

## **Aggiunta di un sale ionico a soluzioni polimeriche semidiluite: effetti su comportamento reologico ed elettrofilatura**

*S. Formenti, R. Castagna, C. Bertarelli, F. Briatico Vangosa*

Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", P.za L. da Vinci 32, 20133 Milano

*susanna.formenti@polimi.it, rossella.castagna@polimi.it, chiara.bertarelli@polimi.it, francesco.briatico@polimi.it*

**Sommario.** In questo lavoro si studia l'effetto del contenuto di ferro tricloruro ( $\text{FeCl}_3$ ) sul comportamento reologico e sull'elettrofilatura di una soluzione semidiluita di poliammide 6 (PA6) in acido formico. La caratterizzazione del comportamento reologico estensionale mediante rottura autocontrollata di un filamento mostra che l'elasticità della soluzione diminuisce al crescere del contenuto di sale a causa della formazione di complessi ingombranti con i gruppi amidici della PA6 che schermano i legami a idrogeno intermolecolari. Contemporaneamente, si osserva un incremento della viscosità a taglio, tanto da rendere la risposta viscosa dominante per una concentrazione del 6.5 wt%. A tale concentrazione l'esito dell'elettrofilatura è una fibra significativamente difettosa, malgrado la concentrazione di PA6 in soluzione sia prossima a quella critica per la formazione degli entanglement.

**Parole Chiave.** *Reologia elongazionale, soluzioni semidiluite, electrospinning, ferro tricloruro, rottura autocontrollata di un filamento*

**Abstract.** In this work the effect of iron(III) chloride content on the rheological behaviour and electrospinning of a solution containing polyamide 6 (PA6) and formic acid is studied. The extensional rheology characterization is carried out with the self-thinning capillary breakup technique and shows that the solution elasticity decreases with increasing salt content. This is due to the formation of complexes with the amide groups of PA6 backbones that causes the scission of intermolecular hydrogen bonds. Conversely, the shear viscosity increases with salt content to such an extent that the viscous component becomes predominant at 6.5 wt%. At this concentration, the electrospun fibres show severely inhomogeneous structures, despite PA6 concentration is close to the entanglement critical concentration.

**Keywords.** *Extensional rheology, semidilute solutions, electrospinning, iron(III) chloride, capillary breakup rheometry*

### **1. INTRODUZIONE**

Le soluzioni polimeriche contenenti sali ionici sono di grande interesse per diverse applicazioni. Nel processo di elettrofilatura possono essere impiegate per produrre template di nanofibre su cui realizzare la polimerizzazione *in situ* di polimeri conduttori. Questo metodo consente di ottenere delle fibre dal cuore isolante e superficie conduttiva, superando i problemi di scarsa solubilità e mancanza di entanglement che rendono generalmente impraticabile la elettrofilatura diretta di polimeri

conduttori. L'impiego di questi sistemi deve essere tuttavia considerato con attenzione: la presenza di sali ionici può indurre infatti significative modifiche del comportamento reologico che, come riportato in letteratura, ricopre un ruolo fondamentale al fine di garantire la processabilità e la produzione di fibre prive di difetti [1]. Ad esempio, assicurare un sufficiente grado di elasticità dei fluidi è necessario per favorire la soppressione di fenomeni di instabilità del filamento e la formazione di beads-on-string.

In questo lavoro l'attenzione è rivolta ad un sistema innovativo per l'elettrofilatura di nanofibre da utilizzare come template per la polimerizzazione di polimeri conduttori. Il sistema è costituito da soluzioni polimeriche di Poliammide 6 (PA6) e ferro tricloruro ( $\text{FeCl}_3$ ) in acido formico. Il sale ionico  $\text{FeCl}_3$ , coordinandosi con i gruppi ammidici della PA6, può limitare o addirittura prevenire la formazione di legami ad idrogeno tra le catene polimeriche. In termini reologici, questo può causare variazioni rilevanti del comportamento e del grado di elasticità della soluzione. Lo scopo di questo lavoro è dunque studiare l'effetto del contenuto di  $\text{FeCl}_3$  sulle proprietà reologiche del sistema e, di conseguenza, sulla sua filabilità. A tal scopo, è stato eseguito uno studio sistematico preparando soluzioni a diverso contenuto di  $\text{FeCl}_3$ , successivamente elettrofilate e il cui comportamento reologico estensionale è stato investigato con il metodo della rottura autocontrollata di un filamento.

