantiene i caratteri delle filature delle *blend* in DMAc: l'instabilità del processo notato con il continuo distacco di gocce che raggiungendo il rullo collettore colmano la membrana di fori macroscopici. Probabilmente il sistema solvente di questa *blend* (DMAc/CHCl₃ = 86/14) è eccessivamente ricco di DMAc e l'effetto del cloroformio risulta minimizzato. Sfruttando una soluzione madre di PMIA concentrata al 14% in peso (SM-PMIA-B) è stata preparata una *blend* (BL-20/80-C) con il medesimo rapporto NBR/PMIA ma caratterizzato da rapporto tra i solventi e concentrazione totale del polimero variati (Tabella 3.5). L'aumento del 6% di cloroformio è sopportato dalla *blend* senza mostrare separazioni di fase nonostante l'80% di PMIA. Il processo di elettrofilatura ha prodotto una membrana simile alla NF-20/80-B, ma con una quantità inferiore di imperfezioni. Tuttavia, le differenze tra le *blend* trattate non possono essere attribuite unicamente all'aumento di CHCl₃, ma va considerato anche il contributo dell'incremento di concentrazione della *blend* in soluzione dal 10% al 13% che, come è stato spiegato nel Paragrafo 1.1.3, potrebbe contribuire a stabilizzare il processo.

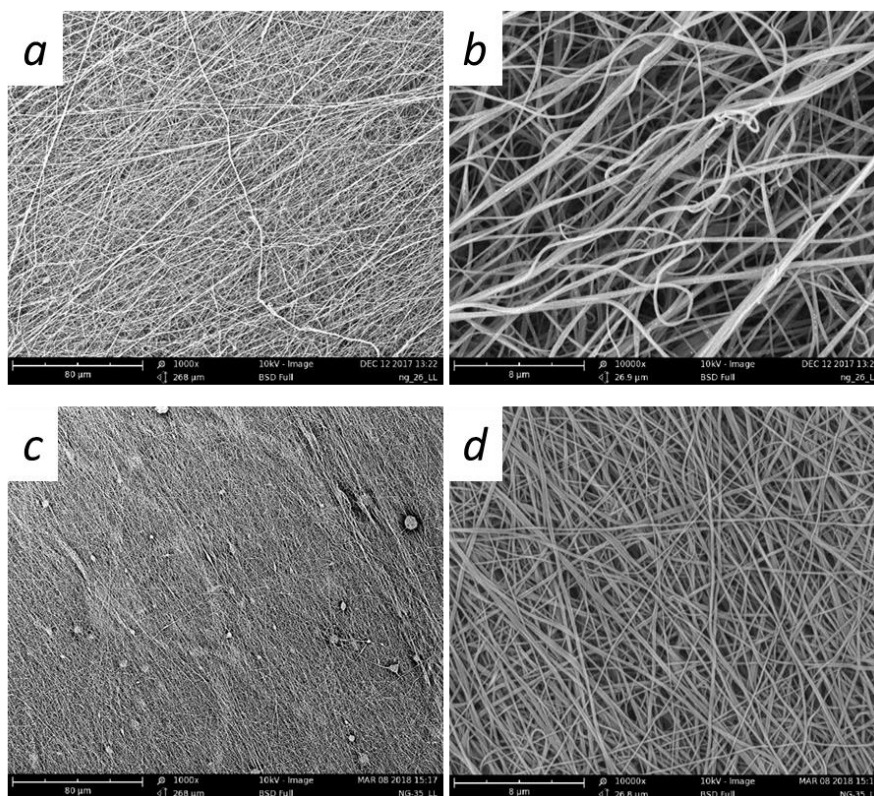


Figura 3.5 Immagini SEM di: a) NF-20/80-C (1000X); b) NF-20/80-C (10000X); c) NF-20/80-D (1000X); d) NF-20/80-D (10000X)

Osservando le immagini SEM della membrana NF-20/80-C (Figura 3.5a e 3.5b), questa risulta priva di *beads* e di imperfezioni come fori da microgocce di soluzione; inoltre, è stato possibile constatare l'ottenimento di nanofibre con diametri regolari e nanometrici (mediamente 200 nm). Apparentemente si notano fibre con diametri superiori, ma analizzando più attentamente è stato osservato che si tratta di fasci composti da più nanofibre. La membrana è caratterizzata da un buon intreccio delle nanofibre che conferisce al materiale proprietà isotrope ed un elevato volume libero tra le fibre stesse.

Per tentare di aumentare ulteriormente il contenuto di cloroformio, senza aumentare significativamente la concentrazione totale del polimero in *blend*, sono state messe a punto delle soluzioni madre di NBR e PMIA, rispettivamente SM-NBR-D e SM-PMIA-C, entrambe al 10% in peso e nel sistema solvente DMAc/CHCl₃ (60/40 vol. per SM-NBR-D e 75/25 vol. per SM-PMIA-C). La *blend* ottenuta (NF-20/80-D) è stata elettrofilata ed analizzata mediante microscopia SEM. Come è possibile vedere in Figura 3.5c, la membrana contiene una modesta presenza di imperfezioni, tra cui *beads* e gocce di soluzione di dimensioni micrometriche. Osservando le immagini ad ingrandimenti

superiori si possono apprezzare nanofibre con diametri omogenei e ridotti rispetto alla *blend* precedente (sotto i 200 nm).

L'elettrofilatura della *blend* 50/50 (BL-50/50-B) è risultata stabile, senza il problema del distacco di gocce dall'ago e la deposizione delle nanofibre sul collettore è uniforme; ciò consente di ottenere una membrana omogenea, senza imperfezioni, e contraddistinta da un buon grado di vuoto. Perciò, basandosi sulla qualità del processo, sembra che la presenza del 40% di cloroformio nel sistema solvente stabilizzi l'elettrofilatura della *blend* 50/50. Questa stabilità è confermata dalle immagini SEM (*Figura 3.6*) in cui non sono presenti difetti e le fibre sembrano dimensionalmente omogenee e caratterizzate da diametri intorno ai 700 nm.

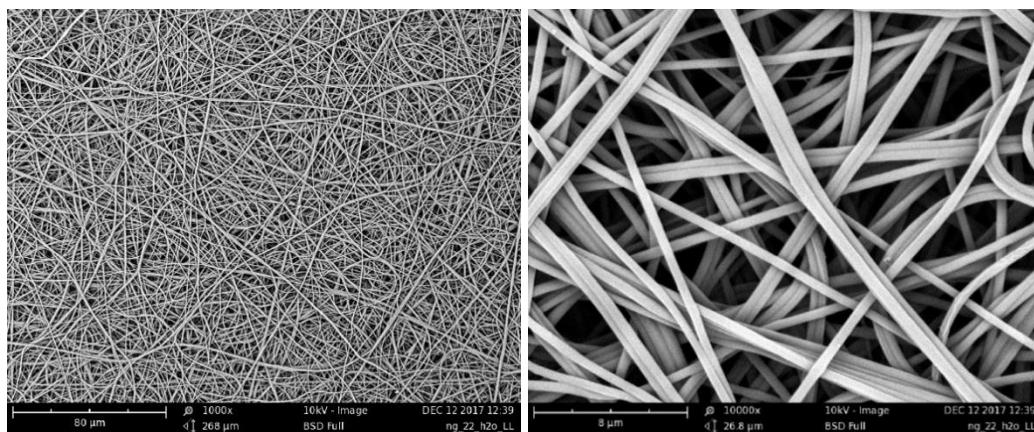


Figura 3.6 Immagini SEM (1000X e 10000X) della membrana NF-50/50-B

Una porzione della membrana elettrofilata è stata lavata inizialmente in acqua distillata per eliminare il LiCl che era stato necessario utilizzare per garantire la solubilizzazione della poliarammide e successivamente in cloroformio il quale, essendo solvente solamente per l'NBR, è in grado di rimuovere selettivamente la componente gommosa delle nanofibre. Per accertarsi della completa dissoluzione della gomma sono stati compiuti due lavaggi in CHCl_3 da un'ora. In questo modo è possibile apprezzare, per differenza, la morfologia con cui i due polimeri si posizionano nelle nanofibre, oppure se questi sono dispersi omogeneamente nelle fibre. Più precisamente eliminando la gomma NBR si può esaminare la struttura del PMIA isolato e, per differenza con le immagini SEM delle fibre non lavate in CHCl_3 , si può capire la disposizione della gomma NBR.

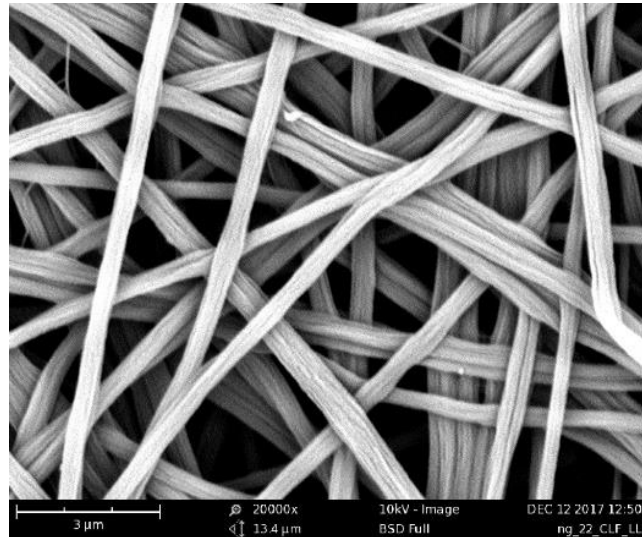


Figura 3.7 Immagini SEM (20000X) della membrana NF-50/50-B lavata in CHCl_3

La superficie delle nanofibre lavate (Figura 3.7) in CHCl_3 non presenta l'omogeneità delle medesime fibre non lavate e la superficie che rimane esposta appare rugosa ed attraversata da canali lungo la nanofibra. Confrontando questa con la membrana non lavata (Figura 3.6), caratterizzata da nanofibre lisce, è possibile assumere che, a causa di meccanismi che intervengono durante il processo di elettrofilatura, la gomma nitrilica si colloca sulla superficie esterna della nanofibra. Anche se non si può assicurare che non vi sia della gomma inglobata all'interno delle fibre lavate. Queste possiedono una struttura che ricorda quella *core-shell*, con un *core* costituito da una fase ricca in PMIA ed uno *shell* composto principalmente dalla gomma nitrilica.

Per valutare l'eventuale influenza del sistema solvente sulla morfologia della nanofibra, è stato ripetuto lo studio partendo dalla *blend* BL-50/50-C con un rapporto NBR/PMIA 50/50 al 10% in peso in un sistema solvente (70/30) impoverito di cloroformio rispetto alla *blend* BL-50/50-B. La membrana, dopo essere stata filata ed aver subito il medesimo trattamento in cloroformio, è stata osservata al SEM (Figura 3.8).

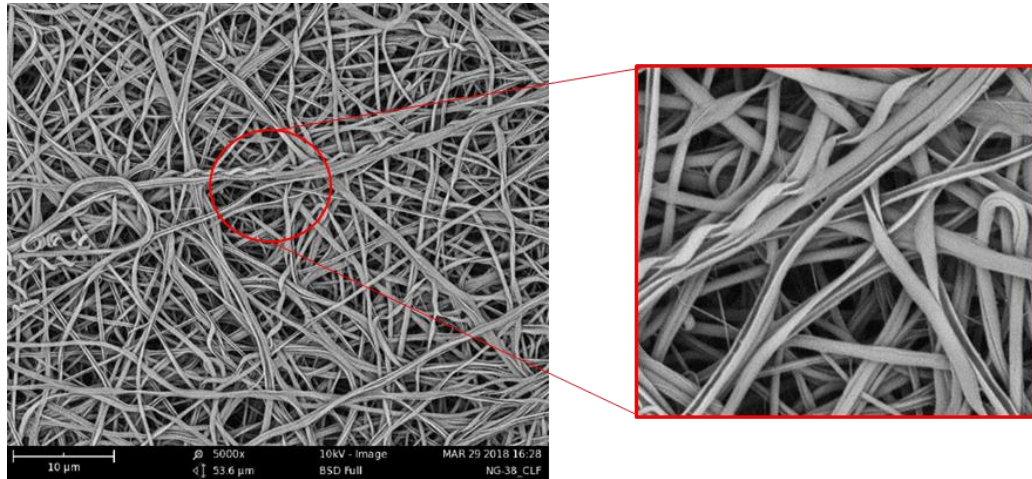


Figura 3.8 NF-50/50-C lavata in $CHCl_3$

In questo caso le nanofibre lavate in cloroformio presentano una morfologia completamente variata rispetto alla *blend* analizzata precedentemente. Poiché se nell'esempio precedente (NF-50/50-B) era possibile affermare che il PMIA, disposto internamente nelle fibre, componeva il *core*, mentre l'NBR era disposto come *shell* esterno, nel caso della NF-50/50-C il PMIA ha la tendenza a costruire un guscio, non chiuso totalmente (a forma di C), con una cavità interna dentro la quale si inserisce verosimilmente la gomma (Figura 3.8). L'utilizzo di nanofibre con questa morfologia nei materiali compositi non è ancora stato studiato. Tuttavia il ciclo di cura della resina è eseguito a temperature intorno ai 120 °C, temperatura abbondantemente superiore alla T_g dell'NBR, la gomma aumenta notevolmente la sua mobilità e può non restare confinata nel "guscio" di PMIA. Perciò la gomma nitrilica, dotata di relativa mobilità, potrebbe miscelarsi con la resina ed agire da tenacizzante della matrice termoindurente. Mentre il PMIA, non risentendo delle elevate temperature di cura della resina, mantiene la struttura nanofibrosa che, in questo caso, possiede un'area superficiale incrementata grazie alla particolare morfologia ottenuta. Come è stato spiegato nel *Paragrafo 1.2.2*, relativo alla delaminazione ed ai sistemi anti-delaminazione, l'intercalazione di nanofibre tra gli strati di CFRP laminati è un sistema efficace quando la matrice riesce a trasferire al rinforzo nanofibroso il carico alla quale è sottoposta grazie ad una buona adesione superficiale nanofibra-matrice. Perciò l'aumento di area superficiale donata dalla struttura a C in Figura 3.8 potrebbe portare a notevoli miglioramenti in termini di resistenza alla delaminazione nei materiali compositi.

