

# Nanocomposti metallo/polimero

di Gianfranco Carotenuto

Polveri metalliche iperfini possono essere utilizzate per la fabbricazione di compositi polimerici nanostrutturati. In tali materiali, le nuove proprietà dei metalli mesoscopici vengono utilizzate per fornire ai materiali plastici caratteristiche funzionali avanzate. Questa nuova classe di materiali si offre ad un ampio numero di applicazioni. Uno schema di sintesi particolarmente adeguato viene qui descritto.

**L**e sostanze elementari, quando comminate fino al livello di polveri iperfini (vale a dire polveri con una granulometria di ca. 1 nm, cui corrisponde una nuclearità di ca. 100 atomi per elementi di peso atomico medio), modificano completamente il complesso di proprietà chimico-fisiche che li caratterizza. Tale variazione profonda della natura degli elementi è dovuta sia alla netta prevalenza delle caratteristiche degli atomi di superficie su quelle degli atomi interni, sia alla confrontabilità delle dimensioni dei grani con alcuni parametri critici di fenomeni fisici. I metalli risultano tra gli elementi che maggiormente manifestano un'alterazione delle proprietà legata alla dimensione. Questa forma di materia, denominata mesoscopica, risulta esclusivamente sintetica, in quanto non esiste in natura per l'elevata instabilità dovuta al suo enorme contenuto di energia libera di superficie. La materia mesoscopica può essere generata in opportune condizioni sperimentali e stabilizzata per dispersione in matrici dielettriche inerti. Sicuramente i polimeri sono tra i materiali che meglio si prestano a tale tipo di funzione. Sistemi costituiti da microcluster metallici singolarmente dispersi in matrici polimeriche termoplastiche o termoindurenti vengono denominati nanocompositi, in quanto analoghi ai compositi polimerici discontinui e come questi possono esse-

re lavorati con le medesime tecnologie utilizzate per le materie plastiche.

## Applicazioni dei nanocompositi

Le applicazioni dei nanocompositi metallo-polimero risultavano originariamente limitate alla preparazione di membrane catalitiche non porose, basate su dispersioni di nanopolveri di catalizzatori eterogenei (Pd, Pt e loro leghe) in polimeri idrofili (PVP, PVA, PEO ecc.). Questi sistemi sono caratterizzati da un'attività catalitica superiore a quella prevedibile sulla base del solo aumento di area di superficie (effetto supercatalitico) e di una selettività e specificità diverse da quelle caratteristiche delle analoghe polveri micrometriche, a causa della prevalenza del comportamento dei siti agli spigoli e ai vertici dei cristalli su quello relativo ai siti dei piani basali. Oggi vengono riconosciute a questi materiali una miriade di potenzialità applicative in svariati settori tecnologici. Tra queste particolarmente importanti sono le applicazioni nei settori dell'ottica, delle microonde e della sensoristica.

Plastiche ottiche (per esempio PC, PMMA, PS) caricate con microcluster metallici possono essere utilizzate sia come filtri colore sia come assorbitori per l'UV. L'origine dell'assorbimento è legata alla

