

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI MODENA E REGGIO EMILIA**

Dottorato di ricerca in Progettazione di Materiali ad Alte Prestazioni

nell'ambito della Scuola di dottorato in
High Mechanics and Automotive Design & Technology / Meccanica Avanzata e
Tecnica del Veicolo

Ciclo XXIV

**MICROSTRUTTURAZIONE
SUPERFICIALE DI FILM POLIMERICI
TRAMITE IL METODO DELLE
BREATH FIGURES**

Candidato: **Ing. Elisa Ferrari**

Relatore (Tutor): **Prof. Francesco Pilati**

Coordinatore del Dottorato: **Prof. Giorgio Poli**

Direttore della Scuola di dottorato: **Prof. Ing. Antonio Strozzi**

Marzo 2012

ABSTRACT

Italiano

Il metodo delle *Breath Figures* (BF) permette di ottenere superfici polimeriche a porosità controllata, con cavità disposte secondo schemi ordinati, utilizzabili in diversi settori scientifici e tecnologici.

Tale tipo di approccio, semplice ed economico, è basato sulla condensazione di gocce d'acqua sulla superficie di soluzioni polimeriche diluite in seguito al raffreddamento della superficie stessa a causa dell'evaporazione del solvente. Queste gocce si auto-assemblano sulla superficie polimerica secondo schemi geometrici ordinati, lasciando cavità disposte in modo regolare dopo completa evaporazione sia del solvente che dell'acqua.

Relativamente alle applicazioni pratiche, superfici polimeriche a porosità controllata possono collocarsi all'interno del settore *automotive* come *coatings* antiriflettenti e ultraidrofobi.

Lo stesso metodo, inoltre, può anche essere utilizzato per produrre membrane a porosità submicronica

English

The Breath Figures method allows to obtain polymer surfaces with controlled porosity, with pores arranged in ordered patterns, that can be used in various fields.

This approach is simple and economical because it is based on the condensation of water droplets on the surface of dilute polymer solutions. The condensation of water droplets occurs because of the cooling of the surface due to evaporation of the solvent. These droplets self-assemble on the polymer surface generating ordered geometric patterns, thus leaving regularly arranged pores after the complete evaporation of the solvent and water.

With regard to practical applications, polymer surfaces with controlled porosity can be used in the automotive field as anti-reflective or ultra-hydrophobic coatings.

The same method can also be used to produce membranes with controlled porosity to prepare filters, that can be employed in the mechanical and/or automotive field.

controllata per realizzare filtri, eventualmente impiegabili anche nel settore meccanico ed in particolare del veicolo.

Sebbene le BF siano un fenomeno noto qualitativamente da anni, non è ancora chiaro il loro meccanismo di formazione, che si ipotizza legato a vari parametri, connessi alle condizioni in cui vengono prodotte tali figure (ad esempio tipo di polimero e solvente, umidità) e che probabilmente sfrutta anche fenomeni di instabilità termodinamica quali, ad esempio, l'effetto Marangoni, nella fase di definizione dello schema ordinato di cavità.

È evidente quindi, l'interesse per uno studio sistematico dei parametri che influenzano la formazione delle BF, così da poter, in futuro, controllare in maniera efficace, ed efficiente, un processo che a tutt'ora è studiato quasi esclusivamente dal punto di vista qualitativo.

Nel lavoro condotto sono stati studiati sistematicamente alcuni dei fattori che influenzano il fenomeno, in particolare l'effetto del solvente e del substrato, nel caso della preparazione di film porosi in polistirene.

From a qualitatively point of view the BF phenomenon is quite well known, even if the mechanism of formation is still not clear. It is linked to several parameters, related to the conditions in which these figures are produced (eg. type of polymer and solvent, humidity). Probably the mechanism of formation involves thermodynamic instabilities, for example the Marangoni effect, in the definition of the ordered pattern of pores.

It is clear that there is a strong interest for a systematic study of the parameters influencing the BF formation, in order to control, in the future, a process that is still studied almost exclusively from a qualitatively point of view.

This PhD work reports a detailed investigation of the role played by the solvent in the process of BF generation from polystyrene (PS) solutions spread over different substrates, and discuss the geometrical aspects of the pores by a quantitative point of view by using a purposely developed software for image analysis. Results show that thermodynamic affinity between polymer and solvent is the key parameter for BFs formation, along with other solvent characteristics such as water miscibility, boiling point and

In questo senso è stata effettuata una valutazione quantitativa della regolarità dei pori ottenuti, utilizzando differenti software per l'analisi di immagine, uno dei quali sviluppato appositamente per questo scopo.

Dallo studio è emerso che l'affinità termodinamica tra polimero e solvente è un fattore chiave nella formazione delle BF, così come le caratteristiche del solvente, quali miscibilità con l'acqua, temperatura di ebollizione, entalpia di evaporazione. Le ricerche hanno evidenziato che l'effetto del substrato è significativo, ma strettamente legato al tipo di solvente.

L'effetto del tipo di polimero e degli additivi è stato indagato preparando film porosi di stirene-co-acrilonitrile (SAN) a cui era stato aggiunto l'additivo Jeffamine (diammina con struttura di polietilenglicole). In questa fase è stato confermato che la componente idrofila favorisce la regolarità dei film porosi.

Infine, il metodo delle BF è stato utilizzato, tramite opportuna scelta delle coppie polimero-solvente, per produrre film polimerici con morfologia microparticellare. Anche in questo caso la morfologia

enthalpy. According to our findings, the role played by the substrate is strictly related to the type of solvent used in the generation of BF.

The effect of the type of polymer and additives was investigated by preparing porous films of styrene-co-acrylonitrile (SAN) added with a Jeffamine (polyethyleneglycol diamine terminated). From our experiments it was confirmed that the hydrophilic component improves the regularity of the porous films.

Finally, the BF method was used, with an appropriate choice of the polymer-solvent pair, to produce polymer films with particulate surface morphologies. In this case, the surface morphology gives to the material some properties that can be potentially exploited in various fields, from sensors to the use as materials for ultra-hydrophobic coatings.

superficiale conferisce al materiale proprietà che possono essere potenzialmente sfruttate in vari campi, da quello della sensoristica fino all'impiego come materiali per *coatings* ultraidrofobi.



RINGRAZIAMENTI

Un primo ringraziamento va al Prof. Pilati per aver fornito il prezioso supporto di supervisione scientifica del lavoro di dottorato.

Ringrazio inoltre la Dott.ssa Paola Fabbri, per avermi fornito costante aiuto, scientifico e umano, e le mie colleghe Dott.ssa Micaela degli Esposti e Ing. Katia Paderni per avermi sopportata ogni giorno in ufficio.

Un ringraziamento davvero speciale va alla Dott.ssa Elena Fabbri, senza la quale non sarebbe stato possibile registrare le immagini SEM delle decine di campioni preparati.

Un sentito “grazie” va anche a tutti i ricercatori e tecnici del C.I.G.S., che mi hanno seguita nella caratterizzazione SEM e AFM.

Un ringraziamento va al Dott. Costantino Grana del Dipartimento di Ingegneria dell’Informazione per aver sviluppato il software per l’elaborazione delle immagini SEM.

Terminati i ringraziamenti istituzionali... un grazie alla mia collega di dottorato Maria Elena, per i caffè e le chiacchiere alla macchinetta, e a tutti quelli che a vario titolo hanno allietato le mie pause pranzo... Monica, Tania, Rosa... e tutti gli altri.

Infine, ultimi ma non meno importanti, coloro che mi hanno accompagnata, e spero mi accompagneranno ancora, nel mio cammino, di studi e di vita.

Il grazie più grande va al mio fidanzato Simone, che ha condiviso con me gioie e dolori di questi anni di università, e alla mia famiglia, che mi ha permesso di studiare e mi è sempre stata vicino, anche nei momenti più duri.

E un grazie altrettanto grande va a coloro che, proprio durante questi 3 anni di dottorato, sono diventati i miei amici più cari, Giacomo e Luca.

INDICE

Elenco delle figure	xiii
Elenco delle tabelle	xix
Elenco dei grafici	xxi
Glossario	xxiii
1. Introduzione e stato dell'arte	1
1.1 I primi studi.....	2
1.2 Il meccanismo di formazione delle BF.....	5
1.3 Materiali utilizzati.....	10
1.3.1 Il polistirene.....	11
1.4 Fattori che influenzano la morfologia.....	14
1.4.1 Morfologia dei film e dimensioni dei pori.....	14
1.4.2 Fattori che influenzano la formazione delle BF.....	15
1.5 Applicazioni.....	19
1.6 Il metodo delle Breath Figures nella produzione di film polimerici con morfologia superficiale microparticellare.....	26
1.7 Scopo della tesi.....	27
2. Materiali e metodi	29
2.1 Breath Figures.....	29
2.1.1 Materiali utilizzati.....	29
2.1.2 Preparazione dei film porosi.....	30
2.2 Film polimerici con morfologia superficiale micro particellare.....	32
2.2.1 Materiali utilizzati.....	32
2.2.2 Preparazione dei film polimerici con micro particelle.....	32
2.3 Tecniche di caratterizzazione: cenni teorici ed applicazione pratica.....	33

2.3.1 Microscopia elettronica a scansione.....	33
2.3.1.1 Aspetti teorici.....	33
2.3.1.2 Condizioni operative specifiche.....	36
2.3.2 Altre tecniche: OCA, AFM ed XPS.....	36
2.4 Valutazione dei film porosi: analisi di immagine.....	40
2.4.1 Aspetti teorici.....	40
2.4.2 Metodologia impiegata per la valutazione dei film preparati sperimentalmente.....	45
3. Risultati e discussione.....	47
3.1 Film porosi ottenuti con il metodo delle BF.....	47
3.1.1 Effetto del sistema di deposizione.....	48
3.1.1.1 BF in film di SAN.....	48
3.1.1.2 BF in film di PS.....	52
3.1.2 Effetto del sistema di deposizione: conclusioni.....	57
3.1.3 Effetto del polimero e dell'aggiunta di additivi.....	57
3.1.3.1 Film porosi di SAN25.....	58
3.1.3.2 Film porosi di SAN33.....	61
3.1.3.3 Confronto tra film porosi di SAN25 e SAN33.....	64
3.1.3.4 Analisi XPS.....	67
3.1.4 Effetto del polimero e dell'aggiunta di additivi: conclusioni.....	70
3.1.5 Effetto del solvente.....	71
3.1.6 Effetto del substrato.....	79
3.1.7 Effetto congiunto del solvente e del substrato: discussione e conclusioni.....	86
3.2 Film polimerici con morfologia superficiale microparticellare ottenuti con il metodo delle BF.....	89
3.2.1 Effetto del solvente, del substrato e della umidità relativa.....	91
3.2.2 Effetto del peso molecolare.....	97
3.2.3 Meccanismo proposto e conclusioni.....	99

4. Conclusioni e sviluppi futuri.....	101
4.1 Film porosi ottenuti con il metodo delle BF.....	101
4.2 Film polimerici con morfologia superficiale microparticellare ottenuti con il metodo delle BF.....	103
4.3 Sviluppi futuri.....	103
 Bibliografia.....	 105

ELENCO DELLE FIGURE

1.1.1: crescita di una singola goccia. Il numero sopra i segmenti verticali indica quante gocce hanno dato coalescenza. La linea inferiore, con pendenza 0.23, è stata ottenuta affiancando i segmenti tra i vari episodi di coalescenza [11].....	3
1.1.2: schema della formazione di film polimerici porosi in presenza di aria umida.....	4
1.2.1: modello proposto da Srinivasarao per la formazione delle BF in film polimerici [19].....	7
1.2.2: modello proposto da Shimomura per la formazione delle BF in film polimerici [23].....	8
1.2.3: micrografia ottica [21] di gocce d'acqua condensate sulla superficie di cloroformio puro; a) struttura esagonale formata durante gli stadi iniziali; b) coalescenza.....	10
1.4.1.1: schema della morfologia di un poro.....	14
1.4.2.1: immagini SEM dei <i>pattern</i> ottenuti dalla evaporazione di CAB in THF: (a) RH=80%; (b) RH=65%. [59].....	17
1.4.2.2: immagini SEM dei <i>pattern</i> ottenuti dalla evaporazione di CAB in cloroformio (a,c,e) e in THF (b, d, f); basso ingrandimento (a, b), alto ingrandimento (c, d) e sezione (e, f). [59].....	17
1.5.1: <i>mesh</i> viscoelastiche prodotte da Nishikawa [70]. Marker 5 μm	20
1.5.2: crescita di cellule neurali su film polimerici strutturati con il metodo delle BF [71].....	21
1.5.3: (a) condensazione delle gocce di acqua sulla superficie polimerica. (b) interazione tra le gocce di acqua e il polimero. La parte idrofila del polimero supporta l'interazione del polimero con la goccia di acqua, mentre la parte fluorurata idrofoba stabilizza	

l'interfaccia tra le gocce e il solvente. Il polimero così disposto impedisce la coalescenza delle gocce. (c) illustrazione della crescita delle gocce e della formazione del <i>pattern</i> esagonale. (d) immagine SEM del polimero poroso risultante, su substrato di silicio. [72].....	22
1.5.4: Sinistra: processo di rimozione di parte del metallo depositato sul film poroso. Un nastro adesivo solleva la griglia metallica depositata sulla sommità delle pareti laterali del <i>pattern</i> polimerico, separandola dai dischi metallici che risiedono invece sul fondo delle cavità della struttura a nido d'ape. Destra: immagini SEM delle strutture risultanti. L'immagine superiore mostra la griglia metallica (oro) sul nastro adesivo. Tale griglia è poi stata utilizzata come filtro dicroico. L'immagine inferiore mostra invece i dischetti in oro sul substrato di silicio, successivamente usati come maschera per la fabbricazione di cristalli fotonici. [72].....	22
1.5.5: (a) BF sul polimero NFG depositato su vetro; (b) il substrato è posto in una piastra Petri e ricoperto con PDMS; (c) una volta reticolato, lo stampo in PDMS è rimosso dal substrato strutturato; (d) lo stampo è utilizzato, dopo essere stato bagnato con apposito solvente, per la strutturazione di un film di PI depositato a sua volta su un supporto multistrato di materiali adatti per la fabbricazione di LED; (e) lo stampo viene premuto contro il film in PI fino a completa evaporazione del solvente; (f) lo stampo viene rimosso e sul film di PI rimane una replica del <i>pattern</i> inizialmente ottenuto con il metodo delle BF. [73].....	23
1.5.6: Immagini SEM di (a) film poroso di PS; (b) <i>pillar structure</i> ottenuta "pelando" il film poroso di PS con del nastro adesivo; (c) <i>array</i> di sfere in PDMS ottenuto dalla geometria (a); (d) <i>array</i> di emisfere di PDMS ottenuto dalla geometria (b). [67].....	24
1.5.7: Generazione di strutture tipo <i>pincushion</i> a partire dall' <i>array</i> di BF su poliacrilato fluorurato. [76].....	25
1.5.8. Immagine AFM di <i>pillars</i> in silicone. (a) <i>Breath figure template</i> , (b) micrografia ottica dei <i>pillars</i> , e (c) micrografia AFM dei <i>pillars</i> . [51].....	25

1.6.1: immagini SEM dei <i>pattern</i> di microsfere preparate da una soluzione 1% wt/V di polimero/toluene in ambiente saturo di vapore di metanolo a temperatura ambiente. I polimeri usati sono: (a) polistirene- <i>b</i> -butadiene lineare; (b) polistirene- <i>b</i> -butadiene <i>star-shaped</i>	26
2.1.1.1: Jeffamine (Aldrich).....	29
2.1.2.1: differenti geometrie di deposizione del solvente per la preparazione dei film porosi. (a) substrato fisso investito da flusso di aria tangenziale; (b) substrato fisso investito da flusso di aria ortogonale, dopo passaggio attraverso un setto poroso per uniformare il flusso; (c) ambiente statico ad umidità controllata con igrometro.....	31
2.3.1.1.1: schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione.....	34
2.3.1.1.2: interazioni elettrone-materia.....	35
2.3.2.1: schematizzazione dell'equazione di Young.....	37
2.3.2.2: a) forze interatomiche vs distanza; b) schema di funzionamento dell'AFM.....	39
2.4.1.1: sulla sinistra: immagine del film ottenuta con il microscopio Leica DMIRB; sulla destra: il <i>pattern</i> di diffrazione del film [19].....	41
2.4.1.2: immagine AFM di PS/PVP depositato su mica da una soluzione di etilbenzene. La trasformata di Fourier, nel riquadro in alto, mostra un arrangiamento esagonale dei pori [89].....	41
2.4.1.3: schema della disposizione ideale delle cavità [91].....	42
2.4.1.4: utilizzo del coefficiente di Gini, G , per la valutazione della regolarità dimensionale dei pori [91].....	43
2.4.1.5: a) immagine SEM di un film poroso; b) costruzione dei poligoni di Voronoi sulla stessa immagine. [59].....	44
2.4.1.6: costruzione dei poligoni di Voronoi.....	45

2.4.2.1: funzionamento del software sviluppato per la valutazione del grado di ordine dei film porosi con il metodo dei poligoni di Voronoi.....	46
3.1.1.1.1: immagini AFM di diversi film ottenuti su SAN con 25% o 33% AN e diverse quantità di Jeffamine utilizzando la geometria di deposizione (a).....	49
3.1.1.1.2: immagini SEM del film ottenuto su SAN con 33% AN e 80 mg/g _{SAN} di Jeffamine. Geometria (a). Sinistra: 5000x; destra: 20000x.....	49
3.1.1.1.3: immagini SEM del film ottenuto su SAN con 33% AN e 80 mg/g _{SAN} di Jeffamine. Geometria (b). Sinistra: 5000x; destra: 10000x.....	50
3.1.1.2.1: film porosi di PS ottenuti da soluzioni 1% wt/vol in cloroformio (sinistra) e disolfuro di carbonio (destra) in ambiente umido statico (geometria c).....	52
3.1.1.2.2: BF preparate da PS/disolfuro di carbonio 1% wt/vol depositata su vetro G con flusso di aria umida ortogonalmente incidente (2 l/min) secondo la geometria (b).....	54
3.1.1.2.3: Sequenza di immagini (180x180 μm^2) che mostrano la crescita e l'aggregazione delle gocce di acqua sulla superficie della soluzione polimerica. L'intervallo tra l'immagine 1 e l'immagine 5 è 50 secondi. Alla fine le gocce si dispongono in un struttura esagonale. [95].....	55
3.1.1.2.4: Foto SEM delle BF preparate da PS/disolfuro di carbonio 1% wt/vol depositata su vetro G con flusso di aria umida ortogonalmente incidente (2 l/min) secondo la geometria (b). Sono mostrate diverse zone, progressivamente più periferiche da a verso c.....	56
3.1.3.1.1: immagini SEM (sx 2500x, dx 10000x) di film polimerici porosi di SAN25 con differenti aggiunte dell'additivo idrofilo Jeffamine. Marker 5 μm . *campione rovinato.....	59
3.1.3.2.1: immagini SEM (sx 2500x, dx 10000x) di film polimerici porosi di SAN33 con differenti aggiunte dell'additivo idrofilo Jeffamine. Marker 5 μm	62

3.1.3.3.1: Rappresentazione schematica del processo di <i>spin-coating</i>	67
3.1.3.4.1: spettro XPS relativo all'azoto in tutti i campioni SAN33. SAN Jeff = film senza BF con aggiunta di Jeffamine; SAN = film senza BF e senza Jeffamine; SAN BF = film con BF e senza Jeffamine; SAN Jeff BF = film con BF e con Jeffamine.....	69
3.1.3.4.2: spettro XPS relativo all'azoto in campioni che mostrano BF, con e senza aggiunta di Jeffamine.....	70
3.1.5.1: micrografie SEM dei <i>pattern</i> superficiali ottenuti da una soluzione di PS con concentrazione 1% wt/vol depositata su vetro GW (vedi Cap. 2) in ambiente umido statico (RH=75%, 23 °C): (a) in cloroformio; (b) in diclorometano; (c) in disolfuro di carbonio; (d) in metiletilchetone.....	73
3.1.5.2: schematizzazione del concetto di sfera di interazione tra polimero e solvente secondo Hansen.....	77
3.1.7.1. micrografie SEM dei film porosi generate da una soluzione 1% wt/vol PS/diclorometano in condizioni statiche (RH = 75%, 23 °C) su: (a) PET; (b) PVC; (c) vetro silanizzato - GWO; (d) vetro trattato con soluzione piraña - GW.....	87
3.2.1.1: schema della morfologia microparticellare tipica ottenuta nella maggior parte dei campioni prodotti depositando diverse soluzioni di PS.....	94
3.2.1.2: <i>pattern</i> generato da una soluzione 1% wt/vol PS/MEK depositata su PET (RH = 10%, T = 23 °C). Evidenziato, il probabile fenomeno di <i>dewetting</i> parziale.....	95
3.2.1.3: <i>pattern</i> generati da soluzioni al 4% wt/vol di SAN33 depositate su wafer di silicio (RH = 75%, T = 23 °C): a) SAN/THF; b) SAN/acetonitrile.....	97
3.2.2.1: <i>Pattern</i> generati depositando una goccia di soluzione PS/DMF 0.5% wt/vol su wafer di silicio (RH = 75%, T = 23 °C). PS con diverso Mw sono usati: a) 35000 g/mol; b) 192000 g/mol, c) 280000 g/mol, d) 350000 g/mol.....	98

ELENCO DELLE TABELLE

1.3.1.1: BF su PS secondo vari autori.....	12
3.1.1.1.1: confronto tra film porosi ottenuti con due differenti setup sperimentali.....	51
3.1.1.2.1: effetto della geometria di deposizione e del solvente su BF su PS. *Fenomeni di coalescenza troppo marcata.....	53
3.1.5.1: solventi utilizzati per preparare film porosi in PS con il metodo delle BF. I dati sono ricavati da vari handbook. [98-101].....	72
3.1.5.2: HSP e RED per il PS e i solventi utilizzati. [103].....	78
3.1.6.1: substrati utilizzati per preparare film porosi di PS. L'energia superficiale è stata calcolata col metodo di Owens e Wendt [79].....	79
3.1.6.2: BF preparate da una soluzione 1% wt/vol PS/cloroformio depositata su substrati in condizioni statiche (RH=75%, 23 °C), marker 100µm.....	83
3.1.6.3: BF preparate da una soluzione 1% wt/vol PS/disolfuro di carbonio depositata su vari substrati in condizioni statiche (RH=75%, 23 °C), marker 100µm.....	84
3.1.6.4: BF preparate da una soluzione 1% wt/vol PS/diclorometano depositata su vari substrati in condizioni statiche (RH=75%, 23 °C), marker 100µm.....	85
3.2.1: solventi utilizzati per preparare morfologie microparticellari con il metodo delle BF. I dati sono ricavati da vari handbook [98-101].....	90
3.2.2: HSP per solventi e polimeri usati nella preparazione di microparticelle polimeriche.....	90

3.2.1.1: micrografie SEM dei film preparati depositando una soluzione PS/THF al 1% wt/vol su vari substrati, in ambiente umido o secco. (marker = 100 μm).....	91
3.2.1.2: micrografie SEM dei film preparati depositando una soluzione PS/MEK al 1% wt/vol su vari substrati, in ambiente umido o secco. (marker = 100 μm).....	92
3.2.1.3: micrografie SEM dei film preparati depositando una soluzione PS/acetone al 1% wt/vol su vari substrati, in ambiente umido o secco. (marker = 100 μm).....	93

ELENCO DEI GRAFICI

3.1.3.1.1: influenza del contenuto di Jeffamine sul diametro dei pori del film in SAN25.....	60
3.1.3.1.2: influenza del contenuto di Jeffamine sulla circolarità dei pori del film in SAN25.....	60
3.1.3.1.3: influenza del contenuto di Jeffamine sulla regolarità dei pori del film in SAN25.....	61
3.1.3.1.4: influenza del contenuto di Jeffamine sul grado di ordine del film in SAN25.....	61
3.1.3.2.1: influenza del contenuto di Jeffamine sul diametro dei pori del film in SAN33.....	63
3.1.3.2.2: influenza del contenuto di Jeffamine sulla circolarità dei pori del film in SAN33.....	63
3.1.3.2.3: influenza del contenuto di Jeffamine sulla regolarità dei pori del film in SAN33.....	64
3.1.3.2.4: influenza del contenuto di Jeffamine sul grado di ordine del film in SAN33.....	64
3.1.3.3.1: Confronto delle dimensioni dei pori dei film in SAN33 e SAN25.....	65
3.1.3.3.2: Confronto della circolarità dei pori dei film in SAN33 e SAN25.....	65
3.1.3.3.3: Confronto della regolarità dei pori dei film in SAN33 e SAN25.....	65
3.1.3.3.4: Confronto del grado di ordine dei film in SAN33 e SAN25.....	66

3.1.5.1: RED per i solventi utilizzati. In rosso: solventi che non danno BF; in verde: solventi che danno BF; in azzurro: solvente che dovrebbe dare BF ma sperimentalmente non le genera.....	78
--	----

GLOSSARIO

AFM	Atomic Force Microscopy
AN	acrilonitrile
BF	Breath Figures
CAB	acetato butirrato di cellulosa
DMF	dimetilformammide
FFT	Fast Fourier Transform
G	coeff. di Gini (regolarità dimensionale dei pori); vetro non trattato
GW	vetro idrofilo trattato con soluzione piraña
GWF	vetro idrofilo trattato con silano fluorurato
GWG	vetro idrofilo silanizzato con glicidossipropiltrimetossisilano
GWO	vetro idrofilo silanizzato con octiltri-tossisilano
HSP	Hansen Solubility Parameter
LED	Light Emitting Diod
MEK	metiletilchetone
Mw	peso molecolare
OCA	Optical Contact Angle
OLED	Organic Light Emitting Diode
PD	Pores Diameter
PDMS	polidimetilsilossano
PE	polietilene
PET	polietilentereftalato
PI	poli-immide

PP	polipropilene
PS	polistirene
PS192k	polistirene con peso molecolare 192000 g/mol
PS-b-PAA	copolimero a blocchi polistirene-acido poliacrilico
PS-b-PB	copolimero a blocchi polistirene-acido polibutadiene
PS-PPP	copolimero polistirene-poliparafenilene
PVC	polivinilcloruro
RBF	Reverse Breath Figures
RED	Relative Energy Difference
S	entropia conformazionale (grado di ordine dei film)
SAN	copolimero stirene-acrilonitrile
SAN25	copolimero stirene-acrilonitrile con 25% di acrilonitrile
SAN33	copolimero stirene-acrilonitrile con 33% di acrilonitrile
SEM	Scanning Electron Microscopy
THF	tetraidrofurano
VIPS	Vapor Induced Phase Separation
WSi	wafer di silicio
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE

Nel corso degli ultimi anni la comunità scientifica ha rivolto crescente interesse verso film polimerici con superfici porose, possibilmente con porosità altamente ordinate. Tali film hanno infatti potenziali applicazioni in svariati campi quali la chimica, la biologia, l'ingegneria tissutale, l'ottica e l'elettronica, il settore della catalisi, della sensoristica o quello dei filtri ad alta selettività.

Nel settore automotive, film polimerici di questo tipo potrebbero trovare diretta applicazione come rivestimenti antiriflesso o superidrofobi.

Film di questo tipo possono essere ottenuti mediante tecniche *top-down*, come la fotolitografia [1], ma, recentemente, anche con approcci di tipo *bottom-up*, in cui il *template* per ottenere il film poroso è ricavato mediante tecniche di *self-assembling*. In questo caso i *templates* sono preparati a partire da particelle colloidali [2-6] o emulsioni [7] e al termine del processo si possono ottenere film polimerici con pori ordinati di dimensioni nanometriche (alcune decine di nanometri) o micrometriche (fino a decine di micrometri).

I metodi che utilizzano *templates* hanno due peculiarità: a) la dimensione del *template* è fissa; b) il *template* è spesso sacrificale e quindi utilizzabile una sola volta.

Tali svantaggi hanno portato alla ricerca di metodi alternativi per la produzione di film polimerici porosi e un metodo dinamico molto versatile è quello delle *Breath Figures* (BF).

Le *Breath Figures* potrebbero essere semplicemente definite come il particolare ordinamento spaziale dell'acqua che si ottiene respirando (*breath*) su una superficie fredda, sia essa solida oppure liquida. Per analogia, il termine *Breath Figures* è utilizzato per designare la morfologia indotta dalla configurazione delle gocce che si ottengono per condensazione di un liquido da una fase gassosa su una superficie che non sia bagnata dal liquido stesso.

In particolare, se dell'aria umida viene fatta fluire sulla superficie di una soluzione polimerica diluita, il raffreddamento provocato dall'evaporazione del solvente basso

bollente, provoca la condensazione delle gocce di acqua sulla superficie della soluzione stessa. Queste gocce, per effetto di meccanismi termodinamici (es. l'effetto Marangoni) tendono a disporsi in maniera ordinata. La rimozione completa del solvente e l'evaporazione dell'acqua lascia sulla superficie polimerica l'impronta delle gocce.

In questo metodo quindi, il mezzo che funge da *template* per la preparazione del film strutturato sono semplicemente le gocce d'acqua.

I paragrafi successivi mostreranno come il metodo delle BF può avere una versatilità e una economicità particolarmente interessante anche nell'ottica di uno scale up industriale.

1.1 I primi studi

La formazione delle BF è sempre stato un fenomeno affascinante. I primi studi sull'argomento, avviati da Aitken [8] e Rayleigh [9, 10], risalgono ai primi del '900. Inizialmente il metodo delle BF era utilizzato per individuare facilmente e velocemente contaminazioni oleose su superfici vetrose, ma la prima indagine approfondita sulla crescita delle gocce di condensa su di una superficie fredda risale al 1986 [11]. Nel loro lavoro, Knobler e Beysens evidenziarono come il processo di nucleazione e accrescimento delle gocce di acqua su una superficie fosse legato alla bagnabilità e alla rugosità della superficie stessa.

Facendo fluire vapore soprassaturo su una superficie silanizzata osservarono tre differenti regimi di crescita:

- a) inizialmente, tipicamente a $t \leq 1s$ dall'inizio del flusso di vapore, la superficie viene ricoperta da uno strato omogeneo di piccole goccioline che danno rapidamente coalescenza;
- b) a tempi intermedi, tipicamente $1 < t \leq 300s$, le gocce sono ordinatamente disposte e il raggio R di una goccia può essere rappresentato dalla legge $R \approx t^n$ con $n = 0.23 \pm 0.05$. Quando le gocce diventano sufficientemente grandi da toccarsi, questa crescita viene interrotta dalla coalescenza. Dopo aver dato coalescenza la dimensione della goccia aumenta repentinamente, ma in seguito la legge di accrescimento resta invariata (figura 1.1.1);
- c) a tempi lunghi, $t \geq 300 s$, si formano piccole gocce tra quelle grandi già presenti, e la distribuzione dei raggi diventa bimodale.

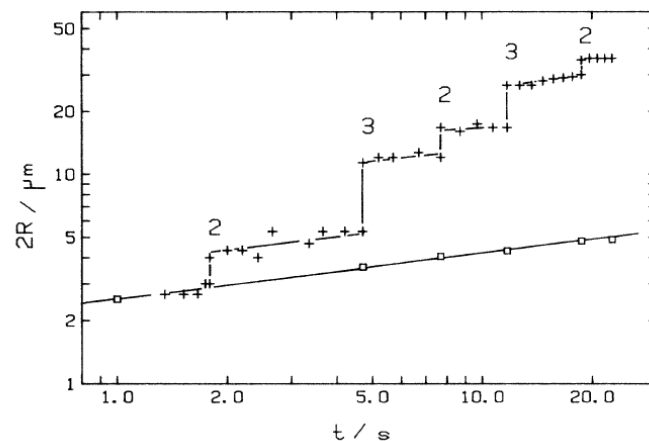


Figura 1.1.1: crescita di una singola goccia. Il numero sopra i segmenti verticali indica quante gocce hanno dato coalescenza. La linea inferiore, con pendenza 0.23, è stata ottenuta affiancando i segmenti tra i vari episodi di coalescenza [11].

Gli stessi autori hanno investigato ulteriormente il fenomeno, scoprendo che le BF si formano non solo su solidi, ma anche su liquidi.

Anche in questo caso la formazione delle BF procede attraverso tre stadi:

a) stadio iniziale: caratterizzato da gocce isolate, che non interagiscono fortemente, e da una bassa copertura della superficie da parte delle gocce; il raggio medio delle gocce varia seguendo la legge $R \propto t^a$ con $a=1/3$.

b) stadio di crossover: caratterizzato dal massimo grado di ricoprimento della superficie e da un marcato incremento nella velocità di accrescimento delle gocce; queste ultime sono separate da un film di liquido, e soggette a interazioni a corto raggio che contribuiscono a mantenere l'uniformità dimensionale delle gocce stesse.

c) stadio di coalescenza: caratterizzato da un grado di ricoprimento della superficie alto e costante, con crescita fortemente accelerata dalla coalescenza tra gocce. La legge di accrescimento diviene $R \propto t^a$ con $a=1$.

La differenza tra il meccanismo di crescita delle gocce d'acqua su di una superficie solida e su di un liquido, deriva dalla diversa natura dell'interazione tra le gocce stesse; sul solido le gocce hanno la forma di una sezione di sfera, mentre sul liquido (e nello specifico su olio di paraffina [12]) la forma è più vicina a quella di una sfera completa. In questo caso, sebbene l'acqua sia più densa dell'olio, le gocce non affondano completamente perché la tensione superficiale controbilancia il loro peso.

Contrariamente a quanto accade su superfici solide, le gocce di acqua su olio di paraffina non danno immediatamente coalescenza, in quanto separate da un sottile strato oleoso. Oltre alla spiegazione del meccanismo di crescita, Knobler e Beysens evidenziarono anche come attraverso i diversi stadi sopradescritti il *pattern* di goccioline evolve da una struttura completamente disordinata a una più ordinata, caratterizzata da un numero di coordinazione variabile tra 5 e 7 [12]. Il grado di ordine, già in questi primi studi, è stato valutato utilizzando il metodo dei poligoni di Voronoi, di cui si discuterà in seguito.

Più recentemente, nel 1994, Widawski, Rawiso e François scoprirono che il polistirene con architettura a stella e il copolimero a blocchi poli(para-fenilene)-polistirene (PPS) formavano gli *array* tipici delle BF quando una goccia delle loro soluzioni in disolfuro di carbonio (CS_2) era esposta ad un flusso di aria umida [13-15]. Al termine dell'evaporazione del solvente, l'impronta delle gocce d'acqua rimaneva sulla superficie del polimero. In questo caso quindi le gocce fungevano a tutti gli effetti da stampo per la microstrutturazione superficiale del film polimerico.

Questa tecnica di microstrutturazione di film polimerici apparve subito interessante, in quanto non richiedeva apparecchiature costose o complicate, ma il flusso di aria umida era facilmente generato facendo gorgogliare aria all'interno di una bottiglia contenete acqua. L'aria umidificata era poi convogliata attraverso un ugello sulla superficie della soluzione polimerica preventivamente depositata su un substrato piano (vedi figura 1.1.2).

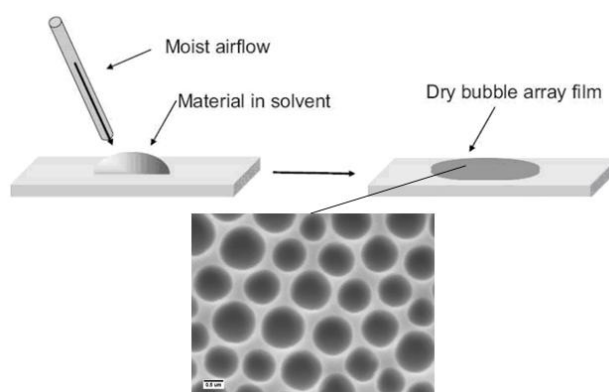


Figura 1.1.2: schema della formazione di film polimerici porosi in presenza di aria umida.

Nei suoi studi François ipotizzò che l'architettura molecolare a stella del polimero fosse

un elemento determinante nel meccanismo di formazione del *pattern* e che la coalescenza tra le gocce fosse impedita dalla precipitazione del polimero all'interfaccia tra acqua e soluzione polimerica.

In contrasto con le ricerche di François, Han [16] dimostrò che il polistirene carbossi-terminato in soluzione di disolfuro di carbonio e il polistirene lineare non modificato in soluzione di cloroformio erano in grado di generare gli *array* tipici delle BF quando depositati in ambiente umido.

Queste scoperte mostrarono come nessuna architettura polimerica particolare fosse necessaria per l'ottenimento della porosità superficiale.

In seguito a questi primi studi, il fenomeno delle BF è stato ampiamente indagato, prima per comprenderne il meccanismo, poi per preparare film polimerici porosi con reali possibilità di applicazione in vari settori.

1.2 Il meccanismo di formazione delle BF

Quando Widawski [13], nel 1994, ottenne il primo film polimerico poroso mediante il metodo delle BF, il meccanismo di formazione inizialmente proposto fu quello tipico del processo di inversione di fase, che è normalmente utilizzato nella produzione di membrane polimeriche porose.

Inoltre l'autore suggerì che un processo di gelazione del polistirene (PS) nel disolfuro di carbonio (CS₂) potesse avere un ruolo nella formazione delle porosità ordinatamente disposte.

In seguito François [17] evidenziò come nel processo di inversione di fase [18] è un non-solvente diffuso all'interno della soluzione polimerica concentrata che induce una separazione di fase. Nel metodo delle BF il solvente utilizzato era invece non miscibile con l'acqua (il non-solvente): in questo caso quindi, il non solvente (acqua) non è in grado di diffondere all'interno della soluzione polimerica che generalmente è diluita. Inoltre, anche l'ipotesi che la gelazione del PS potesse avere qualche ruolo, fu smentita utilizzando per gli esperimenti il 1,2-dicloroetano (C₂H₄Cl₂), solvente nel quale non fu osservata la formazione di una fase gel [14].

Questi primi studi furono seguiti da numerose altre evidenze sperimentali che mostravano come i pori sul film polimerico fossero il risultato della condensazione di gocce d'acqua sulla superficie della soluzione in seguito al raffreddamento indotto

dall'evaporazione del solvente volatile; le gocce rimangono intrappolate nella matrice polimerica al termine dell'evaporazione della maggior parte del solvente e alla fine, quando anche l'acqua condensata è evaporata completamente, sul film polimerico rimane l'impronta delle gocce [14, 16, 19-25].

La conferma più evidente a questa teoria viene dall'osservazione diretta della formazione del film poroso attraverso l'utilizzo del microscopio ottico. Le gocce condensano rapidamente sulla superficie della soluzione e si dispongono secondo la geometria tipica del *pattern* osservato sui film polimerici ottenuti col metodo delle BF [26-28].