Per valutare la morfologia delle nanofibre in *blend* aventi rapporti NBR/PMIA diversi da 50/50 sono state effettuate prove su *blend* 60/40 in DMAc/ $CHCl_3$ 50/50 (BL-60/40-A).

Durante la preparazione, quando la soluzione di PMIA viene aggiunta a quella di NBR, avviene una parziale precipitazione che si manifesta con un coagulo che viene riassorbito dalla soluzione a seguito di un blando riscaldamento (massimo 50°C) unito all'agitazione magnetica per un tempo minimo di due ore. La miscela si presenta opaca, indice della presenza di un'eterogeneità in soluzione. Inoltre, se questa viene lasciata a riposo (senza agitazione), trascorsi tre giorni dalla preparazione avviene separazione di fase. Per ottenere maggiori informazioni sulla stabilità del sistema eterogeneo in soluzione, la *blend* BL-60/40-A è stata osservata mediante microscopia ottica interponendo tra due vetrini una piccola quantità di soluzione prelevata in diverse fasi della preparazione.

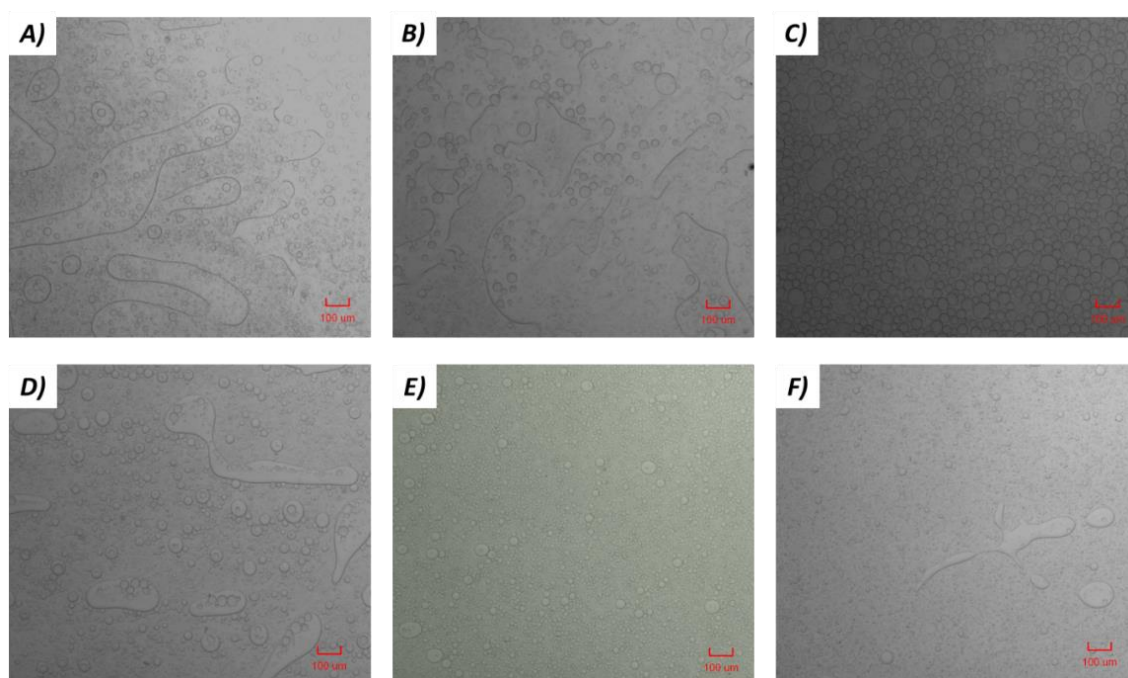


Figura 3.9 Immagini ottenute al microscopio ottico per analizzare la separazione di fase nelle fasi di miscelazione: A), B) e C) rispettivamente a $t=0$ min, $t=30$ min e $t=60$ min; in fase di riposo dopo agitazione: D), E) e F) ai tempi $t=60$ min, $t=120$ min e $t=180$ min

Le immagini (Figura 3.9) evidenziano una iniziale separazione di fase con la presenza di regioni distinguibili di diverse dimensioni dell'ordine di centinaia di micron. Dopo un'ora di agitazione (Figura 3.9C), la *blend* mostra una stabilità nella dimensione dell'emulsione, con microgocce di diametro compreso tra 35 µm e 40 µm. Una volta fermata l'agitazione, come è mostrato specialmente in Figura 3.9D e 3.9F, è stata osservata una coalescenza delle gocce presenti in Figura 3.9C che determina una stabilità del sistema bifasico limitata a periodi brevi di tempo. Osservando ad ingrandimenti maggiori si nota che, anche nei campioni dove è avvenuta una separazione di fase macroscopica, è presente una dispersione di microgocce di dimensioni inferiori a 10 µm. In particolare, il campione

osservato dopo 120 minuti di riposo mostra un'emulsione dimensionalmente regolare con microgocce di circa 15 μm . Tuttavia, il tipo di dispersione del sistema bifasico può essere influenzato dal campionamento e dalla manipolazione del campione per l'inserimento tra i vetrini, perciò non è possibile dedurre conclusioni sicure sulla stabilità del sistema nelle reali condizioni di processo. Al fine di comprendere la dipendenza della morfologia delle nanofibre dal sistema bifasico in soluzione è utile conoscere il comportamento dell'emulsione sotto l'azione di una pressione, per simulare il flusso della soluzione nel tubicino di teflon e nell'ago metallico.

La filatura della membrana NF-60/40-A, con i parametri riportati in *Tabella 3.6*, è risultata stabile seppur con presenza sul tessuto di fori di dimensione micrometrica dovuti dal distacco di microgocce. La membrana è stata analizzata con lo stesso procedimento di lavaggi sequenziali utilizzato per le *blend* precedenti.

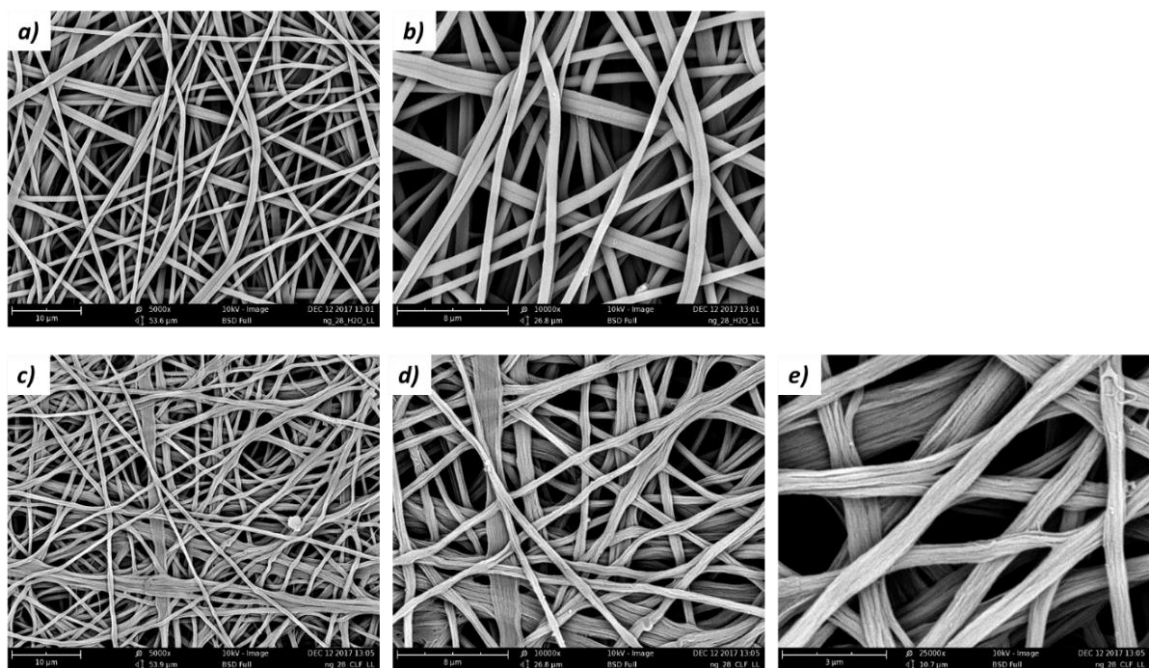


Figura 3.10 Immagini SEM della membrana NF-60/40-A: a) e b) lavata in H₂O; c), d) ed e) lavata in CHCl₃.

Le immagini SEM della membrana non lavata in cloroformio mostrano fibre lisce (*Figura 3.10a e 3.10b*), con un diametro regolare lungo la fibra e prive di *beads*. È però presente una dispersione dei diametri elevata da oltre 1 μm fino a 400 nm con valore medio di 720 nm. Le fibre, dopo lavaggio in cloroformio, mostrano un diametro medio di 620 nm ed una superficie meno liscia per via della presenza di numerose scanalature lungo l'asse della fibra. Questa morfologia delle fibre è già stata vista nella membrana NF-50/50-B; tuttavia in questo caso sembra che i canali che solcano tutte le fibre siano più marcati e profondi.

Difatti una nanofibra contenente una frazione maggiore di gomma (60% wt. contro 50% wt. di NF-50/50-B), una volta eliminata quest'ultima, è plausibile che esposta esternamente una superficie caratterizzata da canali maggiormente evidenti. Questi fattori inducono a considerare che gran parte dell'NBR ricopre le nanofibre esternamente con uno strato di circa 50 nm (valore ottenuto dal confronto dei diametri delle nanofibre tal quali e lavate in cloroformio), ed una volta eliminato con il lavaggio selettivo, questo si lascia dietro una superficie ricca di PMIA con le caratteristiche evidenziate. L'integrazione di una membrana con questa morfologia nei CFRP laminati potrebbe portare a vantaggi in termini di compatibilità (adesione interfacciale), e quindi di efficacia, poiché durante il ciclo di cura la gomma nitrilica è ampiamente oltre la sua T_g , che si aggira intorno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, e quindi sblocca i movimenti macromolecolari della catena principale che ne consentono la diffusione nello spazio. Di conseguenza partendo dall'inserimento nei CFRP di una struttura nanofibrosa, come quella vista in *Figura 3.10a* e *3.10b*, si ottiene un sistema composto da uno strato tenacizzato formatosi in seguito allo spostamento della gomma NBR durante il ciclo di cura ed una struttura nanofibrosa, simile a quella osservata in *Fig. 3.10c*, *3.10d* e *3.10e*, caratterizzata dall'incremento e dalla rugosità dell'area superficiale con possibili miglioramenti in termini di compatibilità con la resina nel materiale composito. Inoltre, il mantenimento della struttura nanofibrosa successivamente al ciclo di cura permette di sfruttare l'effetto del *bridging*, spiegato nel *Paragrafo 1.2.2*, per rallentare la propagazione della cricca ed aumentare la resistenza alla delaminazione.

Analizzando più attentamente la superficie delle fibre della NF-60/40-A lavata in CHCl_3 (*Figura 3.11*) la rugosità dovuta alle pieghe lungo l'asse della fibra induce a pensare che la singola fibra sia composta da fasci di fibrille di circa 100 nm di diametro.

