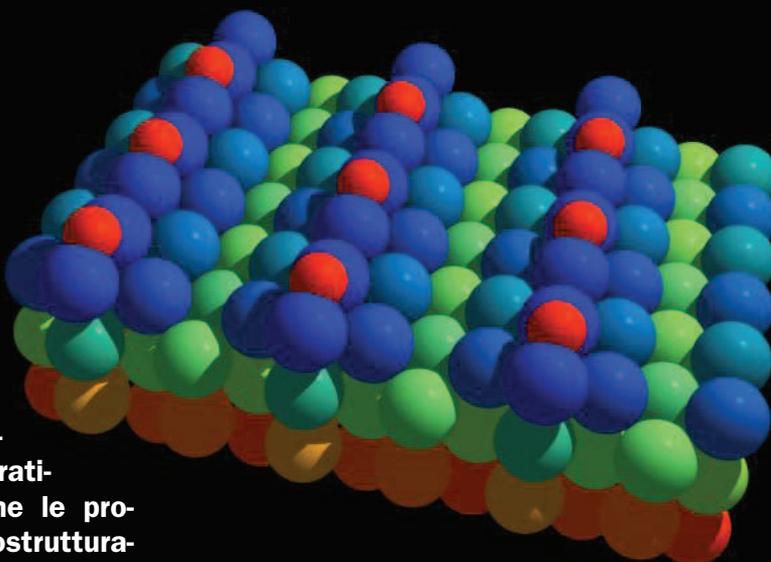


Nanocompositi e polimeri ibridi nanostrutturati

I materiali nanocompositi a matrice polimerica stanno mostrando un rapido e promettente sviluppo. In particolare risultano interessanti i nanocompositi ottenuti da argille note come fillosilicati stratificati. Notevoli sono anche le prospettive per gli ibridi nanostrutturati, con possibili applicazioni come materiali ultraleggeri e per realizzare superfici speciali.



Negli ultimi dieci anni notevole interesse è stato rivolto da parte del mondo scientifico, sia accademico sia industriale, ai materiali compositi ibridi organico-inorganici grazie alle loro peculiari caratteristiche che nascono dalle sinergie tra le proprietà dei loro componenti. Questi materiali hanno mostrato sensibili variazioni nelle proprietà che vanno dai notevoli miglioramenti nelle proprietà meccaniche alle ottime proprietà ottiche, con profonde implicazioni nelle relazioni struttura-proprietà su scala nanometrica che hanno portato ad un interesse emergente in questo settore.

Molti degli studi in questo ambito muovono dai ben noti macro e microcompositi, spostando sempre più l'interesse da questo microcosmo verso una nuova classe di materiali indicati col termine di nanocompositi. Impor-

tanti aspetti nella formazione di questi sistemi sono l'uniformità, la dimensione dei domini e la compatibilità dei differenti componenti, fattori che direttamente influenzano tutte le proprietà nel loro complesso. A questo riguardo si può rilevare come, mentre i meccanismi di incorporazione di rinforzi inorganici in polimeri organici su scala micrometrica sono certamente noti e ben studiati, la riduzione delle dimensioni della fase inorganica alla scala nanometrica costituisce un nuovo orizzonte scientifico che indubbiamente richiederà ulteriori studi e approfondimenti.

Stimolati dal recente entusiasmo esploso intorno alle nanotecnologie (forse a volte con qualche eccesso di ottimismo...), i materiali nanocompositi a matrice polimerica sono la categoria che fra le altre sta mostrando lo sviluppo più rapido e promettente. Essi sono