In secondo luogo, la temperatura misurata vicino alla superficie della soluzione in evaporazione, è prossima a 0 °C [19] o inferiore [22]. Per un flusso di aria a temperatura ambiente (21 °C) con umidità relativa pari al 50%, il punto di rugiada è circa 10 °C: la condensazione dovrebbe quindi avvenire quando l'aria umida incontra la superficie fredda.

Inoltre, quando i film polimerici sono depositati in ambiente secco o con bassa umidità relativa, non si ottiene la struttura porosa, ma solo film lisci e trasparenti, a conferma che è l'umidità il fattore responsabile della formazione delle strutture ordinate [13, 14, 16, 17, 19-25,29].

Ovviamente, siccome le cavità superficiali del film poroso sono l'impronta delle gocce di acqua, l'ordine di un *array* di cavità deve necessariamente derivare dalla disposizione geometrica delle gocce stesse, come è stato dimostrato da Barrow [26] attraverso studi condotti con una microcamera ad alta velocità.

Alcuni dettagli sul processo di condensazione e crescita delle gocce di acqua sono stati trattati nel paragrafo 1.1, mentre si vuole ora fornire un breve sommario delle ipotesi avanzate per spiegare il meccanismo di impaccamento, e quindi ordinamento, delle goccioline di condensa.

Esistono differenti opinioni, ancora discordanti dopo circa 20 anni di studi abbastanza intensi sull'argomento delle BF.

Una delle ipotesi è che il flusso di aria e i moti convettivi sulla superficie della soluzione portino le gocce a disporsi secondo un impaccamento esagonale in *array* bi- o tri-dimensionali [14, 19].

Una interessante descrizione della formazione di un *array* 3D si può trovare nell'articolo

scritto da Srinivasarao, dove la formazione e la conseguente “cristallizzazione” delle BF è indicata come la causa principale della creazione di cavità con disposizione esagonale compatta in film polimerici ad alto spessore. Le gocce che condensano sulla soluzione polimerica iniziano a crescere come oggetti isolati, senza interazioni con le gocce vicine (figura 1.2.1).

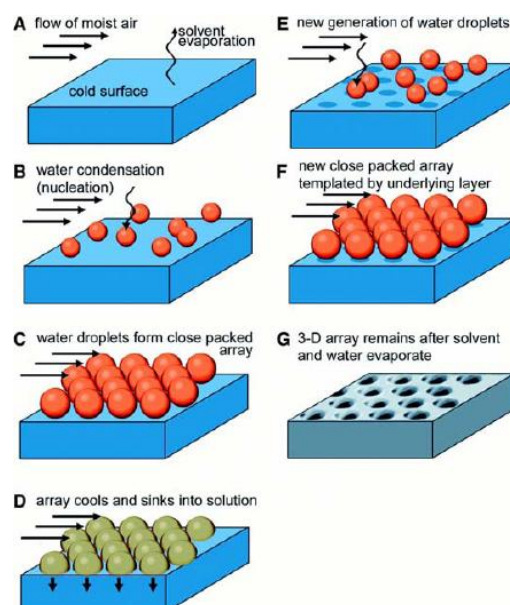


Figura 1.2.1: modello proposto da Srinivasarao per la formazione delle BF in film polimerici [19].

L'effetto combinato del flusso di aria umida e dei moti convettivi generati dal fenomeno dell'evaporazione, guida l'arrangiamento delle gocce in una configurazione esagonale compatta. Quando la superficie è completamente coperta di gocce, la differenza di temperatura tra la superficie della soluzione e le gocce decresce, e le gocce cominciano ad affondare nella soluzione polimerica. Nelle condizioni operative descritte dall'autore l'intero processo di evaporazione/raffreddamento, condensazione e ordinamento delle gocce, è ripetuto, con conseguente generazione di una architettura porosa tridimensionale.

Una opinione differente sul processo di formazione delle BF è stata proposta da Shimomura [23] e dai suoi collaboratori. Utilizzando diversi polimeri anfifilici, da complessi del DNA a complessi del politiofene e dell'azobenzene, gli autori hanno condotto svariate indagini, depositando varie soluzioni polimero/cloroformio in

condizioni di umidità controllata. Sulla base di tali esperimenti, il meccanismo proposto è imperniato sul fatto che quando le gocce di acqua condensano sulla soluzione, i complessi polimerici riducono la tensione superficiale tra acqua e cloroformio, stabilizzando quindi le gocce. Le gocce possono essere trascinate all'interno della soluzione da forze convettive oppure galleggiare sulla superficie e mentre il solvente e l'acqua evaporano si auto-assemblano in una struttura ordinata a nido d'ape (figura 1.2.2).

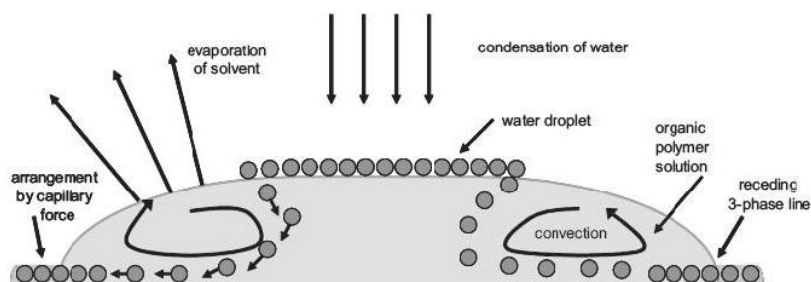


Figura 1.2.2: modello proposto da Shimomura per la formazione delle BF in film polimerici [23].

In aggiunta all'effetto dei moti convettivi, l'arrangiamento locale delle goccioline è favorito da interazioni di tipo attrattivo/repulsivo [14], forze capillari a corto raggio e moti browniani.

È evidente che è grazie alla mancata coalescenza tra le gocce di acqua che si possono formare strutture porose ordinate con dimensioni uniformi. Tuttavia la ragione della mancata coalescenza non è chiara. I meccanismi proposti sono differenti.

Il primo, e forse quello di più immediata comprensione, è proposto da Pitois [14] ed indica la precipitazione del polimero all'interfaccia soluzione/acqua come la causa principale del fenomeno. Il polimero precipitando incapsula ogni goccia d'acqua e impedisce che gocce adiacenti possano coalescere. Secondo Pitois la capacità di precipitare all'interfaccia sarebbe però limitata a polimeri con morfologia a stella o polimeri in grado di formare micelle in soluzione. L'esperimento utilizzato per supportare tale affermazione ha infatti mostrato (da osservazione al microscopio) che PS-PPP o star-PS generano un film solido all'interfaccia acqua/soluzione mentre ciò non accade utilizzando PS lineare. L'ipotesi di Pitois sul fenomeno dell'incapsulamento delle gocce di acqua da parte del polimero è stata dimostrata attraverso osservazione diretta

del fenomeno di formazione delle BF attraverso il microscopio ottico da parte di Ma [28] proprio nel 2011.

Una ipotesi simile è quella suggerita da Mourran [29], secondo il quale il polimero ha un ruolo simile a quello di un tensioattivo (*surfactant*) in una emulsione.

Di altro avviso è invece Karthaus [21], secondo cui la coalescenza è evitata per ragioni termodinamiche e/o cinetiche. Nel caso di polimeri con proprietà anfifiliche è la termodinamica, intesa come tensione superficiale, a impedire la coalescenza, mentre per polimeri non anfifilici, come il PS, è la cinetica, ossia l'evaporazione molto veloce del solvente, che permette alle goccioline di restare separate e disporsi in maniera ordinata. Il solvente, secondo Karthaus, deve evaporare totalmente prima dell'inizio del processo di coalescenza, quindi è necessario utilizzare solventi basso bollenti.

Una spiegazione totalmente differente è invece quella proposta da Srinivasarao [19], secondo il quale è uno strato di aria tra le goccioline adiacenti a prevenirne la coalescenza. È stato infatti proposto che un fenomeno di convezione termo-capillare può essere indotto dal gradiente di temperatura presente tra la superficie della soluzione fredda (per evaporazione del solvente) e le gocce di acqua (più calde per effetto della transizione di fase gas-liquido). Inoltre, anche tra le gocce dello stesso liquido, può esistere un simile gradiente di temperatura, che genera un fenomeno di convezione termo-capillare noto come convezione di Marangoni [30]. Questo tipo di convezione è un movimento di fluido generato da una variazione di tensione superficiale indotta da una variazione di temperatura. Per la maggior parte dei liquidi la tensione superficiale decresce all'aumentare della temperatura. Quando due gocce dello stesso liquido che hanno una differenza di temperatura che eccede un certo valore minimo sono poste a contatto in aria, moti convettivi superficiali inducono moti convettivi anche nel fluido circostante, ossia l'aria che avvolge le gocce. Quindi, due gocce che appaiono in contatto tra loro sono in realtà separate da un sottile strato di aria.

Oltre a questa spiegazione Srinivasarao [19] propone una ulteriore ipotesi: il vapore del solvente che lascia la superficie della soluzione può tenere separate le gocce di acqua, impedendo la coalescenza. Secondo l'autore questo fenomeno avviene fino a quando il tempo di contatto apparente tra le gocce è minore del tempo impiegato dal vapore del solvente per allontanarsi dalla superficie passando attraverso gli interstizi tra le gocce.

Tutti i meccanismi riportati finora sono stati supportati sperimentalmente e gli scienziati

che si occupano del fenomeno delle BF sono in ampia parte concordi nell'indicare l'effetto Marangoni e la termo-capillarità come la causa della disposizione ordinata delle gocce di acqua.

D'altro canto però, vi è ancora confusione circa le fasi iniziali del processo, ossia le motivazioni per cui le gocce non danno coalescenza. Probabilmente tutti i meccanismi proposti sono corretti, ma non esiste una sola spiegazione valida per tutti i sistemi studiati e probabilmente, tra i vari fattori citati, l'uno può prevalere sull'altro a seconda dei materiali impiegati e delle condizioni operative.

Ad ogni modo la prova definitiva che la struttura a nido d'ape non è dovuta a micelle polimeriche o altri aggregati deriva da esperimenti condotti facendo condensare l'acqua su solvente puro (cloroformio) [21]. Dall'osservazione al microscopio si vede la formazione di una struttura esagonale sulla superficie (figura 1.2.3a), legata alla condensazione del vapore acqueo. Ovviamente in questo caso le gocce danno immediatamente coalescenza, distruggendo il *pattern* ordinato appena formato (figura 1.2.3b), al contrario di quanto accade utilizzando una soluzione contenente polimero.

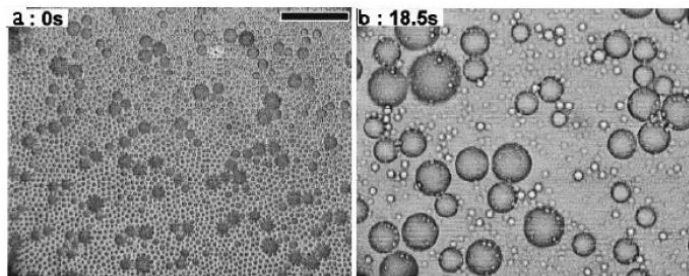


Figura 1.2.3: micrografia ottica [21] di gocce d'acqua condensate sulla superficie di cloroformio puro; a) struttura esagonale formata durante gli stadi iniziali; b) coalescenza.

1.3 Materiali utilizzati

Una grande varietà di polimeri è stata impiegata per fabbricare film porosi con il metodo delle BF. Questa vasta gamma di materiali include omopolimeri lineari [16, 19-21, 29], copolimeri a blocchi [13, 17, 22, 21, 29, 31-34], omopolimeri o copolimeri a stella [13, 22, 35], copolimeri anfifilici, complessi poli-ionici anfifilici [21, 23, 24]. È interessante notare che molto spesso questi polimeri hanno il polistirene come componente.

Le ricerche più recenti hanno ulteriormente allargato il portafoglio dei polimeri

utilizzabili, e si possono quindi elencare anche gli oligomeri [36], complessi del DNA [37], glicopolimeri [38-40]. Spesso si utilizzano additivi per promuovere la formazione delle BF e per introdurre funzionalità al film polimerico poroso. Tra questi si possono citare tensioattivi, perfluoropolietteri [41], nanoparticelle di varia natura (es. Ag [42, 43]) o addirittura nanotubi di carbonio [44-46]. Alcuni studi sono stati condotti anche sulla possibilità di generare film porosi ibridi organici-inorganici introducendo nella soluzione polimerica un precursore del componente inorganico, ad esempio un alcossido, da trasformare poi mediante reazione sol-gel [47].

Generalmente, i solventi utilizzati sono altamente volatili e immiscibili con l'acqua. Alcuni dei numerosi solventi riportati in letteratura sono disolfuro di carbonio, benzene, toluene, cloroformio, diclorometano, 1,2-dicloroetano, freon. Tra questi il disolfuro di carbonio è quello utilizzato più frequentemente.

La soluzione polimerica può essere depositata su vari tipi di substrati, il più comune è vetro, ma sono stati usati anche wafer di silicio, mica, PET.

La varietà dei materiali e delle coppie polimero/solvente utilizzate negli ultimi 20 anni circa, è ampissima e dalla letteratura emerge la complessità del processo: non è infatti raro che autori differenti ottengano risultati diversi pur utilizzando gli stessi sistemi polimerici e gli stessi solventi.

1.3.1 Il polistirene

Dopo una attenta valutazione della letteratura si è ritenuto necessario raccogliere in maniera ordinata (vedi tabella 1.3.1.1) le evidenze sperimentali che riguardano la formazione delle BF sul PS, per mostrare la complessità del fenomeno e le difficoltà di interpretazione dei risultati. Il PS è utilizzato come componente in molti polimeri che formano le BF, in differenti architetture. E' noto che l'architettura del polimero e la presenza di particolari gruppi terminali o additivi favorisce la formazione delle microstrutture porose, ma diversi autori hanno ottenuto buoni risultati anche utilizzando semplicemente PS lineare senza gruppi terminali idrofili o additivi in grado di stabilizzare le gocce di acqua (*surfactants*). Altri autori, hanno invece sostenuto fermamente che è impossibile ottenere un *pattern* poroso ordinato partendo da PS lineare. Qual è la ragione di queste discrepanze? L'ipotesi più probabile è che risultati tanto differenti ottenuti con la medesima coppia polimero/solvente derivino dalle

differenti condizioni sperimentali. Allo stato attuale, però, è praticamente impossibile trovare il fattore determinante che permette la formazione dell'*array* ordinato di pori.

Riferimento	Dettagli sperimentali e risultati
48	➤ Polimero: polistirene ➤ Solvente: benzene, cloroformio ➤ Concentrazione: 5 % wt ➤ Substrato: vetrino ➤ Quantità di soluzione depositata: 1, 3, 5, 10 µl ➤ Condizioni di deposizione: ambiente statico, RH = 80% ➤ Risultati: si ottengono BF in ogni caso, ma hanno un maggior grado di ordine quelle ottenute dal benzene.
35	➤ Polimero: PS lineare con Mw nel range 10000 - 300000 ➤ Solvente: disolfuro di carbonio ➤ Concentrazione: 1 wt%, 5 wt% ➤ Substrato: vetrino raffreddato a 5 °C ➤ Quantità di soluzione depositata: 50 µl ➤ Condizioni di deposizione: flusso di aria satura di vapore o ambiente statico ➤ Risultati: Non si ottengono BF in nessun caso
20	➤ Polimero: polistirene con Mw = 76 kg/mol ➤ Solvente: cloroformio ➤ Concentrazione: 7 wt% ➤ Substrato: vetrino ➤ Quantità di soluzione depositata: 30 µl ➤ Condizioni di deposizione: camera ad umidità controllata, RH = 80%, temperatura ambiente ➤ Risultati: si ottengono BF con un buon grado di ordine
16	➤ Polimero: PS lineare senza gruppi polari e con Mw = 1970k, 223.2k, 29.3k ➤ Solvente: toluene, cloroformio, disolfuro di carbonio, THF ➤ Concentrazione: 1 wt% ➤ Substrato: vetro ➤ Quantità di soluzione depositata: diversi microlitri ➤ Condizioni di deposizione: flusso di aria umida, RH = 46, 52, 56, 62, 77, 90%, temperatura ambiente ➤ Risultati: si ottengono BF con: - PS 223.2k in toluene, RH = 46 % - PS 223.2k in toluene, RH = 52 % - PS 223.2k in toluene, RH = 56 % - PS 223.2k in toluene, RH = 62 % - PS 223.2k in toluene, RH = 77 % - PS 223.2k in toluene, RH = 90 % - PS 223.2k in cloroformio, RH = 62 % - Non si ottengono BF con: - PS 29.3k in toluene, RH = 52 % - PS 1970k in toluene, RH = 52 % - PS 223.2k in disolfuro di carbonio, RH = 62 % - PS 223.2k in THF, RH = 62 % - PS 223.2k in toluene, RH > 90 % - PS 223.2k in toluene, RH < 46 %

49	➤ Polimero: PS lineare senza gruppi polari e con Mw = 12k, 13.7k, 45k, 200k, 227k ➤ Solvente: toluene, cloroformio, disolfuro di carbonio ➤ Concentrazione: da 0.5 a 4 g/100 ml ➤ Substrato: vetro ➤ Quantità di soluzione depositata: per coprire un'area di 1 cm² ➤ Condizioni di deposizione: camera ad umidità controllata, vapore prodotto per riscaldamento di acqua all'interno della camera ➤ Risultati: non si ottengono BF in nessun caso
50	➤ Polimero: PS lineare senza gruppi polari e con Mw = 80k, 180k, 45k, 490k, 550k ➤ Solvente: diclorometano, disolfuro di carbonio ➤ Concentrazione: varie ➤ Substrato: vetro, acqua ➤ Quantità di soluzione depositata: varie ➤ Condizioni di deposizione: flusso di aria, substrato freddo, deposizione su acqua ➤ Risultati: non si ottengono BF in nessun caso
51	➤ Polimero: PS senza gruppi polari e con Mw = 10k, 19.8k, 51k, 97.1k, 160k, 411k, 670k ➤ Solvente: diclorometano ➤ Concentrazione: 1 wt% ➤ Substrato: vetro silanizzato, film di poli-immide trattata con ozono ➤ Quantità di soluzione depositata: ? ➤ Condizioni di deposizione: camera ad umidità controllata, RH da 60 a 80%, temperatura controllata ➤ Risultati: si ottengono BF in ogni caso, ma l'array migliore si ottiene con PS 97.1k
52	➤ Polimero: miscela PS/PMMA , PS Mw = 18k ➤ Solvente: THF + acqua ➤ Concentrazione: 100 mg/ml ➤ Substrato: wafer di silicio ricoperto con SiO_x ➤ Quantità di soluzione depositata: ? ➤ Condizioni di deposizione: spin coater, RH = 5, 25, 50, 80% ➤ Risultati: non si ottengono BF sul PS
53	➤ Polimero: PS lineare con Mw = 140k ➤ Solvente: cloroformio ➤ Concentrazione: ? ➤ Substrato: vetro ➤ Quantità di soluzione depositata: ? ➤ Condizioni di deposizione: flusso di aria RH = 80% ➤ Risultati: non si ottengono BF
54	➤ Polimero: PS lineare senza gruppi polari ➤ Solvente: disolfuro di carbonio ➤ Concentrazione: 1 wt% ➤ Substrato: vetro 1 cm² ➤ Quantità di soluzione depositata: da 60.5 a 91.3 μl ➤ Condizioni di deposizione: camera ad umidità controllata, RH da 60 a 85%, Tsubstrato da 20 a 40 °C, Tcamera da 20 a 30 °C ➤ Risultati: si ottengono BF in ogni caso

55	➤ Polimero: PS lineare senza gruppi polari, vari Mw ➤ Solvente: disolfuro di carbonio ➤ Concentrazione: varie ➤ Substrato: vetro 0.5 x 1 cm² ➤ Quantità di soluzione depositata: 100 µl ➤ Condizioni di deposizione: camera satura di umidità, temperatura ambiente ➤ Risultati: si ottengono BF in ogni caso
27	➤ Polimero: PS lineare senza gruppi polari ➤ Solvente: disolfuro di carbonio ➤ concentrazione: 1 wt% ➤ Substrato: vetro con spessore 0.7 mm ➤ Quantità di soluzione depositata: 0.3 ml ➤ Condizioni di deposizione: camera ad umidità controllata, RH=60%, Tcamera=23 °C ➤ Risultati: si ottengono BF

Tabella 1.3.1.1: BF su PS secondo vari autori.

1.4 Fattori che influenzano la morfologia

1.4.1 Morfologia dei film e dimensioni dei pori

I film porosi sono formati da cavità semisferiche disposte in maniera esagonale compatta. In molti casi si ottiene un solo strato di cavità (2D). Strutture 3D, composte da più strati di cavità sferiche, possono comunque essere preparate in determinate condizioni [19, 14]. Le cavità superficiali generalmente hanno il diametro maggiore sotto la superficie del film, come schematizzato in figura 1.4.1.1.

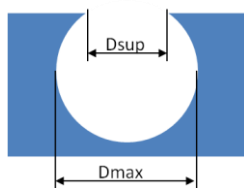


Figura 1.4.1.1: schema della morfologia di un poro.

I pori possono essere tra loro interconnessi o isolati. Srinivasarao [19] ha verificato l'interconnessione tra pori generati in un film di PS tramite indagine SEM, e risultati simili sono stati ottenuti anche da altri scienziati [22].

Al contrario, Boker, nei suoi studi, ha verificato la presenza di cavità isolate [20]. I risultati discordanti risiedono sicuramente nella differenza dei materiali e delle condizioni sperimentali utilizzate. In generale, i pori ottenibili con il metodo delle BF hanno diametri variabili tra 0.2 e 20 micron.

1.4.2 Fattori che influenzano la formazione delle BF

In estrema sintesi si è visto che due fattori principali influenzano la formazione dei film porosi. Il primo include le condizioni di deposizione, compresa la concentrazione della soluzione polimerica, il secondo riguarda la natura chimica dei materiali impiegati.

Le condizioni di deposizione, come l'umidità, la velocità del flusso di aria e anche il livello di vuoto [33] hanno una influenza sulle dimensioni dei pori e sulla morfologia del film.

Sebbene non sia possibile generalizzare, in quanto spesso i risultati sono contrastanti, si può dire che è stato riscontrato più volte che l'aumento dell'umidità e la riduzione della velocità dell'aria che incide sulla soluzione polimerica portano alla formazione di pori di dimensioni maggiori [23, 29].

Salvo rare eccezioni [52, 56], solitamente l'umidità deve essere superiore al 50% per ottenere film porosi, mentre in ambiente secco si ottengono film polimerici lisci [13, 19-21, 29].

Relativamente alla velocità dell'aria, si è visto come un aumento da 30 a 300 m/min porta ad una diminuzione del diametro dei pori da 6 a 0.5 micron [19]. La dimensione dei pori può essere modificata anche applicando un differente grado di vuoto alla camera in cui avviene la deposizione della soluzione. Li [33] ha mostrato come, mantenendo una umidità variabile tra il 70 e il 95% ma applicando un diverso livello di vuoto si possono variare le dimensioni dei pori da 6 a 17 micron. Ad alto vuoto si ottengono pori più grandi. L'autore indica l'utilizzo del vuoto come una alternativa semplice al controllo della velocità del flusso di aria umida, parametro spesso difficile da controllare in maniera omogenea su tutta la superficie della soluzione polimerica.

Il tempo di evaporazione del solvente, controllato indirettamente dalla quantità di soluzione depositata, gioca anch'esso un ruolo, ed in particolare si ottengono pori di dimensioni inferiori depositando piccoli volumi di soluzione polimerica [31, 57].

La concentrazione della soluzione polimerica deve essere ridotta per avere pori di dimensioni maggiori, anche se una soluzione eccessivamente diluita porta alla formazione di *pattern* irregolari [23].

Il modo in cui la natura chimica dei materiali impiegati influenza la formazione dei *pattern* ordinati di pori è ancora oggetto di studi, in quanto non esiste una spiegazione univoca ai fenomeni osservati.

Inizialmente si pensava che il polimero dovesse possedere una architettura molecolare a

stella o comunque fosse in grado di formare micelle con architettura a stella all'interno della soluzione [13, 14, 17].

Nei suoi primi esperimenti Widawski ha osservato che la lunghezza del blocco PS all'interno del copolimero PS-PPP utilizzato per formare le BF giocava un ruolo rilevante nel definire la morfologia finale del film, così come la lunghezza dei bracci e il numero dei bracci nel caso dell'utilizzo di PS con architettura molecolare a stella [13]. In particolare l'autore ha evidenziato come la regolarità delle strutture ottenute aumentasse con l'aumento del numero dei bracci del polimero a stella.

Anche la presenza di gruppi funzionali terminali è in grado di favorire la formazione di strutture porose e di variare le dimensioni dei pori ottenibili.

Sebbene sia stato più volte verificato che non è necessario l'utilizzo di polimeri con particolari architetture molecolari o di particolare natura chimica, è comunque evidente dalla letteratura che la formazione di BF ordinate è favorita dalla presenza di polimeri, additivi o nanoparticelle [43] in grado di stabilizzare le gocce di acqua.

Focalizzandosi sul solvente, è chiaro attendersi che quest'ultimo abbia una funzione fondamentale: la sua evaporazione provoca il raffreddamento della superficie della soluzione, la sua densità è coinvolta nel galleggiamento, o meno, delle gocce di condensa, e anche la sua tensione superficiale e la miscibilità con l'acqua influiscono sul fenomeno.

Srinivasarao ha trovato che, per il PS carbossi-terminato, l'utilizzo di un solvente meno denso dell'acqua (benzene o toluene) porta alla formazione di un *array* 3D di pori, mentre con l'impiego di disolfuro di carbonio (più denso dell'acqua) si genera un singolo strato di cavità [19].

I solventi generalmente più utilizzati sono quelli immiscibili con l'acqua e solitamente il disolfuro di carbonio è quello che funziona meglio ed è da considerarsi la prima scelta quando si affronta lo studio di un sistema polimerico sconosciuto [58].

In alcuni casi vengono impiegati anche solventi miscibili con l'acqua, generalmente il THF.

Park e Kim hanno verificato che l'acetato butirato di cellulosa (CAB) è in grado di formare BF anche quando depositato a partire da una soluzione di THF [59]. La figura 1.4.2.1 mostra chiaramente che gli *array* di BF possono essere ottenuti anche partendo da una soluzione con solvente miscibile con l'acqua, anche se, indubbiamente, la

morfologia dei film ottenuti è differente, se confrontata a quelli preparati a partire da una soluzione CAB/cloroformio. In questo caso infatti si vede che il film presenta più strati di cavità non ordinate (al contrario delle strutture regolari 3D ottenute da Srinivasarao), come evidente dalla immagine in sezione (figura 1.4.2.2e), mentre utilizzando il THF si ottiene un monostrato di pori.

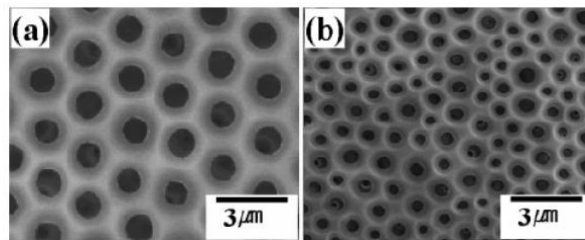


Figura 1.4.2.1: immagini SEM dei *pattern* ottenuti dalla evaporazione di CAB in THF: (a) RH=80%; (b) RH=65%. [59].

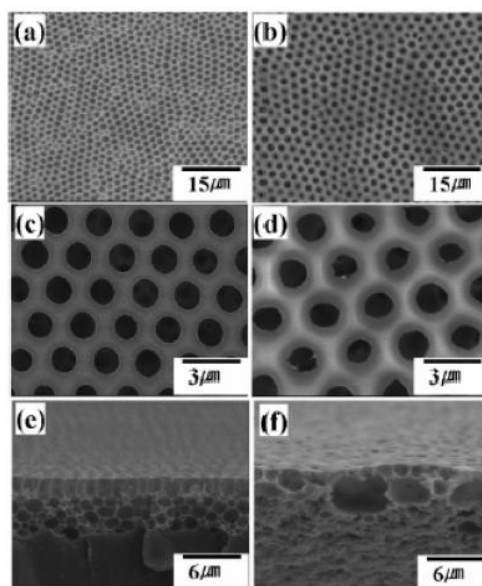


Figura 1.4.2.2: immagini SEM dei *pattern* ottenuti dalla evaporazione di CAB in cloroformio (a,c,e) e in THF (b, d, f); basso ingrandimento (a, b), alto ingrandimento (c, d) e sezione (e, f). [59].

La spiegazione proposta da Park e Kim per il differente comportamento del THF è la seguente: quando le gocce di condensa si formano sulla superficie della soluzione col cloroformio, risultano immerse e la coalescenza tra le gocce è impedita dall'immiscibilità tra acqua e solvente. Al termine dell'evaporazione del solvente rimane quindi un

multistrato di cavità. Quando le gocce d'acqua condensano sul THF, invece, affondano, ma in questo caso possono coalescere e miscelarsi con la soluzione. La concentrazione del polimero vicino alla superficie però cresce e la solidificazione avviene più velocemente che nella parte centrale del film; il polimero concentrato in superficie previene quindi la coalescenza delle gocce d'acqua e la dispersione di queste ultime nel THF.

Oltre al CAB anche altri polimeri formano BF se depositati in ambiente umido da soluzioni di THF, ad esempio il PS mono-carbossi terminato, il PMMA e il SAN [60].

Polimero e solvente hanno probabilmente un effetto combinato nella formazione delle BF: l'ipotesi avanzata da Mourran, in questo senso, considera il sistema polimero/solvente, e indica la tensione interfacciale del polimero all'interfaccia acqua/soluzione, come il fattore fondamentale che controlla la stabilità e la dimensione del *pattern* [29]. Mourran ha misurato la tensione interfacciale con il metodo della goccia pendente, ed ha dimostrato che la morfologia del *pattern* è direttamente legata alla variazione della tensione interfacciale ($\Delta\gamma = \gamma_{\text{acqua/solvente}} - \gamma_{\text{acqua/(polimero + solvente)}}$). Ad esempio, le sue misure mostrano che una soluzione di P(MMA-co-(HFPO)₃MA) in freon, ha un valore di $\Delta\gamma$ maggiore (14 mN/m) di una soluzione in diclorometano ($\Delta\gamma = 1$ mN/m). Quando i due solventi sono utilizzati per preparare film porosi in P(MMA-co-(HFPO)₃MA), la soluzione P(MMA-co-(HFPO)₃MA)/freon genera film con *array* di cavità regolari, mentre quella in diclorometano no.

Recentemente anche Migliaresi [61] ha indagato l'effetto della tensione interfacciale e della cinetica (tempo di evaporazione del solvente) sulla morfologia dei film porosi di PDLLA depositato in ambiente umido da una soluzione di cloroformio o etilacetato. I tempi di evaporazione del solvente sono stati variati utilizzando differenti velocità del flusso di aria umida. Gli autori hanno concluso che la morfologia finale del film dipende congiuntamente da fattori cinetici e dalla tensione interfacciale tra soluzione polimerica e acqua. In particolare la tensione interfacciale regola la dimensione dei pori e l'abilità del polimero di incapsulare le gocce di acqua, portando eventualmente alla generazione di film porosi multistrato. Quest'ultimo fenomeno però è contrastato da aspetti cinetici, che sono quindi quelli che realmente controllano la morfologia finale del film. Tempi di evaporazione eccessivamente ridotti, non consentirebbero infatti la formazione di film con più strati porosi.

Un fattore solo marginalmente considerato è il substrato su cui viene depositata la soluzione polimerica. Sebbene non sia ancora chiaro il suo effetto, i pochi studi riguardanti questo aspetto mostrano che anche il substrato e l'interazione che questo ha con il solvente gioca un ruolo nella formazione di *pattern* più o meno ordinati [31, 62-65].

1.5 Applicazioni

Come già introdotto, gli *array* di BF funzionano da *template* per la formazione di strutture porose ordinate a nido d'ape. Fra i *templating methods*, ossia tutti quei metodi che portano alla strutturazione o microstrutturazione superficiale dei materiali, quello delle BF è relativamente semplice. In primo luogo il *template* è preparato con facilità ed è completamente rimosso in poche decine di secondi. In secondo luogo le dimensioni delle strutture (pori) ottenibili, possono essere controllate dinamicamente, entro certi range, cambiando le condizioni di deposizione e i materiali utilizzati [19].

Molte sono le potenziali applicazioni dei film porosi ottenuti con il metodo delle BF che sono state proposte, e molte altre ancora probabilmente restano da esplorare.

L'utilizzo più banale è quello che sfrutta semplicemente la porosità dei film ottenuti, senza considerarne anche la struttura ordinata, come ad esempio nel campo dei materiali isolanti termici o acustici. La disposizione altamente ordinata dei pori apre però la porta a molte altre possibili applicazioni.

Uno dei possibili utilizzi è quello nel campo dei materiali a band gap fotonico. Un altro è nel campo della biologia, come materiali per colture cellulari o *scaffold* nel campo dell'ingegneria tissutale [66]. Ancora, un utilizzo di grande attualità, sarebbe nel campo dell'optoelettronica come celle solari. In più, come suggerito da Srinivasarao, i film porosi possono fungere da micro-becher per analisi in parallelo di piccole quantità di sostanze [19] o come *array* di microlenti [67]. Infine, questi film potrebbero trovare applicazione nel campo dei materiali adsorbenti o delle superfici catalitiche o come membrane selettive o sensori [20, 34].

Nonostante le applicazioni proposte dai ricercatori siano numerose, in realtà solo pochi esperimenti hanno veramente riguardato l'utilizzo dei film porosi per applicazioni reali successive.

Alcuni esempi, basati sulla letteratura recente, sono descritti nei paragrafi seguenti.

Film porosi di copolimeri anfifilici contenenti lattosio o gruppi carbossilici come catene laterali, e complessi poli-ionici a base di polisaccaridi anionici, sono stati utilizzati come siti adesivi per la crescita cellulare [68]. Nishikawa et al. [69, 70] hanno dedicato studi approfonditi per utilizzare i film porosi come membrane artificiali per la produzione di vasi sanguigni.

Più recentemente, film auto supportanti per la riparazione dei tessuti e *mesh* viscoelastiche per la coltura cellulare sono state ottenute utilizzando acqua come substrato nella deposizione della soluzione polimerica [70]. In questo caso è anche possibile ottenere una anisotropia della *mesh* viscoelastica semplicemente attraverso una azione di stiramento meccanico (figura 1.5.1).

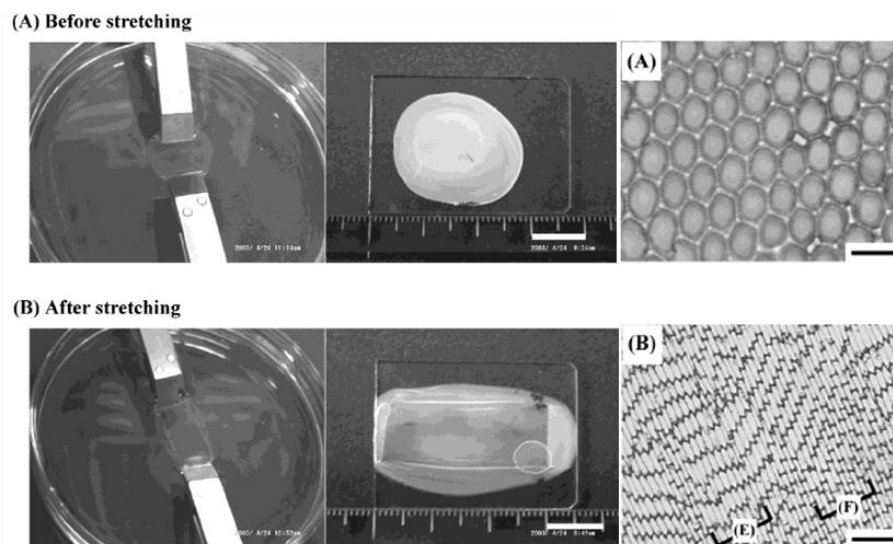


Figura 1.5.1: *mesh* viscoelastiche prodotte da Nishikawa [70]. Marker 5 μm.

Sempre nel campo della biologia, Min [32] ha prodotto *pattern* di proteine sfruttando il fatto che le cavità dei film porosi ottenuti con il metodo delle BF possono contenere gruppi funzionali (di solito disposti all'interno della cavità per via di fenomeni di migrazione all'interfaccia soluzione/goccia d'acqua) in grado di legare molecole proteiche.

Un'altra interessante applicazione sempre nel campo della rigenerazione cellulare è quella proposta da Tsurama [71].

In questo caso i film porosi ordinati preparati con il metodo delle BF sono stati utilizzati

per la coltura di cellule neurali, con lo scopo di investigare l'effetto della morfologia del substrato sulla crescita e sulla morfologia delle cellule stesse.

L'interessante risultato osservato è che la morfologia delle cellule neurali cambia a seconda delle dimensioni dei pori del film poroso e quindi è possibile modificare la morfologia delle cellule variando le dimensioni del *pattern*. Questo suggerisce senza dubbio la grande utilità che potrebbero avere questi film porosi nel campo dell'ingegneria dei tessuti neurali.

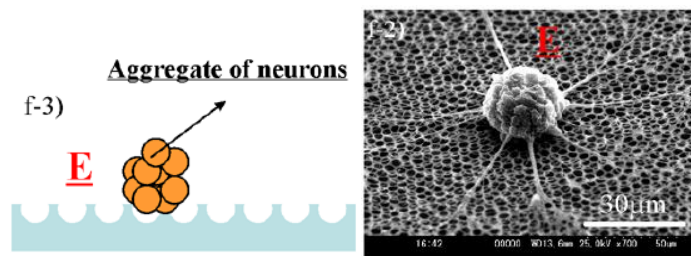


Figura 1.5.2: crescita di cellule neurali su film polimerici strutturati con il metodo delle BF [71].

Ma il campo dell'ingegneria tissutale, seppur molto affascinante e di grande interesse, non è l'unico a offrire esempi di utilizzo delle BF.

Depositando alluminio all'interno di un film poroso fotoreticolato (per renderlo stabile) sono stati preparati dei micro contenitori metallici [22].