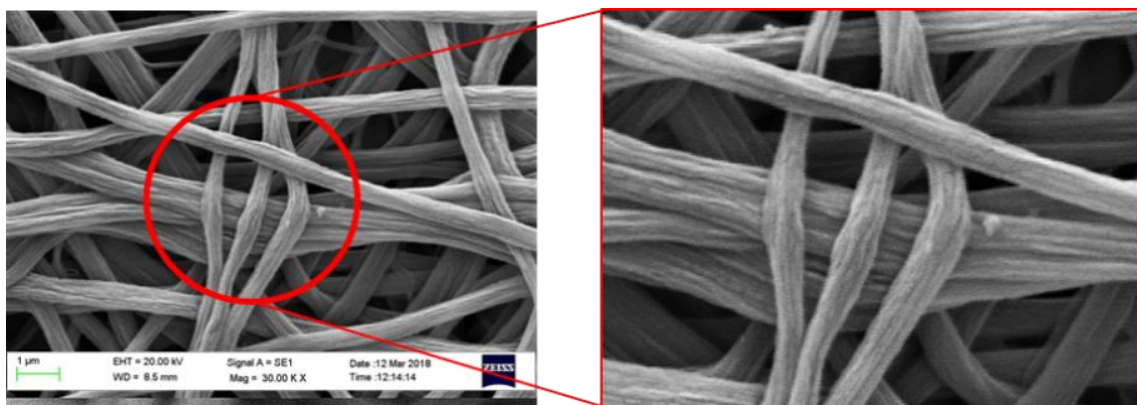


Figura 3.11 Immagini SEM della membrana NF-60/40-A lavata in CHCl_3 (30000X)

In letteratura sono riportati lavori che potrebbero spiegare la morfologia osservata nelle nanofibre attraverso lo studio del sistema multifasico della *blend* in soluzione. S. Park et al.^{69,70} hanno condotto uno studio morfologico della struttura, chiamata *multicore-shell*, di nanofibre ottenute con la *blend* immiscibile polimide (PI)/polivinilidenfluoruro (PVdF) a diversi rapporti. A seconda del rapporto PI/PVdF sono state ottenute strutture *multicore-shell* aventi diametri dei *core* differenti (Figura 3.12). Infatti, aumentando il contenuto di PI nella miscela si ottengono sistemi bifasici contenenti una fase dispersa (PI) composta da gocce di dimensioni maggiori; perciò i *core* che derivano dallo stiramento indotto dal campo elettrostatico sono caratterizzati da diametri maggiori rispetto ai casi con contenuti di PI inferiori. Grazie all'analisi teorica, che ha permesso di sviluppare un modello in grado di simulare la dinamica della separazione di fase dei due polimeri in diverse condizioni (Figura 3.12), Park et al. sono riusciti a spiegare i meccanismi responsabili della struttura *multicore-shell*.

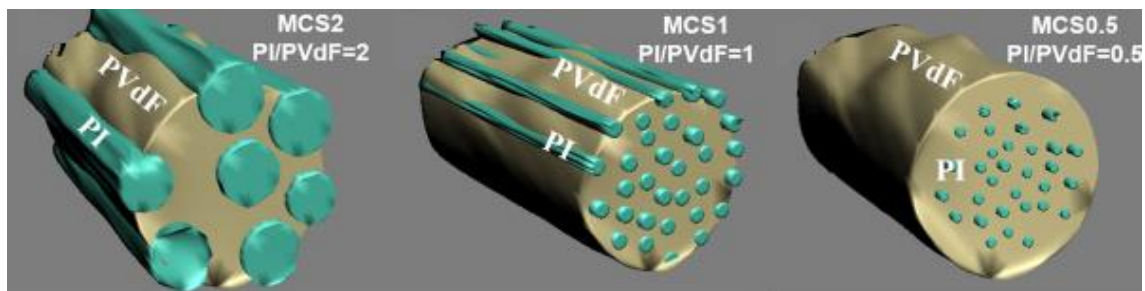


Figura 3.12 Meccanismo per l'ottenimento di fibre multicore-shell. L'esempio si riferisce a miscele PI/PVdF con diversi rapporti dei polimeri⁶⁹.

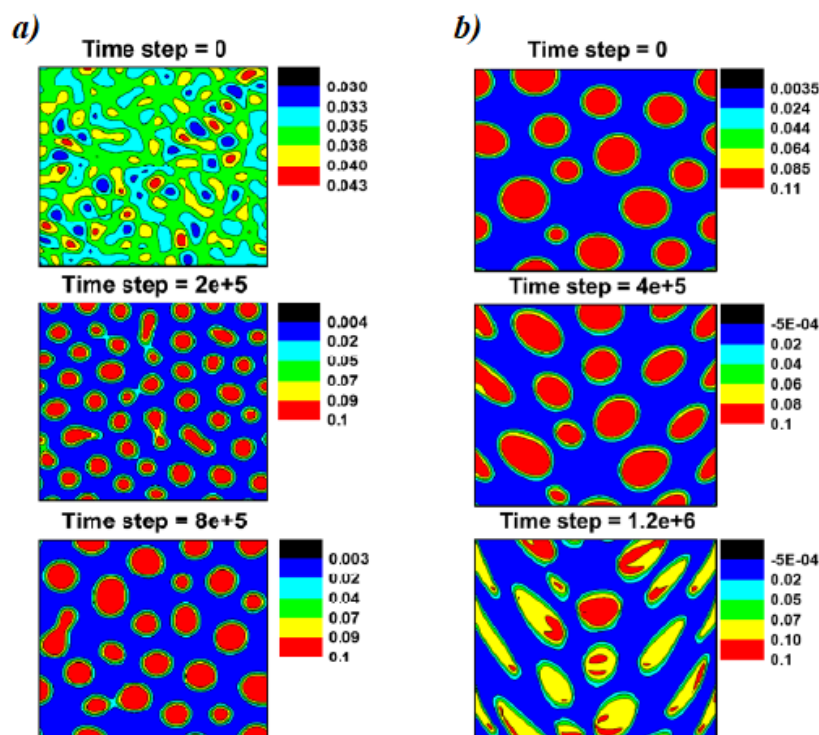


Figura 3.13 a) Simulazione della separazione di fase della miscela PI/PVdF in condizioni sperimentali. b) Simulazione della deformazione del sistema PI/PVdF sotto flusso capillare⁷⁰.

Nelle condizioni sperimentali (Figura 3.13a) è stata osservata la coalescenza delle gocce di PI, nella matrice di PVdF, che nel tempo aumentano di dimensione; ma al fine di comprendere i meccanismi coinvolti in elettrofilatura è stato utile condurre l'analisi computazionale nelle condizioni di flusso capillare, le quali simulano il flusso al quale è sottoposta la soluzione per arrivare all'ago collettore. Come mostrano le immagini in Figura 3.13b, le gocce si allungano verso la direzione del flusso maggiormente quando queste sono in prossimità della parete del capillare. Quando il sistema bifasico, deformato dalla pressione del flusso, giunge all'estremità dell'ago viene stirato e le microgocce, precedentemente deformate, vengono stirate ulteriormente dal campo elettrostatico restando incapsulate nella matrice di PVdF a seconda delle dimensioni delle gocce di PI (Figura 3.12).

Avendo già constatato la presenza di un sistema bifasico in soluzione, il modello presentato da S. Park potrebbe spiegare la morfologia osservata nelle nanofibre della membrana NF-60/40-A (Figura 3.10), caratterizzata da una fibra interna di PMIA composta da più fibrille (*multicore*) ricoperte da uno *shell* di gomma NBR. Per seguire questo modello, la separazione di fase osservata in Figura 3.9 deve essere costituita da una fase dispersa,

ovvero le microgocce, ricca di PMIA che permettono la formazione delle fibrille costituenti il *multicore*; ed una fase continua ricca di NBR in grado di rivestire le nanofibre di PMIA.

Per esaminare meglio la struttura esibita dal tessuto nanofibroso NF-60/40-A sono state eseguite analisi SEM sulla superficie fratturata dei campioni di membrana tal quale e lavata in cloroformio. La frattura deve avvenire con un comportamento fragile del materiale in modo tale da non provocare deformazioni, causate da un comportamento duttile, in prossimità della superficie di frattura e per consentire di osservare in maniera nitida la sezione delle nanofibre. Quindi un campione sia della membrana tal quale che della membrana lavata è stato immerso in un bagno di azoto liquido (-196 °C), e mantenuto per un tempo di 10 minuti. Contemporaneamente nel bagno di azoto liquido sono state introdotte le forbici con il quale verrà effettuato il taglio della membrana; senza quest'ultima precauzione si correrebbe infatti il rischio che le forbici, mantenute a temperatura ambiente, durante il taglio provochino un riscaldamento localizzato nelle fibre coinvolte nel taglio e favoriscano la deformazione della membrana. Una volta effettuato il taglio della membrana quest'ultima è staccata dal supporto e posizionata sulla superficie di un portacampione particolare che permette di visualizzare la superficie fratturata mediante l'analisi SEM (*Figura 3.14*).

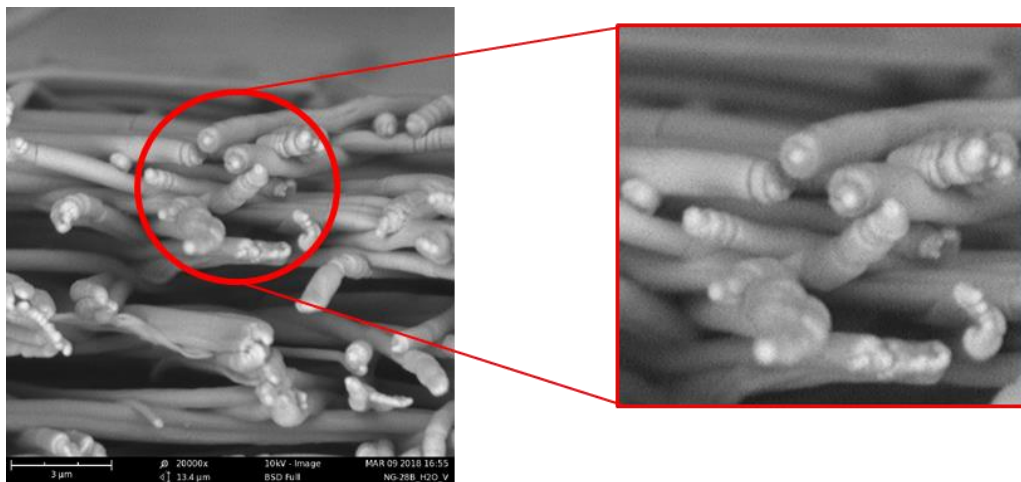


Figura 3.14 Immagine SEM della superficie di frattura della membrana NF-60/40-A lavata in H₂O

Le immagini SEM del campione non lavato in cloroformio confermano l'ottenimento di fibre con la superficie liscia e, come è osservabile nell'ingrandimento di *Figura 3.14*, una separazione di fase nelle fibre che si esibisce con una struttura tipo *core-shell*. Queste immagini hanno rafforzato l'ipotesi che lo *shell*, ovvero il rivestimento, sia composto dalla

gomma NBR; Infatti la deformazione della superficie esterna delle fibre in prossimità della sezione di taglio attribuito ad un ritiro di materiale in seguito alla frattura è un comportamento tipico di un materiale elastomerico piuttosto che di un materiale altamente rigido quale è il PMIA.

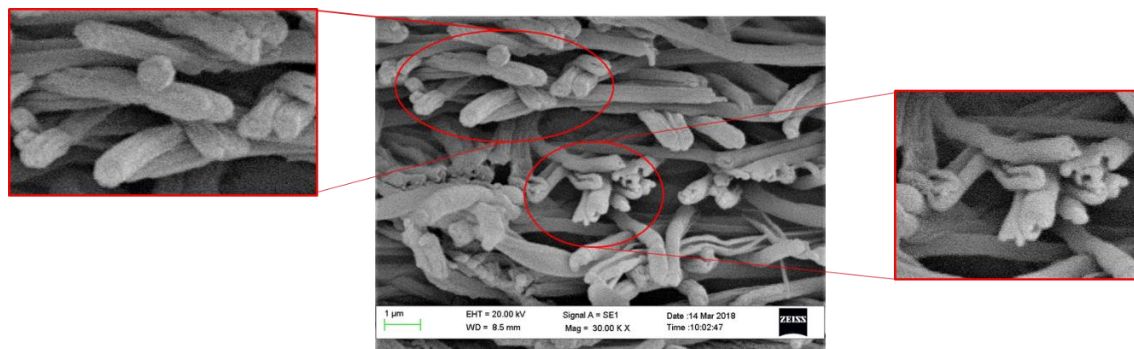


Figura 3.15 Immagine SEM della superficie di frattura della membrana NF-60/40-A lavata in cloroformio.