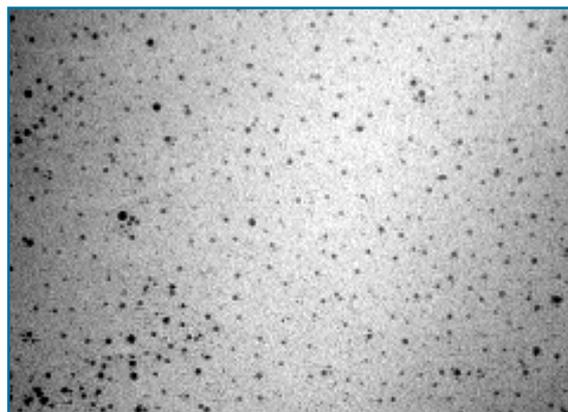


Immagine TEM di nanoparticelle di oro

risonanza di plasma, caratteristica di tutti i metalli mesoscopici. A differenza degli ordinari cromofori organici, questa forma di idiocromatismo dei microcluster risulta assolutamente stabile nel tempo. Vengono utilizzati a tale proposito principalmente microcluster in lega Pd/Ag e Au/Ag per la loro intensa banda di assorbimento e per la possibilità di modulare la frequenza di assorbimento variando la composizione della lega (da 260 nm a 430 nm per la lega Pd/Ag e da 430 nm a 560 nm per quella Au/Ag). La posizione della banda di assorbimento può dipendere anche dall'angolo di polarizzazione della luce quando le nanoparticelle formano filari orientati uniaxialmente, da cui la possibilità di utilizzare questi dispositivi come elementi dicroici per display a colori a cristallo liquido. Il numero limitato di sorgenti laser disponibili e il costo ancora proibitivo dei laser

G. Carotenuto, Istituto per la Tecnologia dei Materiali Compositi - CNR - Piazzale Tecchio, 80 - 80125 Napoli. giancaro@unina.it

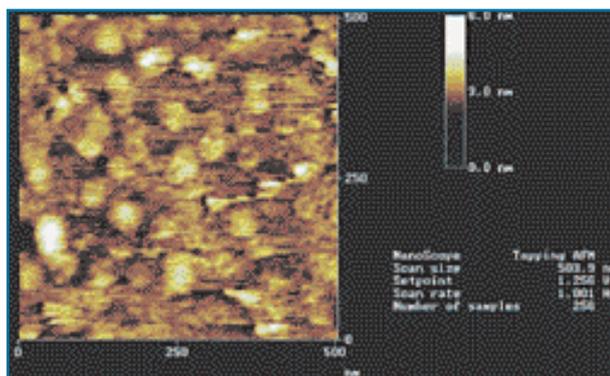


Immagine AFM di nanoparticelle di cobalto passivate

modulati rende di particolare importanza lo sviluppo di elementi ottici per la generazione di terza armonica. Questi componenti consentono, seppure con notevole perdita di intensità, di moltiplicare la frequenza delle sorgenti laser monocromatiche attualmente disponibili. I nanocompositi metallo-polimero possono essere vantaggiosamente utilizzati per la realizzazione di tali dispositivi e di altre tipologie di ottiche non-lineari.

Nella tecnologia delle guide d'onda è di fondamentale importanza poter disporre di materiali caratterizzati da differenti valori di indice di rifrazione. Le materie plastiche sono state finora escluse da questo importante settore applicativo per ragioni principalmente legate al loro indice di rifrazione, che risulta quasi sempre prossimo a 1,5 e comunque mai superiore a due. Tuttavia, l'indice di rifrazione dei polimeri modificati con nanocariche metalliche può raggiungere valori ultra elevati/bassi (da meno di 1 a oltre 5), mantenendo sempre un'alta trasparenza per l'assenza di fenomeni di dispersione della luce.

I nanocompositi metallo-polimero possono assorbire fortemente le microonde mediante il meccanismo della polarizzazione interfaciale e la perdita per isteresi (nanocarica ferromagnetica) e sono pertanto utilizzabili nella preparazione di vernici antiradar, elementi EMI/RFI, vasellame per forni a microonde ecc. Si prospettano anche nuove tecnologie per la lavorazione dei termoplastici in quanto i polimeri caricati con nanopolveri metalliche si riscaldano notevolmente per irraggiamento con microonde.

Plastiche ottiche caricate con nanoparticelle di metalli ad elevata sezione d'urto (Pb, Ba e Hg) sono inoltre in grado di bloccare totalmente radiazioni ionizzanti ad alta energia (raggi X,  $\gamma$  e  $\alpha$ ), pur risultando trasparenti alla radiazione visibile. Infine, la possibilità dei polimeri termo-

plastici di espandersi significativamente assorbendo fluidi, o fondendo o anche semplicemente superando la temperatura di transizione vetrosa, fenomeni accompagnati da una sostanziale modifica dell'indice di rifrazione, unita alla dipendenza del cromatismo delle nanoparticelle dall'indice di rifrazione del mezzo in cui sono immerse, consente di

realizzare sensibilissimi sensori ottici consistenti in semplici dispersioni di nanocariche metalliche in specifiche matrici polimeriche. Per l'economicità dei materiali coinvolti, sensori di questo tipo possono risultare utilizzabili anche nel settore dell'imballaggio.