Nell'articolo pubblicato da Haupt [72], il *pattern* ottenuto con il metodo delle BF (copolimero del metilmetacrilato e di un metacrilato con un sostituito trimerico di esafluoropropilenossido, dissolto in freon e depositato su un substrato semiconduttore) è stato utilizzato come maschera litografica per strutturare le superfici di materiali semiconduttori. Il metallo è depositato sul film poroso prodotto con il metodo delle BF e successivamente rimosso per creare due strutture complementari: un *array* di dischi metallici e un *network* metallico. La periodicità laterale del *pattern* può essere variata tra 300 nm e diversi micron, coprendo aree macroscopiche. Utilizzando il *pattern* di dischi metallici come maschera in un processo di *dry-etching* con plasma, gli autori sono stati in grado di fabbricare cristalli fotonici bidimensionali in silicio. Inoltre hanno utilizzato il *network* metallico complementare per la produzione di filtri dicroici. La sottile rete metallica infatti, agisce come filtro nella regione dell'infrarosso grazie alle sue ridotte dimensioni laterali.

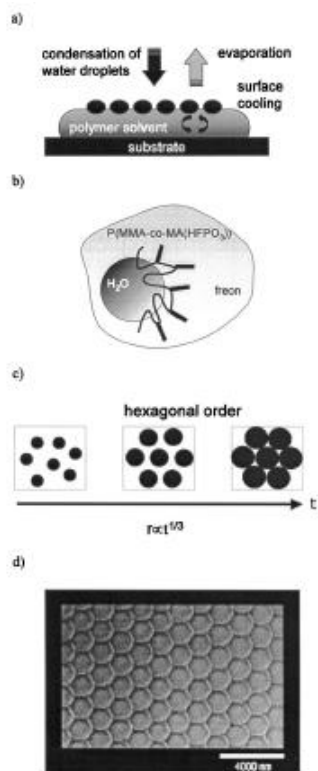


Figura 1.5.3: (a) condensazione delle gocce di acqua sulla superficie polimerica. (b) interazione tra le gocce di acqua e il polimero. La parte idrofila del polimero supporta l'interazione del polimero con la goccia di acqua, mentre la parte fluorurata idrofoba stabilizza l'interfaccia tra le gocce e il solvente. Il polimero così disposto impedisce la coalescenza delle gocce. (c) illustrazione della crescita delle gocce e della formazione del *pattern* esagonale. (d) immagine SEM del polimero poroso risultante, su substrato di silicio. [72]

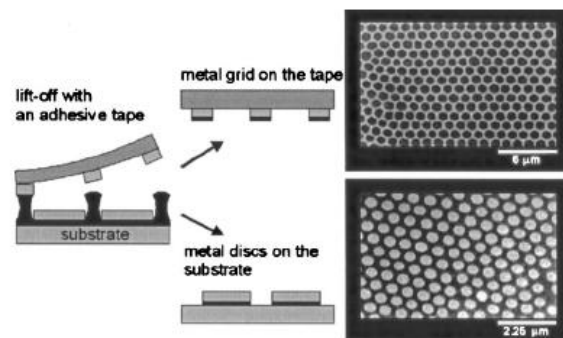


Figura 1.5.4: Sinistra: processo di rimozione di parte del metallo depositato sul film poroso. Un nastro adesivo solleva la griglia metallica depositata sulla sommità delle pareti laterali del *pattern* polimerico, separandola dai dischi metallici che risiedono invece sul fondo delle cavità della struttura a nido d'ape. Destra: immagini SEM delle strutture risultanti. L'immagine superiore mostra la griglia metallica (oro) sul nastro adesivo. Tale griglia è poi stata utilizzata come filtro dicroico. L'immagine inferiore mostra invece i dischetti in oro sul substrato di silicio, successivamente usati come maschera per la fabbricazione di cristalli fotonici. [72]

Recentemente Pintani [73] ha sviluppato una procedura per la fabbricazione di LED micro strutturati basati sui *pattern* generati con il metodo delle BF.

Le BF sono formate in un copolimero fluorurato (NFG) e poi usate per produrre stampi in PDMS con protrusioni micrometriche. Tali stampi sono poi impiegati per strutturare un film sottile di poli-immide (PI) come mostrato in figura 1.5.5. Il film di PI così strutturato è la base per la fabbricazione di micro LED ad alta efficienza.

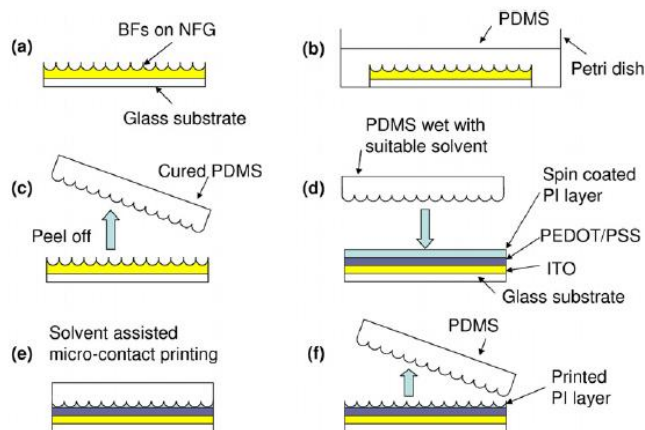


Figura 1.5.5: (a) BF sul polimero NFG depositato su vetro; (b) il substrato è posto in una piastra Petri e ricoperto con PDMS; (c) una volta reticolato, lo stampo in PDMS è rimosso dal substrato strutturato; (d) lo stampo è utilizzato, dopo essere stato bagnato con apposito solvente, per la strutturazione di un film

di PI depositato a sua volta su un supporto multistrato di materiali adatti per la fabbricazione di LED.; (e) lo stampo viene premuto contro il film in PI fino a completa evaporazione del solvente; (f) lo stampo viene rimosso e sul film di PI rimane una replica del *pattern* inizialmente ottenuto con il metodo delle BF. [73]

Una interessante applicazione è quella proposta da Park [74], il quale ha utilizzato il metodo delle BF per produrre rivestimenti antiriflesso nel campo del vicino infrarosso. Depositando, in ambiente umido, con il metodo dello *spin-coating* (cfr. par. 3.1.3.3 per descrizione dello *spin-coating*) una soluzione di acetato butirrato di cellulosa (CAB) in THF e variando la concentrazione della soluzione e la velocità di rotazione, l'autore ha prodotto un film sottile con due differenti morfologie: uno strato superiore ed uno inferiore rispettivamente ad alta e bassa porosità. Il film poroso prodotto applicato come *coating* sul vetro esibisce una riflettanza inferiore all'1% nella regione del vicino infrarosso.

Più recentemente, nel 2009, anche Vohra ha utilizzato le BF per produrre OLED [75].

Yabu e Shimomura (e in seguito Wu, Chiang e Hsu [54], con una procedura simile) hanno

riempito l'array di BF preparato su PS con PDMS [67]. Al termine della reticolazione a 300 °C l'array originale è stato rimosso ed è stato ricavato un array di microlenti, come mostrato in figura 1.5.6.

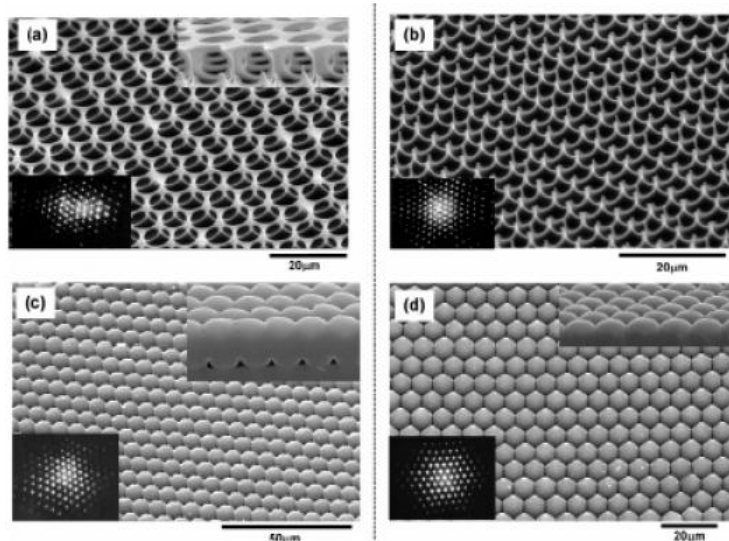


Figura 1.5.6: Immagini SEM di (a) film poroso di PS; (b) *pillar structure* ottenuta “pelando” il film poroso di PS con del nastro adesivo; (c) array di sfere in PDMS ottenuto dalla geometria (a); (d) array di emisfere di PDMS ottenuto dalla geometria (b). [67]

Superfici superidrofobe e superlipofobe sono considerate interessanti dalla comunità scientifica in quanto auto-pulenti, repellenti allo sporco e con scarsa bagnabilità. Le proprietà superidrofobe sono ottenute sia grazie alle caratteristiche chimiche del materiale, sia grazie alla morfologia superficiale della superficie stessa. È infatti noto che una rugosità superficiale microscopica è in grado di aumentare di diminuire la bagnabilità della superficie (effetto Loto). Shimomura e i suoi collaboratori hanno condotto studi sulla capacità di un poliacrilato fluorurato strutturato con il metodo delle BF, di aumentare l'angolo di contatto tra il film e l'acqua, confrontandolo con il valore rilevato sul medesimo film liscio, privo di BF [76]. Angoli di contatto con acqua di 117° sono stati ottenuti sul film strutturato con le BF e tale valore è stato incrementato fino a 170° rimuovendo la parte superiore del film poroso con nastro adesivo e ottenendo una struttura tipo *pincushion* (puntaspilli) con *pillars* (piccole protrusioni) (figura 1.5.7).

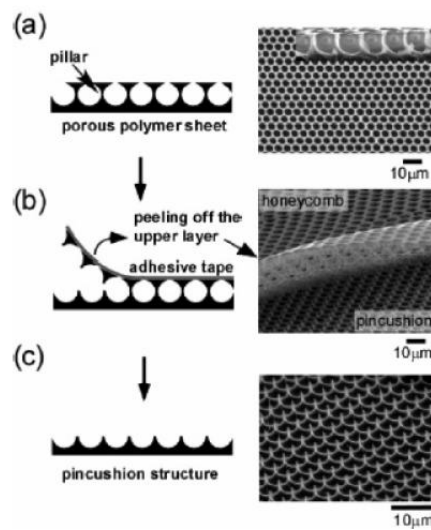


Figura 1.5.7: Generazione di strutture tipo *pincushion* a partire dall'*array* di BF su poliacrilato fluorurato. [76]

Anche Zander et al. [51] hanno sviluppato superfici superidrofobe. *Array* regolari di micro pori sono stati generati in un film di polistirene di-carbossi terminato sfruttando l'auto-assemblamento delle goccioline di condensa. Utilizzando questo *pattern* regolare di pori come stampo, l'analogo *array* di *pillars* (protuberanze) è stato trasferito su un film in silicone (figura 1.5.7). La superficie del silicone così strutturata ha mostrato una maggiore idrofobicità rispetto al medesimo materiale con superficie non strutturata, come misurato attraverso l'angolo di contatto (fino a 142° sul film di silicone micro strutturato).

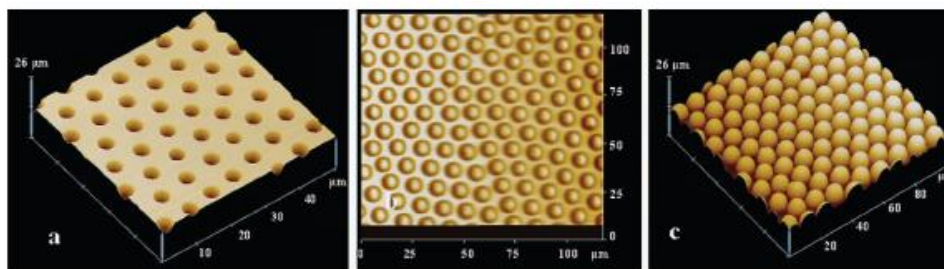


Figura 1.5.8. Immagine AFM di *pillars* in silicone. (a) *Breath figure template*, (b) micrografia ottica dei *pillars*, e (c) micrografia AFM dei *pillars*. [51]

Infine, una delle applicazioni più recenti dei *pattern* di BF è quella dei cosiddetti sensori

“*stimuli responsive*”. Un esempio di questo tipo di applicazione è stato recentemente presentato da Billon, il quale ha sviluppato un sensore di pH utilizzando film porosi del copolimero a blocchi PS-*b*-P4VP (polistirene-*b*-poli (4-vinilpiridina)). Tali film infatti mostrano angoli di contatto differenti con soluzioni a diverso pH [34].

1.6 Il metodo delle Breath Figures nella produzione di film polimerici con morfologia superficiale microparticellare

Recentemente è stato riportato in letteratura che è possibile ottenere microsfele polimeriche utilizzando il metodo delle BF con una atmosfera alcolica al posto di quella umida. Il processo è stato denominato dagli autori *Reverse Breath Figure* (RBF) ed è stato suggerito che il requisito fondamentale per l’ottenimento delle particelle polimeriche fosse l’atmosfera alcolica [77].

Le morfologie ottenute sono quelle di figura 1.6.1.

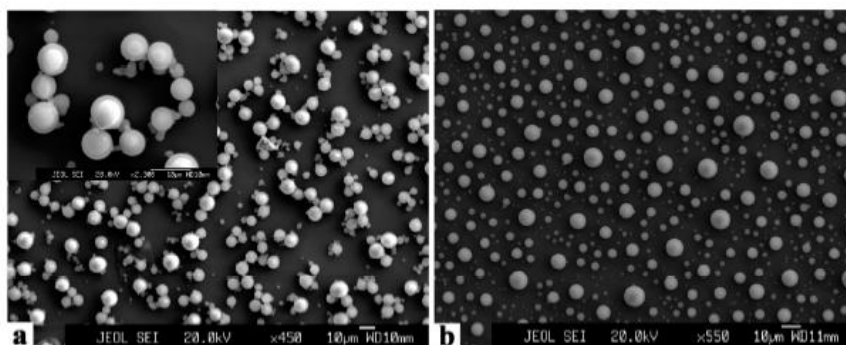


Figura 1.6.1: immagini SEM dei *pattern* di microsfele preparate da una soluzione 1% wt/V di polimero/toluene in ambiente saturo di vapore di metanolo a temperatura ambiente. I polimeri usati sono: (a) polistirene-*b*-butadiene lineare; (b) polistirene-*b*-butadiene *star-shaped*.

In realtà morfologie simili possono essere ottenute anche in presenza del semplice vapore acqueo se viene scelta correttamente la coppia polimero/solvente da depositare. Infatti, utilizzando un solvente immiscibile con l’acqua, le gocce possono condensare sulla superficie della soluzione polimerica e formare il *pattern* poroso ordinato (BF).

Diversamente, quando il solvente è miscibile con acqua, e l’acqua è non-solvente per il polimero (come accade per la maggioranza dei polimeri), si verifica il fenomeno della *Vapor Induced Phase Separation* (VIPS) che porta alla formazione di morfologie

differenti, tra cui quella micro particellare [78]. Il non-solvente (acqua) è infatti in grado di diffondere all'interno della soluzione polimerica inducendo il fenomeno dell'inversione di fase.

Indipendentemente dal nome utilizzato per descrivere il fenomeno, sia questo RBF o VIPS, rimane il fatto che il semplice setup sperimentale utilizzato per produrre film porosi con il metodo delle BF può essere utilizzato per produrre anche microparticelle polimeriche.

1.7 Scopo della tesi

Le attività di ricerca svolte durante il periodo di dottorato sono state rivolte principalmente alla modifica di proprietà superficiali di film polimerici, in particolare utilizzando il metodo delle *Breath Figures*.

Del metodo oggetto di studio si è ampiamente parlato nei precedenti paragrafi, evidenziandone potenzialità e limiti che ne hanno impedito l'applicazione a livello industriale.

Sebbene le *Breath Figures* siano un fenomeno noto qualitativamente da anni, non è ancora chiaro il loro meccanismo di formazione, che si ipotizza legato a vari parametri, connessi alle condizioni in cui vengono prodotte tali figure (ad esempio tipo di polimero e solvente, umidità) e che probabilmente sfrutta anche fenomeni di instabilità termodinamica quali, ad esempio, l'effetto Marangoni, nella fase di definizione dello schema ordinato di cavità.

È evidente quindi, l'interesse per uno studio sistematico dei parametri che influenzano la formazione di *Breath Figures*, così da poter, in futuro, controllare in maniera efficace, ed efficiente, un processo che a tutt'ora è studiato quasi esclusivamente dal punto di vista qualitativo. Nell'ambito del settore *automotive* la ricerca attuale non può trovare una connessione diretta ed immediata ma solo potenziale. Ad ogni modo, le applicazioni più auspicabili in questo settore sono nel campo dei *coating* antiriflesso e della sensoristica.

CAPITOLO 2

MATERIALI E METODI

2.1 Breath Figures

2.1.1 Materiali utilizzati

Polimeri

Durante questo lavoro sono stati preparati film porosi di due polimeri, il copolimero stirene-co-acrilonitrile (SAN), e il polistirene (PS).

Il SAN era un prodotto commerciale ottenuto da Polimeri Europa. Sono stati utilizzati due diversi copolimeri SAN: il primo, con percentuale in peso di acrilonitrile pari al 25% (denominato SAN25), il cui peso molecolare medio (Mw), indice di polidispersità (PDI) e indice di fluidità (MFI) erano 85000 g/mol, 2-2.1 e 20-22 g/10' (220 °C, 5 Kg), rispettivamente; il secondo, con una percentuale in peso di acrilonitrile pari al 33% (denominato SAN33), con un peso molecolare medio (Mw) di 95000 g/mol, un indice di polidispersità (PDI) di 2-2.1 ed un indice di fluidità (MFI) di 16-18 g/10' (220 °C, 10 Kg).

Il PS lineare, senza gruppi terminali e con peso molecolare Mw=192000 g/mol, è stato fornito da Sigma Aldrich.

Nel caso delle BF su SAN, diversi campioni sono stati preparati aggiungendo piccole quantità di Jeffamine direttamente alla soluzione polimero/solvente. La Jeffamine utilizzata è una diammina con un backbone in PEG e Mw = 2000 g/mol (fornita da Sigma Aldrich, vedi figura 2.1.1.1).

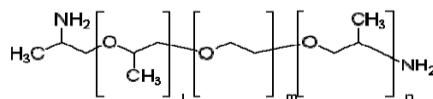


Figura 2.1.1.1: Jeffamine (Aldrich).

Solventi

I solventi utilizzati per la preparazione dei campioni col PS sono stati tutti forniti da Sigma Aldrich e utilizzati senza purificazioni. Sono state preparate soluzioni del polimero in acetone, disolfuro di carbonio, cloroformio, etilacetato, metiletilchetone,

diclorometano, tetraidrofurano, toluene.

Il SAN è invece stato depositato da soluzioni in tetraidrofurano.

Substrati

I film di SAN sono stati preparati utilizzando il wafer di silicio lavato con soluzione RCA1 come substrato.

I film di PS sono stati preparati depositando le soluzioni su differenti substrati:

- Vetro: G
- Vetro trattato con soluzione piraña ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=5:1$) per 15 minuti: GW
- Vetro trattato con soluzione piraña per 15 minuti e silanizzato con 3-glicidossipropiltrimetossisilano (Sigma Aldrich): GWG
- Vetro trattato con soluzione piraña per 15 minuti e silanizzato con octiltrirossisilano (Sigma Aldrich): GWO
- Vetro trattato con soluzione piraña per 15 minuti e trattato con un silano fluorurato $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_2\text{-CF}_2\text{-CONH-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$: GWF
- Wafer di silicio (p-type (100) Si-Mat Silicon Wafers, CZ) lavato con soluzione RCA1 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$) a 70 °C per 30 minuti: WSi
- Polietilene: PE
- Polivinilcloruro: PVC
- Polietilentereftalato: PET

Ogni substrato è stato caratterizzato determinandone l'energia superficiale con la tecnica dell'angolo di contatto applicando l'approccio proposto da Owens e Wendt [79] (liquidi impiegati: acqua bi-distillata, n-esadecano, formammide, diiodometano).

2.1.2 Preparazione dei film porosi

I film porosi sono stati preparati depositando la soluzione polimerica sui substrati in ambiente umido a temperatura ambiente. L'umidità, ottenuta col generatore HG-1 Humidity Generator (Michell Instruments), è stata sempre mantenuta costante in ogni prova e pari a $\text{RH}=75\pm 2\%$, e controllata mediante il termoigrometro UR200 (Digital Instruments).

Diversi setup sperimentali sono stati utilizzati, variando di volta in volta la geometria del

sistema di deposizione e quindi la velocità del flusso di aria umida sulla superficie della soluzione polimerica.

Le diverse configurazioni sono riportate in figura 2.1.2.1. Nel caso (c) la deposizione è stata effettuata all'interno di una *glove bag* (Sigma Aldrich), preventivamente gonfiata con aria umida ($RH=75\pm 2\%$) proveniente dal generatore di umidità.

Film porosi di SAN25 e SAN33 tal quali e contenenti differenti quantità di Jeffamine ($40 \text{ mg/g}_{\text{SAN}}$, $80 \text{ mg/g}_{\text{SAN}}$, $120 \text{ mg/g}_{\text{SAN}}$) sono stati prodotti depositando circa 200 micron di soluzione SAN/THF con concentrazione 4% wt/vol su wafer di silicio secondo le modalità mostrate in figura 2.1.2.1 (a) e (b).

I film porosi in PS sono stati ottenuti depositando mediante lo stendifilm Multifilm Applicator (Sheen) circa 200 micron delle varie soluzioni polimero/solvente (concentrazione pari a 1% wt/vol) su vari substrati secondo le modalità mostrate in figura 2.1.2.1 (b) e (c).

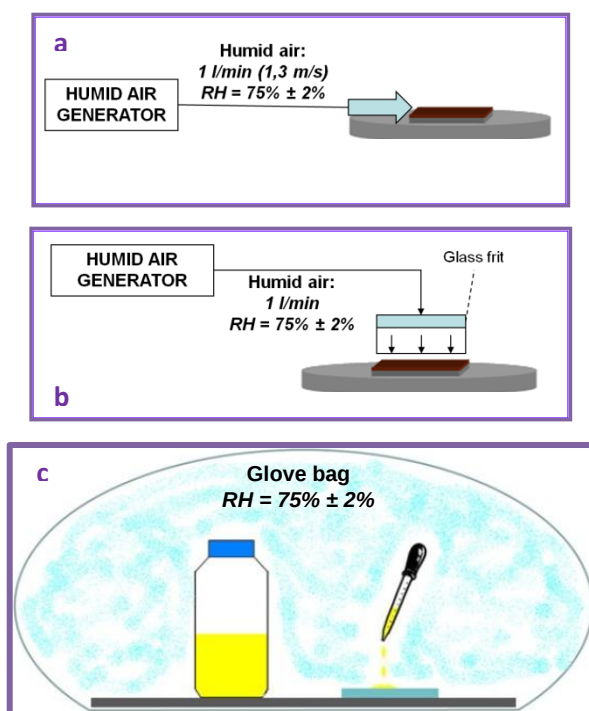


Figura 2.1.2.1: differenti geometrie di deposizione del solvente per la preparazione dei film porosi. (a) substrato fisso investito da flusso di aria tangenziale; (b) substrato fisso investito da flusso di aria ortogonale, dopo passaggio attraverso un setto poroso per uniformare il flusso; (c) ambiente statico ad umidità controllata con igrometro.

2.2 Film polimerici con morfologia superficiale microparticellare

2.2.1 Materiali utilizzati

Polimeri

I polimeri utilizzati in questa fase sono stati PS lineare, senza gruppi terminali e con peso molecolare M_w pari a 35000 g/mol, 192000 g/mol, 280000 g/mol e 350000 g/mol, fornito da Sigma Aldrich, e SAN33 (vedi par. 2.1.1).

Solventi

I solventi utilizzati per la preparazione dei campioni col PS sono stati tutti forniti da Sigma Aldrich e utilizzati senza purificazioni. Sono state preparate soluzioni del polimero in acetone, metiletilchetone, tetraidrofurano, dimetilformammide (DMF).

Il SAN è invece stato depositato da soluzioni in tetraidrofurano e acetonitrile.

Substrati

I film di SAN33 sono stati preparati utilizzando il wafer di silicio lavato con soluzione RCA1 come substrato.

I film di PS sono stati preparati depositando le soluzioni su differenti substrati:

- Wafer di silicio (p-type (100) Si-Mat Silicon Wafers, CZ) lavato con soluzione RCA1 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$) a 70 °C per 30 minuti: WSi
- Polipropilene: PP
- Polietilentereftalato: PET

Ogni substrato è stato caratterizzato determinandone l'energia superficiale con la tecnica dell'angolo di contatto applicando l'approccio proposto da Owens e Wendt [79] (liquidi impiegati: acqua bi-distillata, n-esadecano, formammide, diiodometano).

2.2.2 Preparazione dei film polimerici con microparticelle

Le soluzioni polimeriche sono state depositate sui substrati in ambiente umido ($\text{RH}=75\pm2\%$) o secco ($\text{RH}=10\pm2\%$) a temperatura ambiente. Il setup sperimentale utilizzato è quello riportato in figura 2.1.2.1c.

Alcuni campioni sono stati preparati partendo da soluzioni con concentrazione pari a 1% wt/vol di PS ($M_w=192000$ g/mol) in THF, acetone o metiletilchetone depositando circa

200 micron di liquido sui vari substrati.

Uno studio sull'effetto del peso molecolare del PS è stato condotto depositando su wafer di silicio una goccia di soluzione di PS di vari pesi molecolari in DMF (concentrazione pari a 0.5% wt/vol).

I campioni con SAN33 sono invece stati preparati depositando circa 200 micron di soluzione di polimero su wafer di silicio (concentrazione pari a 4% wt/vol).

2.3 Tecniche di caratterizzazione: cenni teorici ed applicazione pratica

2.3.1 Microscopia elettronica a scansione

La valutazione dei film polimerici ottenuti è stata condotta attraverso l'utilizzo della microscopia elettronica. Essendo al tecnica maggiormente impiegata durante il lavoro di dottorato, si fornisce una breve descrizione teorica prima di elencare le modalità pratiche di osservazione dei campioni preparati.

2.3.1.1 Aspetti teorici [80]

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica molto generale che trova applicazione sia in campo biologico che nella scienza dei materiali ogni qualvolta si renda necessario visualizzare strutture a forte ingrandimento (da 10X a 100'000X). Particolarmente importante, soprattutto nel campo delle scienza dei materiali, è la possibilità di effettuare una analisi composizionale con risoluzione spaziale dell'ordine del micron. Ulteriori applicazioni tecnologiche ed industriali riguardano l'industria biomedicale, le problematiche ambientali, i semiconduttori.

Il microscopio elettronico a scansione sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto.

Il fascio di elettroni viene di solito generato per effetto termoionico da una catodo di tungsteno o esaboruro di lantanio a riscaldamento diretto mantenuto a potenziale negativo come mostrato in figura 2.3.1.1.1.

Il fascio viene accelerato e focalizzato da campi elettrici e magnetici e il suo diametro viene ridotto a 10 nm. Se non venisse ridotto all'uscita del cannone elettronico il fascio elettronico avrebbe un diametro compreso tra 25000 e 50000 nm. Un dispositivo di

accelerazione invia verso la parte bassa dello strumento gli elettroni che sono collimati lungo l'asse della colonna per mezzo di lenti magnetiche. I generatori di scansione deviano in modo sincronizzato sia il fascio elettronico sul campione, sia quello del monitor di osservazione. In questo modo la scansione della superficie del campione ha la stessa fase e la stessa frequenza di quella del monitor.

Il segnale generato dall'interazione tra elettroni e superficie del campione viene catturato da un apposito rilevatore. In risultato è una immagine ingrandita e tridimensionale della superficie.

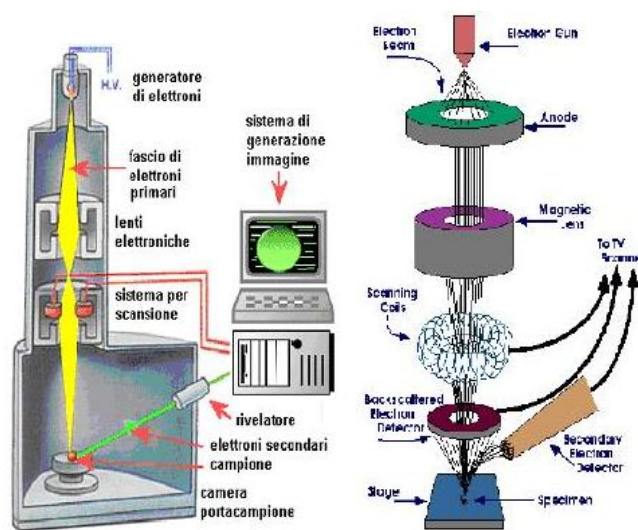


Figura 2.3.1.1.1: schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione.

Quando un fascio elettronico colpisce la superficie del campione i fenomeni di interazione sono numerosi ed altrettanti possono essere i segnali raccolti da appositi rilevatori. Le tre tipologie di segnale più usualmente sfruttate in un SEM sono:

- Elettroni secondari (SE): forniscono informazioni prevalentemente morfologiche.
- Elettroni retrodiffusi (BSE): Forniscono informazioni prevalentemente composizionali.
- Raggi X: Forniscono informazioni composizionali qualitative e quantitative su elementi con numero atomico $Z > 8$.

I tipi di interazione sono schematizzati in figura 2.3.1.1.2.

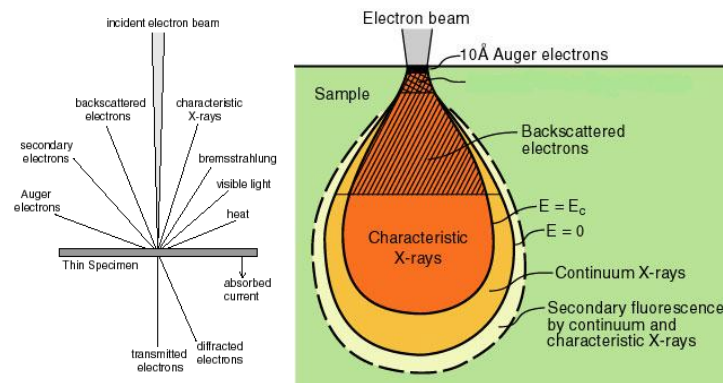


Figura 2.3.1.1.2: interazioni elettrone-materia.

Un atomo superficiale del campione se urtato da un elettrone del fascio può acquisire un'energia sufficiente per abbandonare il materiale ed essere emesso.

L'urto è di tipo anelastico, perciò l'energia in fuga è modesta (da 0 a 500 eV), e questi elettroni (SE) possono essere facilmente catturati, convertiti in segnale ed utilizzati per ricostruire la morfologia del campione mediante il rilevatore di elettroni secondari (SED). Ciò è possibile perché tali elettroni provengono dagli strati superficiali del materiale (20÷100 Å circa di profondità) e il loro numero dipende dalle asperità della superficie; questo significa che la mappa quantitativa della loro emissione riproduce fedelmente le asperità superficiali del campione. Gli ingrandimenti sono possibili restringendo l'area di scansione del pennello elettronico sul campione.

Gli elettroni di *BackScattering* (catturati tramite il rilevatore BSE) provengono da una regione più profonda (1÷2 μm). Si ottengono se l'interazione dell'elettrone del fascio con i nuclei atomici avviene in modo coulombiano. In tal caso l'urto è elastico e l'energia conservata dall'elettrone sarà uguale o minore a quella del fascio incidente. Poiché la sezione d'urto dipende dal nucleo eccitato, questo segnale fornisce informazioni di tipo composizionale. Zone più chiare corrispondono ad elementi con numero atomico Z più elevato.

Se il microscopio elettronico a scansione è provvisto di una microsonda elettronica è possibile condurre un'analisi di tipo sia qualitativo che quantitativo su elementi con $Z > 8$. Tale analisi spettroscopica, nota come spettroscopia in dispersione di energia (EDS), prevede la raccolta e l'analisi dei raggi X emessi dal campione bombardato dal fascio elettronico.

L'interazione anaelastica tra elettroni del fascio ed elettroni degli orbitali lascia gli atomi superficiali in uno stato eccitato. Il ritorno allo stato fondamentale avviene con la cattura di un elettrone vagante e l'emissione di raggi X. L'energia propria di questa radiazione dipende dalla transizione quantica interessata dal processo e soprattutto dalla specie atomica coinvolta.

2.3.1.2 Condizioni operative specifiche

Nel lavoro di dottorato lo strumento utilizzato è un Microscopio Elettronico a Scansione ESEM Quanta-200 (Fei Company-Oxford Instruments) dotato di rivelatore elettroni secondari (SED), rivelatore elettroni retrodiffusi (BSE), rivelatore per microanalisi X-EDS.

In alternativa, quando questo non fosse disponibile, alcuni campioni sono stati osservati con il microscopio SEM XL-30 (Fei Company-Oxford Instruments).

Tutti i campioni sono stati osservati dopo opportuna metallizzazione con 10 nm di oro.

Per avere un fascio scarsamente penetrante e quindi ottenere informazioni sulla morfologia superficiale dei film si è scelto di operare sempre con tensioni basse, variabili tra 1.5 e 10 kV.

2.3.2 Altre tecniche: OCA, AFM ed XPS

In maniera molto marginale sono state utilizzate altre tecniche per caratterizzare principalmente i substrati su cui venivano preparati i film polimerici (OCA ed AFM) e i film porosi stessi (XPS).

Di tali tecniche si fornisce solo un brevissimo cenno, e per approfondimenti si rimanda alla letteratura specifica.

Angolo di contatto (OCA)

Come descritto nei paragrafi precedenti, negli esperimenti sono stati utilizzati vari substrati, di cui è stata misurata l'energia superficiale con il metodo dell'angolo di contatto.

La descrizione teorica del contatto nasce dalla considerazione di equilibrio termodinamico tra le tre fasi (figura 2.3.2.1): la fase liquida della goccia (L), la fase solida del substrato (S), e la fase vapore (G).

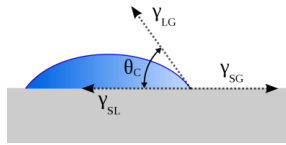


Figura 2.3.2.1: schematizzazione dell'equazione di Young.

All'equilibrio, il potenziale chimico nelle tre fasi deve essere uguale. È conveniente inquadrare la discussione in termini di energie interfacciali. Indicando l'energia interfacciale solido-vapore (nota anche come energia superficiale del solido) come γ_{SG} , l'energia interfacciale solido-liquido come γ_{SL} , e quella liquido-vapore (cioè la tensione superficiale del liquido) come γ_{LG} , vale la seguente equazione, che deve essere soddisfatta all'equilibrio (nota come equazione di Young) [81, 82]:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos\theta$$

dove θ è l'angolo di contatto. Tale equazione è vera in condizioni ideali di superficie liscia, omogenea, non reattiva e indeformabile. In questa sede non si vuole approfondire il caso di superficie non ideale e si rimanda pertanto alla letteratura specifica.

L'angolo di contatto può essere misurato sperimentalmente con il metodo della goccia sessile. In questo metodo una goccia di liquido è depositata sulla superficie solida e, osservandola attraverso un microscopio, è possibile misurare l'angolo utilizzando un goniometro. Questo tipo di misura, detta statica, è molto diffusa ed è quella utilizzata durante il lavoro di dottorato. Il calcolo dell'energia superficiale deriva dalla teoria di Fowkes, pubblicata nel 1962 [83]. In questo articolo l'autore suggerisce che la tensione superficiale derivi dalla somma di termini indipendenti, ciascuno rappresentate un particolare tipo di forza. Ad esempio, la tensione superficiale dell'acqua (w), le cui forze intermolecolari principali sono i legami a idrogeno (h) e le forze dispersive (d), può essere scritta come $\gamma_w = \gamma_w^h + \gamma_w^d$.

Una evoluzione di questa teoria è quella proposta da Owens e Wendt [79], da cui deriva il metodo che viene utilizzato per la determinazione della tensione superficiale partendo dalla misura dell'angolo di contatto. Secondo tale metodo la tensione superficiale di ciascuna fase può essere scomposta in due componenti: polare e dispersiva.

In questa tecnica si misura l'angolo di contatto tra la superficie solida in esame e un liquido test di cui sono note le componenti polare (γ_L^p) e dispersiva (γ_L^d).

Si possono quindi esprimere le tensioni superficiali del liquido e del solido attraverso le

componenti polari e dispersive:

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

e la tensione interfacciale solido-liquido attraverso l'equazione proposta da Owens-Wendt:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot [(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{0.5} + (\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{0.5}]$$

Considerando l'equazione di Young (riscritta per comodità semplificando i pedici):

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$$

e combinandola con quella di Owens-Wendt è possibile ottenere che

$$\cos\theta = f(\gamma_S^p, \gamma_S^d, \gamma_L^p, \gamma_L^d)$$

Questa ultima equazione lega il valore dell'angolo di contatto alle componenti polari e dispersive delle tensioni superficiali del solido e del liquido.

Noti i valori γ_L , γ_L^d , γ_L^p per almeno due liquidi test e misurato l'angolo di contatto θ delle gocce dei liquidi con la superficie solida, è possibile ricavare, attraverso un metodo di interpolazione geometrica, l'energia superficiale del solido.

Nella pratica, le misure sono state condotte utilizzando lo strumento DataPhysics OCA20 a temperatura ambiente e gli angoli di contatto sono stati calcolati come media su almeno 5 misure. L'errore sulla misura dell'angolo di contatto è $\pm 2^\circ$. L'angolo di contatto è stato misurato con solventi a polarità differente (acqua bi-distillata, n-esadecano, formammide, diiodometano).

Microscopia a forza atomica (AFM)

Il microscopio a forza atomica, inventato nel 1985 da Binnig, Quate e Gerber [84, 85], appartiene alle tecniche Scanning Probe Microscopy (SPM), che sono basate sulla misura delle interazioni (di varia natura, elettrostatiche, magnetiche, di Van der Waals...) tra una punta e la superficie del campione. Sebbene tra la punta del microscopio e la superficie del campione intercorrano vari tipi di forze, la generazione del segnale AFM deriva generalmente dalle forze interatomiche attrattive o repulsive (figura 2.3.2.2a). L'interazione tra punta e superficie provoca la deflessione del cantilever (figura 2.3.2.2b) su cui è montata la punta AFM e l'immagine può essere ricostruita partendo da questo dato.

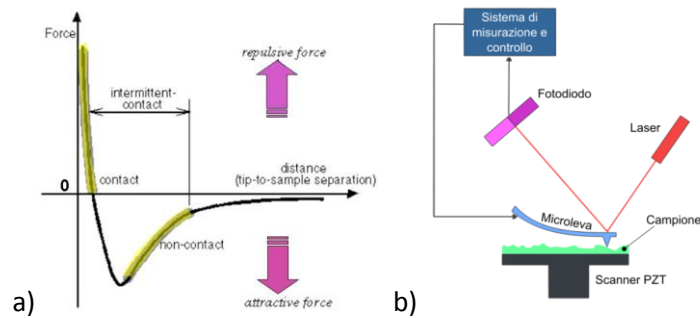


Figura 2.3.2.2: a) forze interatomiche vs distanza; b) schema di funzionamento dell'AFM.