## 2. DETTAGLI SPERIMENTALI

### 2.1 Caratterizzazione delle soluzioni

Tutte le soluzioni sono state preparate sciogliendo la PA6 ( $M_w=35$  kg/mol) in acido formico a concentrazione fissata al 15% in peso rispetto all'acido formico. In seguito, è stato aggiunto il ferro tricloruro, variando il contenuto tra 0 e 6.5 wt% rispetto all'acido formico, corrispondente ad un contenuto stechiometrico tra 0 e 28.6 mol% rispetto alle funzionalità ammidiche. La concentrazione di polimero è molto al di sopra di quella critica di overlapping, pari a 1.46 wt%. Questo implica che, in principio, nonostante il basso peso molecolare della poliammide impiegata e la bassa viscosità del solvente, una soluzione al 15 wt% di PA6 dovrebbe poter dare esito positivo durante l'elettrofilatura.

Per la caratterizzazione reologica è stato impiegato il reometro elongazionale HAAKE CaBER 1 (Thermo Fisher Scientific), che sfrutta il fenomeno di rottura autocontrollata di un filamento per effetto di forze capillari. La tecnica prevede l'imposizione di una deformazione elongazionale istantanea ad una colonna di liquido, inizialmente posta tra due piatti che vengono rapidamente allontanati [2]. Per effetto della deformazione imposta si genera un'instabilità nella colonna che assume una forma "a clessidra". Curve di evoluzione del diametro sono ottenute monitorando l'evoluzione del diametro sul piano di simmetria ( $D_{mid}$ ), fino

alla rottura del filamento e la conseguente formazione di due gocce separate. In questo caso, dalle misure è stato ricavato il tempo caratteristico di rilassamento polimerico  $\lambda_c$ , seguendo l'approccio proposto da Entov e Hinch [3], che descrive la dinamica di evoluzione del filamento nel regime elastocapillare secondo Eq.1:

$$D_{mid}(t) = D^* \left( \frac{D^* G}{4\sigma} \right)^{1/3} \exp\left( -\frac{t}{3\lambda_c} \right) \quad (1)$$

Le prove sono state eseguite a temperatura ambiente, utilizzando piatti di diametro 6 mm e imponendo una deformazione nominale iniziale (Hencky strain) pari a 1.77. Ogni prova è stata filmata con una telecamera ad alta velocità (500 fps; 1000x1000 pixel).

La viscosità a taglio ( $\eta_0$ ) è stata misurata con un reometro rotazionale (DRS 200 Rheometrics), con geometria piatto-piatto e variando il gap tra 0.5 e 0.7 mm. Le scansioni sono state effettuate a 30°C, imponendo una rampa di sforzo lineare da 0 a 500 Pa in 3 minuti. Misure di tensione superficiale ( $\sigma$ ) sono state eseguite con un sistema di misura ottico (DataPhysics OCA 15EC), utilizzando il metodo della goccia pendente; la densità ( $\rho$ ) è stata valutata pesando con una bilancia analitica (Mettler AE163) un volume noto di soluzione. Infine, la conducibilità elettrica delle soluzioni è stata misurata con una cella conduttimetrica (Leeds&Northrup Co., Philadelphia).

## **2.2 Elettrofilatura**

Il processo di elettrofilatura è stato eseguito a temperatura ambiente, utilizzando una configurazione verticale e una direzione di filatura dal basso verso l'alto. La soluzione è stata caricata in una siringa (Hamilton Gaslight model 1002 TLL) con ago da 22 gauge, posizionata su una pompa (KDS Scientific, model series 200), che ha alimentato l'ugello a portata costante fissata a 0.05 ml/h. Un generatore di tensione (Spellman SL30P300) è stato impiegato per fornire una differenza di potenziale pari a 15 kV tra l'ago e il piatto in acciaio utilizzato come collettore, situato a 20 cm dall'estremità dell'ago.

Le membrane di nanofibre prodotte sono state osservate tramite microscopia SEM ((FEG) LEO 1525) per determinarne dimensioni e morfologia.

## **3. RISULTATI E DISCUSSIONE**

Per quanto riguarda la caratterizzazione reologica estensionale, le curve riportate in Figura 1 mostrano come la dinamica di evoluzione del filamento diventi quella tipica di un fluido con comportamento puramente viscoso [2] per contenuti di FeCl<sub>3</sub> superiori al 5 wt%.