#### Origine delle nuove proprietà

Le proprietà macroscopiche di un solido sono in stretta relazione con le caratteristiche microscopiche degli atomi che lo costituiscono. Due sono le tipologie di atomi che costituiscono la struttura di un solido: atomi interni e atomi di superficie. La quasi totalità delle proprietà di un corpo solido dipende dalla natura degli atomi presenti nella percentuale più elevata. Fanno eccezione solo alcune proprietà strettamente superficiali quali la catalisi eterogenea e la riflessione di un'onda elettromagnetica. Essendo in questi fenomeni coinvolta esclusivamente la superficie del corpo, il comportamento del materiale dipenderà totalmente da quello degli atomi di superficie. La quantità di atomi di superficie presenti in un solido massivo, anche se micrometrico o lievemente sub-micrometrico, è assolutamente trascurabile rispetto agli atomi interni e il suo comportamento risulterà pertanto dettato esclusivamente da quello di un sistema collettivo di atomi interni. Tuttavia, quando la dimensione del corpo scende sotto il limite dei 100 nm la percentuale di atomi di superficie rispetto al numero totale di atomi diviene via via più significativa fino a predominare su quella degli atomi interni quando la dimensione è assai prossima al nanometro. Quindi, quando le dimensioni del solido divengono veramente piccole le proprietà del materiale cambiano, poiché mutano in quelle proprie di una collettività di atomi di superficie. Le proprietà degli atomi di superficie sono profondamente diverse

da quelle degli atomi interni per ragioni principalmente legate all'insaturazione del loro numero di coordinazione. Difatti, solo gli atomi interni sono coordinativamente saturi, in quanto circondati dal massimo numero possibile di atomi, e gli atomi di superficie, a seconda che si trovino su un piano basale, su uno spigolo o in un vertice del cristallo, risulteranno circondati da un numero di atomi che è rispettivamente poco o molto inferiore al numero di coordinazione degli atomi interni. Essere coordinativamente insaturo non comporta esclusivamente una maggiore reattività chimica, ma significa anche avere proprietà chimico-fisiche totalmente diverse. Il fatto di essere 'affacciati' all'esterno dell'edificio cristallino comporta per gli atomi una maggiore libertà vibrazionale da cui nuovi valori delle funzioni termodinamiche (energia interna, entropia, energia libera ecc.) e nuove caratteristiche fisiche (polarizzabilità elettrica, capacità termica, conducibilità termica ecc.).

Va tuttavia osservato che al diminuire della dimensione non solo la superficie prevale rispetto al corpo, ma anche la natura della superficie viene significativamente modificata. Ciò vale a dire che la natura della superficie di una polvere grossolana è profondamente diversa da quella di una polvere di finissima granulometria, definita generalmente come polvere iperfina. La ragione di ciò può essere facilmente compresa considerando, ad esempio, che un cristallo cubico contiene solo 8 atomi collocati ai vertici, tuttavia se il cristallo viene ridotto in un sistema costituito da un'infinità di cristalli cubici nanometrici il numero di atomi ai vertici diviene otto volte l'infinità di cristalli cubici generati. Il comportamento degli otto atomi ai vertici, assolutamente trascurabile nel cristallo singolo, diviene predominante nel sistema finemente comminuto.

Evidenze del fatto che non solo il comportamento degli atomi di superficie prevale su quello degli atomi interni, ma che la natura degli atomi di superficie in un sistema nanostrutturato è diversa da quella degli atomi presenti in un sistema macroscopico si ha ad esempio se si considera il comportamento dei catalizzatori eterogenei. Polveri iperfini di metalli utilizzabili come catalizzatori eterogenei (per esempio Pd, Pt, Rh) possiedono un'attività, una selettività e una specificità totalmente diverse da quelle degli stessi metalli quando impiegati allo stato micrometrico. In altre parole, lo

stesso tipo di metallo è in grado di favorire meccanismi cinetici differenti a seconda della sua dimensione. Ad esempio, l'attività catalitica non aumenta linearmente al diminuire della dimensione dei cristalli, ma segue un andamento non-lineare noto come "effetto supercatalitico". Ciò è dovuto alla diversa attività dei siti catalitici costituiti dagli atomi ai vertici e agli spigoli che, al diminuire della dimensione dei cristalli, diventano predominanti rispetto a quelli costituiti da atomi presenti sulle superfici basali. Le diverse selettività e specificità sono legate invece alla maggiore accessibilità di questi siti a molecole ingombrate stericamente.