Il microscopio AFM fornisce quindi una indicazione della topografia della superficie del campione con risoluzione nanometrica e può essere utilizzato per misurarne la rugosità fine.

La rugosità quadratica media (Rms) dei substrati utilizzati nel lavoro di dottorato è stata misurata utilizzando il microscopio AFM Park Autoprobe Instrument (CP model) operante in modalità non contatto. Il valore di rugosità è stato ottenuto elaborando le immagini registrate (dimensione $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) con il software WSxM sviluppato da Nanotec Electronica [86]. Il valore di rugosità quadratica media (Rms) è definito come lo scarto quadratico medio dell'altezza della superficie rispetto al suo valor medio:

$$Rms = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - z_{ave})^2}{N - 1}}$$

dove z_{ave} è il valore medio delle altezze nell'area, z_n è l'altezza corrente e N è il numero dei punti inclusi nell'area.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [87, 88]

La superficie da analizzare viene irradiata con raggi X. Quando un fotone di energia $h\nu$ interagisce con un elettrone in un livello X con una energia di legame E_B il fotone viene assorbito, con il risultato che un fotoelettrone viene espulso con energia cinetica:

$$E_{kin}(h\nu, X) = h\nu - E_B - \Phi_s$$

dove Φ_s , la soglia fotoelettrica, è un termine di energia che dipende dal campione e corrisponde alla funzione lavoro per i metalli.

L'elettrone espulso può provenire da un livello di core o dalla parte occupata della banda di valenza; nella tecnica XPS l'attenzione è focalizzata prevalentemente su

elettroni provenienti da livelli di core. Poiché non esistono due elementi che condividono lo stesso set di energie di legame, la misurazione delle energie cinetiche dei fotoelettroni emessi consente l'analisi elementare. Eventuali variazioni dell'energia di legame E_B si riflettono in E_{kin} , il che significa che i cambiamenti nell'ambiente chimico di un atomo possono essere seguiti dal monitoraggio dei cambiamenti nelle energie dei fotoelettroni. La tecnica XPS può essere utilizzata per l'analisi di tutti gli elementi della tavola periodica, tranne idrogeno ed elio ed è utilizzata per l'analisi superficiale, in quanto è in grado di determinare la composizione chimica dei primi strati atomici del materiale.

Nel lavoro di tesi la tecnica XPS è stata impiegata per cercare di verificare la presenza di Jeffamine all'interno dei pori dei film preparati a partire da soluzioni di SAN33+Jeffamine in THF. L'analisi superficiale dovrebbe infatti registrare un arricchimento in azoto sulla superficie del film dovuto alla migrazione delle Jeffamine (idrofile).

2.4 Valutazione dei film porosi: analisi di immagine

Una delle caratteristiche che rendono interessanti i film porosi ottenuti con il metodo delle BF è l'alto livello di ordine dei pori superficiali, che sono di solito di dimensioni uniformi e impaccati secondo uno schema esagonale compatto.

La caratterizzazione del grado di ordine degli *array* è quindi un aspetto di grande importanza e, data anche la marginalità con cui solitamente questo argomento è trattato nella bibliografia riguardante le BF, si è deciso di dedicare interamente i paragrafi seguenti alle metodologie utilizzate per definire quantitativamente la "bontà" dei film porosi.

2.4.1 Aspetti teorici

Generalmente, per condurre valutazioni sulla qualità dei film porosi, in termini di ordine dei pori, sono necessarie immagini digitali del film (da microscopia ottica, SEM, AFM), da utilizzare per l'analisi di immagine.

Una caratterizzazione quantitativa può essere ottenuta utilizzando la trasformata di Fourier (FFT) dell'immagine digitale [89]. Il risultato è un *pattern* simile a quello che si ottiene con esperimenti di diffrazione della luce [90].

Il *pattern* di diffrazione sperimentale di un film che mostra una tipica simmetria esagonale è mostrato in figura 2.4.1.1.

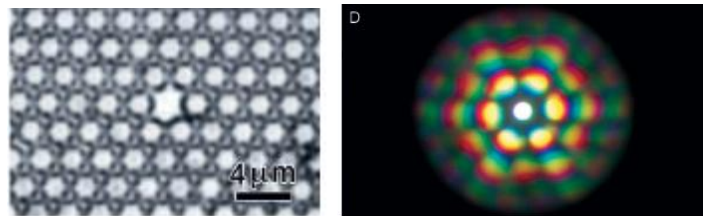


Figura 2.4.1.1: sulla sinistra: immagine del film ottenuta con il microscopio Leica DMIRB; sulla destra: il *pattern* di diffrazione del film [19].

La FFT di una immagine digitale che presenta sempre una tipica simmetria esagonale è mostrata in figura 2.4.1.2.

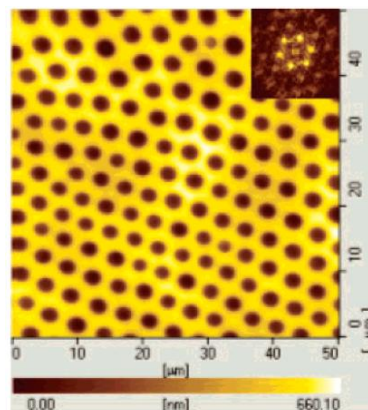


Figura 2.4.1.2: immagine AFM di PS/PVP depositato su mica da una soluzione di etilbenzene. La trasformata di Fourier, nel riquadro in alto, mostra un arrangiamento esagonale dei pori [89].

Molti autori usano tecniche di diffrazione o trasformata di Fourier per valutare la qualità degli *array*, ma questo metodo, in realtà, non fornisce alcun dato quantitativo sull'ordine dei pori o sulla loro regolarità.

Un metodo quantitativo per misurare la qualità della superficie del film poroso è stato sviluppato da Angus [91].

Utilizzando le immagini registrate al microscopio, ottico o elettronico, e un software per l'analisi di immagine, l'autore ha raccolto una serie di dati che sono poi stati trattati rigorosamente per ricavare una serie di coefficienti numerici, da confrontare con un

valore ideale, che l'autore stesso ha individuato essere quello ricavato in presenza di film con pori disposti in maniera perfettamente esagonale compatta, come mostrato in figura 2.4.1.3.

Angus ha individuato due parametri utili per la descrizione quantitativa del film:

- 1) Regolarità dimensionale dei pori (Pore Size Regularity). Un film con pori di diametro regolare è quello con una distribuzione monomodale dei diametri dei pori (PD).
- 2) Ordine dei pori (Pore Order). Una distribuzione ordinata di pori è quella dove i vuoti sono disposti secondo un *array* 2D esagonale compatto, come mostrato in figura, con l'angolo α pari a 60° .

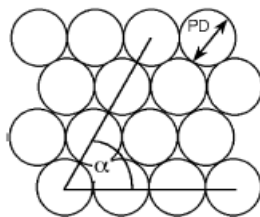


Figura 2.4.1.3: schema della disposizione ideale delle cavità [91].

Circa il punto 1, la regolarità dei pori, l'autore ha osservato che: *"Whereas it is somewhat easy to distinguish between a regular distribution of PD and a non-regular distribution by visual inspection, subtleties of pore arrangement do not provide such ease of assessment. For example, what if the distribution is bimodal? Should the film characterization be "punished" for a second peak or "rewarded" for having an area of regular PD different from another area of regular PD (but a different modal PD from the first area)? It is our opinion that the film-casting process should recognize this regularity, regardless of whether it coincides with the PD mean or not. For in essence, a description of regularity should account for regular areas, whether they are across the whole film or not."*

Per Angus, il problema della distribuzione dimensionale dei pori è simile a quello della stima della distribuzione del reddito in un paese. Invece di determinare le deviazioni da un punto medio (ad esempio usando la deviazione standard dal valore medio di PD, σ), è utile guardare le differenze tra tutti i punti (PDs). Una misurazione di questo tipo è fatta con il coefficiente di Gini, un parametro utilizzato in economia per quantificare il livello di disuguaglianza nella distribuzione del reddito in un paese:

$$G = \frac{1}{2n^2\mu} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N n_j n_k |y_j - y_k|$$

Questo coefficiente somma le differenze assolute tra un valore e tutti gli altri in una lista di N coppie di dati ($y_j - y_k$, per esempio y_i è il valore del diametro di una cavità) e quindi standardizza queste differenze per il numero delle differenze stesse (n^2), la media (μ), contando ogni differenza 2 volte.

Il valore di G può variare tra 0 (nel caso in cui il numeratore sia zero o $n=\infty$, caso di perfetta uguaglianza) e 1 (quando numeratore e denominatore sono uguali, cioè perfetta disuguaglianza). È quindi chiaro che il coefficiente di Gini deve tendere a 0 per film con porosità mono-distribuita.

Gli autori portano ad esempio la caratterizzazione di tre film ottenuti con il metodo delle BF. I film mostrano una distribuzione dimensionale dei pori chiaramente differente, come appare dall'esame visivo (figura 2.4.1.4).

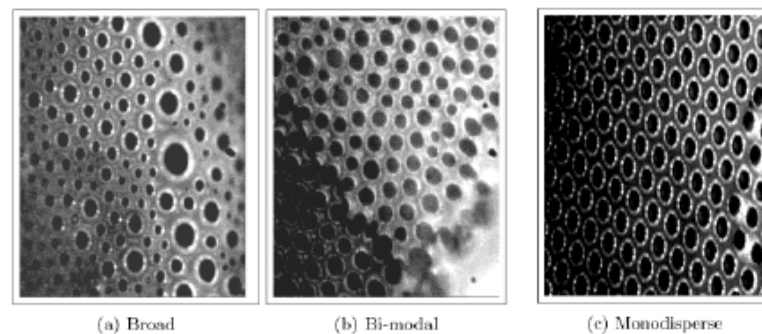


Table 1. Comparison of G and σ for the Three Films Shown in Figure 5

M_w GPC	G	σ
4 000	0.23	0.70
20 000	0.19	0.76
33 000	0.06	0.41

Figura 2.4.1.4: utilizzo del coefficiente di Gini, G , per la valutazione della regolarità dimensionale dei pori [91].

Si può vedere come il primo film (a) mostri una scarsa regolarità dei pori ($G=0.23$) con una alta deviazione dal caso ideale di una distribuzione regolare ($G=0.00$).

Il secondo film (b), con la sua apparente distribuzione bimodale, è comunque premiato per le sue aree di regolarità, da un coefficiente di Gini inferiore ($G=0.19$). L'autore

enfatisza come il valore di deviazione standard riportato, non fosse in grado di registrare questo miglioramento visibile del film (b) rispetto al film (a). Piuttosto, un valore di σ maggiore (0.76), è stato riscontrato in questo film rispetto al film (a).

Il film (c), qualitativamente migliore, è descritto da una minor deviazione standard e un minor coefficiente di Gini.

Quindi, come dimostrato da Angus e dai suoi collaboratori, il coefficiente di Gini sembra essere uno strumento potente, e migliore della comune deviazione standard, per una valutazione quantitativa della regolarità dimensionale dei pori.

In aggiunta all'introduzione del coefficiente di Gini, Angus ha sviluppato anche un metodo per quantificare l'ordine dei pori, denominato *Quantified Virtual Light Scattering* (QVLS), basato su un algoritmo specifico abbastanza complesso. Per ulteriori approfondimenti si rimanda alla bibliografia citata [91].

Un metodo più noto e semplice per quantificare il grado di ordine dei pori è l'utilizzo dei poligoni di Voronoi [12, 48, 59, 92].

Un esempio, pubblicato da Kim, è mostrato in figura 2.4.1.5 [59]. In questo specifico campione, la maggior parte delle cavità è circondata da 6 cavità vicine, con l'eccezione di alcuni difetti. In particolare talvolta sono presenti pori circondati da 5 o 7 cavità.

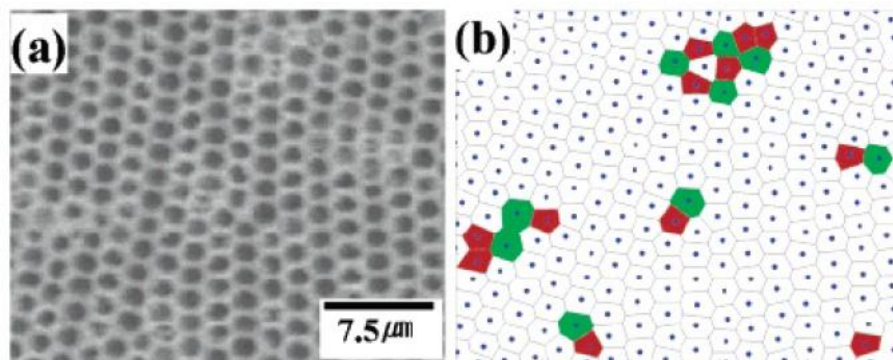


Figura 2.4.1.5: a) immagine SEM di un film poroso; b) costruzione dei poligoni di Voronoi sulla stessa immagine. [59]

In maniera molto intuitiva e semplificata, si può definire un poligono di Voronoi come il più piccolo poligono convesso che circonda un punto in modo che i suoi lati siano perpendicolarmente bisecanti le linee che connettono il punto ai punti immediatamente vicini. La figura 2.4.1.6 chiarisce questa definizione.

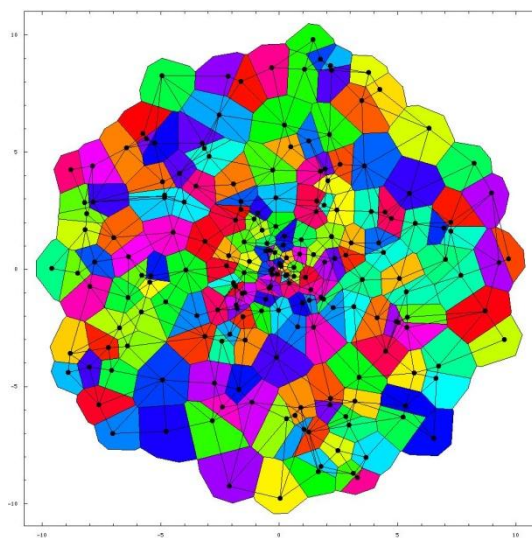


Figura 2.4.1.6: costruzione dei poligoni di Voronoi.

L'analisi di Voronoi è condotta in termini del numero di coordinazione n di un polimero, dove n è il numero dei lati del poligono di Voronoi, e P_n , la frazione di poligoni con numero di coordinazione n .

L'entropia di conformazione del *pattern* [12], dove il termine entropia è forse impropriamente utilizzato per indicare il grado di disordine, è calcolata come $S = - \sum P_n \ln P_n$ e confrontata con il valore di riferimento $S=1.71$, ottenuto nel caso di una distribuzione totalmente randomica dei pori, e con il valore nullo, idealmente ottenibile con un *array* di dimensioni infinite e perfettamente ordinato.

In riferimento alla figura 2.4.1.5, la probabilità di avere cinque, sei, o sette primi vicini è rispettivamente $P_5=0.061$, $P_6=0.893$ e $P_7=0.046$, che fornisce una entropia conformazionale $S=0.41$, lontana dal valore 1.71 calcolato per una distribuzione completamente disordinata.

2.4.2 Metodologia impiegata per la valutazione dei film preparati sperimentalmente

Le immagini raccolte al SEM sono state elaborate utilizzando il software gratuito ImageJ [93], ricavando il diametro dei pori e la loro circolarità. I diametri estrapolati sono stati poi utilizzati per calcolare il coefficiente di Gini, che descrive la regolarità dei film, utilizzando lo strumento gratuito sul web, sviluppato da P. Wessa [94], "Free Statistics

and Forecasting Software”.

L'entropia conformazionale dei film è stata ricavata utilizzando il metodo dei poligoni di Voronoi. A tale scopo è stato sviluppato, in collaborazione col dott. C. Grana del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Modena, un algoritmo in grado di disegnare i poligoni di Voronoi direttamente sulle immagini SEM registrate, contare il numero dei poligoni con n lati e calcolare autonomamente l'entropia S in accordo all'equazione $S = - \sum P_n \ln P_n$ (vedi par. 2.4.1). Per ridurre gli effetti dovuti al bordo delle immagini il calcolo è stato fatto sui poligoni con 5, 6 e 7 lati, come descritto nel paragrafo precedente.

Un esempio del funzionamento del software è mostrato in figura 2.4.2.1.

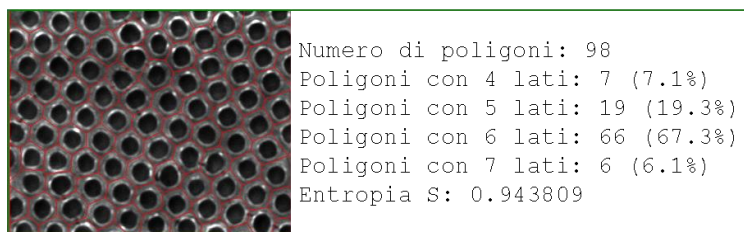


Figura 2.4.2.1: funzionamento del software sviluppato per la valutazione del grado di ordine dei film porosi con il metodo dei poligoni di Voronoi.

CAPITOLO 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

Come già sottolineato nella parte introduttiva nel Capitolo 1, il fenomeno delle BF è influenzato da molti parametri, tutti intimamente correlati. Per semplicità di esposizione, si è però deciso di trattare separatamente i vari contributi, strutturando la discussione come segue.

Il capitolo è suddiviso in due macroparagrafi, il primo (3.1) riguardante la preparazione di film porosi con il metodo delle BF, il secondo (3.2) riguardante la preparazione di film polimerici con struttura superficiale microparticellare.

Il paragrafo 3.1 a sua volta tratta separatamente l'effetto dei vari parametri studiati (effetto del sistema di deposizione - par. 3.1.1, effetto del tipo di polimero - par. 3.1.3, effetto del solvente - par. 3.1.5 ed effetto del substrato - par. 3.1.6). Durante la trattazione vengono spesso richiamati dettagli sperimentali e legati al metodo di caratterizzazione dei film (es. geometria del sistema di deposizione, o coefficiente di Gini ecc.) di cui si fornisce solo una breve spiegazione. Per maggiori dettagli, si rimanda quindi al Capitolo 2.

Il paragrafo 3.2 tratta invece quello che è stato definito fenomeno delle “*Reverse Breath Figures*” ossia la preparazione di microsferiche polimeriche con il metodo delle BF. Il paragrafo è strutturato in modo da presentare prima i risultati in modo da evidenziare l'effetto di alcuni parametri sperimentali (tipo di polimero, tipo di solvente, tipo di substrato, umidità relativa) per riportare poi, in conclusione, il meccanismo proposto per spiegare il fenomeno.

3.1 Film porosi ottenuti con il metodo delle BF

Nel capitolo introduttivo è stato evidenziato come la preparazione di film porosi con il metodo delle BF sia influenzata da molti parametri, già intrinsecamente non separabili. Molto spesso gli scienziati che hanno lavorato su questo argomento di ricerca, hanno sopperito a questa problematica utilizzando polimeri sintetizzati *ad hoc*, con architetture

molecolari o struttura chimica particolari. Da letteratura, si evince che l'effetto del tipo di polimero è preponderante ed è parimenti evidente che l'utilizzo di copolimeri anfifilici favorisce il processo. La necessità di utilizzare polimeri che normalmente non si trovano in commercio costituisce sicuramente un punto debole della tecnica. L'applicabilità del metodo delle BF a livello industriale, seppur eventualmente in settori ad alto valore aggiunto, richiede che il processo sia al contempo robusto e flessibile. Per questi motivi, nel lavoro di dottorato, è stata valutata l'influenza di alcuni parametri (un po' trascurati nella letteratura più recente), quali la geometria di deposizione, il tipo di substrato e di solvente, sulla formazione di film porosi di polimeri comuni, quali il PS e il SAN.

3.1.1 Effetto del sistema di deposizione

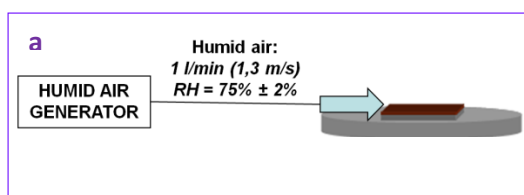
Il metodo delle BF prevede che la soluzione polimerica venga depositata sul substrato in ambiente umido. Tale ambiente è spesso generato da un flusso di aria umida incidente sulla superficie della soluzione. Nei nostri studi abbiamo utilizzato differenti configurazioni sperimentali in modo da variare l'angolo di incidenza tra flusso di aria umida e soluzione (quando in condizioni dinamiche) o generando un ambiente umido ma statico, senza circolazione forzata dell'aria. Alcuni esperimenti preliminari erano anche stati condotti variando la velocità del flusso di aria umida, ma la difficoltà di controllo del processo e la scarsa qualità dei risultati ha portato, almeno per il momento, all'abbandono dello studio sull'effetto della velocità del flusso.

3.1.1.1 BF in film di SAN

La geometria (a) (figura 2.1.2.1, riportata accanto per comodità) è stata utilizzata per preparare campioni a partire da soluzioni polimeriche di SAN (25% AN o

33% AN) e Jeffamine (40, 80 o 120 mg/g_{SAN}) al 4% wt/vol in THF. In ogni caso 200 µm di soluzione sono stati depositati su wafer di silicio e investiti con un flusso di aria umida (portata 1 l/min, RH=75±2%).

La caratterizzazione, fatta con AFM (non più utilizzata in seguito in quanto molto lenta e con una area scansionabile massima troppo ridotta, di soli 90x90 µm²) e SEM ha evidenziato la presenza dei pori sulla superficie del film polimerico ma, già a livello



qualitativo, il grado di ordine ed impaccamento non è risultato soddisfacente (figura 3.1.1.1.1 e 3.1.1.1.2).

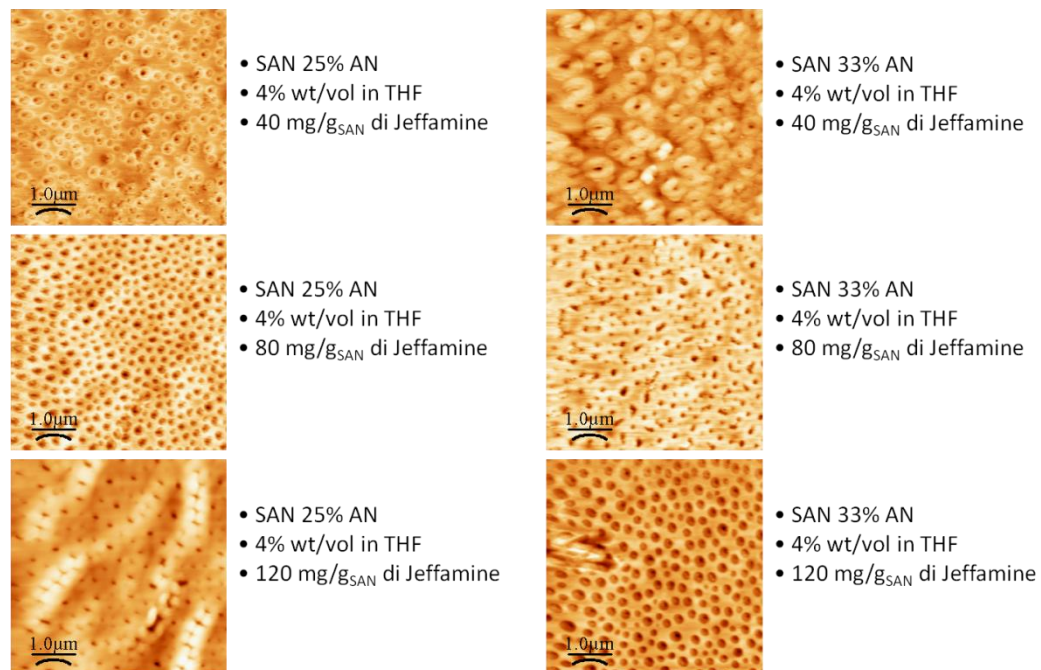


Figura 3.1.1.1.1: immagini AFM di diversi film ottenuti su SAN con 25% o 33% AN e diverse quantità di Jeffamine utilizzando la geometria di deposizione (a).

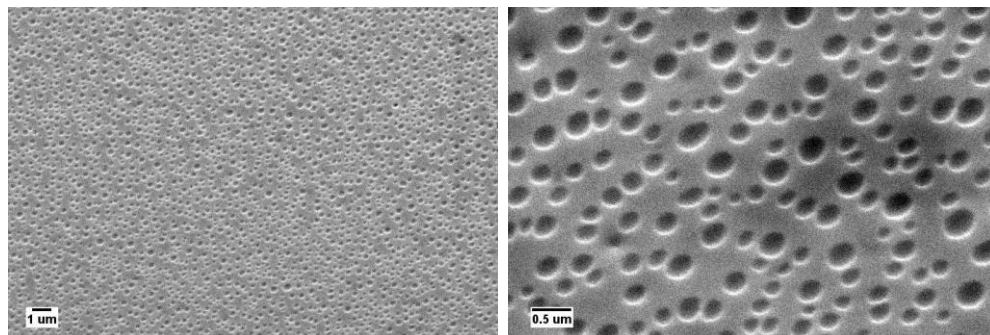
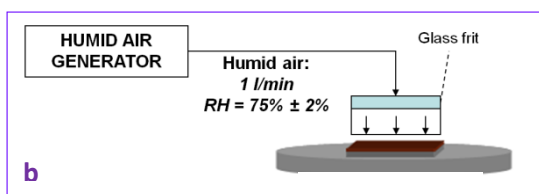


Figura 3.1.1.1.2: immagini SEM del film ottenuto su SAN con 33% AN e 80 mg/g_{SAN} di Jeffamine. Geometria (a). Sinistra: 5000x; destra: 20000x.

Le dimensioni dei pori sono decisamente ridotte, forse a causa dello scarso tempo a disposizione delle gocce di acqua per crescere sulla superficie della soluzione. L'evaporazione del solvente è infatti molto veloce per via del flusso diretto di aria umida.



La geometria (b) (figura 2.1.2.1, riportata accanto per comodità) è stata utilizzata per preparare film polimerici dalle stesse soluzioni già utilizzate con la geometria

(a) e nelle stesse condizioni di portata ed umidità del flusso di aria. Sostanzialmente l'unica variazione è data da come l'aria impatta sulla superficie della soluzione.

I risultati sono differenti dai precedenti (un esempio è riportato in figura 3.1.1.1.3), ad indicare come la geometria del sistema di preparazione giochi un ruolo importante.

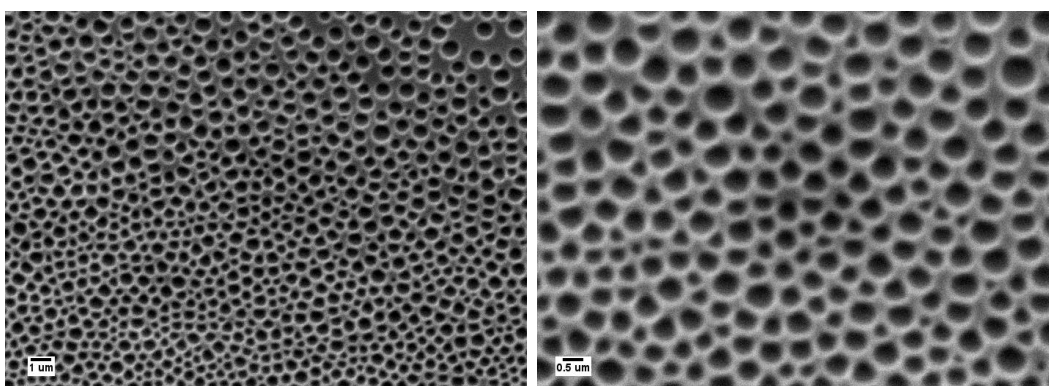


Figura 3.1.1.1.3: immagini SEM del film ottenuto su SAN con 33% AN e 80 mg/g_{SAN} di Jeffamine. Geometria (b). Sinistra: 5000x; destra: 10000x.

La valutazione in questo caso è avvenuta in termini quantitativi oltre che qualitativi, utilizzando alcuni strumenti tipici dell'analisi di immagine per determinare il diametro dei pori ed utilizzare i dati così ottenuti per ricavare il coefficiente di Gini, parametro che quantifica l'uniformità dimensionale dei pori. Sui campioni ottenuti con la geometria (b) è stata anche fatta una stima del grado di ordine con il metodo dei poligoni di Voronoi. La tabella 3.1.1.1.1 riassume i risultati.

I pori ottenuti con la geometria di deposizione (b) hanno diametro leggermente maggiore di quelli ottenuti con la geometria di deposizione (a). Questo dato è compatibile col fatto che il flusso di aria che incide sulla superficie polimerica ha una velocità inferiore e una maggiore uniformità data dal setto poroso. In queste condizioni infatti, il solvente evapora più lentamente e le gocce di acqua hanno maggior tempo per accrescersi.

I valori riportati in tabella sono ottenuti utilizzando i software di analisi di immagine

descritti nel paragrafo 2.4.

Il diametro dei pori dei film ottenuti con la geometria (a) è solo indicativo perché ricavato con il software WSxM [86] da immagini AFM, mentre il dato ricavato su film ottenuti con la geometria (b) è più preciso perché ottenuto con ImageJ [93] su immagini SEM. L'effetto del contenuto di Jeffamine e della percentuale di acrilonitrile sarà discusso in maniera più approfondita nel paragrafo 3.1.3. In generale, fatto salvo per il campione SAN25 + 40 mg/g_{SAN} Jeffamine, il diametro non è praticamente influenzato da questi parametri.

Il coefficiente di Gini G è un indicatore dell'uniformità dimensionale dei pori. Tanto più è vicino a zero, tanto più i pori sono dimensionalmente uguali. Nei casi presentati si vede che mediamente questo coefficiente è più basso per film prodotti con SAN25. L'effetto del contenuto di Jeffamine non sembra rilevante. Per approfondimenti si rimanda al paragrafo 3.1.3.

Discorso analogo vale per l'entropia conformazionale S (metodo illustrato nel paragrafo 2.4) che descrive il grado di ordine dei film. Film altamente ordinati hanno basso valore di S, tendente a 0, e in questo caso si nota che, indipendentemente dal contenuto di AN e di Jeffamine i valori si attestano nell'intorno di 1 (per un film completamente disordinato S=1.71). Per approfondimenti si rimanda al paragrafo 3.1.3.

geometria campione	Diametro (μm)		Coeff. Gini G (regolarità)		Entropia conformazionale S (grado di ordine)	
	a	b	a	b	a	b
SAN25 4% wt/vol + 40 mg/g _{SAN} Jeff.	≈0.200	0.965 ± 0.193	Non calcolato perché il film ha pori totalmente irregolari	0.106	Non calcolato perché il film è completamente disordinato	0.96
SAN25 4% wt/vol + 80 mg/g _{SAN} Jeff.	≈0.300	0.403 ± 0.086		0.118		1.08
SAN25 4% wt/vol + 120 mg/g _{SAN} Jeff.	≈0.200	0.450 ± 0.088		0.102		1.02
SAN33 4% wt/vol + 40 mg/g _{SAN} Jeff.	≈0.200	0.332 ± 0.061		0.103		1.00
SAN33 4% wt/vol + 80 mg/g _{SAN} Jeff.	≈0.250	0.520 ± 0.206		0.174		1.03
SAN33 4% wt/vol + 120 mg/g _{SAN} Jeff.	≈0.400	0.561 ± 0.166		0.158		1.01

Tabella 3.1.1.1.1: confronto tra film porosi ottenuti con due differenti setup sperimentali.

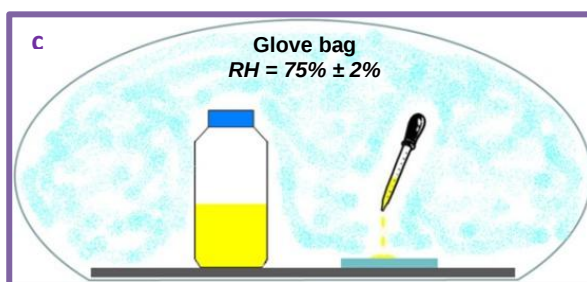
3.1.1.2 BF in film di PS

Il PS non ha, al contrario del SAN, una componente polare (il gruppo acrilonitrile) in grado di promuovere la formazione delle BF [60]. Nel SAN il blocco AN probabilmente tende a stabilizzare le gocce di condensa [60] e quindi questo polimero è presumibilmente più adatto del PS a sopportare variazioni dei parametri di deposizione, tra cui la geometria del sistema di deposizione.

Campioni di PS con peso molecolare 192000 g/mol sono stati preparati da soluzioni al 1% wt/vol in vari solventi (disolfuro di carbonio, cloroformio, THF, toluene) depositando 200 μm di soluzione su wafer di silicio e utilizzando la geometria di deposizione (b), facendo però prove con tre diverse portate di aria umida, 0.5 l/min, 1.0 l/min, 2 l/min.

Le condizioni sperimentali sono quindi paragonabili a quelle utilizzate negli esperimenti col SAN ma, in questo caso, con nessun solvente si formano BF.

Ripetendo gli esperimenti utilizzando la geometria di deposizione (c), ossia ambiente umido senza flusso di aria, immagine accanto, si ottengono BF partendo dalla soluzione



PS/cloroformio e PS/disolfuro di carbonio (seppur di scarsa qualità).

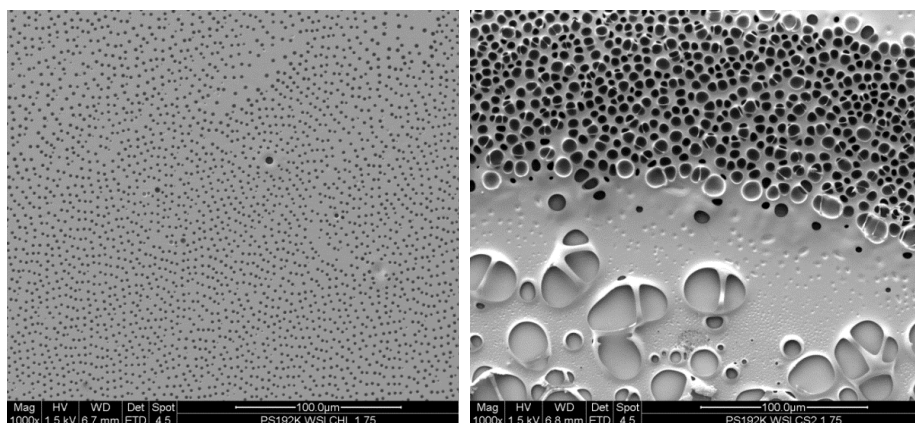


Figura 3.1.1.2.1: film porosi di PS ottenuti da soluzioni 1% wt/vol in cloroformio (sinistra) e disolfuro di carbonio (destra) in ambiente umido statico (geometria c).

geometria campione	Diametro (μm)		Coeff. Gini G (regolarità)		Entropia conformazionale S (grado di ordine)	
	b	c	b	c	b	c
PS192k 1% wt/vol in cloroformio su WSi	No BF	1.673 ± 0.257	No BF	0.065	No BF	0.99
PS192k 1% wt/vol in disolfuro di carbonio su WSi		*		*		*
PS192k 1% wt/vol in THF su WSi		No BF		No BF		No BF
PS192k 1% wt/vol in toluene su WSi		No BF		No BF		No BF

Tabella 3.1.1.2.1: effetto della geometria di deposizione e del solvente su BF su PS. *Fenomeni di coalescenza troppo marcata.

La tabella 3.1.1.2.1 riassume quanto appena scritto, mentre la figura 3.1.1.2.1 mostra alcune morfologie dei film ottenuti. Il diametro dei pori ricavato dalle immagini SEM per il campione preparato dalla soluzione in cloroformio è maggiore di quello dei pori su film di SAN (circa $1.5 \mu\text{m}$ contro $0.5 \mu\text{m}$, vedi paragrafo 3.1.1.1), e il coefficiente di Gini basso indica che i pori hanno alta uniformità dimensionale (pori uguali se $G=0$). Il grado di ordine stimato calcolando l'entropia conformazionale S, è prossimo a 1, ed indica che il film è moderatamente ordinato (massimo disordine con $S=1.71$).

La maggior dimensione dei pori e il minor coefficiente di Gini rispetto ai film preparati con SAN utilizzando la geometria (b) e descritti nel paragrafo precedente, è probabilmente dovuta al fatto che in ambiente statico (geometria (c)) l'evaporazione del solvente è più lenta, e i pori hanno maggior tempo per accrescersi. Questo porta in alcuni casi anche ad un accrescimento eccessivo e alla coalescenza delle gocce e quindi a un film altamente disordinato (caso del PS192k 1% wt/vol in disolfuro di carbonio su WSi, figura 3.1.1.2.1 a destra).

Il PS, non avendo una componente polare in grado di stabilizzare le gocce di acqua, è più sensibile al cambiamento dei parametri di processo, e necessita di un tempo maggiore (in aria statica infatti la velocità di evaporazione del solvente è minore) per dare film porosi ordinati. Questo è stato qualitativamente confermato da un set di esperimenti

condotti utilizzando un differente substrato (vetro G, al posto del wafer di silicio WSi. Per approfondimenti sulle caratteristiche del substrato si rimanda al paragrafo 2.1.1) per mostrare che il sistema di deposizione, inteso nello specifico come uniformità del flusso di aria umida sulla superficie della soluzione, ha un forte impatto e pertanto, in un ottica industriale, è necessario avere un controllo strettissimo su questo fattore o rimuovere la variabile semplicemente ponendosi in condizioni umide ma statiche (similmente a quanto fatto con il setup sperimentale (c)).

In tali esperimenti la medesima soluzione di PS in disolfuro di carbonio con concentrazione 1% wt/vol è stata depositata utilizzando il setup sperimentale (b), con portata dell'aria umida pari a 2 l/min, su substrato in vetro G (vedi cap. 2 par. 2.1.1)

L'immagine SEM del film così preparato è riportata nella figura 3.1.1.2.2.

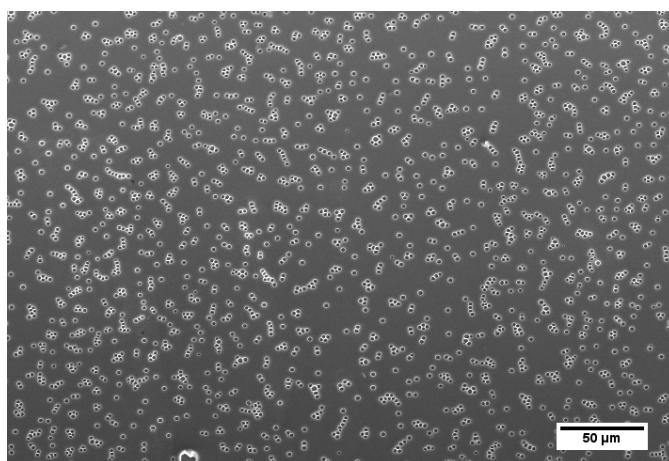


Figura 3.1.1.2.2: BF preparate da PS/disolfuro di carbonio 1% wt/vol depositata su vetro G con flusso di aria umida ortogonalmente incidente (2 l/min) secondo la geometria (b).