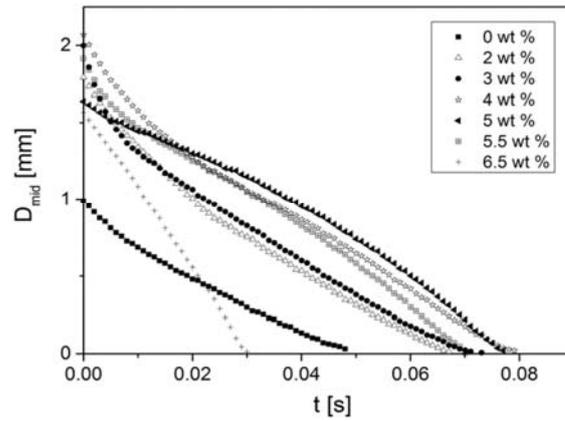


Figura 1: Curve di evoluzione del diametro in funzione del tempo al variare del contenuto di sale per soluzioni del 15 wt% di PA6 in acido formico.

L'effetto del contenuto di sale sul tempo di rilassamento è mostrato in Figura 2, da cui si osserva che il tempo di rilassamento  $\lambda_c$  è pressoché costante fino al 3.5 wt% di  $\text{FeCl}_3$ , quindi mostra un lieve incremento ed infine decresce fino a valori molto bassi in corrispondenza del 5.6 wt%.

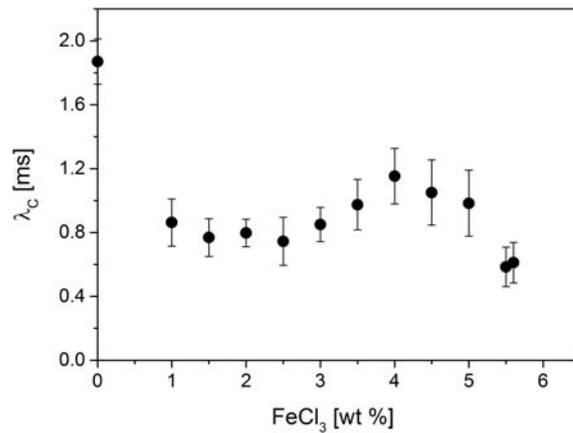


Figura 2: Andamento del tempo caratteristico di rilassamento  $\lambda_c$  al variare di contenuto di sale per soluzioni del 15 wt% di PA6 in acido formico.

La diminuzione di  $\lambda_c$  osservata quando viene aggiunto il sale alla soluzione di sola PA6 e per alte concentrazioni è consistente con l'ipotesi della scissione dei legami ad idrogeno tra i gruppi ammidici di catene differenti, che provoca una diminuzione dell'elasticità  $e$ , di conseguenza, anche del tempo di rilassamento. Tuttavia, nonostante sia evidente che la presenza del  $\text{FeCl}_3$  induca delle transizioni nel comportamento reologico del sistema, l'andamento a concentrazioni intermedie non è spiegabile da questa ipotesi.

In Tabella 1 si può osservare che il contenuto di sale ha un effetto trascurabile sulla densità e sulla tensione superficiale.

wt% FeCl <sub>3</sub>	mol% FeCl <sub>3</sub>	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\sigma$ [mN/m]	$\eta_0$ [Pa.s]
0	0	1.230	39.6 ± 0.2	0.217
1	4.5	1.231	39.4 ± 0.1	0.312
4.5	19.6	1.224	39.6 ± 0.2	0.379
5.6	24.7	1.228	39.6 ± 0.2	0.438
6.5	28.6	1.255	39.3 ± 0.2	0.490

Tabella 1: Proprietà delle soluzioni di PA6 (15 wt%) in acido formico per diversi contenuti di sale ionico.

I risultati della caratterizzazione reologica a taglio mostrano un comportamento newtoniano delle soluzioni nel campo di shear rate investigato ( $10 < \dot{\gamma} < 10^2$  s<sup>-1</sup>) e che la viscosità a taglio aumenta all'aumentare del contenuto di FeCl<sub>3</sub> (Tabella 1). Questo risultato può essere spiegato ipotizzando che i gomitoli di catene polimeriche sono rigonfiati dalla presenza delle molecole di sale coordinate ai gruppi ammidici. Nonostante questa osservazione appaia in contrasto con le misure estensionali, è necessario ricordare che i due tipi di flusso implicano differenti meccanismi di deformazione delle catene. L'effetto di scissione dei legami ad idrogeno che prevale nel flusso estensionale può quindi non influenzare allo stesso modo la risposta a taglio.