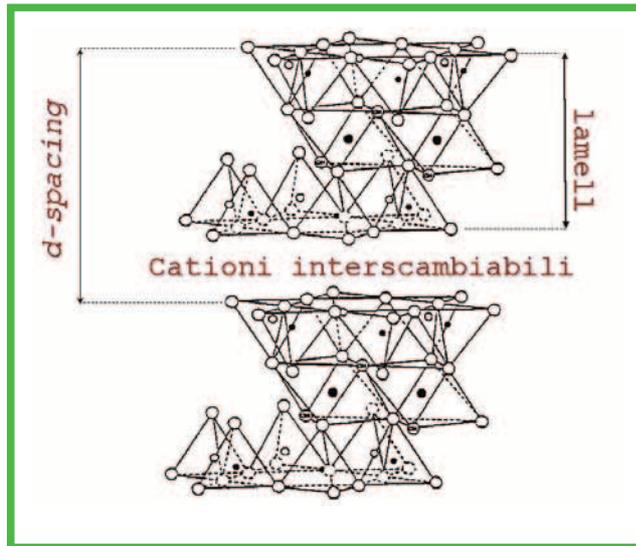


Figura 1 - Struttura schematica di fillosilicati lamellari.

costituiti da una matrice polimerica modificata per aggiunta di particelle caratterizzate da almeno una dimensione nanometrica. È possibile distinguere tre differenti tipologie di nanocompositi in funzione di quante delle dimensioni tipiche delle particelle disperse sono su scala nanometrica:

- se tutte e tre le dimensioni sono dell'ordine di grandezza dei nanometri, si parla di nanoparticelle isodimensionali, come nel caso delle particelle sferiche di silice ottenibili attraverso metodi sol-gel in situ, o degli oligomeri silsesquiossani che descriveremo in seguito;
- se due dimensioni sono nanometriche e la terza più grande, originando tipiche strutture allungate, si ha a che fare con nanotubi o whisker, come nel caso dei nanotubi di carbonio, o dei whisker di cellulosa;
- quando una sola dimensione risulta nanometrica si parla di fogli o lamelle di pochi nanometri di spessore, con le altre due dimensioni dell'ordine del decimo di micron e più. Quest'ultima categoria viene prevalentemente ottenuta intercalando un polimero (o un monomero successivamente polimerizzato) all'interno delle gallerie di opportunamente selezionati cristalli lamellari, come quelli indicati a titolo di esempio in Tabella 1.

I FILLOSILICATI STRATIFICATI

Tra gli altri i nanocompositi ottenuti da argille note come fillosilicati stratificati sono certamente i più interessanti non solo perché le

| Natura chimica | Esempio |
|------------------------------|--|
| Elemento | Grafite |
| Calcogenuri metallici | (PbS) _{1,18} (TiS ₂) ₂ , MoS ₂ |
| Ossidi di carbonio | Grafite Ossido |
| Fosfati metallici | Zr(HPO ₄) |
| Argille e silicati lamellari | Montmorillonite, ectorite, saponite, fluoromica, vermiculite, caolinite... |

Tabella 1
Esempi di cristalli lamellari suscettibili di intercalazione da parte di polimeri.

argille di partenza sono materiali di basso costo e facilmente reperibile, ma anche perché la chimica dell'intercalazione in questo caso è nota da lungo tempo.

I fillosilicati stratificati sono caratterizzati da reticoli cristallini in cui uno strato di alluminio Al³⁺ (o magnesio) si interpone tra due strati tetraedrici di tipo SiO⁴. All'interno di tali strati si possono però verificare sostituzioni isomorfe per cui alcuni ioni Al³⁺ vengono sostituiti da ioni di più bassa valenza (come Mg²⁺ o Fe²⁺) generando un eccesso di carica negativa, normalmente controbilanciato da controcationi, in genere di tipo sodico (Na⁺). Complessivamente un fillosilicato è quindi costituito da pile di ottaedri/tetraedri carichi negativamente, controbilanciati da cationi Na⁺ che si posizionano all'interno di cosiddette 'gallerie' di interstrato, generando lamelle di spessore complessivo di circa 1 nm (Figura 1). Poiché le forze di interazione fra le pile sono relativamente deboli, l'intercalazione di piccole molecole fra gli strati risulta piuttosto semplice e questo fatto risulta determinante per superare la natura incompatibilità tra le argille sodiche, tendenzialmente idrofiliche, e i comuni polimeri organici, normalmente idrofobici. Infatti scambiando i cationi sodici con opportuni surfattanti cationici organofili, come alchilammonio o alchilfosfonio, è possibile