Tuttavia, le nuove proprietà dei materiali nanostrutturati hanno origine non soltanto da effetti di superficie, ma anche da comportamenti anomali dovuti alla confrontabilità delle dimensioni con valori di lunghezza critica di fenomeni fisici (per esempio cammino libero medio degli elettroni, lunghezza d'onda della luce, lunghezza di coerenza di un superconduttore, lunghezza d'onda dell'elettrone al livello di Fermi, profondità di penetrazione di London ecc.). Questo secondo tipo di effetto viene denominato effetto della dimensione quantica. In una nanoparticella metallica, ad esempio, gli elettroni risultano confinati dalle pareti del solido ad una regione dello spazio la cui dimensione si confronta con la lunghezza d'onda a loro associata. Tale situazione è del tutto analoga a quella che si realizza negli atomi, in cui è il campo potenziale del nucleo a costringere gli elettroni a muoversi in uno spazio estremamente ridotto. Come negli atomi, nelle nanoparticelle metalliche il confinamento determina una quantizzazione degli stati degli elettroni e delle loro energie. La quantizzazione degli stati dell'elettrone è verificabile spettroscopicamente, infatti questi sistemi presentano spettri di assorbimento e di emissione del tutto analoghi a quelli atomici. Tali sistemi vengono pertanto definiti 'atomi artificiali' in quanto formalmente analoghi ad atomi transuranici ad altissimo peso atomico.

## Sintesi dei nanocompositi

Il primo passo per la realizzazione di un nanocomposito è rappresentato dalla preparazione della nanocarica. Almeno in linea di principio, due diversi approcci sono possibili. Un primo è quello denominato "top-down" ed è basato su tecniche di miniaturizzazione mediante litografia a fasci di elettroni, ioni o raggi X.

In particolare, un monolite viene progressivamente tagliato in modo da generare prima un "quantum well" (struttura bidimensionale, cioè con sole due dimensioni finite), quindi un "quantum wire" (struttura monodimensionale, con una sola dimensione finita) e infine un "quantum dot" (struttura zerodimensionale, in cui tutte le dimensioni sono in scala nanometrica). L'altro approccio è quello 'bottom-up' in cui la nanostruttura è generata per addizioni successive di atomi. La tecnica è basata su procedure chimiche, vale a dire di precipitazione da fase vapore o da solidi e liquidi sovrassaturi. I metodi di miniaturizzazione non sono al momento in grado di produrre nanostrutture con una dimensione inferiore ai 100 nm per limitazioni legate principalmente alla capacità di focalizzazione dei fasci. I metodi nanochimici sono i più adeguati in quanto consentono la produzione di quantità massive di materiale nanostrutturato, si offrono ad un trasferimento su ampia scala e consentono il controllo della dimensione delle strutture fin da un livello atomico o molecolare.

La preparazione dei nanocompositi polimerici non è un'operazione banale. La difficoltà è dovuta all'enorme sviluppo superficiale delle nanocariche e quindi alla loro spiccata attitudine ad aggregarsi per abbassare il proprio contenuto di energia libera di superficie. Due requisiti fondamentali sono richiesti: il primo è detto principio della massima eterogeneità o nanoeterogeneità e consiste nel fatto che le nanoparticelle devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica in modo che la natura eterogenea del materiale si scopra soltanto per campionamenti su scala nanometrica. Se le nanoparticelle si aggregassero in strutture micrometriche modificherebbero la propria natura con scomparsa delle proprietà mesoscopiche (si noti però che gli aggregati micrometrici possono contenere nanocristalli, motivo per il quale alcune proprietà mesoscopiche vengono conservate nei materiali nanocristallini). L'altra condizione è che ciascuna particella nanometrica deve contribuire allo stesso modo alle proprietà complessive del composito, cioè:

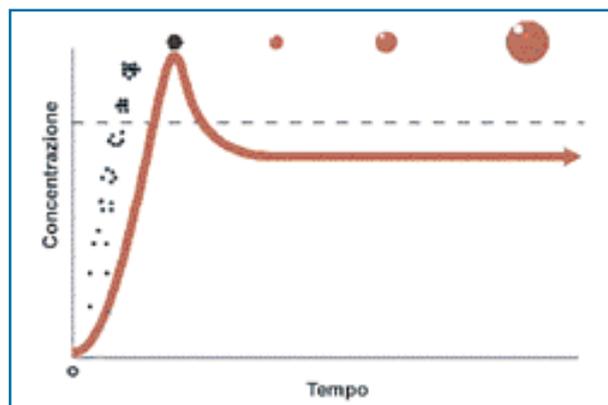


Figura 1 - Rappresentazione grafica dell'andamento della concentrazione dell'argento atomico nel corso del processo di formazione dei cluster metallici

$$P_{\text{comp.}} = \sum P_{\text{partic.}} \approx N \cdot P_{\text{partic.}}$$

dove N è il numero di particelle contenute nella matrice. Se ad esempio si vuole colorare una plastica ottica sfruttando la banda di assorbimento di plasma di nanoparticelle metalliche (per esempio Ag, Au, Cu) occorre che ciascuna particella abbia la stessa frequenza di assorbimento altrimenti il composito che ne risulta è nero. Le proprietà delle nanoparticelle sono in stretta relazione con la loro microstruttura (forma, dimensione e composizione): occorre pertanto che le particelle siano identiche. Siccome ciò è difficilmente ottenibile con i metalli, sarà necessario che le particelle siano perlomeno monocristalline, monodisperse e della medesima composizione chimica. L'aspetto preparativo è al centro dell'attività di ricerca in questo settore, in quanto soltanto pochi metodi sono attualmente disponibili per la preparazione dei nanocompositi polimerici. Essi possono essere distinti in metodi indiretti e metodi diretti. I primi prevedono la preparazione della nanocarica, la sua modifica superficiale (passivazione-compatibilizzazione) e l'introduzione in matrice. I metodi diretti prevedono la formazione delle nanoparticelle in presenza del polimero in modo che il nanocomposito risulti il prodotto della reazione. Per quanto più rapidi, i metodi diretti per la realizzazione dei nanocompositi polimerici sono ancora pochi e generalmente inefficaci in quanto incapaci di produrre dispersioni 'contact-free' di nanoparticelle identiche. Essi generalmente consistono nell'introduzione di un precursore nella matrice polimerica e nella successiva sua riduzione mediante agenti chimici (idrogeno, idrazina, boroidruro) o metodi fisici (termolisi, raggi  $\gamma$ , raggi UV). La procedura può essere

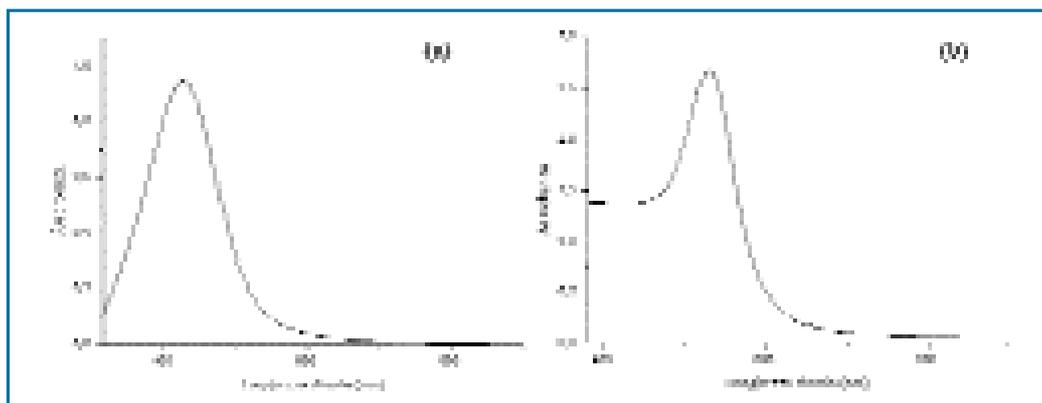


Figura 2 - Bande di assorbimento di plasma caratteristiche dei cluster di argento (a) e di oro (b)