Il campione lavato in cloroformio ha mostrato fibre con la superficie disomogenea che era stato possibile apprezzare nelle analisi SEM precedenti (Figura 3.10 e 3.11). Analizzando più attentamente la sezione di queste fibre (ingrandimento di sinistra in Figura 3.15) si intravede una superficie multilobata che potrebbe dare conferma alla struttura *multicore* di PMIA ipotizzata precedentemente. È possibile che le fibrille siano tenute unite da una parte di gomma intrappolata all'interno della fibra e quindi immune al lavaggio in cloroformio. Inaspettatamente nella sezione di frattura si notano fibre con la morfologia a C, osservata nella NF-50/50-C (Figura 3.8), che mostra una tendenza del PMIA a formare un guscio non completo lasciando un canale vuoto unico lungo la fibra (ingrandimento di destra in Figura 3.15). La morfologia delle fibre è fortemente influenzata dal sistema bifasico e dal tipo di separazione di fase con il quale la soluzione giunge all'ago. Di conseguenza la presenza simultanea di entrambe le morfologie di fibre nella membrana può essere attribuita ad una possibile instabilità del sistema bifasico in soluzione che varia nel tempo di produzione della membrana.

Poiché, come già detto precedentemente, la preparazione della soluzione BL-60/40-A ha mostrato un'iniziale coagulazione del PMIA probabilmente dovuta all'elevata quantità di cloroformio in soluzione, per allontanarci da questa condizione, lo studio di queste *blend* è proseguito fissando il rapporto NBR/PMIA a 60/40, come nella *blend* precedente, ed impoverendo di cloroformio il sistema solvente con la soluzione BL-60/40-B (DMAc/CHCl₃ 67/33). Diminuendo la quantità di cloroformio, all'atto di preparare la *blend* non è stato osservato la formazione di un grumo come nel caso della BL-60/40-A.

Inoltre, la soluzione ottenuta esibisce un aspetto opalescente che conferma nuovamente la presenza di una separazione di fase in soluzione di dimensioni micrometriche. La *blend* è stata elettrofilata, con i parametri riportati in *Tabella 3.6*, ed il processo è risultato stabile, con una deposizione omogenea del filato sul rullo difficilmente visibile. La membrana ottenuta presenta qualche difetto correggibile con l'ottimizzazione dei parametri di processo.

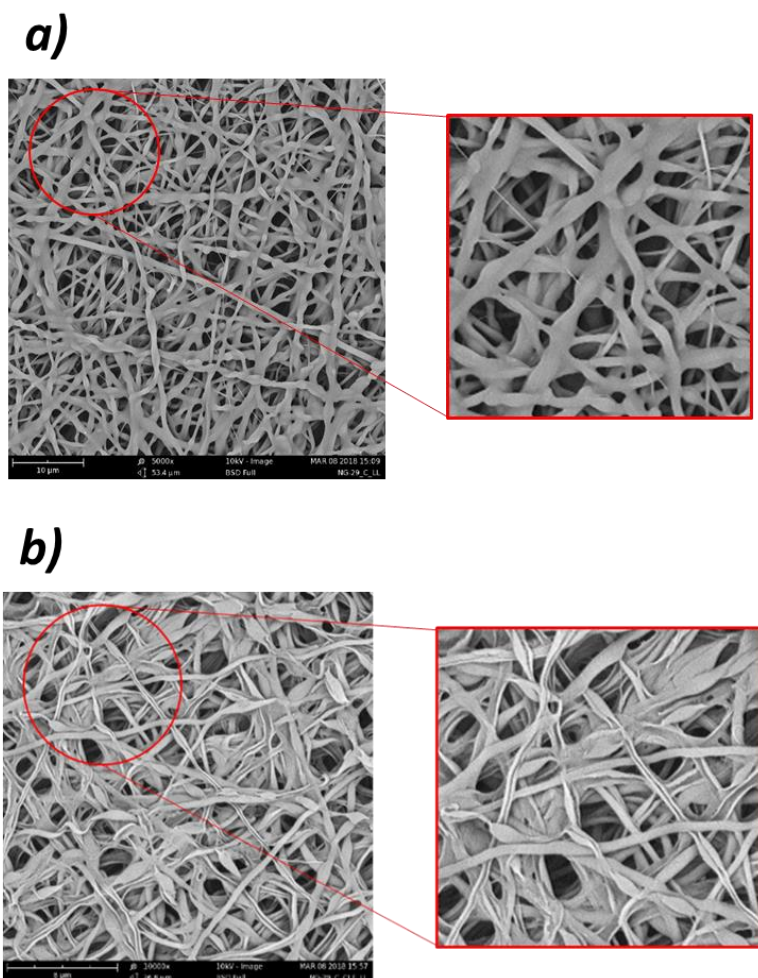


Figura 3.16 Immagine SEM della membrana NF-60/40-B: a) lavata in H₂O (5000X); b) lavata in CHCl₃ (10000X).

La membrana presenta senz'altro una struttura fibrosa, ma le fibre tal quali non presentano una superficie liscia come visto nei casi precedenti (NF-50/50-B, NF-50/50-C e NF-60/40-A.). Infatti, la fibra, dall'aspetto globulare, sembra essere avvolta da uno strato gommoso, come è osservabile in *Figura 3.16a*, il quale tende a smussare gli angoli nei punti di contatto delle fibre, non mostrandoli ben definiti. Inoltre, è presente una distribuzione dei diametri ampia a causa della fusione di diverse nanofibre tra di loro. Questo potrebbe essere attribuito ad un maggior contenuto di DMAc che, essendo più altobollente del

CHCl_3 , non completa l'evaporazione durante lo stiramento del getto, favorendo l'unione delle fibre. Tuttavia, nonostante il fenomeno appena descritto, sembra che la membrana possieda un grado di vuoto apprezzabile e non presenta fenomeni di filmazione. Gran parte delle fibre ottenute hanno un diametro medio difficilmente calcolabile a causa di rigonfiamenti regolari e la componente fibrosa possiede un diametro leggermente submicrometrico. Come è stato fatto per le membrane elettrofilate precedentemente, la NF-60/40-B è stata lavata in cloroformio. La struttura che si ottiene in seguito al lavaggio è mostrata in *Figura 3.16b*. La rimozione della componente gommosa permette di apprezzare la morfologia assunta dal PMIA nella formazione delle nanofibre e le imperfezioni che rendono il diametro delle fibre notevolmente disomogeneo. Anche nella *blend* 60/40 (NF-60/40-B), come nella *blend* 50/50 (NF-50/50-C), l'impiego di un sistema solvente impoverito di cloroformio porta ad un cambio morfologico delle fibre. Infatti, come mostrato in *Figura 3.16b*, si vede nuovamente la struttura in cui il PMIA tende a formare un guscio non completo con una scanalatura centrale che può essere più o meno ampia.

Per proseguire lo studio dell'effetto del sistema solvente sulla morfologia delle fibre è stata preparata la soluzione BL-60/40-C che con un rapporto DMAc/ CHCl_3 pari a 78/22 riduce ulteriormente il contenuto di cloroformio nel sistema solvente. Tuttavia, una quantità bassa di cloroformio potrebbe condurre verso filature con i difetti relativi alle soluzioni in DMAc. La preparazione della *blend* non ha presentato particolari problematiche relative alla precipitazione di PMIA e l'aspetto lattiginoso è mantenuto. La filatura di questa soluzione è stabile e produce una membrana apparentemente priva di imperfezioni.

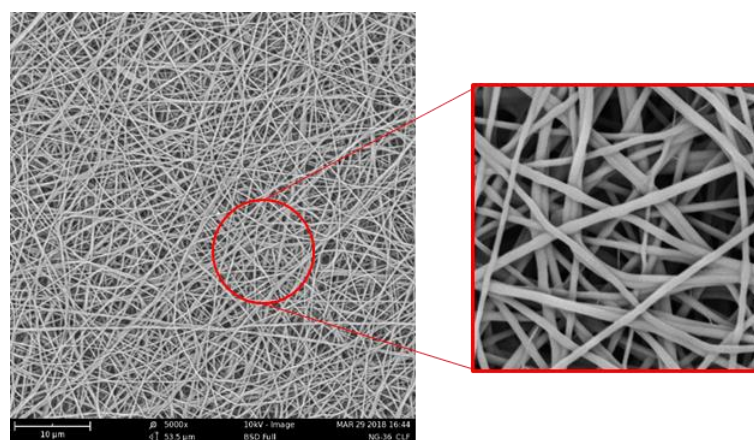


Figura 3.17 Immagine SEM (5000X) della membrana NF-60/40-C lavata in H_2O

La membrana elettrofilata (Figura 3.17) è composta da nanofibre con un aspetto notevolmente variato rispetto alla *blend* analizzata precedentemente. Innanzitutto, le nanofibre presentano regolarità nel diametro, senza imperfezioni e rigonfiamenti, ed un diametro medio notevolmente diminuito (circa 280 nm) effetto principale dovuto ad un sistema solvente maggiormente ricco di solvente altobollente (DMAc) che garantisce maggiori tempi di stiro delle fibre. Inoltre, non si manifesta l'effetto di fusione delle fibre visto nella NF-60/40-B e l'intreccio delle nanofibre è caratterizzato da angoli definiti nei punti di contatto.

Inizialmente era stata preparata la *blend* 80/20 (BL-80/20-B) utilizzando le soluzioni madre SM-NBR-C e SM-PMIA-A; tuttavia il largo eccesso di cloroformio nel sistema solvente (28/72) aveva portato alla precipitazione del PMIA rendendo questa soluzione inutilizzabile nel processo di elettrofilatura. Perciò è stata progettata la *blend* BL-80/20-C con il medesimo rapporto NBR/PMIA ed un sistema solvente 80/20 che permette la dissoluzione della *blend* polimerica in soluzione.

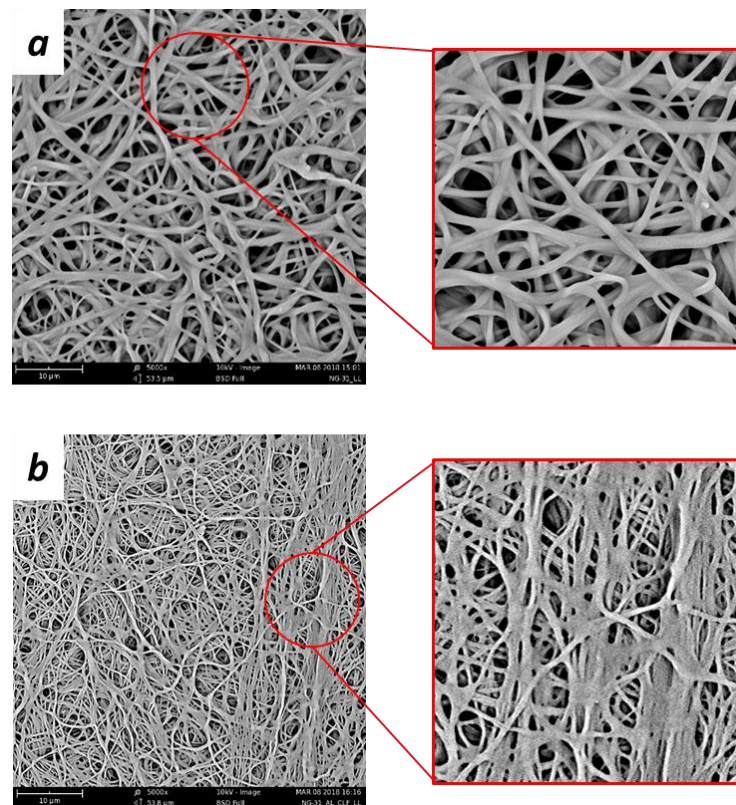


Figura 3.18 Immagine SEM della membrana NF-80/20-C: a) lavata in H₂O; b) lavata in CHCl₃.

L'elettrofilatura ha prodotto fibre caratterizzate da una superficie liscia. Essendo in condizioni di ampio eccesso di NBR (80/20) il consistente rivestimento di gomma influisce

sul diametro delle fibre che si attesta intorno a 800 nm. Inoltre, si può osservare una parziale adesione delle fibre causata dall'eccesso di gomma. Confrontando la qualità di queste fibre con quelle della stessa *blend* 80/20 in DMAc (NF-80/20-A, *Figura 3.4b*), in cui era stato visto un vero e proprio fenomeno di filmazione, si può affermare che l'inserimento di CHCl_3 in questa *blend* ha conferito effetti positivi alla struttura nanofibrosa della membrana. Il lavaggio in cloroformio, eseguito con la stessa metodica adottata per le altre membrane, non ha portato alla rimozione effettiva della componente gommosa nelle nanofibre, bensì ha provocato uno spostamento dell'NBR non rendendo apprezzabile la morfologia del PMIA (*Figura 3.18b*). Il fallimento del lavaggio in cloroformio è causato dall'alto contenuto di NBR nelle nanofibre (80% in peso) e quindi potrebbero essere richiesti tempi di lavaggio superiori alle due ore.