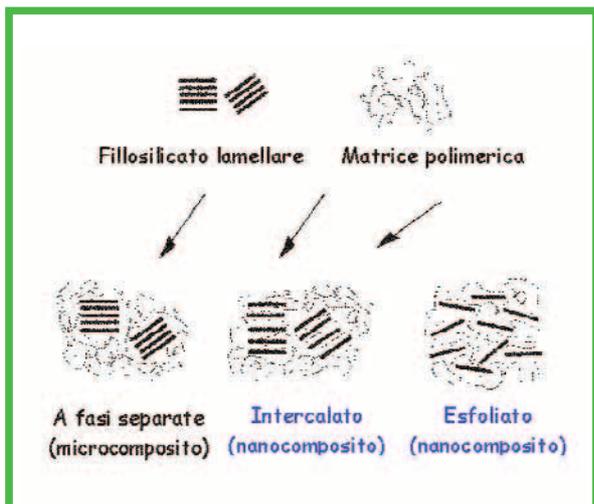
Tabella 2
Struttura chimica dei più comuni fillosilicati stratificati.

| Fillosilicato | Formula generale |
|-----------------|--|
| Montmorillonite | M _x (Al _{4-x} Mg _x)Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄ |
| Ectorite | M _x (Al _{6-x} Li _x)Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄ |
| Saponite | M _x M _{g6} (Si _{8-x} Al _x)O ₂₀ (OH) ₄ |

ottenere argille organomodificate, caratterizzate da energie superficiali ridotte e quindi più compatibili con le sostanze macromolecolari organiche.

I fillosilicati stratificati più diffusi sono la montmorillonite, l'ectorite e la saponite, la cui struttura è riportata in Tabella 2. Esse sono oggi reperibili commercialmente, con differenti tipi di sostituenti organofili e costi contenuti.

I nanocompositi polimerici sono ottenuti intercalando (o esfoliando) i fillosilicati organomodificati con catene macromolecolari in grado di penetrare nelle gallerie interstiziali. Ciò che risulta del tutto peculiare in questi casi è che, come detto, i fillosilicati stratificati sono caratterizzati da forze di interazione relativamente deboli: per questo risulta particolarmente agevole allontanare le lamelle, delaminandole, generando un elevatissimo numero di particelle nanometriche.



Queste sono in grado di offrire all'ospite polimerico superfici di interazione molecolare elevatissime che, quando la delaminazione è condotta correttamente, sono le principali responsabili della modifica delle proprietà del nanocomposito finale anche a livelli di concentrazione dell'argilla molto contenute (spesso inferiori al 5%).

Dal punto di vista del processo i nanocompositi possono essere ottenuti per polimerizzazione diretta, per miscelazione in soluzione o dal fuso.

Nel primo caso un monomero precedentemente fatto adsorbire fra gli spazi interlamellari dell'argilla viene fatto polimerizzare in situ: ciò comporta la messa a punto di nuove sintesi chimiche, caratterizzate da una complessità e da un contenuto di innovazione non trascurabili, che anche per questo non hanno ancora trovato significativo sviluppo se non in pochi e specifici casi.

Per quanto riguarda invece i processi di miscelazione vera e propria la possibilità di ricorrere a buoni solventi delle matrici termoplastiche più diffuse, consente di introdurre l'argilla in soluzione e, dopo aver lasciato il sistema in agitazione per tempi anche piuttosto lunghi (spesso ore), di ottenere il sistema nanocomposito per semplice evaporazione del solvente, in vuoto.

Infine il processo per miscelazione dal fuso prevede l'utilizzo di convenzionali metodi di compounding normalmente utilizzati per l'ottenimento di compositi e masterbatch tradizionali. In questo caso normali processi di estrusione bivate possono essere opportunamente progettati e condotti, introducendo l'argilla nel sistema come una carica convenzionale, anche se in questi casi la messa a punto dei parametri di processo (geometria della vite, temperature e tempi di permanenza, impiego di compatibilizzanti) risultano particolarmente critici e richiedono spesso uno studio ad hoc. In generale, comunque, quest'ultimo approccio alla produzione dei nanocompositi, grazie ai costi contenuti e alla possibilità di utilizzare tecnologie già esistenti e