Le osservazioni micrografiche SEM delle fibre elettrofilate (Figura 3) mettono in evidenza la formazione di fibre omogenee fino ad una concentrazione di FeCl<sub>3</sub> pari al 5.6 wt%, con la presenza di ramificazioni nel caso della sola PA6, effetto tipicamente dovuto all'accumulo di cariche. Infine, alla concentrazione del 6.5 wt% si osserva la presenza di una struttura significativamente non omogenea.

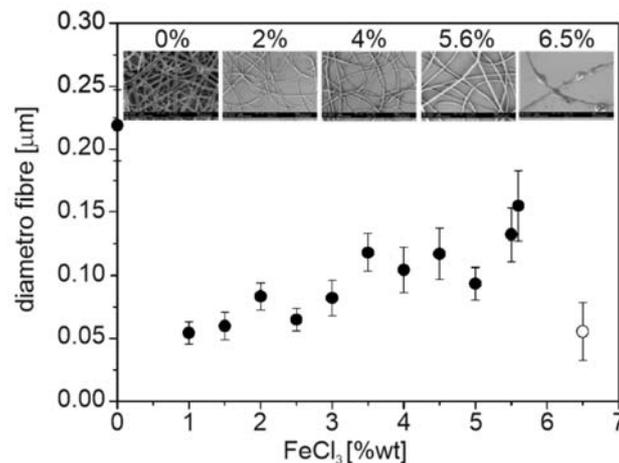


Figura 3: Immagini SEM e diametro medio delle fibre elettrofilate al variare del contenuto di FeCl<sub>3</sub>.

L'analisi del diametro medio delle fibre effettuata dalle immagini SEM mostra un'iniziale drastica riduzione del diametro e un progressivo incremento al crescere del contenuto di  $\text{FeCl}_3$  (Figura 3). Una chiara interpretazione della tendenza mostrata in Figura 3 non è semplice. Una causa si potrebbe ricercare nella modifica di conducibilità del sistema a causa dell'aggiunta di sale ionico. Tuttavia, il sistema ha una conducibilità media di  $4.30 \pm 0.09$  mS/cm, indipendentemente dal contenuto  $\text{FeCl}_3$ . Una diversa interpretazione di questi risultati può essere invece ricercata nel comportamento reologico. Per contenuti di sale intermedi, è possibile osservare una correlazione tra l'aumento della viscosità a taglio (Tabella 1) ed il progressivo aumento del diametro delle fibre. Considerando l'elasticità della soluzione, si nota come l'andamento del tempo di rilassamento in Figura 2 sia simile a quello della dimensione media delle fibre. Questo è ancor più evidente considerando la transizione tra il 5.6 e il 6.5 wt%: l'assenza di un comportamento elastico misurabile correla infatti con la produzione di fibre fortemente difettose [1].

Un'altra osservazione interessante, che mette in luce nuovamente la presenza di forti interazioni tra PA6 e  $\text{FeCl}_3$ , riguarda la morfologia delle fibre elettrofilate dalla soluzione 6.5 wt%. La concentrazione di polimero nel sistema studiato è sempre superiore alla concentrazione minima necessaria per elettrofilare la soluzione [4]. Nonostante ciò, quando è superata una soglia critica di contenuto di sale, non è più possibile raggiungere una condizione di buona filabilità.

#### 4. CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato caratterizzato il comportamento reologico elongazionale di soluzioni di PA6 in acido formico a diverso contenuto di  $\text{FeCl}_3$ . L'analisi reologica ha messo in evidenza un effetto significativo della concentrazione di sale ionico, che provoca la scissione dei legami intermolecolari e la conseguente diminuzione di elasticità del sistema. Inoltre, esiste un valore critico di  $\text{FeCl}_3$  per cui il comportamento elastico non è più identificabile e a cui si osserva la non filabilità della soluzione.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] J.H. Yu, S.V. Fridrikh, G.C. Rutledge: The role of elasticity in the formation of electrospun fibers, *Polymer*, 47 (2006) 4789-4797.
- [2] G.H. McKinley, A. Tripathi: How to Extract the Newtonian Viscosity from Capillary Breakup Measurements in a Filament Rheometer, *J. Rheol.*, 44 (2000) 653-670.
- [3] V.M. Entov, E.J. Hinch: Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid, *J Non-Newton Fluid Mech*, 72 (1997) 31-53.
- [4] L. Palangetic, et al.: Dispersity and spinnability: Why highly polydisperse polymer solutions are desirable for electrospinning, *Polymer*, 55 (2014) 4920-4931.