3.3 CARATTERIZZAZIONE TERMICA

La caratterizzazione termica delle membrane è stata eseguita mediante l'analisi termogravimetrica (TGA), strumento Q600 TA instruments, e l'analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) con il dispositivo Q1200 TA instruments. L'analisi che offre maggiori informazioni termiche sul campione è la DSC; tuttavia, al fine di evitare fenomeni di degradazione che potrebbero causare danni o malfunzionamento dello strumento, viste le elevate temperature caratteristiche del PMIA, è stata eseguita preliminarmente l'analisi TGA per comprendere a quali temperature avvengono fenomeni degradativi nei campioni analizzati e, di conseguenza, definire un *range* di temperatura applicabile all'analisi DSC.

3.3.1 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

Sono stati analizzati i componenti puri delle *blend*, ovvero NBR e PMIA, per definire la resistenza termica dei singoli polimeri ed individuare un intervallo di temperatura da utilizzare nell'analisi DSC evitando la degradazione dei campioni. Il confronto delle analisi TGA dei polimeri puri è riportato in *Figura 3.19*.

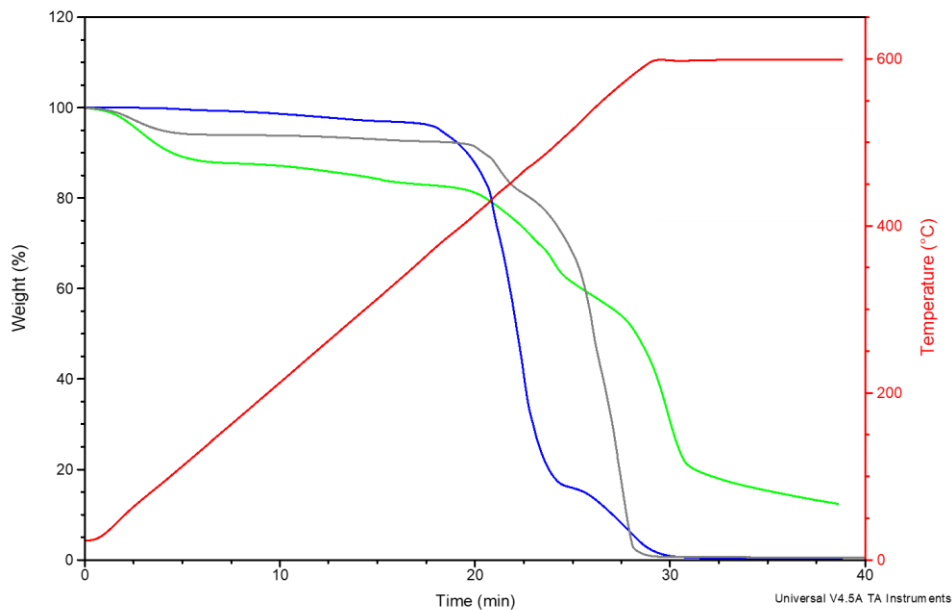


Figura 3.19 Analisi TGA di NBR vergine (curva blu), PMIA vergine (curva grigia) e NF-PMIA-C (curva verde).

Dal confronto si evince che i due polimeri manifestano fenomeni degradativi a temperature relativamente vicine. L’NBR presenta una degradazione significativa con *onset* calcolato a 415 °C durante la quale perde buona parte del suo peso ed una seconda degradazione in cui perde circa il 20% di massa residua con *onset* a 540 °C. Il PMIA, come tutti i polimeri ammidici, tende ad assorbire l’umidità e, a conferma di questo, si nota una perdita di peso del 6% a temperature relativamente basse, tra 35 °C e 120 °C, attribuibile all’evaporazione dell’acqua assorbita. La degradazione del PMIA si presenta a temperature più elevate rispetto all’NBR massivo, con *onset* calcolato a 495 °C, e provoca la perdita totale di massa del campione senza lasciare residui.

Un altro componente delle *blend* non ancora discusso approfonditamente è il LiCl che, seppur presente in quantità basse, può avere un’influenza sulla degradazione del materiale. Per definire questo effetto è stata confrontata la curva TGA del PMIA vergine, privo di sale, e quella del NF-PMIA-C avente un contenuto di sale pari al 20% in peso rispetto al peso totale del campione. L’effetto principale osservato è stato l’aumento del contenuto di acqua assorbita dal materiale che con la presenza del LiCl, sale altamente igroscopico, raggiunge il 12 % in peso e l’evaporazione dell’acqua si prolunga fino a 150 °C. Inoltre, la struttura nanofibrosa tende ad anticipare tutti i fenomeni termici in quanto la diffusione termica nel campione è favorita rispetto al materiale massivo, grazie all’area superficiale

elevata delle nanofibre. A conferma di ciò il PMIA elettrofilato mostra la degradazione principale con *onset* a 455 °C contro i 495 °C del PMIA vergine. Il contenuto di sale è osservabile a fine analisi come residuo di degradazione inferiore al 20% in peso, contenuto reale di sale, poiché il peso è normalizzato sul campione non essiccato.

Le analisi TGA, condotte con lo stesso metodo descritto precedentemente, delle *blend* elettrofilate sono state confrontate in *Figura 3.20*.

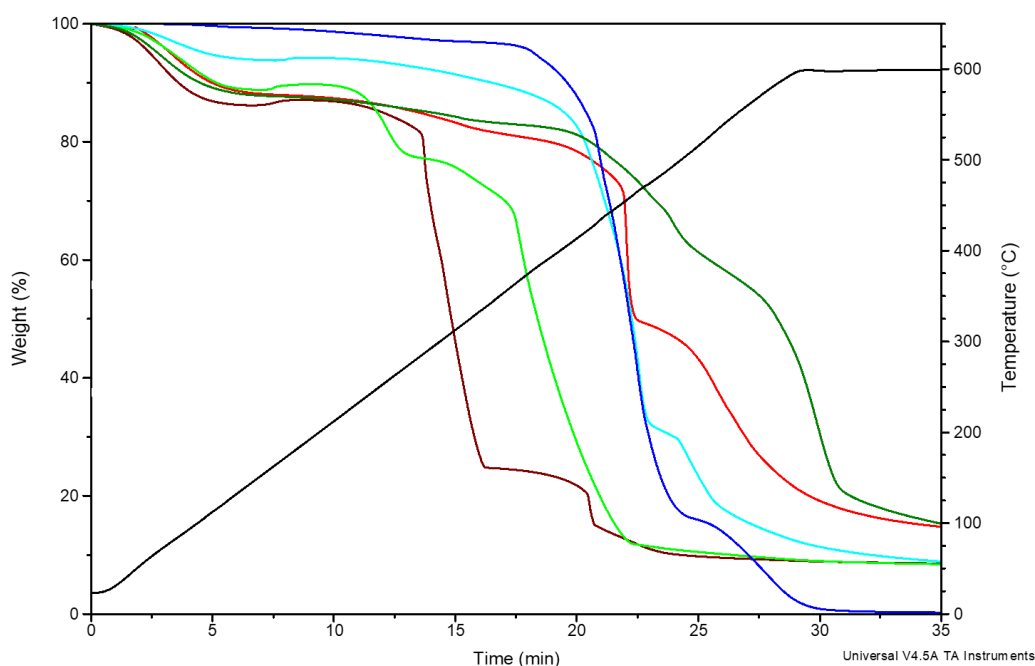


Figura 3.20 Confronto delle curve TGA delle membrane NF-20/80-C (curva rossa), NF-40/60-A (curva marrone), NF-60/40-A (curva verde chiaro), NF-80/20-C (curva azzurra), NF-PMIA-C (curva verde) e NBR massivo (curva blu).

L'entità della perdita in peso causata dal desorbimento di acqua intorno ai 100 °C possiede un andamento coerente con il rapporto tra NBR/PMIA delle membrane. Nelle membrane in cui il PMIA rappresenta la componente maggioritaria (*blend* 20/80 e 40/60) la percentuale di acqua in peso assorbita arriva al 13%, valore molto vicino a quello del PMIA puro elettrofilato (curva verde) pari a 12% in peso. Aumentando il contenuto di gomma NBR nella miscela questa perdita in peso risulta meno consistente, fino ad un minimo del 6% in peso nella membrana NF-80/20-C avente il rapporto NBR/PMIA 80/20 (curva azzurra).

Inaspettatamente nell'intervallo che va da 160 °C a 200 °C è stato notato un leggero aumento in peso nelle membrane 40/60, 60/40 e 80/20. È stato ipotizzato che, conducendo

l'analisi in ambiente ossidante, possa avvenire una parziale ossidazione delle insaturazioni della componente butadienica dell'NBR con conseguente aumento di peso del campione. Tuttavia, questo comportamento non è osservabile nell'analisi dell'NBR puro poiché, trattandosi del materiale massivo e non nanofibroso, non possiede un'elevata area superficiale come nel caso delle membrane elettrofilate ed il fenomeno di ossidazione superficiale non risulta enfatizzato.

Le membrane aventi rapporti NBR/PMIA in largo eccesso di uno dei due componenti, *blend* 20/80 e 80/20, esibiscono le proprietà termiche osservate per i polimeri puri. La *blend* 20/80 (NF-20/80-C) mostra una resistenza alla degradazione termo-ossidativa simile a quella del PMIA puro elettrofilato (curva verde), con la perdita di peso con *onset* a 440 °C. Tuttavia, la NF-20/80-C mostra una perdita in peso più pronunciata probabilmente dovuta alla degradazione della gomma nitrilica. La membrana 80/20 (NF-80/20-C) presenta una perdita in peso associata alla degradazione del campione che inizia alla temperatura di 420 °C, valore che discosta di qualche grado dalla gomma nitrilica massiva a causa della presenza del PMIA nella *blend*.

Nelle miscele con rapporti NBR/PMIA intermedi si osservano perdite in peso dovute alla degradazione del materiale a temperature notevolmente inferiori rispetto a quelle delle altre membrane analizzate. Nel caso della *blend* 40/60 (NF-40/60-A) è stato calcolato l'*onset* della perdita in peso a 290 °C, mentre per la membrana 60/40 (NF-60/40-A) l'inizio della degradazione è stato individuato ad una temperatura ulteriormente inferiore (250 °C) probabilmente dovuto dal leggero eccesso della gomma NBR nella miscela.

È stato utile il confronto delle analisi TGA delle membrane nanofibrose con i medesimi materiali ma sotto forma di uno strato filmizzato. Sostanzialmente il tessuto nanofibroso si differenzia dal corrispettivo materiale filmizzato per l'area superficiale notevolmente incrementata dalla dimensione nanometrica delle fibre. Questa caratteristica influisce su quei fenomeni che avvengono sulla superficie, ovvero assorbimento di acqua e la resistenza termica. Infatti, i campioni nanofibrosi mostrano un assorbimento di acqua maggiore e perdite di peso degradative a temperature leggermente inferiori causate dall'incremento di scambio termico.

3.3.2 ANALISI CALORIMETRICA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)

Inizialmente sono state eseguite le analisi DSC dei polimeri puri (*Figura 3.21*) per valutare il loro comportamento termico e poterlo tenere come punto di riferimento. Durante il primo ciclo di riscaldamento del PMIA (*Figura 3.21a*) si osserva un picco endotermico allargato da 40 °C a 230 °C, con massimo a 125 °C, attribuibile alla perdita di acqua assorbita dal campione. Per quanto riguarda il primo riscaldamento del campione contenente la gomma NBR vergine si nota una transizione a scalino centrata a -30 °C. Analizzando attentamente questo cambio di pendenza si nota la presenza di due T_g , una centrata a -40 °C e l'altra a -15°C, dovuta probabilmente dalla presenza nel polimero di blocchi degli isomeri configurazionali del polibutadiene, ovvero 1,4-*cis* ed 1,4-*trans*, i cui rispettivi omopolimeri sono caratterizzati da temperature di transizione vetrosa differenti.

Nel secondo ciclo di riscaldamento (*Figura 3.21b*), come atteso, il PMIA non esibisce l'evaporazione dell'acqua, eliminata nel primo ciclo, ed a 320 °C mostra una transizione assegnabile alla sua T_g , leggermente disturbata da quello che sembra l'inizio di un picco esotermico dovuto probabilmente alla degradazione termica del materiale. Invece la gomma nitrilica non mostra differenze dal primo riscaldamento, ad eccezione di una vigorosa degradazione, con *onset* calcolato a 305 °C, causata dalle alte temperature raggiunte nel secondo riscaldamento.