Figura 2 - Possibili strutture ottenibili per miscelazione di matrici polimeriche con Fillosilicati stratificati.

consolidate, appare oggi il più facilmente percorribile e il più promettente. Dal punto di vista delle strutture ottenibili è importante ricordare che la semplice miscelazione (sia in soluzione sia dal fuso) di matrici polimeriche e argille non necessariamente conduce alla formazione di sistemi nanocompositi. Utilizzando, per esempio, montmorillonite sodica, data la scarsa compatibilità polimero-carica, ciò che si ottiene è di fatto un microcomposito, caratterizzato da una dispersione di aggregati relativamente grossi e, ciò che è più importante, privi di significative interazioni con la matrice.

Ciò che è invece peculiare, e dotato di proprietà significativamente diverse da un composito convenzionale, è un materiale ottenuto utilizzando argille organofile opportunamente modificate (come prima descritto) in grado di instaurare forte attrazione tra le macromolecole e il fillosilicato. Anche qui è però necessario distinguere tra due situazioni (vedi Figura 2): il primo è il caso in cui le catene riescono ad 'entrare' nelle gallerie organomodificate delle argille, semplicemente accrescendone la distanza interlamellare, generando un nanocomposito intercalato. Alternativamente, e in una situazione assai più favorevole per una reale e drastica modifica delle proprietà, è possibile ottenere nanocompositi esfoliati, costituiti da una matrice polimerica in cui vengono molto finemente disperse lamelle di spessore nanometrico, così 'distanziate' fra loro da risultare prive di qualsiasi forma di ordine a breve e lungo raggio. Per questo tali sistemi esfoliati sono contraddistinti da caratteristici spettri di diffrazione ai raggi X particolarmente 'piatti' e privi di riflessi riconducibili alle distanze interplanari dell'argilla ancorché aumentate.

LE "GABBIE" POSS

In termini generali è giusto sottolineare come una sfida particolarmente critica nella progettazione di questi sistemi ibridi organico-inorganico sia il controllo della intima miscelazione tra le diverse fasi. Numerosi approcci possono essere sviluppati per superare questo problema. Fra gli altri è qui possibile ricordare l'incorporazione all'interno di matrici polimeriche di particelle e cluster inorganici funzionalizzati, come ad esempio i cosiddetti oligomeri poliedrici silsequiossani. Questa innovativa classe di materiali nasce dalla possibilità di utilizzare una nuova categoria di composti, riconducibili ai siliceni per alcuni aspetti quali

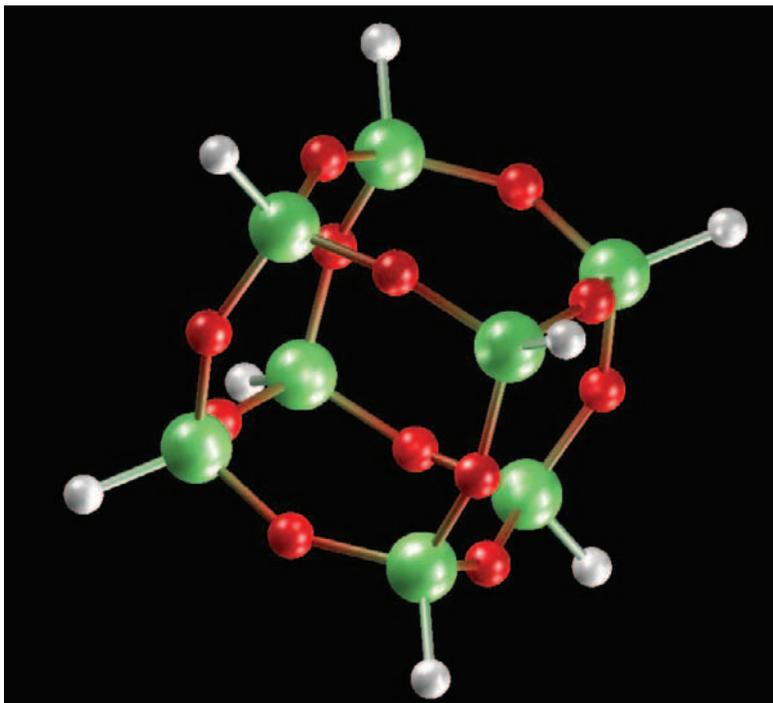
la composizione ed una condivisa modalità di attribuzione della nomenclatura. Le cosiddette "gabbie" Poss hanno in realtà almeno due proprietà del tutto singolari:

- a) la loro composizione chimica ($\text{RSiO}_{1,5}$) è un ibrido, intermedio tra quella della silice (SiO_2) e quella del silicone (R_2SiO);
- b) le molecole di Poss sono "grandi" (da 1 a 3 nm) e simili in dimensioni alla maggior parte dei gomitolini statistici costituiti dalle lunghe catene macromolecolari.

Le molecole di Poss possono essere considerate le più piccole particelle di silice utilizzabili, ma a differenza della silice o delle argille modificate, ogni molecola di Poss contiene, legate covalentemente, opportune funzioni reattive in grado di copolimerizzare con monomeri convenzionali o di originare l'aggraffaggio dei monomeri Poss su altre catene macromolecolari. La polimerizzazione condotta su siti di questo tipo conduce alla formazione di macromolecole lineari con cluster inorganici legati covalentemente alla catena e da questa pendenti lateralmente.

La peculiarità di questa nuova categoria di materiali, da considerarsi materiali polimerici ibridi nanostrutturati, più che nanocompositi veri e propri, consiste nel fatto che nessuna reticolazione ha luogo e le strutture lineari

Figura 3
Struttura chimica
di un Poss.



così ottenute, rinforzate a livello molecolare, consentono una più agevole processabilità e una più facile caratterizzazione con i metodi convenzionali, quando comparate, per esempio, ai reticoli interpenetrati (i cosiddetti Ipn) o ai nanocompositi lamellari. La modifica di polimeri con questi blocchi inorganici ha immediata influenza sulla stabilità termo-ossidativa e dimensionale dei materiali ottenuti.

Tipologie di polimeri anche molto differenziate sono state sintetizzate impiegando diversi gruppi sostituenti reattivi sulla "gabbia" di silicio e ossigeno (come Poss copolimerizzati con metacrilati, stirene, resine epossidiche, monomeri norbornenici). Ogni molecola di Poss contiene anche funzionalità organiche non reattive utili al controllo della solubilità e della compatibilità dei segmenti silsesquiossanicici con i differenti sistemi polimerici.

Le possibili applicazioni della vasta classe di questi nuovi polimeri ibridi organico-inorganici appaiono numerose e diversificate, evidenziando la possibilità di futuri sviluppi estremamente favorevoli consentendo il raggiungimento di proprietà che non si ritiene possano essere perseguite con i materiali compositi tradizionali. Importanti esempi vanno dai materiali ad elevata qualità ottica con ridotto ritiro durante la formazione del network (importanti, ad esempio, per la produzione di fotodiodi, celle solari, sensori di gas, adesivi per guide d'onda in fibra ottica...) a materiali che grazie alle migliorate proprietà termomeccaniche possono candidarsi a competere con metalli e compositi convenzionali nell'industria aerospaziale e in generale nei trasporti. In quest'ultimo caso un particolare interesse è legato alla crescente domanda di materiali ultraleggeri ad alto modulo, indispensabili al conseguimento di veicoli a ridotto consumo di carburante.

Degne di nota sono anche le proprietà barriera e anti-graffio nel settore dei rivestimenti, così come le applicazioni come polimeri conduttori per la produzione batterie al litio e supercondensatori.

Un ultimo impiego potenzialmente interessante, e ancora non descritto in letteratura, è rappresentato dall'uso dei Poss come cluster inorganici per la preparazione di superfici ibride nanostrutturate. Esiste infatti un crescente interesse verso la progettazione di superfici con caratteristiche di bagnabilità controllata ed è ormai riconosciuto che la bagnabilità e alcuni fenomeni ad essa correlati (adesione, frizione...) sono regolati dalla composizione chimica (tensione superficiale) così come dalle micro e nanostrutture geometriche della superficie, come noto nel caso di alcune superfici biologiche.