Ciò che si nota sono strutture simili a quelle riportate da Barrow et al. [95] in un recente articolo riguardante il processo di formazione delle BF.

Barrow, attraverso una telecamera ad alta velocità ha osservato la formazione delle gocce di acqua sulla superficie di una soluzione di PS carbossi-terminato in disolfuro di carbonio, evidenziando il processo di crescita ed impaccamento delle gocce stesse, come evidente dalla figura 3.1.1.2.3, estratta dall'articolo [95] *“Physical characterisation of microporous and nanoporous polymer films by atomic force microscopy, scanning electron microscopy and high speed video microphotography”* pubblicato nel 2004.

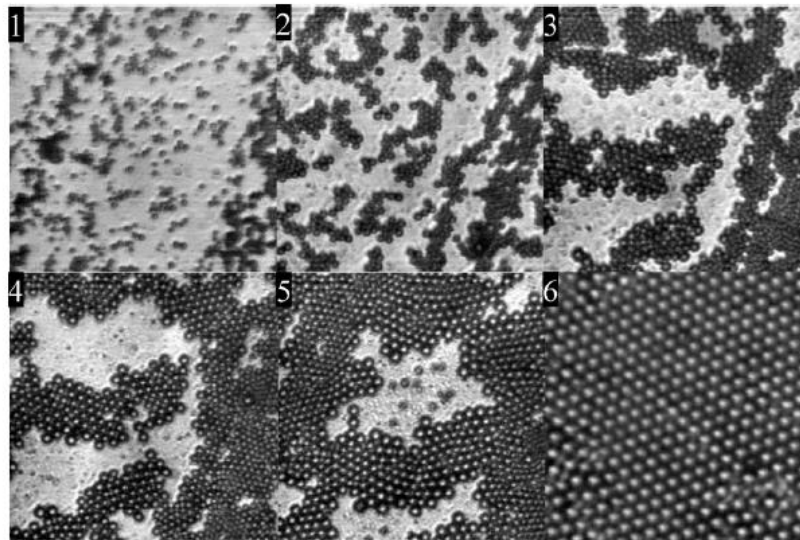


Figura 3.1.1.2.3 . Sequenza di immagini ($180 \times 180 \mu\text{m}^2$) che mostrano la crescita e l'aggregazione delle gocce di acqua sulla superficie della soluzione polimerica. L'intervallo tra l'immagine 1 e l'immagine 5 è 50 secondi. Alla fine le gocce si dispongono in un struttura esagonale. [95]

Confrontando il film ottenuto nei nostri laboratori (figura 3.1.1.2.2) e la foto 1 e 2 riportata sull'articolo di Barrow (figura 3.1.1.2.3), si può supporre che il film da noi ottenuto mostri una morfologia compatibile con un processo di formazione delle BF incompleto. È probabile che il sistema si sia solidificato troppo rapidamente o che la formazione delle gocce di acqua sia stata in qualche modo impedita.

Da una indagine approfondita di tutta l'area del campione ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) abbiamo osservato che il grado di avanzamento delle strutture tipiche è differente a seconda delle zone. In particolare, già ad occhio nudo, si notava che i campioni erano maggiormente opachi nelle zone periferiche (vedi schema di figura 3.1.1.2.4). Si è supposto quindi che in queste zone fossero presenti pori con dimensioni sufficienti a dare diffrazione della luce e quindi l'effetto opaco.

Ciò che si osserva al SEM, muovendosi dal centro verso la periferia del campione lungo una linea del tipo di quella indicata col tratteggio in figura 3.1.1.2.4, è che nelle zone periferiche il film presenta un maggior numero di pori con un grado di impaccamento maggiore. La disuniformità di avanzamento del processo di formazione e impaccamento delle gocce di acqua è probabilmente dovuta alla disomogeneità del flusso di aria umida che impatta la soluzione. Probabilmente il flusso raggiunge in maniera più diretta, e

veloce, la zona centrale del supporto (a, vedi figura 3.1.1.2.4), e più lenta la zona periferica. La velocità di evaporazione del solvente nel punto di impatto del flusso di aria è quindi troppo elevata, mentre nelle zone periferiche (c, vedi figura 3.1.1.2.4) è tale da consentire la condensazione e l'accrescimento delle gocce di acqua. Un aspetto che non è stato ulteriormente sviluppato è quello relativo alla simulazione fluidodinamica dei flussi sulla superficie del campione. Uno studio in questa direzione costituirebbe sicuramente un interessante lavoro futuro.

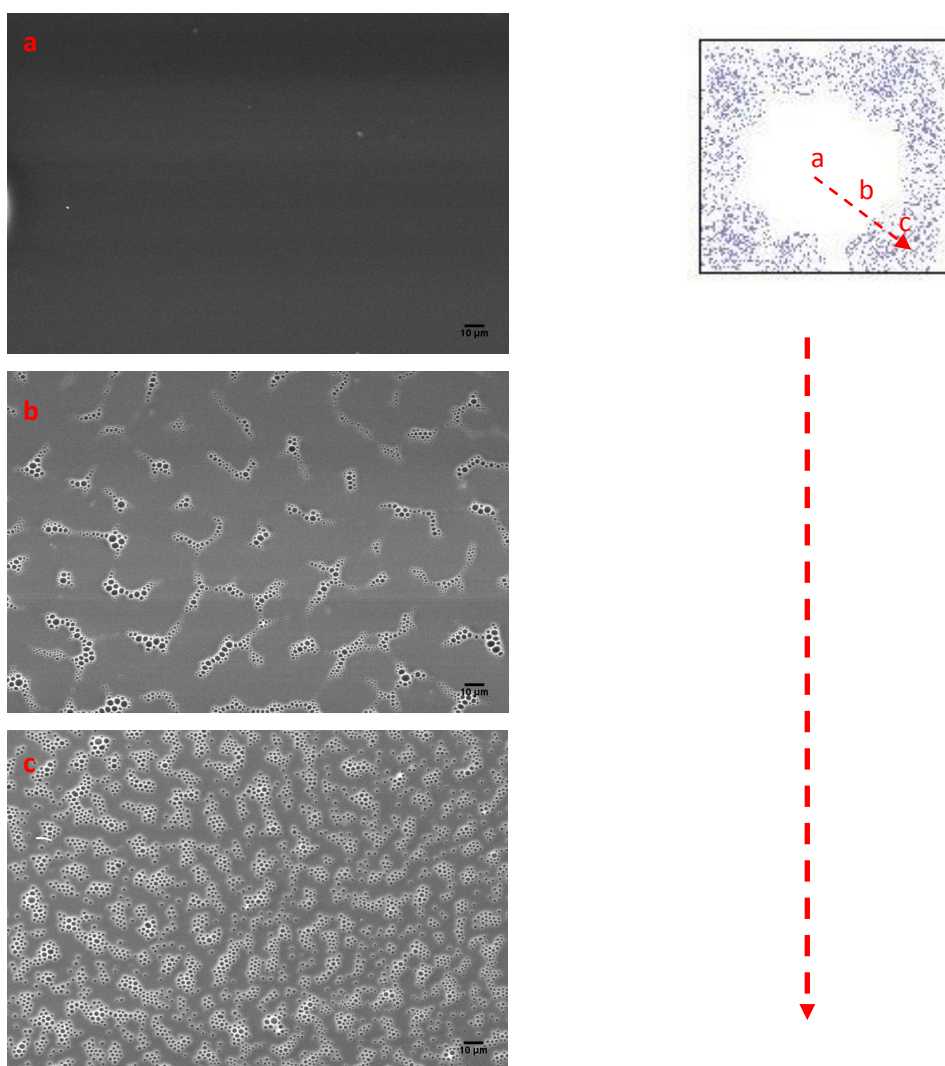


Figura 3.1.1.2.4: Foto SEM delle BF preparate da PS/disolfuro di carbonio 1% wt/vol depositata su vetro G con flusso di aria umida ortogonalmente incidente (2 l/min) secondo la geometria (b).

Sono mostrate diverse zone, progressivamente più periferiche da a verso c.

I risultati mostrano, a livello qualitativo, una chiara correlazione tra come il flusso di aria umida incide sulla superficie (quindi la tecnica e la geometria di deposizione) e la morfologia ottenibile.

3.1.2 Effetto del sistema di deposizione: conclusioni

Gli esperimenti mostrano che c'è una forte dipendenza tra il sistema di deposizione della soluzione, e la formazione di porosità ordinate. L'influenza di questo parametro ha però un peso differente a seconda del sistema polimero/solvente depositato, e non è quindi possibile trarre alcun tipo di conclusione generale. Certamente, un setup sperimentale in cui non vi sia un flusso forzato dell'aria ma un ambiente statico, riduce il numero di parametri da controllare, semplificando un processo difficilmente controllabile, ma porta a tempi maggiori per l'ottenimento dei film porosi, in quanto l'evaporazione completa del solvente e dell'acqua richiede tempi sensibilmente più lunghi.

3.1.3 Effetto del polimero e dell'aggiunta di additivi

Ampi studi riportati in letteratura e descritti nel Capitolo 1 hanno dimostrato che non tutti i polimeri sono in grado di dare film porosi con il metodo delle BF.

In questo lavoro di dottorato non ci si è concentrati approfonditamente sul tipo di polimero, quanto sulla possibilità di utilizzare polimeri comuni (come il PS e il SAN) e economicamente accessibili nell'ottica di una possibile industrializzazione.

Del confronto tra PS e SAN si è già discusso nei paragrafi precedenti, rimarcando come il PS, che non presenta nella catena molecolare dei gruppi o blocchi maggiormente polari, probabilmente risenta maggiormente delle condizioni operative, in primo luogo del sistema di deposizione e, conseguentemente, di come il flusso di aria umida incide sulla soluzione polimerica. Secondariamente, ma di questo si parlerà in seguito, il PS risente fortemente anche del tipo di substrato su cui è depositata la soluzione. Il fatto che in talune condizioni sia stato comunque possibile ottenere dei film polimerici porosi in PS lineare, smentisce alcuni lavori pubblicati [16, 35, 49, 50, 52, 53] e ne conferma altri [16, 20, 27, 51, 54, 55].

L'effetto della struttura chimica del polimero è stato valutato più puntualmente confrontando i copolimeri SAN con 33% di AN, $M_w = 95000$ g/mol, e SAN con 25% di AN, $M_w = 85000$ g/mol depositati da una soluzione al 4% wt/vol in THF su wafer di silicio.

L'effetto dell'additivo idrofilo Jeffamine, è stato valutato aggiungendo piccole quantità di quest'ultimo alle soluzioni di SAN33 e SAN25.

In ogni caso la geometria di deposizione utilizzata è la (b) (vedi par. 2.1.2) e la caratterizzazione dei film porosi è avvenuta tramite microscopia SEM. Le immagini registrate sono state elaborate per ottenere informazioni quali diametro dei pori, circolarità dei pori ($Circ=4\pi*area/sqr(perimeter)$, un valore di 1 indica un cerchio perfetto, mentre più la forma delle cavità è allungata più questo parametro tende a 0), coefficiente di Gini per valutarne la regolarità ($G=0$ per uguaglianza perfetta, $G=1$ per disuguaglianza completa) e entropia conformazionale S per valutarne il grado di impaccamento ($S=0$ per ordine perfetto, $S=1.71$ per disordine completo). Si rimanda al par. 2.4 per approfondimenti sulla metodologia di caratterizzazione.

3.1.3.1 Film porosi di SAN25

La figura 3.1.3.1.1 riassume le immagini registrate per i campioni a vario contenuto di Jeffamine (vedi par. 2.1.1) e riporta i parametri misurati per la caratterizzazione quantitativa dei film porosi.

Qualitativamente i film mostrano tutti una discreta qualità in termini di impaccamento dei pori. La regolarità dimensionale è invece non ottimale, in quanto sono sempre presenti pori di dimensioni differenti, con una distribuzione dei diametri qualitativamente bimodale. In tutti i casi sono visibili fratture del film evidentemente generate nella fase di solidificazione del polimero probabilmente a causa delle tensioni conseguenti al ritiro. Fenomeni di questo tipo si possono evitare utilizzando polimeri ancora meno fragili del SAN o, probabilmente, rallentando la fase di evaporazione del solvente, in modo che la solidificazione del film e quindi il ritiro avvenga in modo meno repentino.

La caratterizzazione quantitativa è stata condotta su immagini SEM a basso ingrandimento per avere un dato statisticamente significativo. Questo, a causa della qualità dell'immagine, non è sempre stato possibile, quindi si tratta comunque di una informazione indicativa, valida per descrivere un andamento, piuttosto che un comportamento assoluto.

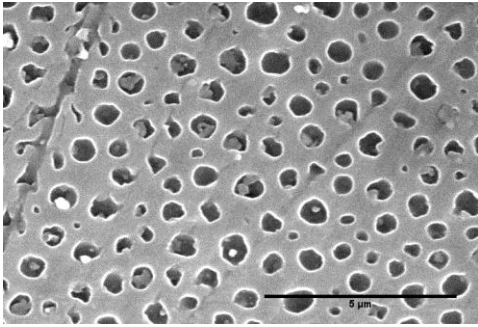
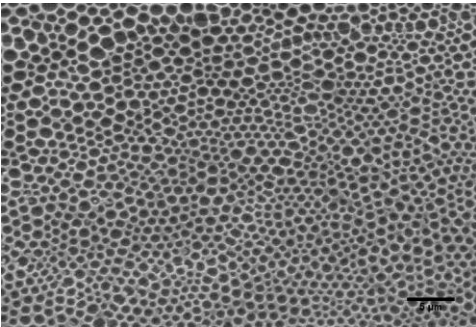
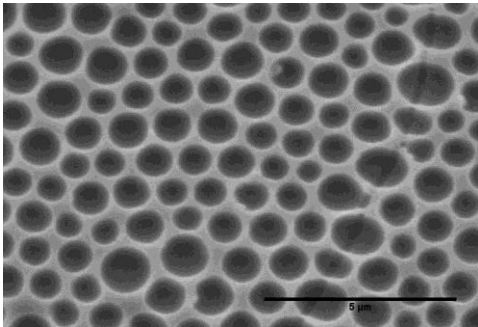
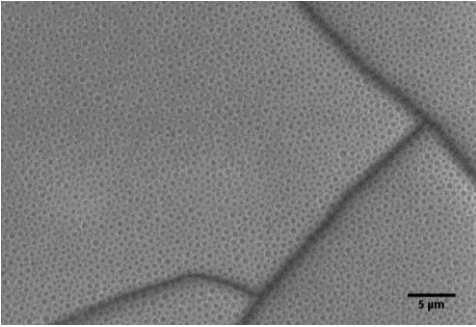
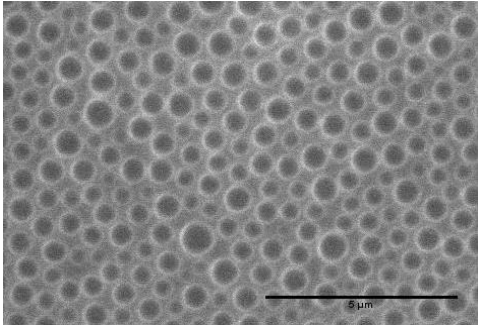
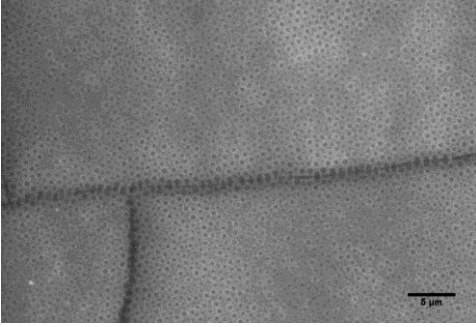
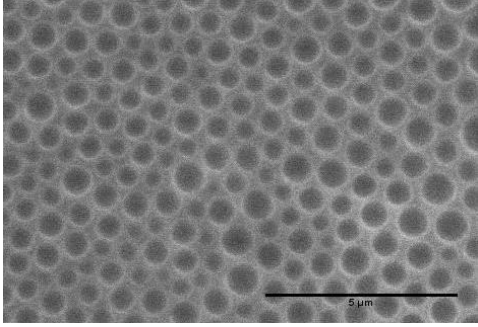
S25 + 0 mg/g_{SAN} Jeff.	Non disponibile			
	Diametro (µm) 0.881±0.161	Circolarità 0.702±0.070	Coeff. Gini G 0.095	Grado di ordine S 1.01
S25 + 40 mg/g_{SAN} Jeff.				
	Diametro (µm) 0.965±0.193	Circolarità 0.904±0.077	Coeff. Gini G 0.106	Grado di ordine S 0.96
S25 + 80 mg/g_{SAN} Jeff.				
	Diametro (µm) 0.403±0.086	Circolarità 0.908±0.102	Coeff. Gini G 0.118	Grado di ordine S 1.08
S25 + 120 mg/g_{SAN} Jeff.				
	Diametro (µm) 0.450±0.088	Circolarità 0.899±0.110	Coeff. Gini G 0.102	Grado di ordine S 1.02

Figura 3.1.3.1.1: immagini SEM (sx 2500x, dx 10000x) di film polimerici porosi di SAN25 con differenti aggiunte dell'additivo idrofilo Jeffamine. Marker 5 µm. *campione rovinato.

I grafici da 3.1.3.1.1 a 3.1.3.1.4 mettono a confronto i vari film porosi. Il campione con pori di dimensioni maggiori è quello con 40 mg/g di Jeffamine ma, considerando le barre di errore (range di variazione), le differenze non sono così significative.

Pare inoltre esservi indipendenza tra quantità di Jeffamine e circolarità, sebbene la presenza di Jeffamine permetta di ottenere circolarità maggiori di 0.9 (Circ. = 1 nel caso di una circonferenza).

Il coefficiente di Gini è in ogni caso abbastanza basso ($G = 0$ con perfetta uguaglianza tra i pori) e il grado di ordine, misurato attraverso l'entropia conformazionale S , si attesta sempre su valori prossimi all'unità. Non è evidente una correlazione tra quantità di Jeffamine introdotta e grado di impaccamento.

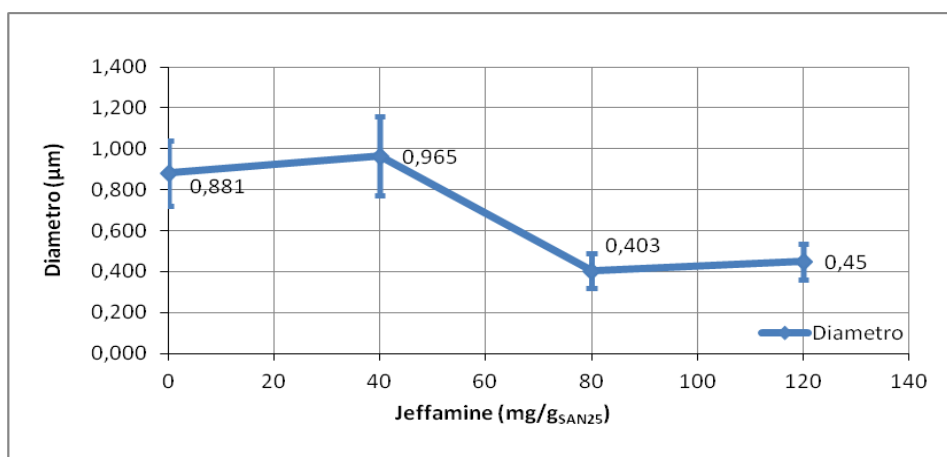


Grafico 3.1.3.1.1: influenza del contenuto di Jeffamine sul diametro dei pori del film in SAN25.

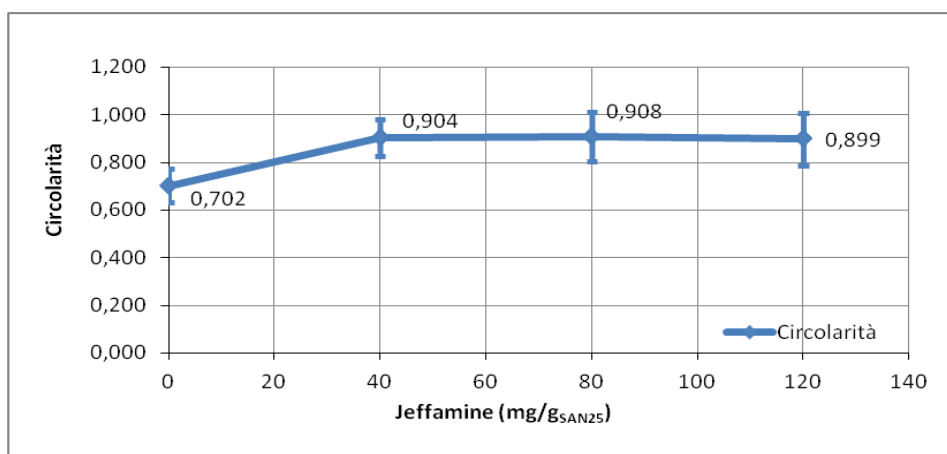


Grafico 3.1.3.1.2: influenza del contenuto di Jeffamine sulla circolarità dei pori del film in SAN25.

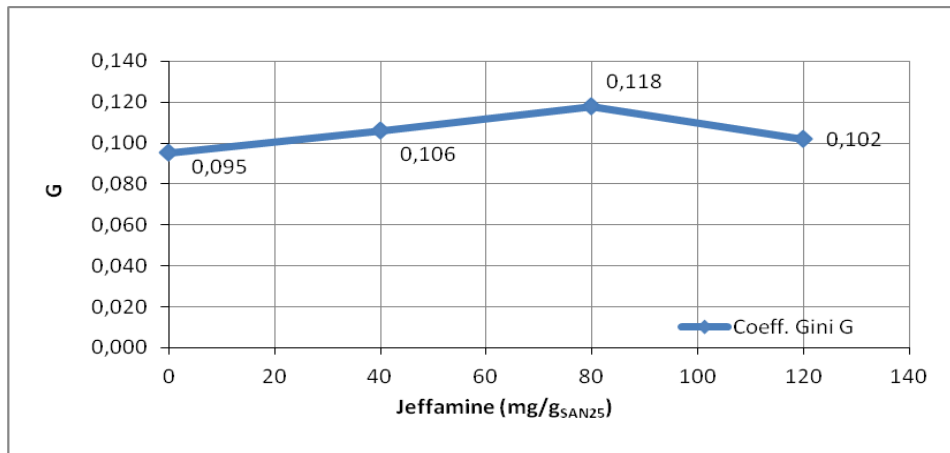


Grafico 3.1.3.1.3: influenza del contenuto di Jeffamine sulla regolarità dei pori del film in SAN25.

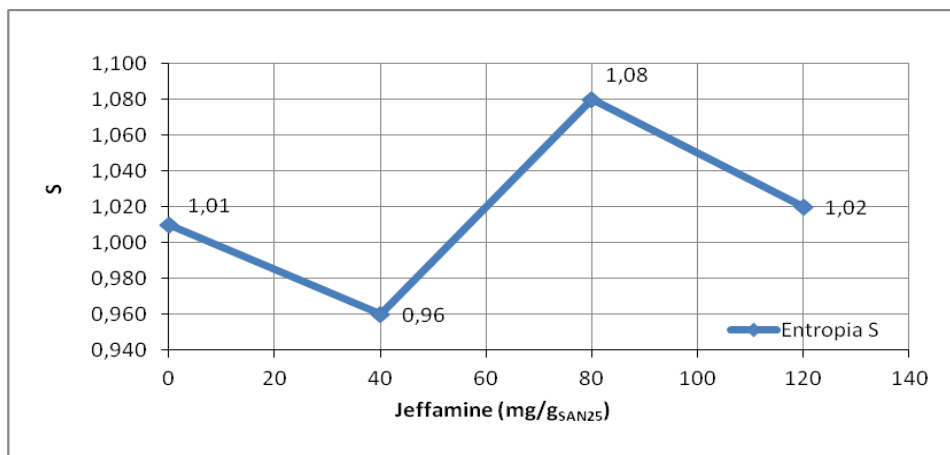


Grafico 3.1.3.1.4: influenza del contenuto di Jeffamine sul grado di ordine del film in SAN25.

3.1.3.2 Film porosi di SAN33

Analoghe caratterizzazioni e considerazioni sono state fatte sui film preparati con SAN33 e differenti quantità di Jeffamine.

Qualitativamente l'uniformità e regolarità dei pori sembra leggermente più scarsa che nei film preparati con SAN25. Anche in questo caso i film presentano delle fratture visibili nelle micrografie a basso ingrandimento, imputabili ai ritiri in fase di solidificazione del polimero (figura 3.1.3.2.1)

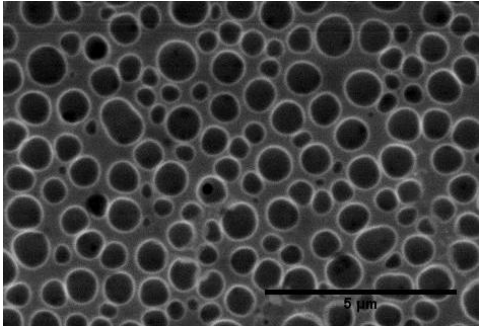
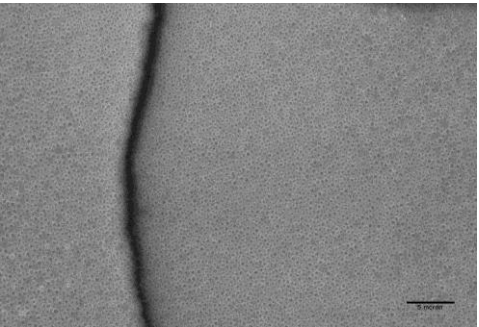
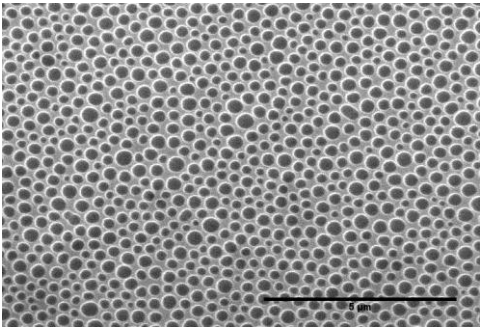
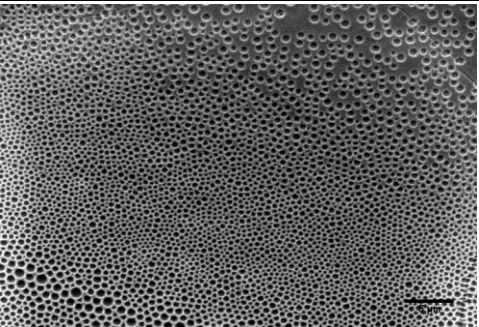
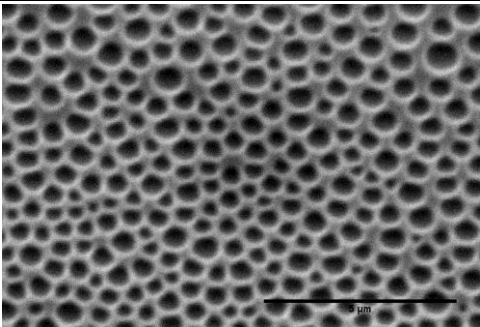
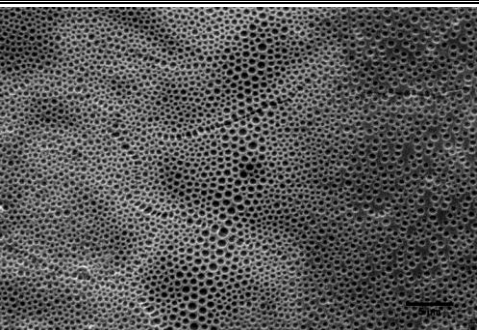
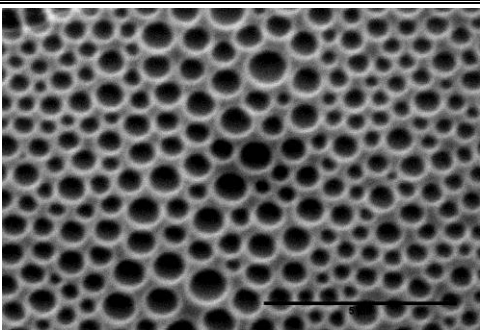
S33 + 0 mg/ g_{SAN} Jeff.	Non disponibile		
	Diametro (μm)	Circolarità	
	0.649±0.176	0.750±0.108	
			Coeff. Gini G
			0.155
			Grado di ordine S
			1.06
S33 + 40 mg/ g_{SAN} Jeff.			
	Diametro (μm)	Circolarità	
	0.332±0.061	0.723±0.123	
			Coeff. Gini G
			0.103
			Grado di ordine S
			1.00
S33 + 80 mg/ g_{SAN} Jeff.			
	Diametro (μm)	Circolarità	
	0.520±0.206	0.887±0.166	
			Coeff. Gini G
			0.174
			Grado di ordine S
			1.03
S33 + 120 mg/ g_{SAN} Jeff.			
	Diametro (μm)	Circolarità	
	0.561±0.166	0.848±0.100	
			Coeff. Gini G
			0.158
			Grado di ordine S
			1.01

Figura 3.1.3.2.1: immagini SEM (sx 2500x, dx 10000x) di film polimerici porosi di SAN33 con differenti aggiunte dell'additivo idrofilo Jeffamine. Marker 5 μm .

Nuovamente i grafici da 3.1.3.2.1 a 3.1.3.2.4 forniscono una rapida panoramica di come il contenuto di Jeffamine influenzi la formazione delle BF.

Il diametro, considerata la barra di errore, intesa come range di variazione del parametro non è influenzato dalla presenza di Jeffamine e analoga conclusione si può trarre sulla relazione tra quantità di Jeffamine e circolarità.

Il coeff. di Gini è più alto che nel caso di campioni preparati con SAN25, ad indicare una minore uniformità dimensionale dei buchi.

Il grado di ordine è indipendente dalla quantità di additivo aggiunto e si attesta su valori di S prossimi all'unità.

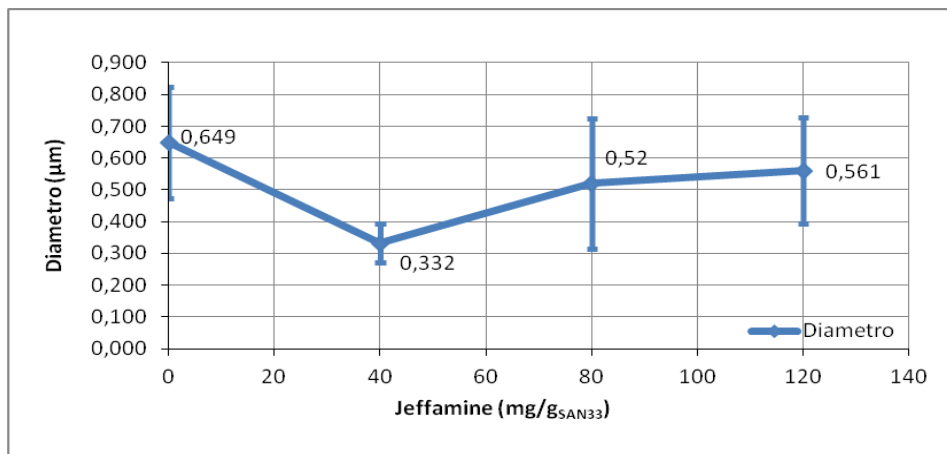


Grafico 3.1.3.2.1: influenza del contenuto di Jeffamine sul diametro dei pori del film in SAN33.

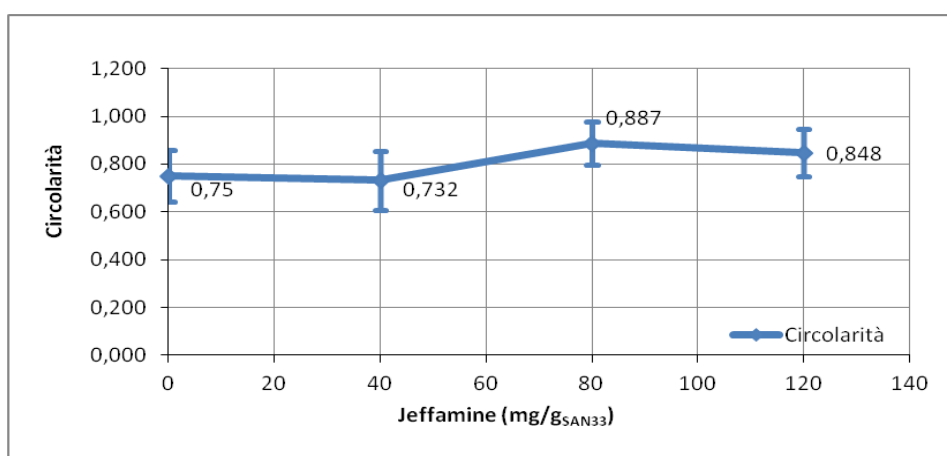


Grafico 3.1.3.2.2: influenza del contenuto di Jeffamine sulla circolarità dei pori del film in SAN33.

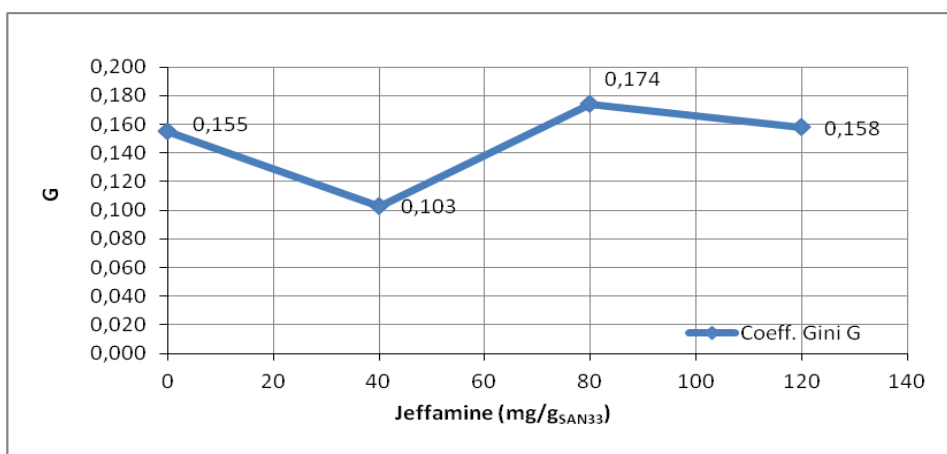


Grafico 3.1.3.2.3: influenza del contenuto di Jeffamine sulla regolarità dei pori del film in SAN33.

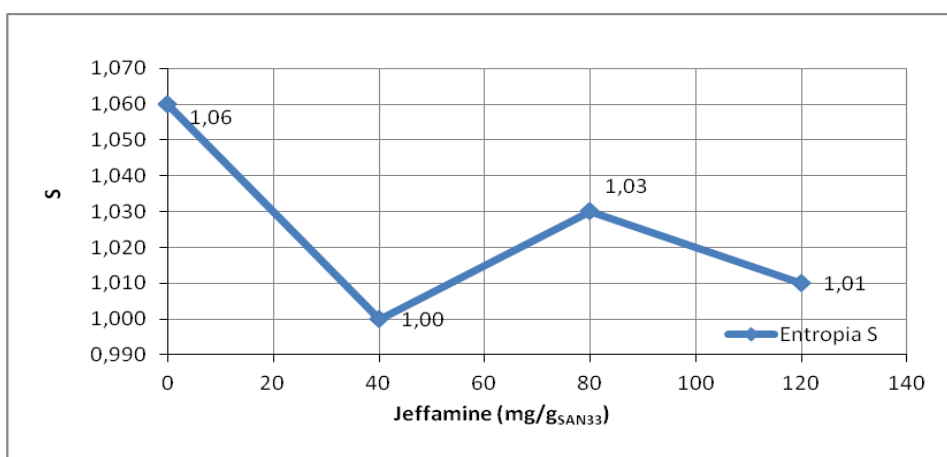


Grafico 3.1.3.2.4: influenza del contenuto di Jeffamine sul grado di ordine del film in SAN33.

3.1.3.3 Confronto tra film porosi di SAN25 e SAN33

Dai dati riportati nei paragrafi precedenti risulta una sostanziale indipendenza di tutte le caratteristiche morfologiche dei film porosi rispetto la quantità di Jeffamine aggiunta anche se sembra verificarsi un leggero aumento della circolarità dei pori rispetto al caso di film ottenuto con SAN non additivato.

È anche interessante verificare se la diversa percentuale di acrilonitrile presente nel copolimero SAN ha una qualche influenza sulla regolarità delle BF ottenute. I grafici seguenti (da 3.1.3.3.1 a 3.1.3.3.4) confrontano quindi direttamente i risultati per SAN25 e SAN33.

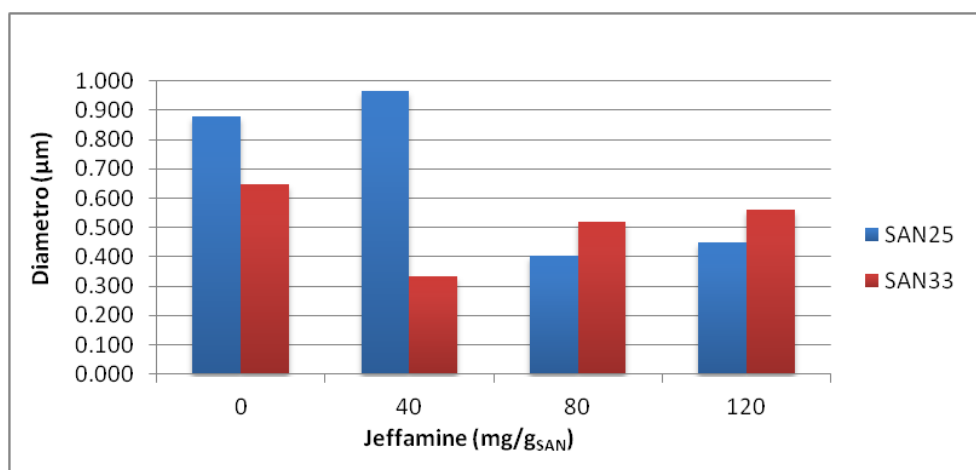


Grafico 3.1.3.3.1: Confronto delle dimensioni dei pori dei film in SAN33 e SAN25.