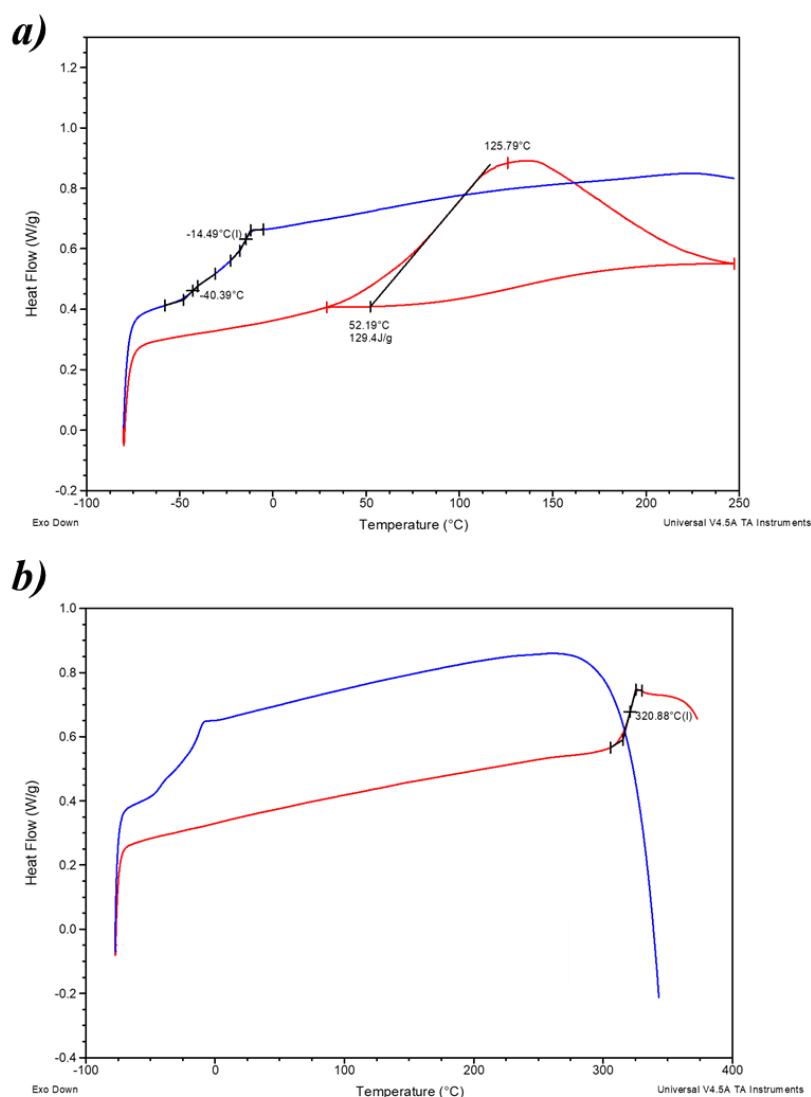


Figura 3.21 Analisi DSC di NF-PMIA-C (curva rossa) e NBR massivo (curva blu): a) 1^o ciclo di riscaldamento; b) 2^o ciclo di riscaldamento.

Le analisi DSC delle membrane con i rapporti NBR/PMIA 20/80, 40/60, 60/40 ed 80/20 sono comparate in *Figura 3.22*. Da una prima analisi si nota il crescente assorbimento di acqua con l'aumento del contenuto di PMIA nella membrana, con un picco endotermico di 505 J/g nella NF-20/80-C fino ai 215 J/g della membrana NF-80/20-C con un contenuto del 20% di PMIA. Nel primo ciclo di riscaldamento è stato possibile osservare la transizione vetrosa della gomma NBR, con *onset* a -30 °C, solamente nelle miscele in cui l'NBR rappresenta il componente maggioritario, ovvero nei rapporti 60/40 (NF-60/40-A) e 80/20 (NF-80/20-C).

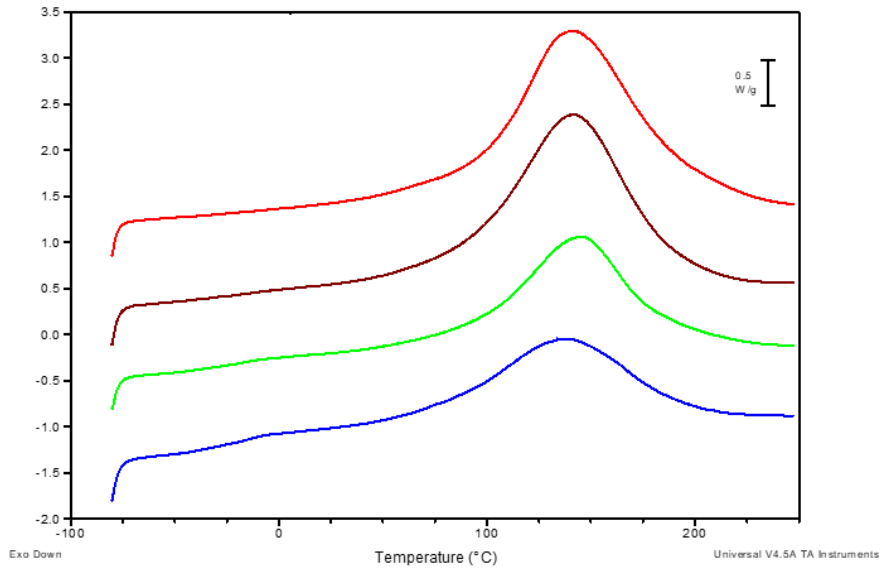


Figura 3.22 Analisi DSC (1° riscaldamento) di NF-20/80-C (curva rossa), NF-40/60-A (curva marrone), NF-60/40-A (curva verde) e NF-80/20-C (curva blu).

Le analisi DSC derivanti dal secondo riscaldamento delle membrane confrontate in precedenza sono mostrate in *Figura 3.23*.

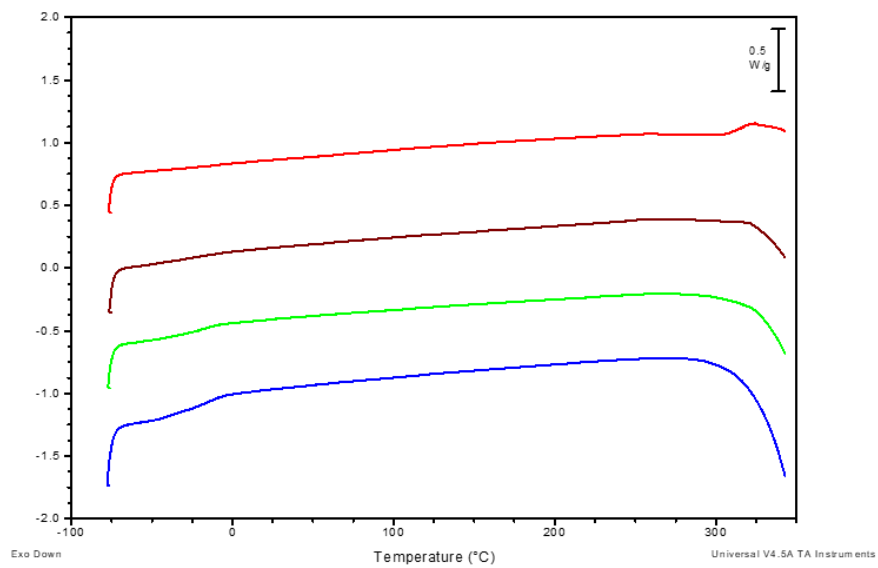


Figura 3.23 Analisi DSC (2° riscaldamento) di NF-20/80-C (curva rossa), NF-40/60-A (curva marrone), NF-60/40-A (curva verde) e NF-80/20-C (curva blu).

Il secondo ciclo di riscaldamento prevede il raggiungimento di temperature elevate (350 °C) permettendo di osservare la transizione vetrosa della componente aramidica nelle *blend* in cui il PMIA è in eccesso, come la membrana 20/80 (curva rossa) in cui la T_g calcolata è 320 °C. Anche in questo caso, come è stato osservato nel caso del PMIA puro

elettrofilato (*Figura 3.21*), il salto a scalino della transizione vetrosa è parzialmente coperto da un inizio di degradazione del campione. Aumentando il contenuto di NBR, *blend* 40/60 (NF-40/60-A), il segnale della transizione vetrosa del PMIA risulta oscurato dalla degradazione termica del materiale che inizia a temperature inferiori, intorno a 320 °C, a causa della minor resistenza termica della gomma nitrilica rispetto alla frazione aramidica. Infatti, proseguendo verso rapporti sempre più ricchi di gomma NBR il picco esotermico di degradazione è gradualmente più pronunciato, fino ad arrivare alla membrana 80/20 (NF-80/20-C) che a 350 °C mostra una degradazione vigorosa con *onset* a 312 °C, valore molto vicino a quello della gomma NBR pura (*Figura 3.21*). Infine, analizzando la transizione vetrosa dell’NBR a -30 °C nelle membrane NF-80/20-C e NF-60/40-A, non si osservano differenze con la transizione osservata nel primo riscaldamento; perciò si può affermare che la presenza dell’acqua non ha effetti sulla transizione vetrosa della gomma nitrilica.

3.4 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA

I provini sono stati preparati prelevando dalla membrana delle porzioni rettangolari, di lunghezza 45 mm e larghezza 20 mm, e bloccati in una cornice di carta, come è visibile in *Figura 3.24*.



Figura 3.24 Provini per la prova di trazione della membrana NF-50/50-B

È stato scelto di testare la membrana con il rapporto NBR/PMIA 50/50 (NF-50/50-B), in quanto è la *blend* che ha esibito la filatura più stabile e con la minor concentrazione di imperfezioni sulla membrana, come buchi o gocce di soluzione, che potrebbero compromettere l’analisi. Le miscele NBR/PMIA elettrofilate possiedono un modesto contenuto di LiCl, che nel caso della NF-50/50-B è pari all’11%, e potrebbero presentarsi drastici cali delle proprietà meccaniche delle membrane testate dovuti alla presenza di agglomerati di sale. Perciò, per valutare l’effetto della presenza del sale sulle proprietà meccaniche delle nanofibre, sono stati compiute le prove a trazione su campioni costituiti

sia dalla membrana contenente il sale che priva di sale. Per eliminare il LiCl dalla superficie delle nanofibre sono stati eseguiti due lavaggi da 15 minuti in acqua. Successivamente, le membrane lavate sono state completamente asciugate a temperatura ambiente sottovuoto per 24 ore.

Le membrane nanofibrose elettrofilate possiedono una struttura composta da un intreccio, possibilmente casuale, di nanofibre, che conferiscono al materiale un elevato grado di vuoto ed una maggiore elasticità rispetto ai corrispettivi materiali massivi. Perciò i risultati delle prove di trazione di questa tipologia di materiale sono dipendenti dalle caratteristiche della struttura nanofibrosa, come il diametro delle nanofibre, il grado di vuoto della membrana, la concentrazione di *entanglements* interfibra e l'orientazione delle nanofibre. Inoltre, l'alto grado di vuoto caratteristico delle membrane nanofibrose, che può arrivare al 70-80% in volume, sommato ad un'eventuale deposizione non omogenea delle fibre, porta ad una misura dello spessore non affidabile in quanto il processo di aggraffaggio nella cella di carico, al fine di evitare scivolamenti, comporta il rischio di comprimere il materiale e variarne lo spessore. Per questo motivo il segnale dello strumento in termini di forza applicata al campione non è stato normalizzato rispetto alla sezione trasversa del provino per ottenere lo sforzo (N/mm^2), che richiederebbe l'uso dello spessore, come è convenzionalmente indicato per i materiali massivi; bensì la forza applicata è normalizzata rispetto alla massa del campione, per eliminare l'effetto del grado di vuoto e l'incertezza sullo spessore.

Il provino è stato inserito nella cella di misura, come riportato in *Figura 3.25*, ed una volta fissato è stato misurato il tratto utile del campione ed avviata l'analisi. Durante le prove di trazione le membrane hanno esibito una buona capacità di deformazione e la rottura della membrana non avviene istantaneamente ma si ha un cedimento graduale (*Figura 3.25*).