utilizzata ovviamente solo per film di composito e il risultato consiste generalmente in un microcomposito la cui fase dispersa è fatta di nanoparticelle aggregate. Il metodo diretto di seguito illustrato è particolarmente interessante in quanto consente l'ottenimento di una certa varietà di nanocompositi metallo/polimero in grado di soddisfare i requisiti sopra discussi.

Atomi metallici possono essere ottenuti per riduzione di complessi dei rispettivi ioni. Per la loro scarsa solubilità nel mezzo di reazione, gli atomi metallici prontamente coalescono determinando la separazione di una fase solida. Se la riduzione è condotta con forti agenti riducenti (vale a dire i tipici riducenti utilizzati in metallurgia estrattiva: idrogeno, cloruro stannoso, amalgama di sodio, solfito di sodio, carbone di coke, alluminio, zinco ecc.) essa si compie rapidamente e in maniera incontrollata, determinando l'ottenimento di una polvere grossolana costituita da grani policristallini. Invece, se la riduzione avviene in maniera estremamente blanda diviene praticamente possibile arrestarla agli stadi iniziali quando i cristalli metallici si sono appena costituiti e hanno ancora dimensioni di soli pochi nanometri. La riduzione con blandi riducenti rientra tra le tecniche denominate di 'chimie douce' spesso utilizzate per la produzione di nanostrutture. Metalli nobili (Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir), metalli facilmente riducibili (Cd, Pb) e metalli di transizione leggeri (Cu, Fe, Co, Ni) possono essere ottenuti allo stato elementare per riduzione alcolica dei rispettivi ioni. In alcuni casi è possibile utilizzare alcoli semplici (per esempio etanolo, propanolo) operando a temperatura ambiente (o anche inferiore). Tuttavia, quando la riduzione non è possibile a temperatura ambiente, si può sostituire l'alcool con un glicole (tipicamente glicole

etilenico) ed effettuare la riduzione a temperature più elevate. La temperatura può essere addirittura quella di reflusso del glicole e nel caso di metalli difficilmente riducibili si può utilizzare anche un glicole più altobollente come il propandio, sia da solo sia in miscela con glicole etilenico. L'ossidazione dell'alcool può portare a prodotti di varia natura, frequentemente si ottiene formaldeide o diacetile. Per la preparazione di cluster di argento, ad esempio, il sale utilizzato è generalmente il nitrato di argento, essendo questo uno dei pochi sali solubili disponibili per l'argento. Il sale può essere disciolto direttamente nel glicole che, grazie alla sua elevata costante dielettrica, è in grado di portarlo completamente in soluzione. Il glicole ha la doppia funzione di solvente e di agente riducente. Se si vuole moderare ulteriormente il potere riducente del glicole lo si può lievemente diluire con acqua. A causa dei moti browniani le nanoparticelle metalliche finiscono per collidere e, quando in contatto, possono sinterizzare per diffusione atomica allo stato solido. I metalli altofondenti hanno una minore tendenza all'aggregazione e, in questo caso, lo scarso potere protettivo del glicole (il glicole è adsorbito sulla superficie metallica e la protegge mediante effetti di repulsione elettronica e sterica a corto raggio) è sufficiente a prevenire la sinterizzazione delle nanoparticelle. Tuttavia, l'effetto protettivo del glicole è molto ridotto e nel caso di metalli bassofondenti risulta praticamente insufficiente. Tale effetto è comunque praticamente assente negli alcoli semplici e pertanto aggregati continui o discreti di particelle vengono recuperati a fine reazione. Il metodo può essere utilizzato anche per produrre leghe metalliche, riducendo simultaneamente o successivamente ioni di diversa natura, ottenendo in entrambi i casi o solu-

zioni solide o strutture multistrato (core/shell).