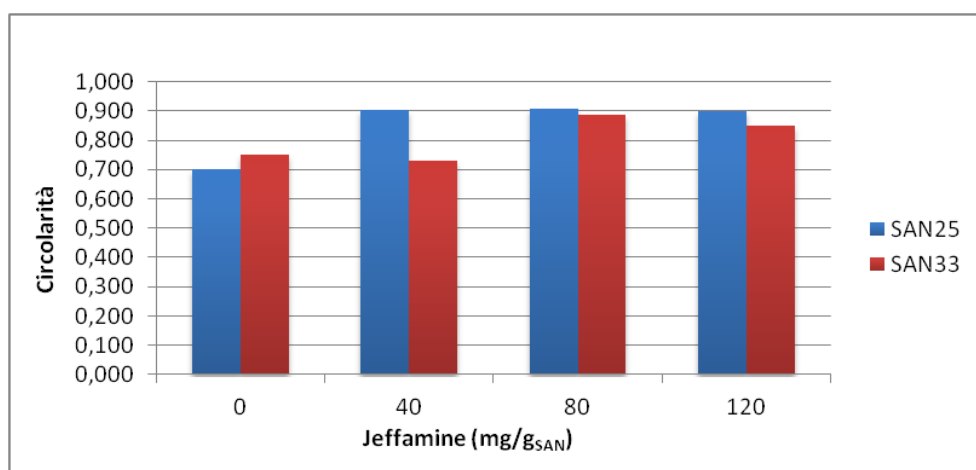


Grafico 3.1.3.3.2: Confronto della circolarità dei pori dei film in SAN33 e SAN25.

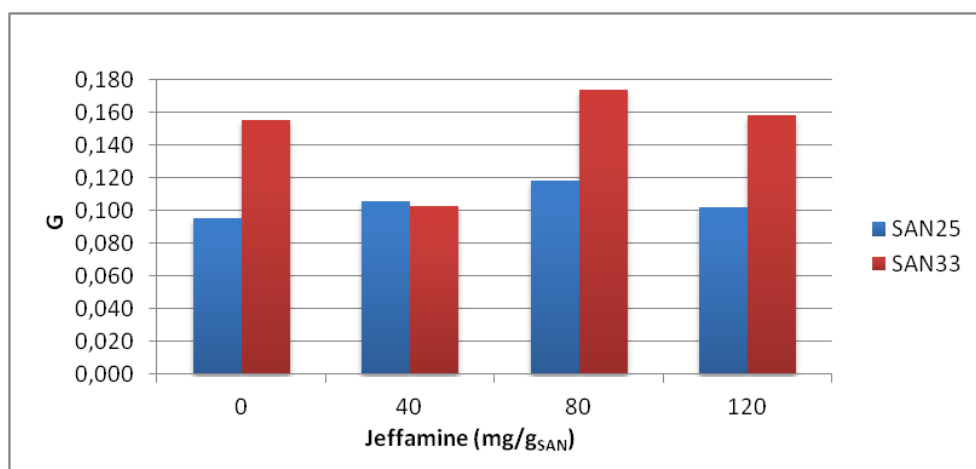


Grafico 3.1.3.3.3: Confronto della regolarità dei pori dei film in SAN33 e SAN25.

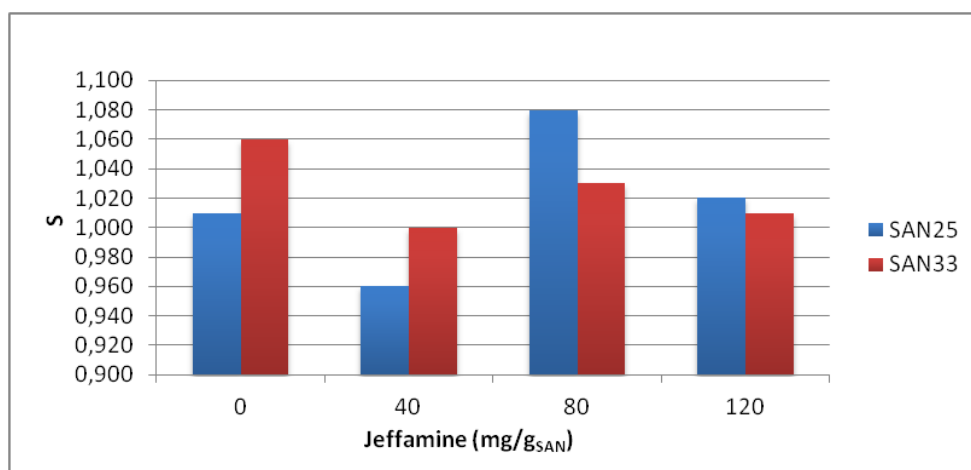


Grafico 3.1.3.3.4: Confronto del grado di ordine dei film in SAN33 e SAN25.

Il diametro dei pori è maggiore per il SAN25 fino all'aggiunta di 40 mg/g_{SAN25} di Jeffamine, mentre per aggiunte maggiori la tendenza si inverte.

Le BF formate su SAN25 sono costituite da pori leggermente più circolari di quelli delle BF formate su SAN33.

Le BF formate su SAN25 hanno coefficienti di Gini generalmente inferiori. Ciò significa che in questo caso è presente una maggiore regolarità dimensionale (pori con diametri più simili tra loro). Anche il valore di entropia S è mediamente più basso per il campione preparato da SAN25, a conferma che con questo polimero si ottengono film porosi più ordinati.

Questa evidenza è contro intuitiva in quanto sarebbe stato ragionevole supporre che un aumento del contenuto del componente polare AN in grado di stabilizzare le gocce di acqua avrebbe garantito la formazione di film con porosità più regolari. Tale risultato è comunque in accordo, nei termini più generali, con dati ottenuti in passato [96] sempre sullo stesso sistema. Contrariamente però a quanto riportato in [96] nel nostro caso non si ottengono pori con diametro maggiore utilizzando il SAN33. La spiegazione proposta nel lavoro precedente era che la maggior percentuale di segmenti AN, e quindi la maggior frazione della superficie della soluzione ricoperta da un copolimero polare, potesse peggiorare la stabilità delle gocce di acqua, provocando fenomeni di coalescenza e quindi di ingrossamento dei pori in tempi molto rapidi, prima che le gocce avessero il tempo di affondare nella soluzione (il THF è più leggero dell'acqua). Nel nostro caso questi fenomeni non si sono verificati, e la causa potrebbe essere, ma è una

ipotesi senza conferma, il differente sistema di deposizione. Nello studio precedente [96] era infatti stato utilizzato lo *spin-coater*. Lo *spin-coater* è uno strumento piuttosto semplice costituito da un supporto rotante forato al centro; attraverso questo foro viene fatto il vuoto in modo da tenere il substrato da ricoprire aderente al supporto. Si deposita poi un eccesso di soluzione sul substrato e a causa della forza centrifuga dovuta alla rotazione del supporto la soluzione tende a ricoprire uniformemente la superficie. Il liquido in eccesso viene spinto all'esterno del supporto (vedi figura 3.1.3.3.1).

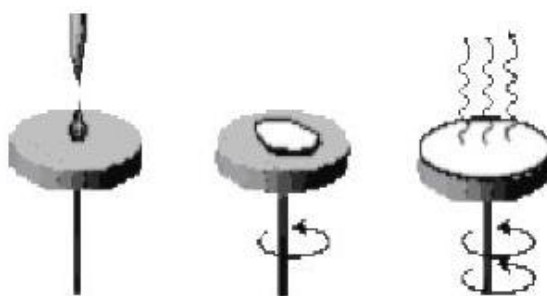


Figura 3.1.3.3.1: Rappresentazione schematica del processo di *spin-coating*.

I parametri in gioco in questa fase sono molteplici, dalla velocità di rotazione al tempo necessario alla stesura. Lo spessore del film ottenuto dipende dalla velocità di rotazione e dalla viscosità della soluzione, ma in generale è molto ridotto rispetto agli spessori dei film ottenuti con i metodi descritti in questa tesi. Inoltre la velocità di vaporazione del solvente è decisamente molto più alta utilizzando lo *spin-coater*.

In generale comunque, non è stato possibile trovare una chiara correlazione tra i parametri analizzati e la morfologia dei film porosi che si ottengono.

3.1.3.4 Analisi XPS

L'indagine XPS è stata condotta per vedere se fosse possibile in qualche modo confermare la presenza di Jeffamine sulla superficie dei film polimerici in SAN in seguito alla formazione di BF. È infatti noto da recenti ricerche [97] che gli additivi idrofili tendono a migrare verso la superficie interna dei pori per effetto del fenomeno di formazione delle BF. Questo comportamento è dovuto all'affinità tra l'acqua e i gruppi idrofili ed è molto interessante perché permette di ottenere contemporaneamente una

morfologia superficiale ordinata e specifiche funzionalità all'interno delle cavità.

Nel dettaglio, per l'analisi XPS sono stati preparati quattro campioni, come schematizzato di seguito.

S33.THF.4.120.75 --> SAN Jeff BF

Polimero: SAN 33% AN

Solvente: THF

Concentrazione soluzione 4% wt/vol

120 mg/g_{SAN} di Jeffamine Mw = 2000

RH = 75 %

S33.THF.4.B.75 --> SAN BF

Polimero SAN 33% AN

Solvente THF

Concentrazione soluzione 4% wt/vol

0 mg/g_{SAN} di Jeffamine Mw = 2000

RH = 75 %

Campioni con effettiva presenza di pori sulla superficie con e senza presenza di Jeffamine nella soluzione di partenza.

Preparati per vedere se la presenza di Jeffamine porta alla formazione di picchi differenti da quelli presenti con solo SAN, che già contiene azoto.

S33.THF.4.120.NORH --> SAN Jeff

Polimero SAN 33% AN

Solvente THF

Concentrazione soluzione 4% wt/vol

120 mg/g_{SAN} di Jeffamine Mw = 2000

Senza flusso di aria umida

S33.THF.4.B.NORH --> SAN

Polimero SAN 33% AN

Solvente THF

Concentrazione soluzione 4% wt/vol

0 mg/g_{SAN} di Jeffamine Mw = 2000

Senza flusso di aria umida

Campioni senza BF. L'assenza di BF è una supposizione basata sul fatto che l'umidità dell'ambiente era inferiore al 50% al momento della preparazione di campioni e da dati precedenti in queste condizioni non si osserva la formazione di BF.

Preparati come "bianco" per capire se il processo di formazione delle BF favorisce la migrazione di gruppi amminici o del blocco AN del SAN verso la superficie.

Purtroppo l'analisi non ha fornito risultati quantitativi significativi in quanto l'azoto già presente nel SAN rende più difficile evidenziare un eventuale arricchimento di azoto sulla superficie in conseguenza della migrazione spontanea di Jeffamine. Sembra infatti che il campione che dovrebbe contenere la maggiore quantità di azoto in superficie, il "SAN Jeff BF", sia quello che ne mostra la quantità minore. In realtà questo dipende quasi certamente dal maggiore o minore grado di inquinamento della superficie del campione, inquinamento non controllabile (deriva anche semplicemente dall'aria) e che influenza fortemente risultati in cui l'elemento cercato (azoto N), comunque, non è presente in quantità preponderante (in questi campioni ovviamente l'elemento più presente è il carbonio C).

L'analisi quindi non è quantitativa e tutte le successive considerazioni partono da questo presupposto.

La figura 3.1.3.4.1 mostra lo spettro XPS relativo all'azoto nei vari campioni. Trascurando l'altezza dei picchi si vede che il massimo nei campioni "SAN Jeff", "SAN" e "SAN BF" è praticamente sempre alla stessa energia, mentre è shiftato verso destra di circa 0,7 eV nel caso del campione "SAN Jeff BF".

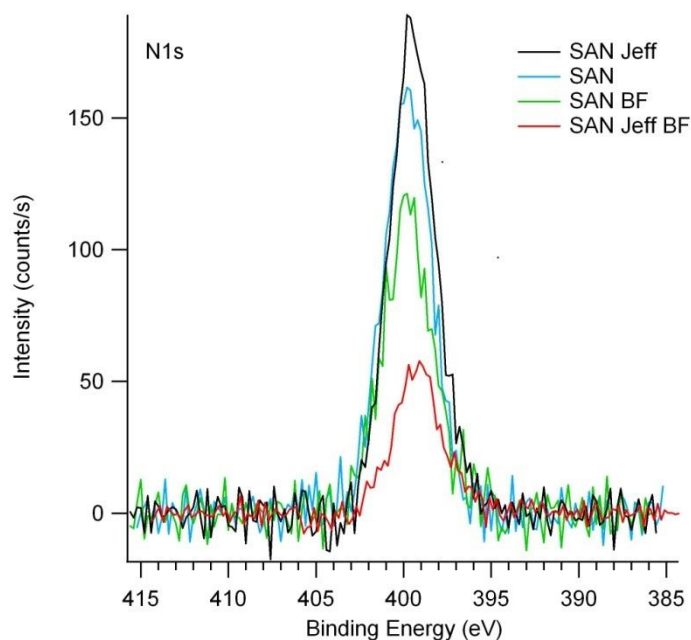


Figura 3.1.3.4.1: spettro XPS relativo all'azoto in tutti i campioni SAN33. SAN Jeff = film senza BF con aggiunta di Jeffamine; SAN = film senza BF e senza Jeffamine; SAN BF = film con BF e senza Jeffamine; SAN Jeff BF = film con BF e con Jeffamine.

Questo risulta più evidente dalla figura 3.1.3.4.2 che confronta direttamente gli azoti di campioni con presenza di pori con e senza aggiunta di Jeffamine alla soluzione di partenza.

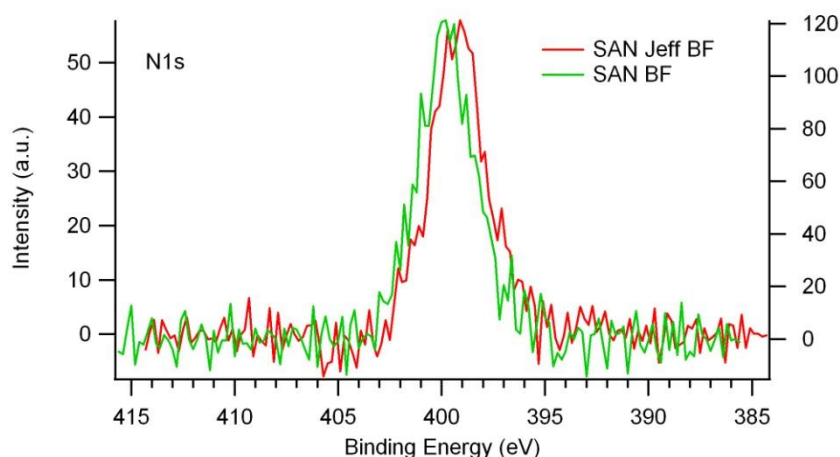


Figura 3.1.3.4.2: spettro XPS relativo all'azoto in campioni che mostrano BF, con e senza aggiunta di Jeffamine.

Da questo si può ipotizzare che effettivamente la presenza delle Jeffamine nel caso del campione "SAN Jeff BF" tenda a spostare lo spettro verso destra, anche tenendo conto del fatto che il picco della Jeffamine pura cade a 397,8 eV.

Si può quindi pensare che le Jeffamine vengano in qualche modo rilevate in superficie visto che il picco dell'azoto cambia leggermente confrontato ad un campione senza Jeffamine. Si può supporre che il processo di formazione delle BF contribuisca a questo spostamento del picco verso *binding energy* minori. Tale supposizione può essere fatta confrontando, in figura 3.1.3.4.1, i due campioni che contengono Jeffamine, ma uno, il "SAN Jeff" (nero) senza BF l'altro, il "SAN Jeff BF" (rosso) con BF.

Ad ogni modo l'analisi non può considerarsi decisiva, sono necessarie altre indagini per confermare o smentire i risultati.

L'utilizzo di polimeri che non presentano azoto in catena sarebbe auspicabile in quanto semplifica notevolmente l'individuazione dei gruppi amminici della Jeffamine.

3.1.4 Effetto del polimero e dell'aggiunta di additivi: conclusioni

È stato confermato che un copolimero con gruppi polari, quale il SAN, è in grado di

formare BF più regolari e sopportare un più ampio range di variazione dei parametri sperimentali rispetto al PS. Contrariamente a quanto ipotizzabile però, confrontando due copolimeri con differente contenuto del gruppo polare AN, è il polimero con percentuale minore di tale gruppo a fornire risultati migliori. Infatti è il SAN25 a dare film porosi qualitativamente migliori del SAN33 in termini di ordine e regolarità dei pori. L'effetto di un additivo idrofilo in grado di stabilizzare le gocce di acqua è modesto, in quanto la presenza di Jeffamine sembra migliorare solo in minima misura la circolarità e uniformità dimensionale delle cavità.

Infine, in contrasto a quanto riportato in letteratura per altri polimeri [97], non è stato possibile confermare la presenza di Jeffamine in superficie mediante l'analisi XPS.

3.1.5 Effetto del solvente

È noto che il solvente utilizzato per dissolvere il polimero riveste un ruolo di primaria importanza [61], influenzando quasi tutti i fenomeni coinvolti nella formazione delle BF (raffreddamento della superficie, velocità di solidificazione, ecc.).

In questo lavoro di dottorato sono stati utilizzati numerosi solventi elencati, insieme ad alcune loro proprietà fisiche, in tabella 3.1.5.1.

I solventi sono stati selezionati in modo che presentassero densità sia inferiore sia superiore a quella dell'acqua, con miscibilità completa o parziale con quest'ultima e con tensione interfacciale, sempre con l'acqua, variabile tra 1 e 48 mN/m (a 25 °C). La selezione è stata appositamente abbastanza ampia da permettere il confronto dei nostri risultati con quelli riportati in numerosi articoli, che frequentemente contengono dati e conclusioni contrastanti.

Con ogni solvente è stata preparata una soluzione di PS ($M_w = 192000$ g/mol) con concentrazione 1% wt/vol che è stata poi depositata con spessore pari a 200 μm su vari substrati in ambiente statico umido ($RH=75\pm 2\%$, geometria di deposizione (c), vedi Cap. 2).

	Densità @ 20 °C (g/cm ³)	Viscosità @ 25 °C (mPa·s)	Solubilità in acqua @ 20 °C (g/100ml)	Tensione superficiale @ 25 °C (mN/m)	Tensione interfacciale con l'acqua @ 25 °C (mN/m)	Temperatura ebollizione (°C)	Tensione di vapore @ 25 °C (kPa)	Entalpia di vaporizzazione (kJ/mol)
Acetone	0.7899	0.306	miscibile	23.46	-	56	30.8	30.99
Disolfuro di carbonio	1.2632	0.352	0.22	31.58	48.1	46	48.2	27.51
Cloroformio	1.4832	0.537	0.8	26.5	33.5	61	26.2	31.28
Etilacetato	0.9003	0.423	7.9	23.39	6.8	77	12.6	35.60
Metiletilchetone	0.8054	0.405	29	23.97	1.0	80	12.6	34.79
Diclorometano	1.3266	0.413	2	27.2	28.3	40	58.2	28.82
Tetraidrofurano	0.8892	0.456	miscibile	26.4	-	65	21.6	31.99
Toluene	0.8669	0.560	0.05	27.93	36.1	111	3.79	38.01

Tabella 3.1.5.1: solventi utilizzati per preparare film porosi in PS con il metodo delle BF. I dati sono ricavati da vari handbook. [98-101]

La figura 3.1.5.1 riporta alcuni esempi di film di PS ottenuti su un'ampia area (sempre almeno 300x300 μm^2) depositando le soluzioni in ambiente statico umido. Le morfologie ottenute sono differenti, come commentato più nel dettaglio in seguito, ma ciò che è opportuno sottolineare ora è che né le BF né altre morfologie similari si ottengono utilizzando solventi quali acetone, etilacetato, THF e toluene.

Confermando quanto riportato in letteratura [20, 51] cloroformio e diclorometano portano alla formazione di *pattern* regolari (figure 3.1.5.1a e b). Al contrario di quanto descritto in letteratura da Wu [54], invece, il disolfuro di carbonio non genera un *array* esagonale di pori sul substrato utilizzato, il vetro trattato con soluzione piranha, GW (figura 3.1.5.1c). In accordo con quanto già descritto nel par. 3.1.1.2, sembra che sia

avvenuta una solidificazione troppo rapida del polimero favorita dalla temperatura di ebollizione relativamente bassa e dalla alta tensione di vapore del disolfuro di carbonio. Gli altri solventi utilizzati non hanno portato alla formazione di strutture porose, indipendentemente dal substrato utilizzato.

Un fenomeno estremamente interessante si verifica nel caso dei campioni preparati da acetone, metiletilchetone e THF. Sulla superficie del campione, al termine dell'evaporazione del solvente, si trovano morfologie particolari caratterizzate dalla presenza di microsfele polimeriche piuttosto che di pori (vedi figura 3.1.5.1d). Questo tipo di comportamento, che porta alla formazione di microstrutture simili a quelle recentemente descritte in letteratura [77] e denominate *Reverse Breath Figures*, verrà discusso più nel dettaglio successivamente in un paragrafo dedicato.

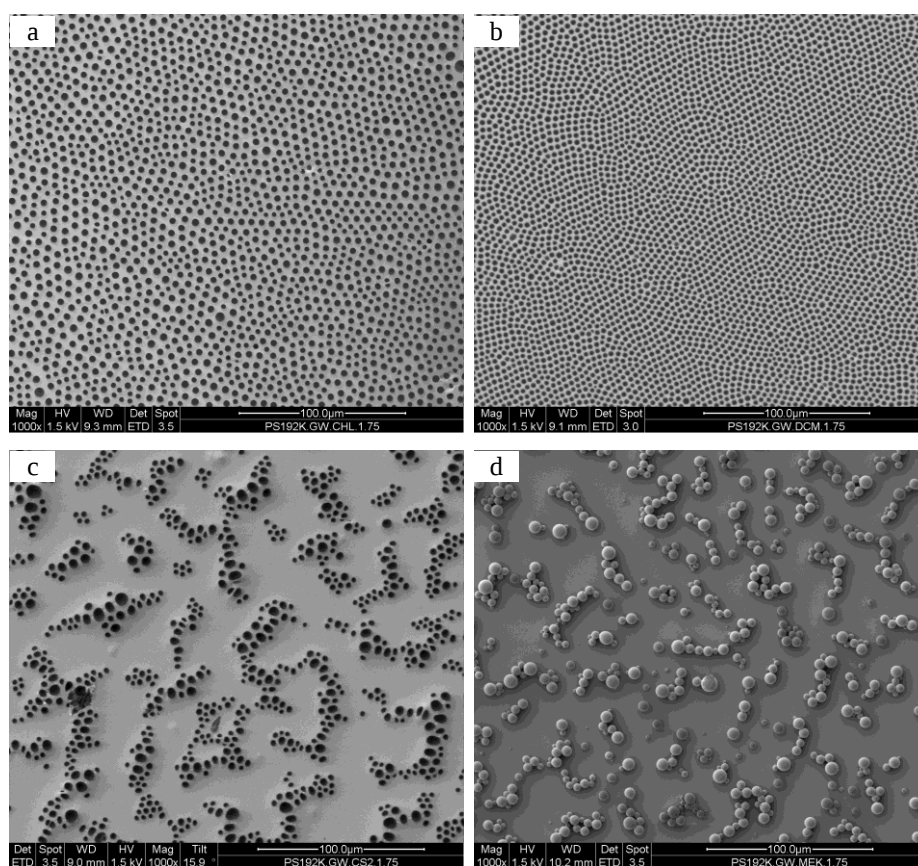


Figura 3.1.5.1: micrografie SEM dei *pattern* superficiali ottenuti da una soluzione di PS con concentrazione 1% wt/vol depositata su vetro GW (vedi Cap. 2) in ambiente umido statico (RH=75%, 23 °C): (a) in cloroformio; (b) in diclorometano; (c) in disolfuro di carbonio; (d) in metiletilchetone.

Una delle questioni principali derivanti da questi risultati, riguarda l'individuazione delle caratteristiche del solvente che sono essenziali per ottenere delle BF ordinate. Certamente, a temperatura ambiente e in condizioni di aria umida statica, una bassa temperatura di ebollizione (o alta tensione di vapore) e una bassa entalpia di vaporizzazione, sono requisiti necessari per indurre il raffreddamento della superficie della soluzione necessario a sua volta per provocare la condensazione delle gocce di acqua dall'ambiente [62, 102]. D'altro canto, questo non è sufficiente per spiegare i risultati osservati. L'acetone ha una temperatura di ebollizione inferiore a quella del cloroformio e una entalpia di vaporizzazione simile, ma non porta alla formazione delle BF. In numerosi studi [16, 19, 48] le BF erano prodotte utilizzando solventi con densità sia maggiore sia minore di quella dell'acqua ma, nelle nostre condizioni sperimentali, *pattern* ordinati di BF si sono ottenuti solo con solventi più pesanti dell'acqua. Inoltre è necessario evidenziare che nel nostro caso solo solventi immiscibili o scarsamente miscibili con l'acqua generano i film porosi. Questo tipo di considerazioni sono già state fatte occasionalmente in letteratura e proprio recentemente alcuni autori hanno concluso che il disolfuro di carbonio (che soddisfa tutti questi requisiti) è il miglior solvente per ottenere BF da soluzioni di PS lineare [62]. Dai nostri risultati però, come appare dalla tabella 3.1.5.1 e dalla figura 3.1.5.1, solventi come il diclorometano o il cloroformio, che hanno una solubilità in acqua maggiore di quella del disolfuro di carbonio, portano alla formazione di *pattern* più regolari, almeno sul substrato di vetro idrofilo considerato in questa fase dello studio. Quindi, la scarsa miscibilità del solvente con l'acqua è certamente un requisito, ma non è vero che il solvente con la minore miscibilità sia necessariamente il migliore. Una ulteriore spiegazione alle nostre evidenze sperimentali può essere basata sull'analisi della tensione interfacciale tra il solvente e l'acqua. Tutti i solventi che mostrano una alta tensione interfacciale con l'acqua, eccetto il toluene, sono in grado di dare le BF. L'eccezione del toluene si può spiegare considerando il punto di ebollizione di quest'ultimo, abbastanza alto. Il toluene è poco volatile a temperatura ambiente e la sua evaporazione è troppo lenta per garantire il raffreddamento della superficie della soluzione necessario alla condensazione dell'acqua dall'ambiente circostante. Questo è in accordo con quanto riportato da Billon [62] e Tian[102], che hanno sostenuto che, a temperatura ambiente in condizioni statiche, solo solventi con una bassa temperatura di ebollizione sono idonei alla formazione di BF.

Infatti, la formazione di BF da una soluzione in toluene è stata riportata in condizioni di uso di aria umida incidente sulla superficie della soluzione [16] , che promuove una vaporazione più veloce del solvente.

In un recente lavoro [102], Tian e i suoi collaboratori hanno suggerito che la formazione delle strutture a nido d'ape dipendesse dall'affinità termodinamica tra polimero e solvente. Gli autori hanno investigato il comportamento del PPO (polifenilenossido) in vari solventi, concludendo che un sottile film di polimero è in grado di formarsi sulla superficie delle gocce di acqua, e quindi di stabilizzarle, solo nel caso si utilizzi un buon solvente per il polimero stesso. Gli autori sostengono che in questa condizione infatti, la mobilità delle catene polimeriche è maggiore e quindi queste ultime possono disporsi più facilmente intorno alle gocce. Il sottile film polimerico formato riduce la tensione superficiale tra il solvente e le gocce di acqua, impedendo la loro coalescenza. Quando, al contrario, si utilizza un solvente povero per il polimero, la migrazione delle catene polimeriche verso l'interfaccia acqua/soluzione è ridotta, e questo porta alla coalescenza delle goccioline e quindi ad una scarsa regolarità dei pori o al limite alla mancata formazione delle BF. Questa ipotesi, in nostra opinione, può essere discutibile, in quanto è più probabile che l'effetto del buon solvente sia sulla viscosità della soluzione e non sulla mobilità delle catene. In presenza di un buon solvente le catene occupano un volume idrodinamico maggiore e questo porta ad un aumento della viscosità della soluzione. In presenza di un cattivo solvente invece, la viscosità decresce, in quanto il polimero tende a mantenere una forma di gomito con dimensioni inferiori. L'effetto della viscosità della soluzione sul fenomeno di formazione delle BF non è chiaro, ma da alcuni studi [16, 21] è emerso che la formazione delle BF è impedita sia da una viscosità troppo ridotta, perché non si verifica l'incapsulamento (e quindi la stabilizzazione) delle gocce di acqua da parte del polimero, sia da una viscosità troppo elevata, perché questa impedisce alle gocce di disporsi adeguatamente.

Ad ogni modo, ispirati dal lavoro di Tian, abbiamo utilizzato i Parametri di Solubilità di Hansen (HSP) [103] per valutare l'affinità termodinamica tra il PS e i vari solventi.

Il parametro di solubilità di Hansen è un coefficiente sperimentale introdotto da Charles Hansen per predire la solubilità di un polimero in un solvente. La definizione del parametro di Hansen discende dall'osservazione sperimentale che "il simile scioglie il simile", per cui si forma una soluzione se la variazione di energia libera per la

dissoluzione del soluto nel solvente è paragonabile all'energia di interazione tra le molecole di soluto puro e di solvente puro.

Per avere una migliore predizione, l'energia di dissoluzione viene inoltre scomposta da Hansen in tre contributi, per cui si deve avere la somiglianza di tutti e tre questi contributi, che sono:

- δ_{Di} : energia delle forze di dispersione (forze di van der Waals)
- δ_{Pi} : energia associata ai legami intermolecolari dipolari
- δ_{Hi} : energia associata ai legami idrogeno

Per verificare la solubilità di un polimero in un determinato solvente, si traccia anzitutto in uno spazio tridimensionale (δ_D , δ_P , δ_H), detto “spazio di Hansen”, una sfera centrata nel punto (δ_{Dp} , δ_{Pp} , δ_{Hp}) e con raggio di interazione pari a R_o . I parametri δ_{Dp} , δ_{Pp} , δ_{Hp} ed R_o sono i parametri di solubilità di Hansen (HSP) per il polimero e sono stati ricavati sperimentalmente da Hansen sciogliendo il polimero in differenti solventi (con parametri δ_{Ds} , δ_{Ps} , δ_{Hs} noti da letteratura) e registrando il suo comportamento (dissoluzione completa, mancata dissoluzione, fenomeni di rigonfiamento, cambiamenti di viscosità, ecc.). In questo modo, per un dato polimero, l'autore ha suddiviso buoni solventi e cattivi solventi e, utilizzando l'algoritmo da lui stesso sviluppato [103], ha poi ottenuto e raccolto nel suo libro gli HSP per un gran numero di polimeri.

Nel nostro caso, avendo a disposizione tabulati [103] i parametri di solubilità dei polimeri e dei solventi usati, per definire l'affinità termodinamica tra il nostro polimero e i vari solventi abbiamo semplicemente verificato la “distanza” R_a tra gli HSP del polimero e del solvente definita come:

$$R_a^2 = 4(\delta_{Dp} - \delta_{Ds})^2 + (\delta_{Pp} - \delta_{Ps})^2 + (\delta_{Hp} - \delta_{Hs})^2$$

in cui gli apici “s” e “p” si riferiscono rispettivamente al solvente e al polimero.

In pratica, definita nello spazio di Hansen la sfera di interazione relativa al polimero come descritto poco sopra, si individua nello spazio di Hansen il punto corrispondente al solvente, e a seconda della posizione reciproca di tale punto rispetto alla sfera rappresentativa si realizzerà uno dei seguenti casi:

- il punto rappresentativo del solvente sta dentro la sfera rappresentativa del polimero: si ha miscibilità totale;
- il punto rappresentativo del solvente sta sulla superficie della sfera rappresentativa del polimero: si ha miscibilità parziale;

- il punto rappresentativo del solvente sta fuori dalla sfera rappresentativa del polimero: in questo caso non si ha miscibilità.

La figura 3.1.5.2, presa dal web senza nessuna pretesa di completezza, vuole semplicemente schematizzare quanto appena detto. La sfera verde è la sfera di interazione del polimero e i punti sono le posizioni relative dei solventi. I punti blu cadono all'interno della sfera e sono relativi ai buoni solventi per il polimero, mentre quelli rossi, che cadono all'esterno, sono relativi ai cattivi solventi.

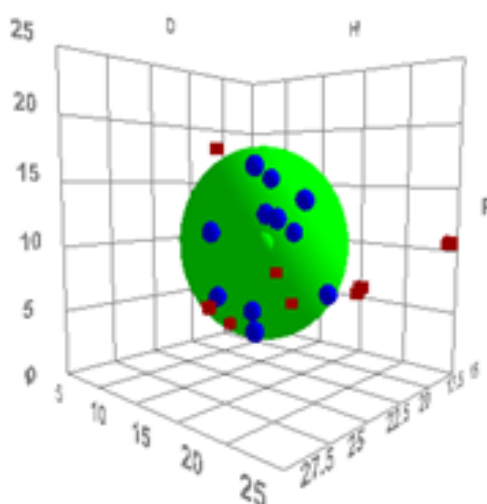


Figura 3.1.5.2: schematizzazione del concetto di sfera di interazione tra polimero e solvente secondo Hansen.

Matematicamente, la solubilità, o l'alta affinità termodinamica, si ha quando R_a è inferiore a R_o , dove R_o è il raggio di interazione del polimero.

Il rapporto R_a/R_o è chiamato RED (*Relative Energy Difference*). Se il RED è uguale a zero, non c'è differenza di energia e un RED inferiore a 1 indica che c'è alta affinità termodinamica; RED uguale o nell'intorno di 1 è una condizione di limite, mentre se il RED cresce progressivamente verso valori superiori all'unità significa che l'affinità termodinamica è progressivamente inferiore. I RED calcolati per le nostre coppie polimero/solvente sono mostrati in tabella 3.1.5.2, mentre il grafico 3.1.5.1 schematizza i dati della tabella.

	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	R_o (MPa ^{1/2})	RED
PS	18.50	4.50	2.90	5.30	
Acetone	15.50	10.40	7.00		1.77
Disolfuro di carbonio	19.90	5.80	0.60		0.73
Cloroformio	17.80	3.10	5.70		0.65
Etilacetato	15.80	5.30	7.20		1.31
Metiletilchetone	16.00	9.00	5.10		1.34
Diclorometano	18.20	6.30	6.10		0.70
Tetraidrofurano	16.80	5.70	8.00		1.18
Toluene	18.00	1.40	2.00		0.64

Tabella 3.1.5.2: HSP e RED per il PS e i solventi utilizzati. [103]

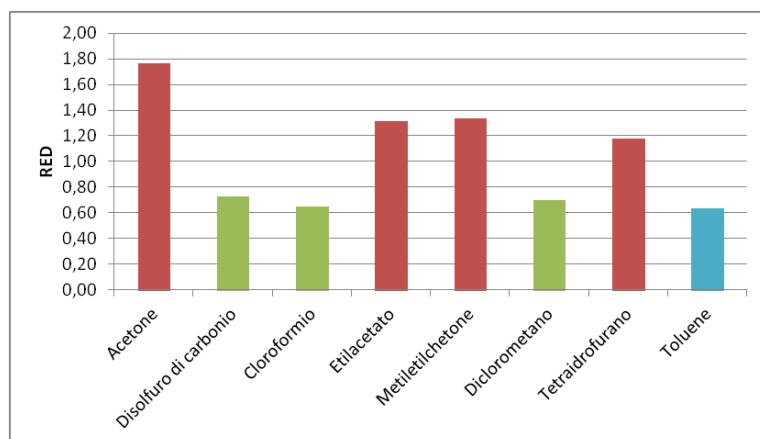


Grafico 3.1.5.1: RED per i solventi utilizzati. In rosso: solventi che non danno BF; in verde: solventi che danno BF; in azzurro: solvente che dovrebbe dare BF ma sperimentalmente non le genera.

Sulla base dei nostri risultati sperimentali, solo i solventi con RED inferiore a 1 sono in grado di generare film porosi con cavità ordinate (vedi figura 3.1.5.1), mentre solventi con RED superiore a 1 non portano alla formazione delle BF, indipendentemente dal substrato su cui viene depositata la soluzione.

In conclusione quindi, i nostri risultati sono in accordo con quanto riportato da Tian, e supportano l'ipotesi che l'affinità termodinamica tra il solvente e il polimero sia un requisito chiave per la formazione delle BF. Nuovamente, il toluene è una eccezione: con un RED inferiore a 1, non genera film porosi ordinati. Come già detto, il differente comportamento può essere dovuto alla sua scarsa volatilità che, nelle nostre condizioni

sperimentali, non garantisce il raffreddamento necessario per la condensazione dell'acqua dall'ambiente umido.

Sulla base di tutti i risultati ottenuti, sia la miscibilità con l'acqua, sia la tensione interfacciale con l'acqua o l'affinità termodinamica col polimero sono criteri validi per discriminare tra solventi in grado di generare film porosi ordinati con il metodo delle BF o meno. Allo stato attuale delle ricerche, però, non è possibile definire quale di questi criteri sia il più importante.

L'utilizzo di un flusso di aria umida invece di un ambiente statico dovrebbe favorire l'evaporazione del solvente e consentire la formazione di BF anche con solventi alto-bollenti ma tutti i nostri tentativi di produrre film porosi di PS in condizioni dinamiche sono falliti (vedi par. 3.1.1.2).

3.1.6 Effetto del substrato

Alcuni autori hanno verificato che si possono ottenere differenti *pattern* superficiali di BF depositando la stessa soluzione polimerica su substrati diversi [31, 62-64]. Una domanda sorge quindi spontaneamente: come e perché il substrato influenza la formazione delle BF?

Allo scopo di investigare l'effetto del substrato sulla formazione delle BF su film di PS, diversi substrati, sia inorganici sia organici, con differenti energie superficiali, sono stati preparati ed utilizzati per depositare le soluzioni già descritte nel paragrafo precedente.

	Angolo di contatto con l'acqua (°)	Energia superficiale (mN/m)
Vetro - G	59.6 ± 3.4	43.1
Vetro idrofilo - GW	28.0 ± 2.6	62.8
Wafer di silicio - WSi	55.8 ± 2.3	48.1
Vetro silanizzato - GWG	52.5 ± 3.6	49.0
Vetro silanizzato - GWO	32.6 ± 2.6	61.5
Vetro fluorurato - GWF	107.1 ± 1.4	13.8
Polietilene - PE	87.0 ± 2.4	34.5
Polivinilcloruro - PVC	79.5 ± 2.2	38.0
Polietilentereftalato - PET	71.7 ± 2.2	41.0

Tabella 3.1.6.1: substrati utilizzati per preparare film porosi di PS. L'energia superficiale è stata calcolata col metodo di Owens e Wendt [79].