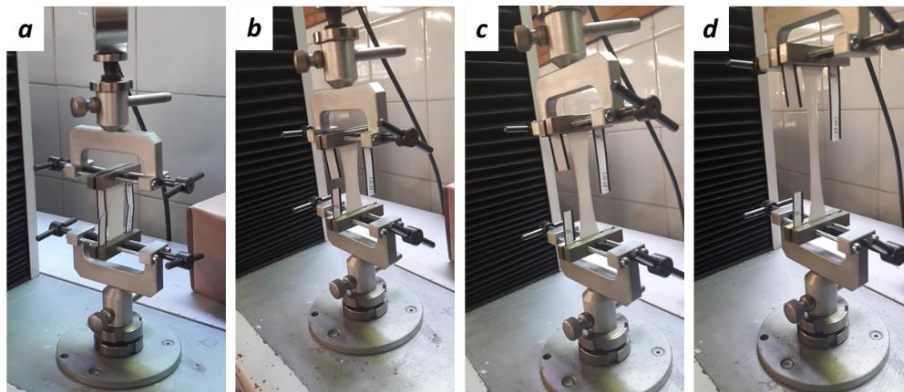


Figura 3.25 Fasi consecutive della prova di trazione: a) Inizio dell'applicazione del carico; b) e c) Allungamento della membrana; d) Rottura della membrana

Le curve ottenute dall'analisi meccanica delle membrane sono riportate in *Figura 3.26*.

Tabella 3.7 Medie dei valori di modulo, deformazione a rottura e forza massima del test di trazione delle membrane lavate e non lavate.

Membrana NF-50/50-B	Modulo (N/mg)	Deformazione a rottura (%)	Forza massima (N/mg)
Non lavata	12,7 ± 0,9	90 ± 15	0,414 ± 0,031
Lavata	16,6 ± 1,2	115 ± 4	0,689 ± 0,013

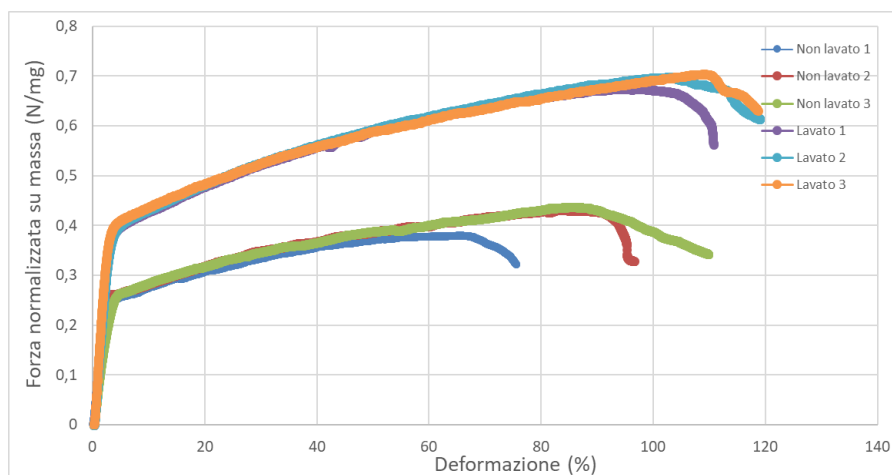


Figura 3.26 Curve di forza normalizzata in peso (N/mg) contro deformazione (%) della membrana NF-50/50-B lavata e non lavata.

Analizzando l'andamento delle curve si evince chiaramente che la presenza del LiCl, nelle membrane non lavate, influisce negativamente sulle proprietà meccaniche del materiale. Il modulo della *blend* non lavata, calcolato nell'intervallo di deformazione elastica tra 0,5% e 1,5%, è pari a 12,7 N/mg contro 16,6 N/mg della membrana priva di sale. La rimozione del sale porta a miglioramenti anche in termini di deformazione a rottura, che da 90 % sale a 115%, e forza massima applicata, da 0,414 N/mg a 0,689 N/mg nella membrana priva di sale. Le analisi mostrano una buona riproducibilità dell'analisi, come si evince dalla sovrapposizione delle curve relative ai diversi campioni riportata in *Figura 3.26*. Ad eccezione della curva del 'non lavato 1' (curva azzurra) che mostra un comportamento differente a causa della presenza di imperfezioni nella membrana. Questo particolare provino, infatti a prima vista non mostrava difetti, ma proseguendo con l'analisi, e quindi con l'allungamento del campione, i buchi presenti e non preventivamente osservati si sono deformati maggiormente rispetto alla membrana, fungendo da innesco della frattura, e portando al crollo delle proprietà meccaniche in anticipo rispetto agli altri campioni.

4 CONCLUSIONI

Nel presente elaborato di tesi sperimentale è stato eseguito lo studio di *blend* NBR/PMIA in soluzione per la produzione di tessuti nanofibrosi elettrofilati contenenti diversi rapporti di NBR/PMIA (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 e 20/80). Le *blend* sono state preparate miscelando soluzioni madre di NBR in CHCl_3 e PMIA in DMAc o in miscela DMAc/ CHCl_3 . Particolare attenzione è stata posta all'ottimizzazione sia dei parametri della soluzione (principalmente concentrazione e sistema solvente) che dei parametri di processo (portata, voltaggio applicato e distanza ago-collettore). La miscela DMAc/ CHCl_3 si è dimostrata un ottimo sistema solvente: le *blend* risultano stabili nel tempo e permettono di condurre un processo di elettrofilatura stabile che conduce alla produzione di membrane prive di difetti macroscopici (fori e gocce di soluzione).

La morfologia delle nanofibre è stata osservata mediante microscopia a scansione elettronica (SEM), la quale ha confermato la presenza di nanofibre con diametro nanometrico (200-800 nm), e prive di difetti (*beads*). La struttura nanofibrosa è mantenuta nonostante la presenza di gomma; solo la membrana con un contenuto elevato di gomma (NF-80/20-C) ha mostrato fenomeni di filmazione con la parziale perdita della morfologia fibrosa. Le membrane con rapporti NBR/PMIA 50/50 (NF-50/50-B e NF-50/50-C) e 60/40 (NF-60/40-A e NF-60/40-B) hanno esibito una dipendenza della morfologia dal rapporto DMAc/ CHCl_3 presente nel sistema solvente impiegato. A seguito di lavaggi in CHCl_3 per rimuovere selettivamente la gomma, appare evidente una struttura assimilabile a quella *core-shell*, ovvero una nanofibra costituita da due fasi distinte e disposte in maniera mutualmente segregata, una interna, il *core*, ed una esterna (*shell*) che funge da rivestimento. In particolare, il PMIA tende a disporsi internamente nel caso in cui la frazione di DMAc nel sistema solvente è il 50-60 vol.% (NF-50/50-B e NF-60/40-A); viceversa in presenza di un contenuto superiore di DMAc (circa 70 vol.%) il PMIA mostra la tendenza a disporsi esternamente (NF-50/50-C e NF-60/40-B). Inoltre nelle membrane NF-50/50-B e NF-60/40-A, una volta eliminata la componente gommosa, è stato possibile apprezzare la morfologia della fase di *core* (PMIA) costituita da un discreto numero fibrille la cui struttura probabilmente è dovuta alla natura multifasica della *blend*, come osservato al microscopio ottico, che permette di condurre l'elettrofilatura *multicore-shell*.

Le membrane sono state caratterizzate termicamente, mediante analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC), per valutare le proprietà termiche,

la resistenza termica e termo-ossidativa dei nanofilati. Nell'analisi TGA le membrane con rapporti 60/40 (NF-60/40-A) e 40/60 (NF-40/60-A) hanno esibito una resistenza alla degradazione termo-ossidativa inferiore a quella delle altre membrane testate, mostrando un *onset* di perdita in peso a 250 °C per NF-60/40-A e 290 °C per NF-40/60-A, contro i 400 °C delle membrane NF-20/80-C e NF-80/20-C e dei polimeri di partenza. Analizzando le membrane mediante DSC è stata confermata la presenza di una separazione di fase nelle nanofibre, grazie alla presenza dei due segnali distinti appartenenti alla transizione vetrosa dei due polimeri puri.

Le proprietà meccaniche sono state valutate eseguendo prove di trazione al dinamometro sulla membrana con rapporto NBR/PMIA 50/50 (NF-50/50-B). È stato possibile osservare l'effetto negativo della presenza del sale sulle proprietà meccaniche delle nanofibre con un calo del 23,5 % nel modulo elastico, 22 % in allungamento a rottura e 40 % in forza massima applicata.

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 REAGENTI E MATERIALI

Il Poly[*N,N'*-(1,3-phenylene)isophthalamide] (PMIA), commercialmente Nomex, prodotto da Sigma-Aldrich, è stato essiccato in stufa a 80 °C per almeno 4 ore.

La gomma nitrilica, NIPOL 1072CGX, prodotta da Zeon Chemicals, con un contenuto di acrilonitrile del 27%, è stata utilizzata senza trattamenti preliminari.

Il litio cloruro (LiCl, purezza 99% Sigma-Aldrich) è stato mantenuto in stufa ad una temperatura compresa tra 105°C e 115°C per almeno 24 ore.

La DMAc, *N,N'*-dimetilacetammide con purezza $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, è stata utilizzata senza ulteriori purificazioni.

Il cloroformio (CHCl₃, Sigma-Aldrich) con purezza $\geq 99,8\%$ e con un contenuto di 0,5-1,0 % di etanolo come stabilizzante è stato usato senza ulteriori purificazioni.

5.2 METODI E STRUMENTI

5.2.1 PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI MADRE

Le soluzioni madre sono costituite da soluzioni, a diverse concentrazioni, di PMIA o NBR in DMAc o CHCl₃.

Le soluzioni di PMIA in DMAc sono state preparate in fiale cilindriche di vetro con tappo a vite a tenuta ermetica da 20 mL. Inizialmente il LiCl è sciolto in DMAc e mantenuto in agitazione a 50°C per almeno 2 ore. Successivamente è aggiunto il PMIA, preventivamente essiccato, e la fialetta contenente la soluzione è messa in stufa per 2 ore a 105°C per solubilizzare il polimero. Quindi la soluzione è sottoposta ad agitazione debole per 2 ore. Per ottenere la completa dissoluzione del PMIA i trattamenti sono ripetuti due volte.

Le soluzioni di NBR in DMAc o in CHCl₃ sono state preparate in fiale cilindriche di vetro con tappo a vite a tenuta ermetica da 20 mL dentro le quali è inserito il solvente,

quindi viene aggiunto la gomma tagliata in parti di piccole dimensioni. La soluzione è quindi messa in agitazione sotto leggero riscaldamento, circa 40°C, per 4 ore.

5.2.2 PREPARAZIONE DELLE BLEND POLIMERICHE

Le *blend* NBR/PMIA sono state ottenute tramite miscelazione delle soluzioni madre in fialette di vetro con tappo a vite a tenuta ermetica da 20 mL. La miscela è messa sotto agitazione a 50°C per 2 ore. Sono state preparate *blend* con rapporti NBR/PMIA 20/80, 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20, come riportato in modo dettagliato in *Tabella 3.2* del *Paragrafo 3.1.* e *Tabella 3.5* del *Paragrafo 3.2.*

5.2.3 STRUMENTAZIONE ELETTROFILATURA

L'apparato di elettrofilatura, mostrato in *Figura 3.1*, è una Lab Unit, prodotta dalla Spinbow, con testa traslante multi-ago, sulla quale è possibile porre fino a quattro aghi, e il collettore è costituito da un rullo rotante. L'apparato è equipaggiato di un controllore logico programmabile (PLC) che permette di regolare diversi parametri di processo, tra cui: potenziale applicato, velocità di rotazione del rullo, corsa e velocità di movimento della torre, tempo di filatura. La portata di soluzione alimentata agli aghi è controllata tramite una pompa ad infusione con vite senza fine.

5.2.4 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI FILATI

I tappetini elettrofilati sono stati osservati sia tramite microscopia ottica, sia con microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un SEM da banco, modello Pro X della Phenom. I campioni, prima di essere analizzati al SEM, sono stati metallizzati con Au/Pd utilizzando un metalizzatore (modello SC7620, Quorum Technologies).

5.2.5 LAVAGGIO SELETTIVO DELLE MEMBRANE

Sono stati eseguiti lavaggi delle membrane nei seguenti passaggi:

- Due lavaggi in acqua distillata per 10 minuti per rimuovere il sale (LiCl) presente nelle nanofibre.
- Due lavaggi in cloroformio di 1 ora ciascuno.

Le membrane lavate sono state asciugate a temperatura ambiente bloccandone le estremità su un piano per evitare la contrazione della materiale dovuta all'unica presenza del PMIA.

5.2.6 CARATTERIZZAZIONE TERMICA DEI FILATI

Le proprietà termiche dei tessuti nanofibrosi sono stati analizzati mediante l'analisi termogravimetrica (TGA) e l'analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC).

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata utilizzando uno strumento della TA Instruments, modello SDT-Q600. I campioni sono stati pesati, tra 5 mg e 10 mg, ed inseriti in un pan di platino. L'analisi è stata condotta mediante un metodo che comprende un'iniziale rampa di riscaldamento in ambiente ossidante (aria) da temperatura ambiente a 600 °C, con velocità di riscaldamento pari a 20 °C/min. Lo step successivo è costituito da un'isoterma a 600 °C con durata di 10 minuti per valutare la resistenza termo-ossidativa a 600 °C.