In particolare, soluzioni al 1% wt/vol di PS in cloroformio, diclorometano o disolfuro di carbonio, sono state depositate, in spessore di 200 μm , su tutti i substrati elencati in tabella 3.1.6.1. In tutti i casi l'evaporazione è avvenuta in ambiente statico ad umidità controllata (geometria di deposizione (c), RH=75%, temperatura ambiente).

Lo studio sistematico ha condotto a una gran numero di risultati. Le micrografie SEM dei campioni ottenuti sono raccolti nelle tabelle 3.1.6.2, 3.1.6.3 e 3.1.6.4, dove appare evidente che il substrato gioca un ruolo importante.

Per quanto riguarda il vetro (G), il disolfuro di carbonio è l'unico solvente in grado di generare BF ordinate, con pori di diametro circa 3 μm . Siccome il vetro è il substrato più comunemente utilizzato per la preparazione dei film porosi con il metodo delle BF, questo spiega perché il disolfuro di carbonio è considerato il miglior solvente per preparare le BF da soluzioni di PS [62]. Diversamente, con altri substrati organici o inorganici non si ottengono *array* di pori ordinati.

Utilizzando substrati organici, in accordo con quanto riportato da Ghannam e dai suoi collaboratori [62], abbiamo ottenuto BF ordinate anche sul supporto in PVC.

Il substrato in PE permette la formazione di *pattern* di BF meno ordinati, mentre pori senza impaccamento esagonale sono ottenuti depositando la soluzione PS/disolfuro di carbonio su un film di PET.

Il solvente diclorometano porta a *pattern* molto ordinati sui substrati GWO e GW (entropia conformazionale pari a 0.51 e 0.76 rispettivamente) con pori molto regolari, visto che il coefficiente di Gini è prossimo allo zero (0.05 e 0.04 rispettivamente). Nuovamente però, non si formano BF ordinate su altri substrati inorganici.

Interessante è invece il risultato ottenuto depositando la soluzione PS/diclorometano su supporti organici: il PET e il PVC portano alla formazione di *array* abbastanza ordinati. I pori formati usando il PVC come substrato hanno una ampia variabilità dimensionale ($G = 0.21$) probabilmente perché il diclorometano interagisce con il PVC (provocando forse un fenomeno di *swelling* superficiale). Questo aspetto potrebbe comunque meritare attenzione, perché potenzialmente introduce un nuovo parametro nel processo di formazione delle BF, cioè l'interazione chimica tra il solvente e il substrato.

Il cloroformio è in grado di generare strutture porose sulla maggior parte dei substrati impiegati, incluso il wafer di silicio. Questo solvente è quindi quello più robusto, che meno risente della variazione del substrato, anche se una leggera influenza di

quest'ultimo è evidente dalla tabella 3.1.6.2.

Come già riportato da alcuni autori, il substrato può avere un effetto sulla dimensione dei pori del film polimerico [31, 62-64]. È stato suggerito che l'idrofilicità del substrato possa essere un parametro chiave per facilitare la formazione delle BF, ed anche la bagnabilità del substrato da parte della soluzione polimerica potrebbe giocare un ruolo importante.

Basandosi su dati di bagnabilità ottenuti con misura dell'angolo di contatto tra substrati quali mica, vetro o silicio e gocce di acqua o soluzione polimerica, Xi e i suoi collaboratori [63] hanno suggerito che la generazione del *pattern* di BF fosse probabilmente dipendente dalla quantità di acqua adsorbita sul substrato idrofilo al momento della deposizione della soluzione polimerica.

Nelle loro condizioni sperimentali, la mica si è dimostrata essere il substrato migliore, essendo il più idrofilo e bagnabile. Gli autori hanno spiegato i risultati ottenuti proponendo che la formazione di un *template* dei gocce di acqua sul substrato idrofilo prima della deposizione della soluzione polimerica, fosse uno step fondamentale per la adeguata formazione poi del film poroso.

Similmente, Hu [31] ha studiato l'influenza del substrato sulla formazione di strutture microporose sul copolimero a blocchi PS-b-PAA, utilizzando mica (idrofila e idrofoba), vetro e wafer di silicio come supporti. L'autore in questo caso ha registrato come la densità dei pori aumentasse all'aumentare dell'idrofilicità del substrato e come l'utilizzo del substrato in mica idrofoba rendesse, al contrario, difficile ottenere film porosi.

Basandosi sulla diversa bagnabilità dei substrati da parte della soluzione polimerica, anche il lavoro di Hu, in accordo con Xi, porta alla conclusione che la bagnabilità del substrato è importante per garantire la formazione di film porosi ad elevato ordine e regolarità dimensionale delle cavità.

Più recentemente Xu e i suoi collaboratori [64], hanno studiato l'effetto del substrato sulla formazione di *pattern* di BF su film di policianoacrilato. In questo caso i supporti indagati sono stati vetro, silicio e polipropilene (PP).

Contrariamente a quanto sostenuto in altri lavori, in questo caso [64], i film porosi con la miglior regolarità e ordine sono quelli ottenuti sul substrato meno idrofilo, il PP. Misure di bagnabilità hanno portato l'autore alla conclusione che maggiore è la bagnabilità del substrato da parte della soluzione polimerica, migliore è il *pattern* di BF ottenibile,

mentre l'idrofilicità del substrato non è importante. Il disaccordo con i risultati trovati in altri studi precedenti può essere spiegato sulla base della differente natura dei polimeri considerati: polimeri idrofobi funzionano meglio su substrati idrofobi e polimeri idrofili su substrati idrofili. Gli autori hanno ipotizzato che l'effetto del substrato si possa attribuire alla sua affinità con la soluzione, che porta a una maggiore o minore mobilità delle catene polimeriche e quindi una maggiore o minore tendenza a disporsi all'interfaccia tra la soluzione e le gocce di condensa, stabilizzandole.

Da questa analisi della letteratura emerge un quadro molto confuso circa l'effetto del substrato sulla formazione delle BF.

Nel nostro caso tutte le soluzioni polimeriche mostravano angoli di contatto con i vari substrati inferiori a 10° . Con questo dato non possiamo quindi spiegare i risultati ottenuti solo sulla base della differente bagnabilità dei substrati. Ad ogni modo, ogni tentativo di preparare BF su substrati fluorurati scarsamente bagnabili (GWF, vedi tabella 3.1.6.1) è fallito; questo conferma che la bagnabilità gioca comunque un ruolo non trascurabile.

Relativamente al grado di ordine delle BF ottenute, sembra che substrati con una maggiore energia superficiale siano in grado di promuovere strutture porose con un ordine a più ampio raggio nel caso della soluzione PS/cloroformio, mentre un comportamento completamente opposto è osservato per la soluzione PS/disolfuro di carbonio. In quest'ultimo caso infatti il risultato migliore (S inferiore, pari a 0.78) si ottiene sul substrato a minor energia superficiale, il PVC.

Sulla base dei nostri risultati quindi, non c'è una chiara correlazione quantitativa tra l'energia superficiale del substrato o la sua bagnabilità e la dimensione dei pori del film in PS o il loro ordine. Da un punto di vista qualitativo è però innegabile, ed è palese dalle immagini SEM delle tabelle 3.1.6.2-3.1.6.4, l'effetto del substrato (in senso lato, considerandone natura chimica, bagnabilità ed idrofilicità). La rugosità del substrato, misurata con AFM e sempre comunque ridotta, sembra non avere alcuna influenza sul processo.

Cloroformio	G	GW	GWG	GWO
	D (µm): 0.706 ± 0.408 Circ: 0.962 ± 0.031 S = / G = 0.29	D (µm): 3.815 ± 0.544 Circ: 0.963 ± 0.030 S = 0.97 G = 0.08	D (µm): 2.095 ± 0.202 Circ: 0.987 ± 0.010 S = / G = 0.05	D (µm): 3.613 ± 0.458 Circ: 0.955 ± 0.036 S = 0.99 G = 0.07
	WSi	PE	PVC	PET
	D (µm): 1.673 ± 0.257 Circ: 0.995 ± 0.003 S = 0.99 G = 0.08	D (µm): 2.537 ± 0.773 Circ: 0.958 ± 0.042 S = 1.02 G = 0.14	D (µm): 1.677 ± 0.348 Circ: 0.982 ± 0.012 S = 1.06 G = 0.11	D (µm): 3.117 ± 0.755 Circ: 0.963 ± 0.032 S = 0.99 G = 0.13

Tabella 3.1.6.2: BF preparate da una soluzione 1% wt/vol PS/cloroformio depositata su vari substrati in condizioni statiche (RH=75%, 23 °C), marker 100µm.

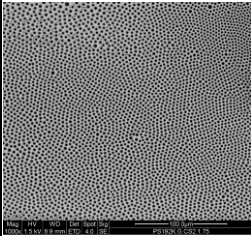
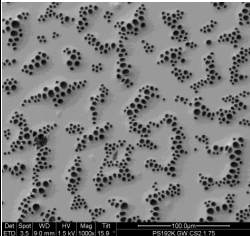
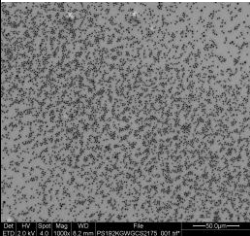
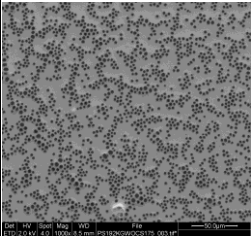
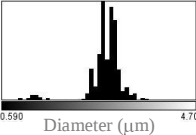
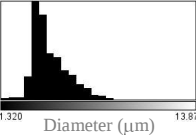
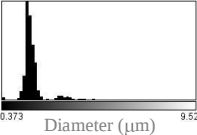
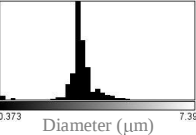
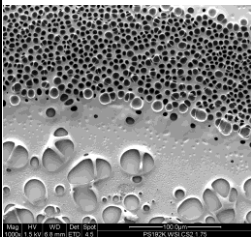
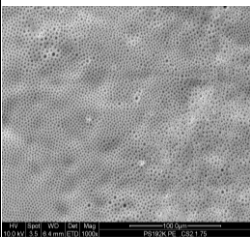
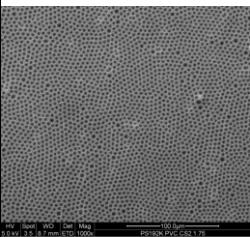
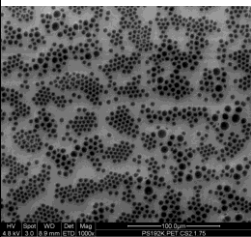
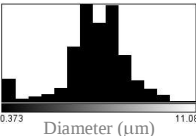
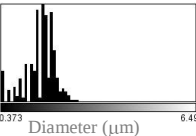
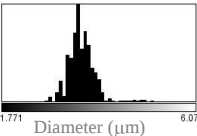
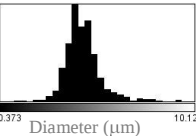
Disolfuro di carbonio	G	GW	GWG	GWO
				
				
	D (μm): 2.777 ± 0.375 Circ: 0.982 ± 0.016 S = 0.87 G = 0.06	D (μm): 4.475 ± 1.253 Circ: 0.938 ± 0.055 S = / G = 0.15	D (μm): 1.836 ± 0.679 Circ: 0.936 ± 0.060 S = / G = 0.14	D (μm): 3.279 ± 0.647 Circ: 0.941 ± 0.051 S = / G = 0.09
	WSi	PE	PVC	PET
				
				
	D (μm): 5.494 ± 1.797 Circ: 0.864 ± 0.121 S = / G = 0.17	D (μm): 1.615 ± 0.482 Circ: 0.931 ± 0.064 S = 1.03 G = 0.16	D (μm): 3.519 ± 0.321 Circ: 0.953 ± 0.028 S = 0.78 G = 0.05	D (μm): 4.527 ± 0.977 Circ: 0.938 ± 0.051 S = 1.04 G = 0.11

Tabella 3.1.6.3: BF preparate da una soluzione 1% wt/vol PS/disolfuro di carbonio depositata su vari substrati in condizioni statiche (RH=75%, 23 °C), marker 100μm.

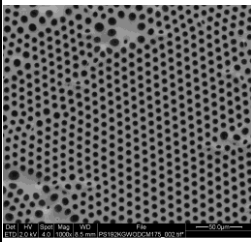
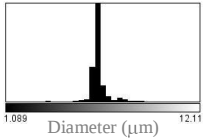
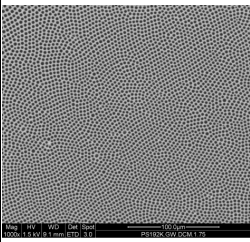
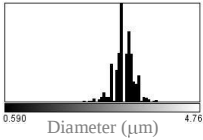
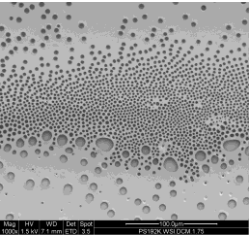
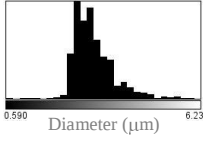
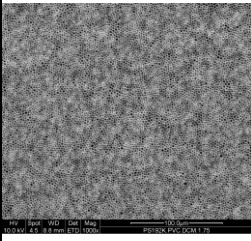
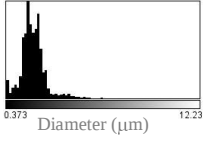
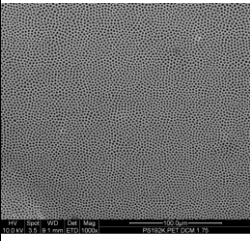
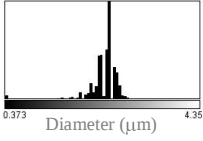
Diclorometano	G	GW	GWG	GWO
	No pori	No pori	  $D (\mu\text{m}): 6.369 \pm 0.814$ $\text{Circ: } 0.926 \pm 0.038$ $S = 0.51$ $G = 0.05$	  $D (\mu\text{m}): 3.130 \pm 0.249$ $\text{Circ: } 0.969 \pm 0.029$ $S = 0.76$ $G = 0.04$
	WSi	PE	PVC	PET
	  $D (\mu\text{m}): 3.026 \pm 0.484$ $\text{Circ: } 0.972 \pm 0.025$ $S = /$ $G = 0.08$	No pori	  $D (\mu\text{m}): 2.078 \pm 0.962$ $\text{Circ: } 0.909 \pm 0.030$ $S = 1.00$ $G = 0.21$	  $D (\mu\text{m}): 2.396 \pm 0.287$ $\text{Circ: } 0.949 \pm 0.051$ $S = 0.95$ $G = 0.05$

Tabella 3.1.6.4: BF preparate da una soluzione 1% wt/vol PS/diclorometano depositata su vari substrati in condizioni statiche (RH=75%, 23 °C), marker 100μm.

3.1.7 Effetto congiunto del solvente e del substrato: discussione e conclusioni

Per valutare congiuntamente l'effetto del solvente e del substrato si fa riferimento alle micrografie SEM riportate nelle tabelle 3.1.6.2-3.1.6.4.

Prescindendo dal contributo singolo dei due parametri, si vogliono confrontare, quantitativamente, i vari film ottenuti. Come già discusso nei paragrafi precedenti, la caratterizzazione è stata fatta utilizzando il software ImageJ [93] per determinare diametro e circolarità dei pori, il software gratuito sul web [94] per il calcolo del coefficiente di Gini, e un software appositamente sviluppato per il calcolo del grado di ordine (entropia conformazionale).

Riassumendo quanto riportato sotto forma di tabella, negli esperimenti si sono ottenuti film porosi con pori di dimensioni variabili tra 1 e 6 μm , dipendentemente dal tipo di solvente e di substrato utilizzati. In termini generali i pori mostrano sempre alta circolarità, eccetto quando il film è preparato da una soluzione di PS in cloroformio depositata sul wafer di silicio. Per quanto riguarda la distribuzione dei diametri, la maggior parte dei *pattern* di BF ottenuti mostrano una distribuzione monomodale. Una distribuzione bimodale dei diametri si ha nel caso di soluzione PS/cloroformio depositata su vetro idrofilo GW e vetro silanizzato GWO. Questo risultato è in accordo con quanto riportato da Limaye [48].

La regolarità dei pori è solitamente elevata, in quanto spesso si registrano coefficienti di Gini inferiori a 0.10. Eccezion fatta per il caso della soluzione depositata su PVC, il diclorometano è il solvente che fornisce i risultati migliori in termini di regolarità dimensionale delle cavità, sebbene sia non sempre sia possibile ottenere le BF. Questo solvente non è particolarmente robusto nei confronti del cambiamento del substrato, ma quando si ottengono le BF, queste hanno regolarità e ordine molto elevati. Il disolfuro di carbonio, al contrario, è il solvente che genera le BF con le cavità meno regolari. Il cloroformio, salvo quando la soluzione è depositata su vetro G, fornisce *pattern* di buona qualità in termini di regolarità dei pori, regolarità leggermente peggiore nel caso si utilizzino substrati organici.

Il grado di ordine dei film è stato valutato quantitativamente con il metodo dei poligoni di Voronoi solo per i film che qualitativamente risultavano migliori. La minor entropia conformazionale, e quindi il maggior grado di ordine, è stato ottenuto utilizzando la soluzione PS/diclorometano depositata su vetro silanizzato GWO ($S = 0.51$) o su vetro

idrofilo GW ($S = 0.76$). Maggiori entropie, e quindi gradi di ordine inferiori, si sono ottenuti per soluzioni di disolfuro di carbonio su vetro G ($S = 0.87$), e di cloroformio su vetro silanizzato GWO, vetro idrofilo GW e wafer di silicio (S prossimo a 1). I risultati ottenuti per il cloroformio sono comparabili a quelli riportati da Limaye [48].

I film migliori sono riportati in figura 3.1.7.1.

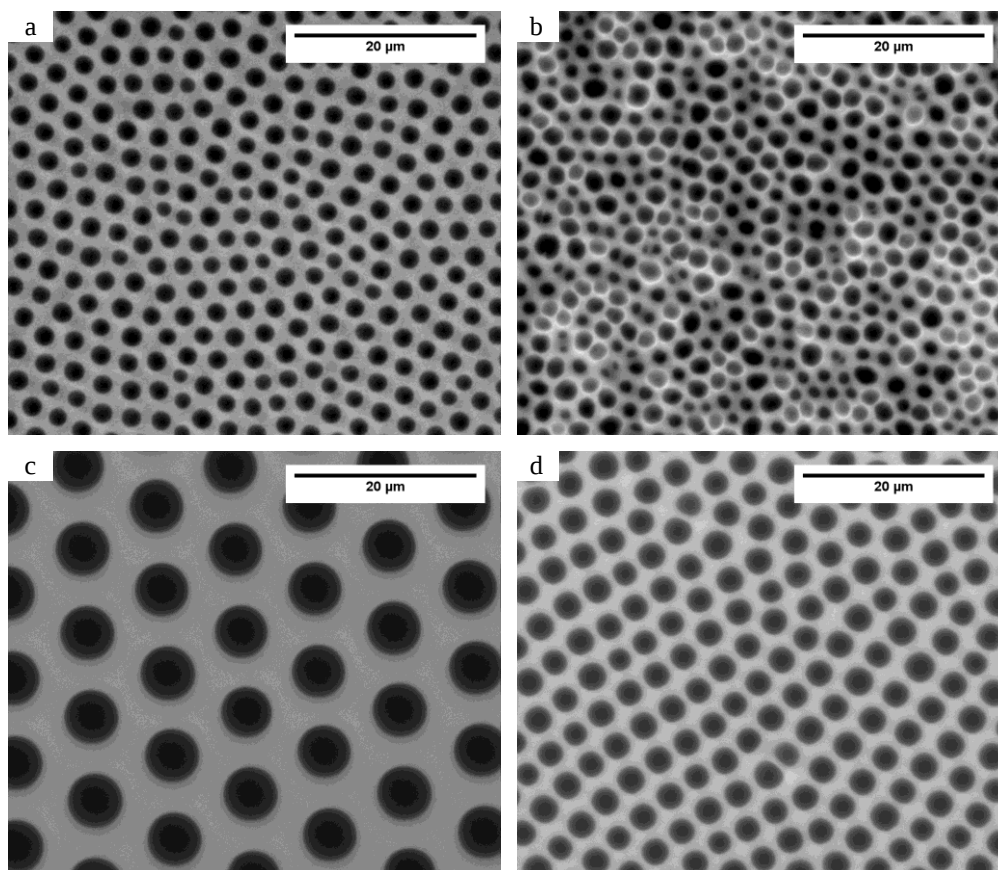


Figura 3.1.7.1. micrografie SEM dei film porosi generate da una soluzione 1% wt/vol PS/diclorometano in condizioni statiche ($RH = 75\%$, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$) su: (a) PET; (b) PVC; (c) vetro silanizzato - GWO; (d) vetro trattato con soluzione piraña - GW.

È opportuno sottolineare che il film con porosità più regolari ed ordinate è ottenuto con una soluzione in diclorometano (vedi figura 3.1.7.1c), il solvente che ha la temperatura di ebollizione minore tra tutti i solventi studiati. Questo porta a concludere che la rapida evaporazione, e il conseguente repentino cambiamento di viscosità della soluzione, non è di per sé un fattore limitante la formazione di BF altamente regolari ed impaccate. Tutti i risultati raccolti suggeriscono che il ruolo del substrato nel meccanismo di

formazione delle BF sia strettamente correlato al tipo di solvente utilizzato. Una spiegazione convincente di ciò non è ancora stata fornita da nessuno ma, sulla base della letteratura esistente e dei nostri risultati, si può ipotizzare il seguente meccanismo. È improbabile che le caratteristiche chimiche del substrato (idrofilicità, bagnabilità, affinità per il polimero) siano in grado di influenzare il processo di condensazione delle gocce di acqua sulla superficie della soluzione polimerica, che solitamente è spessa centinaia di micron, quindi bisogna supporre che il substrato agisca in combinazione con la soluzione. In particolare, l'effetto combinato di solvente e substrato potrebbe influenzare il processo di nucleazione delle gocce di acqua. L'acqua adsorbita sul substrato prima della deposizione della soluzione polimerica, potrebbe essere rimossa in seguito alla applicazione della soluzione stessa e, come descritto di seguito, trasportata verso la superficie per effetto di movimenti convettivi indotti dalla evaporazione del solvente. I substrati più idrofili sono in grado di legare maggiori quantità di acqua e questo potrebbe favorire la formazione di nuclei di acqua nel caso in cui la rimozione dell'acqua adsorbita sul substrato da parte del solvente avvenga in modo efficace. L'efficacia di questa rimozione è probabilmente dovuta alle caratteristiche del solvente utilizzato; le differenze tra i vari solventi in termini di bagnabilità del substrato, polarità e miscibilità con l'acqua possono spiegare il diverso comportamento registrato nel caso del cloroformio, del disolfuro di carbonio e del diclorometano. Inoltre, la presenza di gruppi polari nella catena polimerica, o l'aggiunta di additivi (cfr. par. 3.1.4) possono favorire questo step e facilitare la formazione dei nuclei di acqua che poi si accresceranno sulla superficie della soluzione. Una formazione più veloce dei nuclei di acqua porta ad un inizio più rapido anche della fase di accrescimento, che si riflette a sua volta in una maggiore facilità di organizzazione ordinata delle gocce (perché la fase di impaccamento avviene a tempi brevi, quando ancora la viscosità della soluzione è bassa). Parallelamente uno step di accrescimento più lungo prima della solidificazione porta alla formazione di film con porosità residue di dimensioni maggiori. Nuovamente, la presenza di gruppi polari nella catena del polimero o l'aggiunta di additivi, possono stabilizzare i nuclei di acqua, agendo da tensioattivi e facilitandone l'accrescimento.

Il complesso meccanismo descritto per il sistema polimero/solvente/substrato può, seppur a livello qualitativo, spiegare i risultati ottenuti durante gli esperimenti e i risultati, apparentemente controversi, di altri ricercatori.

3.2 Film polimerici con morfologia superficiale microparticellare ottenuti con il metodo delle BF

Recentemente è stato riportato in letteratura [77] che si possono ottenere microsfele polimeriche utilizzando il metodo delle BF con una atmosfera alcolica piuttosto che umida. Questo processo è stato denominato *Reverse Breath Figures* (RBF) e l'atmosfera alcolica è stata indicata dagli autori come requisito necessario all'ottenimento della morfologia microparticellare.

Morfologie simili erano già state ottenute da Zhao [78], sfruttando però un processo di *Vapor Induced Phase Separation* (VIPS). Secondo Zhao, utilizzando un solvente immiscibile con l'acqua, le gocce di quest'ultima condensano sulla superficie della soluzione e si dispongono secondo un *array* ordinato, lasciando, dopo la solidificazione del polimero, la classica morfologia a nido d'ape tipica delle BF. Al contrario, quando il solvente è miscibile con l'acqua e l'acqua si comporta da non solvente per il polimero (e questo si verifica con la maggior parte dei polimeri), avviene un classico processo di separazione di fase che porta alla formazione delle morfologie microparticellari.

Anche alla luce dei risultati descritti nei paragrafi precedenti, si è deciso di approfondire il lavoro e di proporre una spiegazione univoca al fenomeno. È infatti evidente che solo la spiegazione fornita da Xiong [77] non è in grado di giustificare la formazione di microparticelle in ambiente di vapore acqueo, e parallelamente Zhao [78] non spiega come sia possibile avere un fenomeno di separazione di fase partendo da una soluzione diluita di polimero (tale fenomeno avviene di solito per soluzioni concentrate[18]) e soprattutto non spiega perché è stato possibile ottenere film porosi con il metodo delle BF anche utilizzando solventi miscibili con acqua [59, 60].

Nei nostri studi sui film porosi, come già anticipato nel paragrafo 3.1.5, abbiamo osservato la formazione di morfologie microparticellari in ambiente umido, scegliendo opportunamente la coppia polimero/solvente da depositare.

L'approfondimento è stato condotto utilizzando soluzioni di PS lineare in diversi solventi depositate su vari substrati sia in ambiente umido (*glove bag* gonfiata con aria ad RH=75%), sia in ambiente secco (medesima *glove bag* ma gonfiata con aria con RH=10%). Alcune prove sono state fatte anche su SAN33 sciolto in due differenti

solventi. Per maggiori dettagli sperimentali si rimanda al paragrafo 2.2.1.

I solventi utilizzati sono riportati in tabella 3.2.1, mentre i relativi parametri di solubilità di Hansen [103], nuovamente considerati per valutare l'effetto del solvente da una prospettiva non ancora considerata da altri autori [77, 78] sono riportati in tabella 3.2.2.

	Densità @ 20 °C (g/cm ³)	Solubilità in acqua @ 20 °C (g/100ml)	Tensione superficiale @ 25 °C (mN/m)	Tensione interfacciale con l'acqua @ 25 °C (mN/m)	Temperatura ebollizione (°C)
Acetone	0.7899	miscibile	23.46	-	56
Acetonitrile	0.786	miscibile	29.29	-	81
Metiletilchetone (MEK)	0.8054	29	23.97	1.0	80
Tetraidrofurano (THF)	0.8892	miscibile	26.4	-	65
N,N-dimetilformammide (DMF)	0.944 ^(25 °C)	miscibile	37.1 ^(20 °C)	-	153

Tabella 3.2.1: solventi utilizzati per preparare morfologie microparticellari con il metodo delle BF.

I dati sono ricavati da vari handbook [98-101].

	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	Ro (MPa ^{1/2})	RED
PS	18.50	4.50	2.90	5.30	
SAN	16,6	9,8	7,6	4,8	
Acetone	15.50	10.40	7.00		1.77
Acetonitrile	15,6	18	6,1		1.78 (SAN)
Metiletilchetone	16.00	9.00	5.10		1.34
Tetraidrofurano	16.80	5.70	8.00		1.18 0.86 (SAN)
N,N-dimetilformammide	17.40	13.70	11.30		2.39

Tabella 3.2.2: HSP per solventi e polimeri usati nella preparazione di microparticelle polimeriche.

3.2.1 Effetto del solvente, del substrato e della umidità relativa

Le tabelle seguenti riassumono i risultati ottenuti investigando il comportamento del PS in vari solventi e in varie condizioni di deposizione. Tutte le prove sono condotte a temperatura ambiente e lavorando secondo la geometria di deposizione (c) (vedi par. 2.1.2).

PS (Mw=192000 g/mol) in THF 1% wt/vol		
Substrato	RH=10%	RH=75%
WSi		
PET		
PP		

Tabella 3.2.1.1: micrografie SEM dei film preparati depositando una soluzione PS/THF al 1% wt/vol su vari substrati, in ambiente umido o secco. (marker = 100 µm).

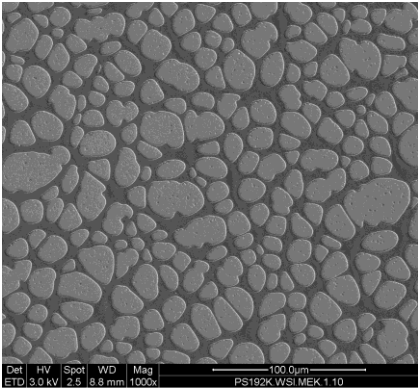
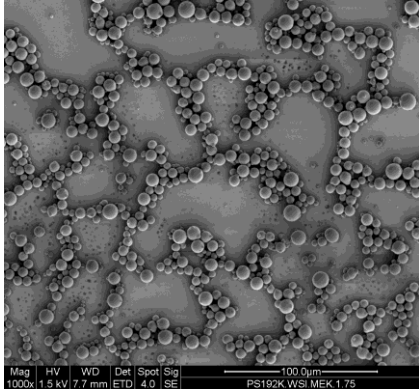
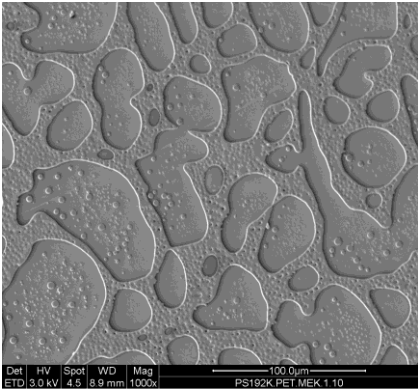
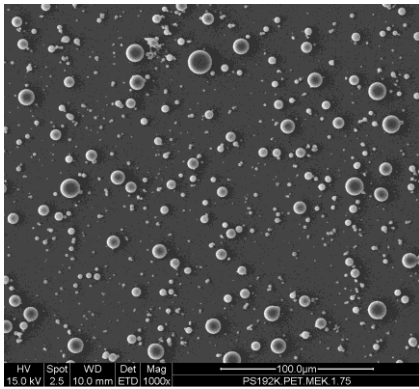
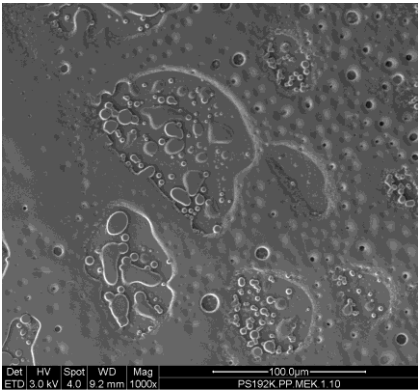
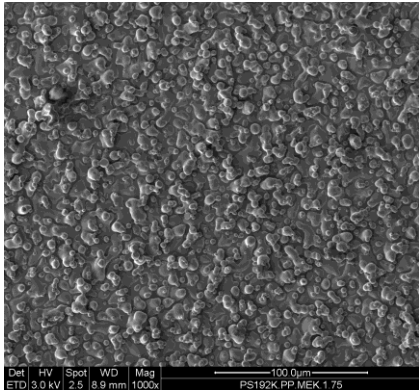
PS (Mw=192000 g/mol) in MEK 1% wt/vol		
Substrato	RH=10%	RH=75%
WSi	 Det HV Spot WD Mag ETD 3.0 kV 2.5 8.8 mm 1000x 100.0µm PS192K WSi MEK 1.10	 Mag HV WD Det Spot Sig 1000x 1.5 kV 7.7 mm ETD 4.0 SE 100.0µm PS192K WSi MEK 1.75
PET	 Det HV Spot WD Mag ETD 3.0 kV 4.5 8.9 mm 1000x 100.0µm PS192K PET MEK 1.10	 HV Spot WD Det Mag 15.0 kV 2.5 10.0 mm ETD 1000x 100.0µm PS192K PET MEK 1.75
PP	 Det HV Spot WD Mag ETD 3.0 kV 4.0 8.2 mm 1000x 100.0µm PS192K PP MEK 1.10	 Det HV Spot WD Mag ETD 3.0 kV 2.5 8.9 mm 1000x 100.0µm PS192K PP MEK 1.75

Tabella 3.2.1.2: micrografie SEM dei film preparati depositando una soluzione PS/MEK al 1% wt/vol su vari substrati, in ambiente umido o secco. (marker = 100 µm).

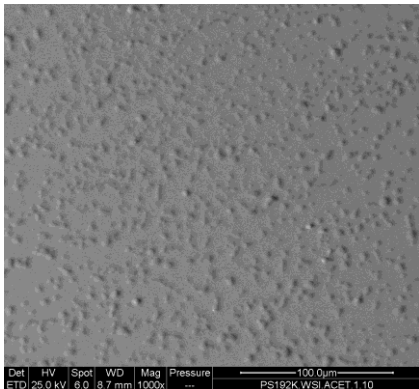
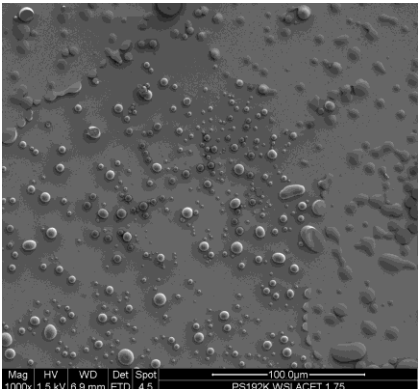
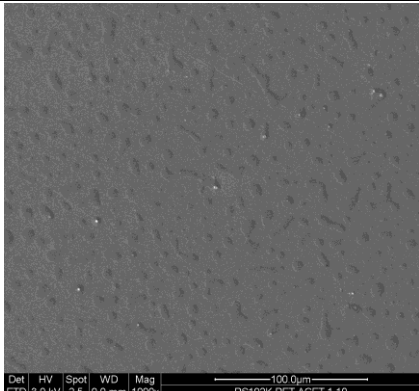
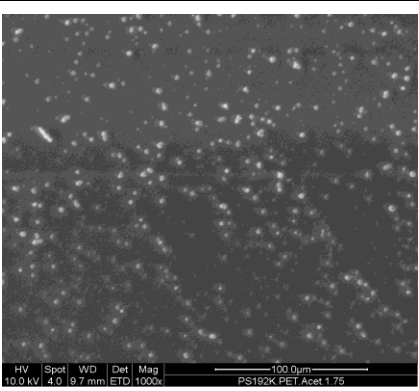
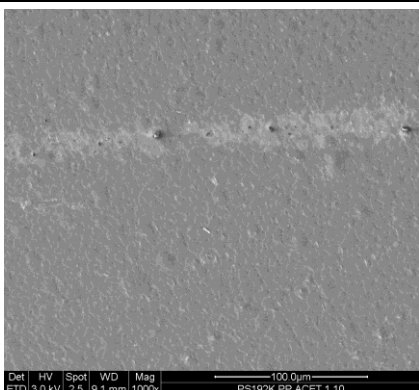
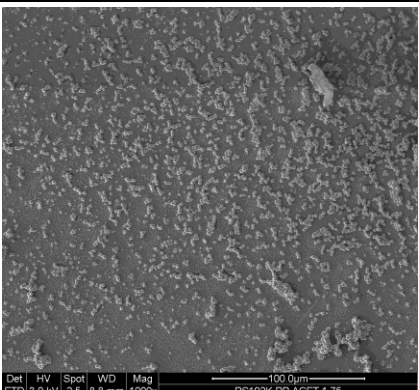
PS (Mw=192000 g/mol) in acetone 1% wt/vol		
Substrato	RH=10%	RH=75%
WSi	 Det HV Spot WD Mag Pressure ETD 25.0 kV 6.0 8.7 mm 1000x --- PS192K WSi ACET 1.10	 Mag HV WD Det Spot 1000x 1.5 kV 6.9 mm ETD 4.5 PS192K WSi ACET 1.75
PET	 Det HV Spot WD Mag ETD 3.0 kV 2.5 9.0 mm 1000x PS192K PET ACET 1.10	 HV Spot WD Det Mag 10.0 kV 4.0 9.7 mm ETD 1000x PS192K PET ACET 1.75
PP	 Det HV Spot WD Mag ETD 3.0 kV 2.5 9.1 mm 1000x PS192K PP ACET 1.10	 Det HV Spot WD Mag ETD 3.0 kV 2.5 8.8 mm 1000x PS192K PP ACET 1.75

Tabella 3.2.1.3: micrografie SEM dei film preparati depositando una soluzione PS/acetone al 1% wt/vol su vari substrati, in ambiente umido o secco. (marker = 100 μ m).

Dalle immagini SEM riportate nelle tabelle 3.2.1.1-3.2.1.3 appare evidente che microsferiche di PS sono ottenibili solo quando si utilizza un solvente povero per il polimero, mentre si ottengono film porosi utilizzando un buon solvente (vedi par. 3.1.5). Inoltre, la morfologia finale è anche influenzata dall'umidità relativa e dal tipo di substrato.

Concentrando l'attenzione sull'effetto del solvente, si riprende il concetto di affinità termodinamica col polimero valutato con i parametri di solubilità di Hansen [103].

Morfologie particellari si formano utilizzando tutti i solventi considerati in questa fase (THF, acetone, MEK) quando le soluzioni polimeriche vengono depositate in ambiente umido.

Quando le stesse soluzioni sono depositate in ambiente secco ($RH = 10\%$), si ottiene un film liscio e trasparente nel caso nel THF, morfologie diverse e complesse nel caso della soluzione in MEK, e microsfele polimeriche scarsamente definite nel caso dell'acetone

In questi ultimi due casi si può dire che la presenza dell'umidità promuove la formazione delle particelle polimeriche, ma non è una condizione necessaria. Sulla base di questa osservazione quindi, si può ipotizzare che nella formazione di queste particolari morfologie intervengano anche fenomeni di *dewetting* parziale. Non si può parlare di *dewetting* completo in quanto quelle che appaiono come microsfele sono in realtà protuberanze aderenti ad un sottile strato di film polimerico uniforme, come schematizzato in figura 3.2.1.1.