La calorimetria differenziale a scansione è stata eseguita con lo strumento Q2000 della TA Instruments. Il campione, pesato tra 5 mg e 10 mg, è inserito all'interno di un pan in alluminio standard. L'analisi è stata condotta utilizzando un metodo che comprende un primo ciclo di riscaldamento da -80 °C a 250 °C, con una velocità di riscaldamento pari a 20 °C/min, con lo scopo eliminare completamente l'acqua assorbita ed osservare la temperatura di transizione vetrosa dell'NBR prima della rimozione dell'acqua. Successivamente il campione è sottoposto ad un ciclo di raffreddamento fino a -80 °C a 20 °C/min. Infine il terzo ciclo è rappresentato da un riscaldamento a 20 °C/min fino a 350 °C, temperatura stabilita successivamente all'analisi termogravimetrica per evitare fenomeni degradativi del campione.

5.2.7 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEI FILATI

Le proprietà meccaniche delle membrane ottenute sono state testate tramite prove di trazione al dinamometro, strumento TC10 della Remet. Le analisi sulle membrane sono state condotte utilizzando una cella di carico da 100 N, con precarico di 0,02 N e velocità di allungamento impostata a 10 mm/min. I provini sono stati preparati prelevando dalla membrana delle porzioni rettangolari, di lunghezza 45 mm e larghezza 20 mm, e bloccati in una cornice di carta, come è visibile in *Figura 3.24*. Per minimizzare lo scivolamento del provino una volta posizionato nella cella ed evitare la rottura del supporto di carta durante la trazione è stato utilizzato un aggraffaggio gommato.

6 BIBLIOGRAFIA

1. Tucker N, Stanger J, Staiger M, Razzaq H, Hofman K. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *J Eng Fiber Fabr.* 2012;7(SPECIAL ISSUE):63-73.
2. Taylor G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci.* 1964;280(1382):383-397.
3. Persano L, Camposeo A, Tekmen C, Pisignano D. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers : A Review. :504-520.
4. Wiley CJ. Electrospinning 1. *Electrospinning.*:1-21.
5. Yarin AL, Koombhongse S, Reneker DH. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *J Appl Phys.* 2001;90(9):4836-4846.
6. Reneker DH, Yarin AL, Fong H, Koombhongse S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *J Appl Phys.* 2000;87(9):4531-4547.
7. Meng ZX, Wang YS, Ma C, Zheng W, Li L, Zheng YF. Electrospinning of PLGA/gelatin randomly-oriented and aligned nanofibers as potential scaffold in tissue engineering. *Mater Sci Eng C.* 2010;30(8):1204-1210.
8. Katta P, Alessandro M, Ramsier RD, Chase GG. Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector. *Nano Lett.* 2004;4(11):2215-2218.
9. Luo CJ, Stride E, Edirisinghe M. Mapping the influence of solubility and dielectric constant on electrospinning polycaprolactone solutions. *Macromolecules.* 2012;45(11):4669-4680.
10. Shenoy SL, Bates WD, Frisch HL, Wnek GE. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer (Guildf).* 2005;46(10):3372-3384.
11. Jacobs V, Anandjiwala JD, Maaza M. The Influence of Electrospinning Parameters on the Structural Morphology and Diameter of Electrospun Nanofibers. *Polym Polym Compos.* 2013;21(7):449-456.
12. Guo C, Zhou L, Lv J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym Polym Compos.* 2013;21(7):449-456.
13. S. Ramakrishna M, Kotaki RI. Systematic parameter study for nano-fiber fabrication via electrospinning process. *Bulg Chem Commun.* 2014;46(3):545-555.
14. Mazzocchetti L, Benelli T, Maccaferri E, et al. Poly-m-aramid electrospun nanofibrous mats as high-performance flame retardants for carbon fiber reinforced composites. *Compos Part B Eng.* 2018;145:252-260.
15. Heikkilä P, Harlin A. Parameter study of electrospinning of polyamide-6. *Eur Polym J.* 2008;44(10):3067-3079.
16. Supaphol P, Mit-Uppatham C, Nithitanakul M. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2005;43(24):3699-3712.
17. Lee JS, Choi KH, Ghim H Do, et al. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *J Appl Polym Sci.* 2004;93(4):1638-1646.
18. Wang C, Hsu CH, Lin JH. Scaling laws in electrospinning of polystyrene solutions. *Macromolecules.* 2006;39(22):7662-7672.

19. Li Y, Huang Z, Lü Y. Electrospinning of nylon-6,6,1010 terpolymer. *Eur Polym J.* 2006;42(7):1696-1704.
20. Li L, Hsieh Y Lo. Ultra-fine polyelectrolyte fibers from electrospinning of poly(acrylic acid). *Polymer (Guildf).* 2005;46(14):5133-5139.
21. Pomsopone V, Supaphol P, Rangkupan R, Tantayanon S. Electrospinning of methacrylate-based copolymers: Effects of solution concentration and applied electrical potential on morphological appearance of as-spun fibers. *Polym Eng Sci.* 2005;45(8):1073-1080.
22. Reneker DH, Chun L. Nanometre diameters of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology.* 1996;7:216–223.
23. De Vrieze S, Van Camp T, Nelvig A, Hagström B, Westbroek P, De Clerck K. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *J Mater Sci.* 2009;44(5):1357-1362.
24. Robeson LM. *Characterization of Polymer Blends.*; 2007.
25. Paul J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Paul J. Flory. 1954:688.
26. J. H. Hildebrand RLS. The Solubility of Nonelectrolytes. 1959.
27. Metanomski W. V. *Polymer Handbook.*; 1999.
28. Krevelen DW Van. Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure. 1972.
29. Krevelen DWV, Nijenhuis K te. Properties of Polymer. 2009.
30. Isayev AI. *Encyclopedia of Polymer Blends.*; 2011.
31. Chung Chen C, White JL. Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology, and Mechanical Properties. *Polym Eng Sci.* 1993;33(14):923-930.
32. Sun Z, Zussman E, Yarin AL, Wendorff JH, Greiner A. Compound Core-Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Adv Mater.* 2003;15(22):1929-1932.
33. Yarin AL. Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core-shell fibers. *Polym Adv Technol.* 2011;22(3):310-317.
34. Bazilevsky A V., Yarin AL, Megaridis CM. Co-electrospinning of core-shell fibers using a single-nozzle technique. *Langmuir.* 2007;23(5):2311-2314.
35. Hu X, Liu S, Zhou G, Huang Y, Xie Z, Jing X. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *J Control Release.* 2014;185(1):12-21.
36. Chen W, Weng W. Ultrafine lauric-myristic acid eutectic/poly (meta-phenylene isophthalamide) form-stable phase change fibers for thermal energy storage by electrospinning. *Appl Energy.* 2016;173:168-176.
37. Pham QP, Sharma U, Mikos AG. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Eng.* 2006;0(0):60509065116001.
38. Ji W, Yang F, Van Den Beucken JJJP, et al. Fibrous scaffolds loaded with protein prepared by blend or coaxial electrospinning. *Acta Biomater.* 2010;6(11):4199-4207.
39. Jiang H, Hu Y, Li Y, Zhao P, Zhu K, Chen W. A facile technique to prepare biodegradable coaxial electrospun nanofibers for controlled release of bioactive agents. *J Control Release.* 2005;108(2-3):237-243.
40. Zhang YZ, Wang X, Feng Y, Li J, Lim CT, Ramakrishna S. Coaxial electrospinning of (fluorescein isothiocyanate-conjugated bovine serum albumin)-encapsulated poly(ϵ -caprolactone) nanofibers for sustained release. *Biomacromolecules.* 2006;7(4):1049-1057.

41. Sajitha CJ, Mohan D. Studies on cellulose acetate-carboxylated polysulfone blend ultrafiltration membranes. III. *J Appl Polym Sci.* 2005;97(3):976-988.
42. Sivakumar M, Malaisamy R, Sajitha CJ, Mohan D, Mohan V, Rangarajan R. Ultrafiltration application of cellulose acetate \pm polyurethane blend membranes. *Eur Polym J.* 1999;35(1):0-4.
43. Gopal R, Kaur S, Ma Z, Chan C, Ramakrishna S, Matsuura T. Electrospun nanofibrous filtration membrane. *J Memb Sci.* 2006;281(1-2):581-586.
44. Aussawasathien D, Teerawattananon C, Vongachariya A. Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. *J Memb Sci.* 2008;315(1-2):11-19.
45. Yoon K, Kim K, Wang X, Fang D, Hsiao BS, Chu B. High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer (Guildf).* 2006;47(7):2434-2441.
46. Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol.* 2003;63(15):2223-2253.
47. Tillman BW, Yazdani SK, Lee SJ, Geary RL, Atala A, Yoo JJ. The in vivo stability of electrospun polycaprolactone-collagen scaffolds in vascular reconstruction. *Biomaterials.* 2009;30(4):583-588.
48. Shivakumar K, Lingaiah S, Chen H, Akangah P, Swaminathan G, Russell L. Polymer Nanofabric Interleaved Composite Laminates. *AIAA J.* 2009;47(7):1723-1729.
49. Barkoula NM, Alcock B, Cabrera NO, Peijs T. Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Polym Polym Compos.* 2008;16(2):101-113.
50. Mallick P. *Fiber- Reinforced Composites.*; 2007.
51. Wang SS. Fracture Mechanics for Delamination Problems in Composite Materials. *J Compos Mater.* 1983;17(3):210-223.
52. Kunz-Douglass S, Beaumont PWR, Ashby MF. A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites. *J Mater Sci.* 1980;15(5):1109-1123.
53. Scott JM, Phillips DC. Carbon fibre composites with rubber toughened matrices. *J Mater Sci.* 1975;10(4):551-562.
54. Kinloch AJ, Shaw SJ, Tod DA, Hunston DL. Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies. *Polymer (Guildf).* 1983;24(10):1341-1354.
55. He, M Y; Hutchinson JW. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review. *J Appl Mech.* 1989;111(5):270-278.
56. Shivakumar KN, Panduranga R, Sharpe M. Interleaved Polymer Matrix Composites - A Review. *54th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Struct Struct Dyn Mater Conf.* 2013:1-13.
57. Daelemans L, van der Heijden S, De Baere I, Rahier H, Van Paepegem W, De Clerck K. Nanofibre bridging as a toughening mechanism in carbon/epoxy composite laminates interleaved with electrospun polyamide nanofibrous veils. *Compos Sci Technol.* 2015;117:244-256.
58. Dzenis YA, Reneker DH. United States Patent 6265333: Delamination resistant composites prepared by small diameter fiber reinforcement at ply interfaces. *Compos Technol.* 2001;1(12):1-22.
59. Li G, Li P, Zhang C, et al. Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation. *Compos Sci Technol.* 2008;68(3-4):987-994.
60. Chung DDL. Review: Materials for vibration damping. *J Mater Sci.* 2001;36(24):5733-5737.

61. Rao MD. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes. *J Sound Vib.* 2003;262(3):457-474.
62. Liao F -S, Hsu TJ, Su AC. Enhanced laminate damping via modification of viscoelastic interlayer. *J Appl Polym Sci.* 1993;48(10):1801-1809.
63. Mukhopadhyay S, Gupta BR. Self-vulcanizable rubber blends based on epoxidized natural rubber and chlorosulphonated polyethylene - rheological behaviour. *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe.* 1999;52(2):80-89.
64. Jassal M, Ghosh S. Aramid fibres-An overview. *Indian J Fibre Text Res.* 2002;27(3):290-306.
65. Schneier B. An equation for calculating the solubility parameter of random copolymer. In: *POLYMER LETTERS.* ; 1972:245-251.
66. Tipduangta P, Belton P, Fábíán L, et al. Electrospun Polymer Blend Nanofibers for Tunable Drug Delivery: The Role of Transformative Phase Separation on Controlling the Release Rate. *Mol Pharm.* 2016;13(1):25-39.
67. Mazzocchetti L, D'angelo E, Benelli T, et al. Poly- m -aramid nanofiber mats: Production for application as structural modifiers in CFRP laminates. *AIP Conf Proc.* 2016;1736(May).
68. Maccaferri E. Studio di membrane nanofibrose ottenute da elettrofilatura di Poliarammidi per il rinforzo di materiali compositi. 2015.
69. Park S, Son CW, Lee S, et al. Multicore-shell nanofiber architecture of polyimide/polyvinylidene fluoride blend for thermal and long-term stability of lithium ion battery separator. *Sci Rep.* 2016;6(November):1-8.
70. Park S, Son CW, Lee S, et al. Multicore-shell nanofiber architecture of polyimide/polyvinylidene fluoride blend for thermal and long-term stability of lithium ion battery separator. *Sci Rep.* 2016;6:1-8.