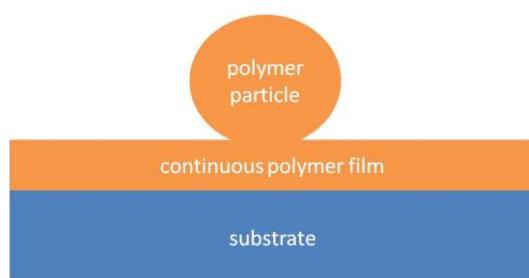


Figura 3.2.1.1: schema della morfologia microparticellare tipica ottenuta nella maggior parte dei campioni prodotti depositando diverse soluzioni di PS.

Il fenomeno del *dewetting* è però una ipotesi plausibile anche osservando attentamente la morfologia di alcuni film. Dalla figura 3.2.1.2 si vedono, nella zona cerchiata in rosso, microsfele di polimero parzialmente attaccate a una sorta di “rete”, anch’essa polimerica. È dall’assottigliamento e dalla frammentazione delle “maglie” di questa “rete”, per effetto del *dewetting*, che si generano microparticelle. Curiosamente però il fenomeno riguarda solo uno strato superficiale del polimero, in quanto è presente anche uno strato sottostante aderente al substrato.

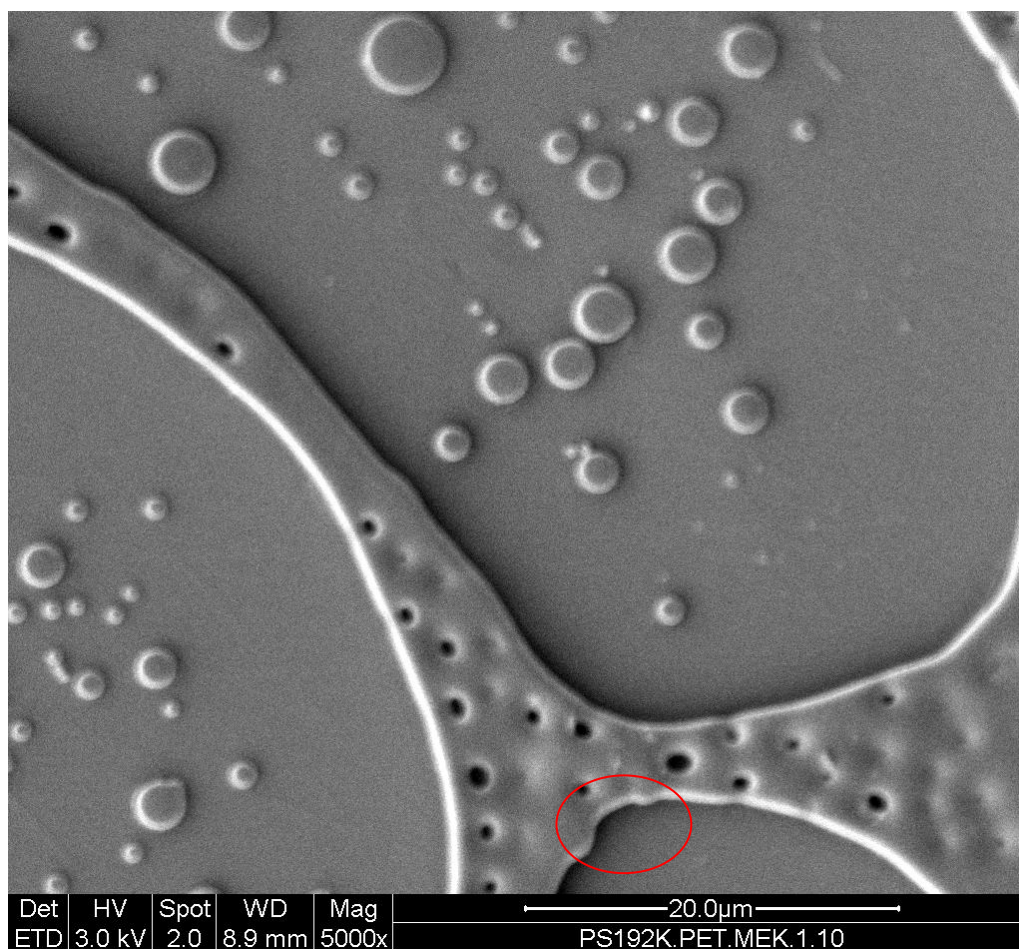


Figura 3.2.1.2: *pattern* generato da una soluzione 1% wt/vol PS/MEK depositata su PET (RH = 10%, T = 23 °C). Evidenziato, il probabile fenomeno di *dewetting* parziale.

Un altro importante effetto osservato è quello indotto dal substrato. La soluzione PS/THF depositata in ambiente umido genera *coating* con microstrutture differenti a seconda del supporto, come mostrato in tabella 3.2.1.1. Quando la soluzione è depositata su wafer di silicio (SE = 48 mN/m), si ottiene una rete di isole polimeriche contenenti microsfere.

Diversamente, sul PET (SE = 41 mN/m) si formano solo delle microparticelle.

Infine, sul substrato in PP (SE = 27 mN/m) il processo di *dewetting* sembra essersi interrotto ad uno step precedente, e la formazione delle microparticelle è presente ma meno evidente.

In ogni caso le microparticelle risultano sempre ben aderenti e non vengono rimosse neppure dopo lavaggio vigoroso sotto acqua corrente. Questa evidenza, accompagnata

dalla accurata indagine SEM, conferma quanto schematizzato in figura 3.2.1.1, cioè che le particelle sono protuberanze aderenti ad un film polimerico liscio sottostante a sua volta aderente al substrato in silicio.

Quantitativamente non è possibile stabilire una correlazione tra il substrato e le morfologie ottenibili, ma qualitativamente l'effetto è palese dalle immagini registrate. Il substrato probabilmente gioca un ruolo nel processo di *dewetting*, anche se, da misure di angolo di contatto, le soluzioni polimeriche erano tutte in grado di bagnare adeguatamente il substrato (CA inferiore a 10°). Inoltre, siccome abbiamo verificato che la rugosità dei vari substrati, misurata con AFM, non influenza il processo in maniera significativa, gli effetti osservati devono essere imputati alla differente natura chimica e/o energia superficiale dei substrati.

Dopo una analisi critica dei risultati, è necessario cercare di ricostruire un possibile meccanismo in grado di spiegare le nostre evidenze sperimentali alla luce di quanto già noto in letteratura.

Come già sottolineato, il ruolo del solvente è di primaria importanza. I nostri risultati sono simili quelli riportati da Zhao [78] e non possiamo che concordare con la sua spiegazione al fenomeno. Nei suoi studi Zhao ottenne microsfele da una soluzione PS/DMF depositata in ambiente umido, e un film liscio dalla stessa soluzione depositata in ambiente secco. Considerando che il DMF è un solvente miscibile con l'acqua, che a sua volta è un cattivo solvente per il PS, gli autori attribuiscono il processo a un fenomeno di separazione di fase (VIPS). Anche nel nostro caso, in cui si usa THF, che è miscibile con l'acqua, si può supporre che quest'ultima condensi dall'ambiente umido per effetto del raffreddamento conseguente all'evaporazione del solvente e venga trasportata all'interno della soluzione. In questo modo la soluzione si arricchisce di acqua e diventa progressivamente sempre meno in grado di mantenere disciolto il PS. Come risultato si ottiene che le catene di PS tendono a ritirarsi e avviene una separazione di fase.

Gli altri solventi utilizzati danno luogo allo stesso fenomeno, ma meno marcatamente, e questo comportamento può essere dovuto alla loro inferiore tensione superficiale (rispetto a quella del THF o al limite del DMF, che dava risultati ancora più evidenti [78]). Per supportare l'ipotesi già avanzata nel paragrafo 3.1.5 riguardo il ruolo della qualità del solvente rispetto al polimero (buon solvente o solvente povero) abbiamo ripetuto gli esperimenti depositando una soluzione SAN33/THF al 4% wt/vol su wafer di silicio

(spessore del film liquido di circa 200 micron) in condizioni di umidità relativa pari al 75%.

In questo caso, il THF è un buon solvente per il SAN (RED = 0.86, vedi tabella 3.2.2) e infatti si generano le classiche BF caratterizzate da porosità micrometriche (figura 3.2.1.3a).

Al contrario, utilizzando un solvente povero per il SAN, come l'acetonitrile (vedi tabella 3.2.2) e ripetendo l'esperimento nelle stesse identiche condizioni, si ottiene un *pattern* di microsfele (figura 3.2.1.3b).

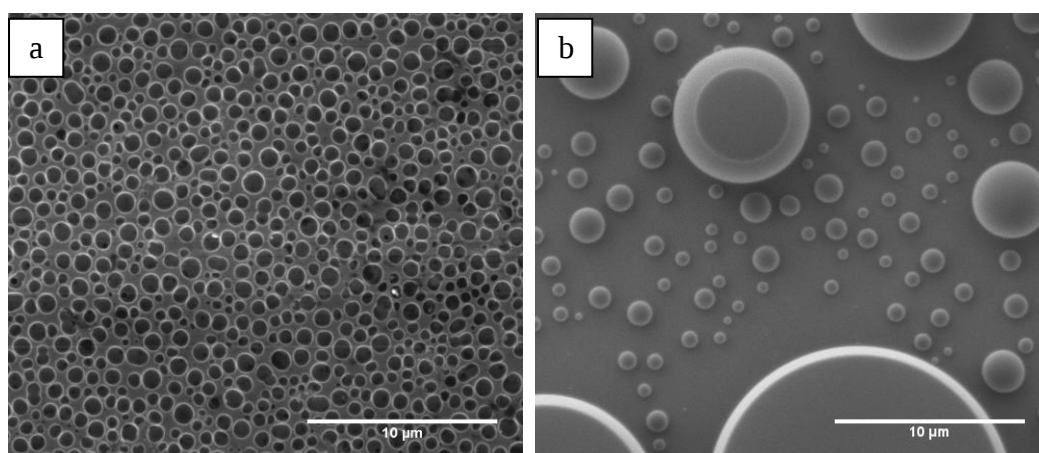


Figura 3.2.1.3: *pattern* generati da soluzioni al 4% wt/vol di SAN33 depositate su wafer di silicio (RH = 75%, T = 23 °C): a) SAN/THF; b) SAN/acetonitrile.

Questo risultato conferma, definitivamente, che sicuramente spesso si ha un fenomeno assimilabile alla VIPS, ma non è l'unico possibile: nel caso del SAN, il THF è miscibile con l'acqua, ma non si verifica la separazione di fase.

3.2.2 Effetto del peso molecolare

Per completare questo lavoro preliminare sul fenomeno della formazione di morfologie microparticellari con il metodo delle BF, abbiamo replicato parte degli esperimenti condotti da Zhao [78], aggiungendo una indagine sull'effetto del peso molecolare del PS utilizzato. In questo caso le microsfele sono state preparate depositando una goccia di soluzione PS/DMF (0.5% wt/vol) su wafer di silicio in ambiente con RH=75%.

Le micrografie dei film preparati con PS a differente peso molecolare sono mostrate in figura 3.2.2.1.

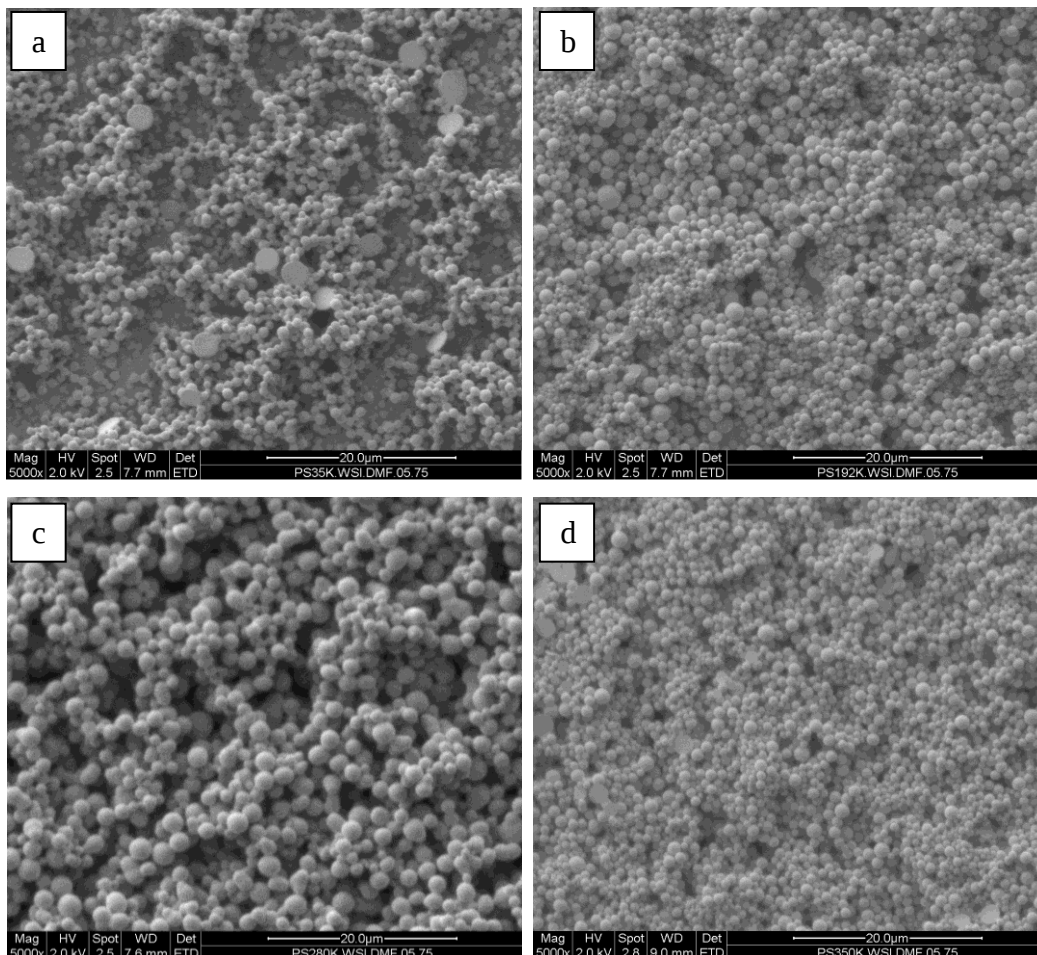


Figura 3.2.2.1: *Pattern* generati depositando una goccia di soluzione PS/DMF 0.5% wt/vol su wafer di silicio (RH = 75%, T = 23 °C). PS con diverso Mw sono usati: a) 35000 g/mol; b) 192000 g/mol, c) 280000 g/mol, d) 350000 g/mol.

Sulla base dei nostri risultati, il peso molecolare del polimero ha solo un effetto molto leggero sulla morfologia finale del film. Quando si utilizza un basso peso molecolare si ottengono sfere parzialmente attaccate le une alle altre e in generale il *pattern* di particelle è meno compatto (figura 3.2.2.1a).

Depositando le stesse soluzioni in ambiente privo di umidità, si ottengono solo film di PS lisci, in accordo con [78].

È importante sottolineare che la differenza di morfologia evidente tra le immagini di

figura 3.2.2.1 e quelle riportate nelle tabelle 3.2.1.1-3.2.1.3, ottenute sempre in ambiente umido, è imputabile certamente al diverso tipo di solvente impiegato ma anche, e soprattutto, alla differente quantità di soluzione depositata. Le immagini nelle tabelle facevano riferimento a film ottenuti depositando un sottile film di soluzione, mentre le micrografie di figura 3.2.2.1 sono relative a film ottenuti depositando una goccia, macroscopia, di soluzione. Nel secondo caso, alla fine il film polimerico ha uno spessore molto maggiore ed è probabilmente per questo che non si notano tutte microsfere sparse o “reti” di polimero ma agglomerati molto compatti di particelle (meccanismo di formazione tridimensionale anziché bidimensionale, cfr. figura 3.2.1.2).

3.2.3 Meccanismo proposto e conclusioni

In questa seconda parte di esperimenti relativi alla preparazione di film con morfologia microparticellare con il metodo delle BF, sono stati analizzati criticamente i risultati ottenuti in relazione a quanto già riportato in letteratura sull’argomento [77, 78]. Xiong [77] ha ribattezzato questo metodo “*Reverse Breath Figures*”, RBF, sostenendo che le microparticelle si possono ottenere depositando le soluzioni polimeriche in atmosfera alcolica. Secondo questo autore requisito indispensabile è che la soluzione polimerica possieda una tensione superficiale di almeno 1.5 mN/m superiore a quella del liquido che condensa dall’ambiente e che la viscosità della soluzione sia appropriata per ottenere *pattern* di microsfere.

I nostri risultati, come pure quelli riportati da Zhao [78], non trovano riscontro in questa conclusione, in quanto è evidente che la tensione superficiale delle nostre soluzioni polimeriche è sempre inferiore di quella del liquido che condensa, cioè acqua.

Quindi, rivedendo anche i risultati di Xiong alla luce della nostra interpretazione, si può pensare di proporre un meccanismo più semplice, che non sostituisce completamente quanto proposto da Xiong stesso, ma vi si affianca, offrendo un diverso punto di vista.

Xiong ha preparato film con microparticelle depositando una soluzione di copolimero a stella PS-b-PB in vari solventi (toluene, diclorometano e cloroformio) in ambiente di etanolo o metanolo. Guardando la miscibilità di questi solventi con quelli usati per portare il polimero in soluzione, si vede che sono miscibili. Quindi si ricade semplicemente nel caso di una VIPS, come enfatizzato da Zhao [78] e confermato dai nostri risultati. Infatti etanolo e metanolo sono miscibili con toluene, diclorometano e

cloroformio in cui è disciolto il polimero di cui, a loro volta, sono dei non-solventi.

In questo caso, deve essere però riportato che i solventi utilizzati sono dei buoni solventi per il copolimero, quindi non vale l'ipotesi da noi fatta per cui sia necessario utilizzare un solvente con un valore di RED alto (solvente scarso). Il diverso comportamento può però essere spiegato considerando la particolare morfologia del copolimero (a stella).

La spiegazione proposta è ovviamente soltanto una ipotesi, che necessita di ulteriori conferme.

È chiaro però che la morfologia finale è funzione della natura chimica del polimero, del solvente e del substrato, e anche di altri fenomeni, quali velocità di evaporazione del solvente, adsorbimento dell'acqua e diffusione di quest'ultima all'interno della soluzione polimerica, affinità termodinamica tra polimero e solvente, fenomeni di separazione di fase, *dewetting*.

Uno studio più approfondito consentirebbe di chiarire le incertezze relative al meccanismo e a stabilire l'influenza dei vari parametri sul processo, ma già allo stato attuale, è stato possibile ottenere un importante risultato: utilizzando esattamente lo stesso setup sperimentale, si possono ottenere film polimerici porosi o film polimerici con struttura superficiale microparticellare, entrambi utili in svariati campi, semplicemente scegliendo la giusta coppia polimero/solvente.

CAPITOLO 4

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Durante il lavoro di dottorato è stata studiata la possibilità di ottenere film polimerici con superficie micro-strutturata utilizzando il metodo delle *Breath Figures* (BF). In questo metodo, una soluzione polimerica diluita viene depositata su di un substrato in ambiente umido e, a causa del raffreddamento dovuto all'evaporazione del solvente, si ha la condensazione dell'acqua dall'ambiente circostante. Le gocce che condensano possono disporsi in maniera ordinata sulla superficie della soluzione agendo da *template* per il polimero che, una volta solidificato, mostrerà sulla superficie le impronte, ordinatamente disposte, lasciate dalle gocce di acqua. In questo caso quindi si generano dei film polimerici con porosità superficiale ordinata.

Diversamente, l'acqua che condensa dall'ambiente può essere trasportata all'interno della soluzione polimerica e generare un processo assimilabile a una separazione di fase, per cui il polimero inizialmente disciolto nel solvente precipita e si struttura con una morfologia microparticellare.

4.1 Film porosi ottenuti con il metodo delle BF

Film porosi di due differenti polimeri, SAN e PS sono stati preparati depositando le soluzioni di questi ultimi in ambiente umido.

In particolare sono stati indagati gli effetti di diversi parametri sul processo, e le conclusioni possono essere puntualizzate come segue.

Effetto del sistema di deposizione

C'è una forte dipendenza tra il sistema di deposizione della soluzione, e la formazione di porosità ordinate. L'influenza di questo parametro ha però un peso differente a seconda del sistema polimero/solvente depositato. Il PS risente maggiormente di come il flusso di aria umida incide sulla soluzione, tanto che non è stato possibile ottenere film porosi ordinati con questo polimero a meno di depositarlo in condizioni statiche. Il SAN,

avendo una struttura chimica intrinsecamente più adatta alla generazione di film porosi ordinati, risente meno del metodo di deposizione, anche se si ottengono risultati migliori quando il flusso di aria umida incide perpendicolarmente sulla soluzione polimerica, (dopo essere passato attraverso un setto poroso che lo uniforma), piuttosto che tangenzialmente. In ogni caso, a livello di ricerca scientifica, è conveniente utilizzare un setup sperimentale in cui non vi sia un flusso forzato dell'aria ma un ambiente statico, in quanto si riducono il numero di parametri da controllare, semplificando un processo altrimenti difficilmente controllabile.

Effetto del polimero e dell'aggiunta di additivi

È stato confermato che un copolimero con gruppi polari, quale il SAN, è in grado di formare BF più regolari e sopportare un più ampio range di variazione dei parametri sperimentali rispetto al PS. Contrariamente a quanto ipotizzabile però, confrontando due copolimeri con differente contenuto del gruppo AN, è il polimero con percentuale minore di tale gruppo a fornire risultati migliori. Infatti è il SAN25 a dare film porosi qualitativamente migliori del SAN33 in termini di ordine e regolarità dei pori. L'effetto di un additivo idrofilo (Jeffamine) in grado di stabilizzare le gocce di acqua è modesto, in quanto la sua presenza sembra migliorare solo in minima misura la circolarità e l'uniformità dimensionale delle cavità.

Effetto del solvente

Lo studio sistematico di vari solventi ha permesso di evidenziare quali sono le caratteristiche del solvente che giocano un ruolo preponderante nella formazione delle BF. Sulla base di tutti i risultati ottenuti, sia la miscibilità con l'acqua, sia la tensione interfacciale con l'acqua o l'affinità termodinamica col polimero sono criteri validi per discriminare tra solventi in grado di generare film porosi ordinati con il metodo delle BF o meno. Allo stato attuale delle ricerche non è possibile definire quale sia il parametro più importante tra quelli citati.

Molto interessante è l'aspetto della affinità termodinamica tra polimero e solvente, valutato con i parametri di solubilità, in quanto permette, sulla base dei nostri studi, di discriminare tra coppie polimero/solvente in grado di dare film polimerici porosi e coppie che invece danno film polimerici con morfologia microparticellare. Utilizzando un

buon solvente per il polimero si ottengono film porosi, utilizzando un cattivo solvente si ottengono microsfere polimeriche.

Effetto del substrato

L'effetto del substrato è sempre stato poco considerato in letteratura, ma dai nostri studi risulta essere assolutamente non trascurabile.

È improbabile che le caratteristiche chimiche del substrato (idrofilicità, bagnabilità, affinità per il polimero) siano in grado di influenzare il processo di condensazione delle gocce di acqua sulla superficie della soluzione polimerica, che solitamente è spessa centinaia di micron, quindi bisogna supporre che il substrato agisca in combinazione con la soluzione. In questo senso all'interno del lavoro di tesi è stato proposto un meccanismo in grado di motivare tutti i risultati ottenuti, e che qualitativamente tiene conto dell'effetto di tutti i fattori studiati.

4.2 Film polimerici con morfologia superficiale microparticellare ottenuti con il metodo delle BF

Si è dimostrato che scegliendo opportunamente la coppia polimero/solvente è possibile produrre film polimerici con morfologia microparticellare. Requisiti fondamentali risultano essere la scarsa affinità termodinamica tra solvente e polimero e la completa miscibilità del solvente stesso con l'acqua. Il meccanismo proposto nel lavoro di tesi coinvolge il fenomeno della separazione di fase e il *dewetting* anche se rimangono ancora molti punti non chiari. Come nel caso dei film porosi, il substrato ha un ruolo importante, che andrebbe maggiormente indagato.

4.3 Sviluppi futuri

Film polimerici con superficie micro-strutturata possono trovare potenziale applicazione in svariati campi. Molto promettente è il campo dei *coatings* antiriflesso, dei *coatings* ultraidrofobi, ma anche il campo della bioingegneria e della sensoristica. Il metodo delle BF si è dimostrato molto versatile, ma è ancora enorme il divario tra i risultati raggiunti a livello scientifico e l'ipotesi di uno *scale up* a livello industriale. Le motivazioni riguardano principalmente la difficoltà di controllo del processo su ampia scala. I nostri

studi hanno messo in luce aspetti fino ad ora quasi totalmente ignorati in letteratura, ma sono necessarie altre prove per confermare i meccanismi proposti a livello fenomenologico e trovare una correlazione quantitativa tra i parametri sperimentali e la morfologia dei film ottenuti.

In particolare, per raggiungere lo scopo, sarebbe auspicabile l'utilizzo di simulatori termofluidodinamici per studiare l'influenza della geometria di deposizione.

L'utilizzo del *Design of Experiment*, invece, potrebbe essere molto utile per determinare il peso dei vari fattori (umidità relativa, temperatura, tipo di substrato, caratteristiche del solvente ecc.) ma per utilizzare uno strumento di questo tipo è prima necessario ottenere una alta riproducibilità del processo, che ora manca. Molto è ancora legato alla manualità dell'operatore e molti parametri sono ancora scarsamente controllabili con le risorse attualmente a disposizione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Moreau, W.M. *Semiconductor lithography: principles and materials*, Plenum, New York, **1988**.
- [2] Velez, O.D.; Jede, T.A.; Lobo, R.F.; Lenhoff, A.M. *Nature* **1997**, 389, 447.
- [3] Holland, B.T.; Blanford, C.F.; Stein, A. *Science* **1998**, 281, 538.
- [4] Yan, H.; Blanford, C.F.; Holland, B.T.; Parent, M.; Smyrl, W.H.; Stein, A. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1003.
- [5] Blanco, A.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibisate, M.; John, S.; Leonard, S.W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.; Mondia, J.P.; Ozin, G.A.; Toader, O.; van Driel, H.M. *Nature* **2000**, 405, 437.
- [6] Kulinowski, K.M.; Jiang, P.; Vaswani, H.; Colvin, V.L. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 833.
- [7] Imhof, A.; Pine, D.J. *Nature* **1997**, 389, 948.
- [8] Aitken, J. *Nature* **1911**, 86, 516.
- [9] Rayleigh, L. *Nature* **1911**, 86, 416.
- [10] Rayleigh, L. *Nature* **1912**, 90, 436.
- [11] Beysens, D.; Knobler, C.M. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57(12), 1433.
- [12] Steyer, A.; Guenoun, P.; Beysens, D.; Knobler, C.M. *Phys. Rev. B* **1990**, 42(1), 1086.
- [13] Widawski, G.; Rawiso, M.; Francois, B. *Nature* **1994**, 369, 387.
- [14] Pitois, O.; Francois, B. *Eur. Phys. J. B* **1999**, 8, 225.
- [15] Pitois, O.; Francois, B. *Colloid. Polym. Sci.* **1999**, 277, 574.
- [16] Peng, J.; Han, Y.; Yang, Y.; Li, B. *Polymer* **2004**, 45, 447.
- [17] François, B.; Pitois, O.; François, J. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1041.
- [18] Kesting, R.E. in *Synthetic Polymer Membranes* Wiley, New York, **1985**.
- [19] Srinivasarao, M.; Collings, D.; Philips, A.; Patel, S. *Science* **2001**, 292, 79.
- [20] Böker, A.; Lin, Y.; Chiapperini, K.; Horowitz, R.; Thompson, M.; Carreon, V.; Xu, T.; Abetz, C.; Skaff, H.; Dinsmore, A. D.; Emrick, T.; Russell, T.P. *Nature Materials* **2004**, 3(5), 302.
- [21] Karthaus, O.; Maruyama, N.; Cieren, X.; Shimomura, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Langmuir* **2000**, 16(15), 6071.
- [22] de Boer, B.; Stalmach, U.; Nijland, H.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.* **2000**, 12(21),

1581.

[23] Maruyama, N.; Koito, T.; Nishida, J.; Sawadaishi, T.; Cieren, X.; Ijiro, K.; Karthaus, O.; Shimomura, M. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 854.

[24] Yabu, H.; Tanaka, M.; Ijiro, K.; Shimomura, M. *Langmuir* **2003**, 19, 6297.

[25] Nishikawa, T.; Ookura, R.; Nishida, J.; Sawadaishi, T.; Shimomura, M. *RIKEN Review* **2001**, 37, 43.

[26] Barrow, M.S.; Jones, R.L.; Park, J.O.; Wright, C.J.; Williams, P.R.; Srinivasarao, M. *Modern Physics Letters B* **2008**, 22, 1989.

[27] Kuo, C.-T.; Lin, Y.-S.; Liu, T.-K.; Liu, H.-C.; Hung, W.-C.; Jiang, I. M.; Tsai, M.-S.; Hsu, C.-C.; Wu, C.-Y. *Opt. Express* **2010**, 18, 18464.

[28] Ma, H.; Tian, Y.; Wang, X. *Polymer* **2011**, 52, 489.

[29] Mourran, A.; Sheiko, S.S.; Möller, M. *PMSE Proceedings of the Am. Chem. Soc.* **1999**, 81, 426.

[30] Dell'Aversana, P.; Neitzel, G.P. *Physics Today Jan.* **1998**, 38.

[31] Wang, C. Y.; Mao, Y. D.; Wang, D. Y.; Qu, Q. S.; Yang, G. J.; Hu, X. Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 683.

[32] Min, E.; Wong, K. H., and Stenzel, M. H. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3550

[33] Li, J.; Cheng, J.; Zhang, Y.; Gopalakrishnakone, P. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287, 29.

[34] Escalé, P.; Rubatat, L.; Derail, C.; Save, M.; Billon, L. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1072.

[35] Francois, B.; Ederlé, Y.; Mathis, C. *Synthetic Metals* **1999**, 103, 2362.

[36] Kim, J. H.; Seo, M.; Kim, S. Y. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2009**, 21, 4130.

[37] Sun, H.; Li, W.; Wu, L. X. *Langmuir* **2009**, 25, 10466.

[38] Ke, B.-B.; Wan, L.-S.; Xu, Z.-K. *Langmuir* **2010**, 26, 8946.

[39] Ke, B.-B.; Wan, L.-S.; Zhang, W.-X.; Xu, Z.-K. *Polymer* **2010**, 51, 2168.

[40] Munoz-Bonilla, A.; Ibarboure, E.; Bordege, V.; Fernandez-Garcia, M.; Rodriguez-Hernandez, J. *Langmuir* **2010**, 26(11), 8552.

[41] Pilati, F.; Montecchi, M.; Fabbri, P.; Synytska, A.; Messori, M.; Toselli, M.; Grundke, K.; Pospiech, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 315(1), 210.

[42] Sun, H.; Li, H.; Wu, L. *Polymer* **2009**, 50(9), 2113.

[43] Jiang, X.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Zhang, T.; Guo, Z.; Gu, N. *Langmuir* **2010**, 26, 2477.

[44] Lee, S. H.; Park, J. S.; Lim, B. K.; Mo, C. B.; Lee, W. J.; Lee, J. M.; Hong, S. H.; Kim, S. *O. Soft Matter* **2009**, 5, 2343.

- [45] S. H. Lee , D. H. Lee , W. J. Lee , S. O. Kim , *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1338.
- [46] Ma, C.-Y.; Zhong, Y.-W.; Li, J.; Chen, C.-K.; Gong, J.-L.; Xie, S.-Y.; Li, L.; Ma, Z. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2367.
- [47] Zhao, H. J.; Shen, Y. M.; Zhang, S. Q.; Zhang, H. M. *Langmuir* **2009**, 25, 11032.
- [48] Limaye, A.V.; Narhe, R.D.; Dhote, A.M.; Ogale, S.B. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3762.
- [49] Bolognesi, A.; Mercogliano, C.; Yunus, S.; Civardi, M.; Comoretto, D.; Turturro, A. *Langmuir* **2005**, 21, 3480.
- [50] Wong, K.H.; Hern'andez-Guerrero, M.; Granville, A.M.; Davis, T.P.; · Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M.H. *J. Porous Mater.* **2006**, 13, 213.
- [51] Zander, N.E.; Orlicki, J.A.; Karikari, A.S.; Long, T.E.; Rawlett, A.M. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 6145.
- [52] Madej, W.; Budkowski, A.; Raczowska, J.; Rysz, J. *Langmuir* **2008**, 24, 3517.
- [53] Sun, W.; Ji, J.; Shen, J. *Langmuir* **2008**, 24, 11338.
- [54] Wu, C.Y. ; Chiang, T.H. ; Hsu, C.C. *Optics Express* **2008**, 16, 19978.
- [55] Li, L.; Zhong, Y.; Li, J.; Chen, C.; Zhang, A.; Xu, J.; Ma, Z. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7222.
- [56] Lomoschitz, M.; Edinger, S.; Bauer, G.; Friedbacher, G.; Schubert, U. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2075.
- [57] Dong, W.; Zhou, Y.; Yan, D.; Mai, Y.; He, L.; Jin, C. *Langmuir* **2009**, 25, 173.
- [58] Bunz, U.H.F. *Adv. Mat.* **2006**, 18, 1.
- [59] Park, M.S.; Kim, J.K. *Langmuir* **2004**, 20, 5347.
- [60] Zhao, B.; Li, C.; Lu, Y.; Wang, X.; Liu, Z.; Zhang, J. *Polymer* **2005**, 46, 9508.
- [61] Servoli, E.; Ruffo, G. A.; Migliaresi, C. *Polymer* **2010**, 51, 2337.
- [62] Ghannam, L.; Manguian, M.; Francois, J.; Billon, L. *Soft Matter* **2007**, 3, 1492.
- [63] Cheng, C. X.; Tian, Y.; Shi, Y. Q.; Tang, R. P.; Xi, F. *Langmuir* **2005**, 21, 6576.
- [64] Li, X.; Wang, Y.; Zhang, L.; Tan, S.; Yu, X.; Zhao, N.; Chen, G.; Xu, J. *J. of Colloid and Int. Sci.* **2010**, 350, 253.
- [65] Jiang, X.; Zhang, T.; Xu, L.; Wang, C.; Zhou, X.; Gu, N. *Langmuir* **2011**, 27, 5410.
- [66] Beattie, D.; Wong, K.H.; Williams, C.; Poole-Warren, L.A.; Davis, T.P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M.H. *Biomacromolecules* **2006**, 7, 1072.
- [67] Yabu, H.; Shimomura, M. *Langmuir* **2005**, 21, 1709.
- [68] Nishikawa, T.; Nishida, J.; Ookura, R.; Nishimura, S.I.; Wada, S.; Karino, T.; Shimomura, M. *Mat. Sci. Eng. C* **1999**, 8-9, 495.

- [69] Nishikawa, T.; Nishida, J.; Ookura, R.; Nishimura, S.I.; Wada, S.; Karino, T.; Shimomura, M. *Mat. Sci. Eng. C* **1999**, 10, 141.
- [70] Nishikawa, T.; Nonomura, M.; Arai, K.; Hayashi, J.; Sawadaishi, T.; Nishiura, Y.; Hara, M.; Shimomura, M. *Langmuir* **2003**, 19, 6193.
- [71] Tsuruma, A.; Tanaka, M.; Fukushima, N.; Shimomura, M. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2005**, 3, 159.
- [72] Haupt, M.; Miller, S.; Sauer, R.; Thonke, K.; Mourran, A.; Moeller, M. *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 3065.
- [73] Pintani, M.; Huang, J.; Ramon, M.C.; Bradley, D.D.C. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, 19, 1.
- [74] Park, M.S.; Kim, J.K. *Langmuir* **2005**, 21, 11404.
- [75] Vohra, V.; Bolognesi, A.; Calzaferri, G.; Botta, C. *Langmuir* **2009**, 25, 12019.
- [76] Yabu, H.; Takebayashi, M.; Tanaka, M.; Shimomura, M. *Langmuir* **2005**, 21, 3235.
- [77] Xiong, X.; Zou, W.; Yu, Z.; Duan, J.; Liu, X.; Fan, S.; Zhou, H. *Macromolecules* **2009**, 42, 9351.
- [78] Zhao, N.; Xie, Q.; Weng, L.; Wang, S.; Zhang, X.; Xu, J. *Macromolecules* **2005**, 38, 8996.
- [79] Owens, D.K.; Wendt, R.C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13, 1741.
- [80] Goldstein, J. et al. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, 3rd Ed., Springer, New York, **2003**.
- [81] Young, T. *Phyl. Trans.* **1805**, 95, 65.
- [82] Young, T. *Phyl. Trans.* **1805**, 95, 82.
- [83] Fowkes, F.M. *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 382.
- [84] Binnig, G.; Quate, C.F.; Gerber, C.H. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.
- [85] Sqrard, D. *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [86] Horcas, I. et al., *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 013705.
- [87] Siegbahn, K. et al. *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy*, Almqvist and Wiksells, Uppsala, **1967**.
- [88] Siegbahn, K. et al. *ESCA applied to free molecules*, North Holland, Amsterdam, **1969**.
- [89] Cui, L.; Han, Y. *Langmuir* **2005**, 21, 11085.
- [90] Perrot, F.; Beysens, D. *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, 58, 183.
- [91] Angus, S.D.; Davis, T.P. *Langmuir* **2002**, 18, 9547.
- [92] Knobler M.; Beysens, D. *Europhys. Lett.* **1988**, 6, 707.

- [93] <http://rsbweb.nih.gov/ij/>
- [94] Wessa, P. (2011), *Free Statistics Software, Office for Research Development and Education, version 1.1.23-r7*, URL <http://www.wessa.net/>
- [95] Barrow, M.S.; Jones, R.L.; Park, J.O.; Srinivasarao, M.; Williams, P.R.; Wright, C.J. *Spectroscopy* **2004**, 18, 577.
- [96] Montecchi, M. *Polymer surfaces: modification and characterization*, PhD thesis, Dottorato di ricerca in Ingegneria dei Materiali, XIX ciclo, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, **2006**.
- [97] Ruffo, G.A.; Servoli, E.; Maniglio, D.; Fabbri, P.; Pilati, F.; Migliaresi, C. *Funcionalized Breath Figures films for protein encapsulation*, VII Convegno Nazionale INSTM sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali, Tirrenia, 9-12 giugno **2009**.
- [98] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, **1999**.
- [99] Various MSDS.
- [100] Demond, A. H.; Lindner, A. S. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2318.
- [101] Freitas, A. A.; Quina, F. H.; Carroll, F. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7488.
- [102] Tian, Y.; Jiao, Q.; Ding, H.; Shi, Y.; Liu, B. *Polymer* **2006**, 47, 3866.
- [103] Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1999**.