La riduzione alcolica se condotta adeguatamente può portare all'ottenimento di polveri nanometriche monodisperse. Le condizioni richieste per l'ottenimento di particelle monodisperse possono essere facilmente illustrate utilizzando il diagramma della concentrazione atomica nel tempo, noto come diagramma di LaMer (Figura 1). Man mano che il pre-

cursoro ionico viene ridotto ad opera del glicole, la concentrazione degli atomi di argento aumenta nel sistema fino a saturare e quindi sovrasaturare la soluzione. Ad un valore di concentrazione critico detto di nucleazione inizia la separazione di fase. La precipitazione sottrae atomi di argento dall'ambiente, contrastando l'effetto della reazione di riduzione che li produce. Si osserva pertanto una deviazione della curva della concentrazione di argento dall'andamento iniziale. Se la nucleazione non è sufficientemente rapida si instaura una situazione stazionaria al di sopra della concentrazione critica di nucleazione in cui gli atomi di argento si separano in una fase solida con la stessa rapidità con cui sono prodotti. In queste condizioni nuovi nuclei vengono continuamente a formarsi e quelli già formati si accrescono.

Tale nucleazione "a cascata" produce una polvere metallica polidispersa. Se invece la velocità di nucleazione è molto elevata, la nucleazione riesce a sovrapporre la formazione di nuovi atomi d'argento per riduzione e quindi la concentrazione dell'argento atomico si riduce a valori inferiori alla concentrazione critica di nucleazione. Da questo momento la formazione di nuovi nuclei ha termine e l'unico processo possibile è la crescita dei nuclei per diffusione da soluzione sovrasatura. La concentrazione degli atomi di argento ancora si riduce fino a portarsi al valore di saturazione, quindi le particelle continuano a crescere per diffusione da soluzione satura. Come si vede in questo secondo caso possono distinguersi tre stadi differenti: quello di saturazione-sovrasaturazione, quello di nucleazione e quello di crescita. Se la nucleazione è stata sufficientemente veloce, le particelle si sono formate praticamente nello stesso istante e di conse-

guenza si sono accresciute simultaneamente, in modo da risultare monodisperse al termine del processo. La separazione tra gli stadi di nucleazione e crescita è una condizione fondamentale per l'ottenimento di particelle monodisperse. Rigorosamente parlando, nel breve periodo di nucleazione le particelle subiscono anche un accrescimento, quindi per avere un campione realmente monodisperso occorre che la nucleazione sia molto rapida e che durante questo frangente di tempo la crescita sia lenta. Nel caso dei metalli bassofondenti, se l'unico effetto protettivo è quello del glicole, il prodotto della reazione risulterà costituito da aggregati micrometrici arborescenti, costituiti da particelle identiche sinterizzate. Ciò è tanto più vero quanto più è elevata la temperatura a cui viene condotta la reazione. A temperature elevate l'ampiezza dei moti browniani determina frequenti collisioni tra le particelle di argento che per l'elevata mobilità degli atomi in superficie finiscono per sinterizzare. Taluni composti organici (per esempio idrazina, urea, EDTA ecc.) possiedono una spiccata attitudine ad essere adsorbiti sulla superficie dei solidi. Tali molecole possono essere vantaggiosamente aggiunte all'ambiente di reazione al fine di prevenire l'aggregazione delle nanostrutture in crescita. Anche molecole polimeriche possono essere utilizzate allo scopo. La gelatina animale è tra le prime sostanze impiegate per la protezione delle nanoparticelle. Sono attualmente disponibili un certo numero di macromolecole organiche sintetiche in grado di svolgere perfettamente tale azione protettiva. Tra queste particolarmente efficaci sono l'alcool polivinilico (PVA), il polivinilpirrolidone (PVP), il poliaccrilonitrile (PAN), l'acido poliaccrilico (o il poliaccrilato sodico), il polimetilvinililene ecc. Gli agenti protettivi polimerici risultano particolarmente efficaci in quanto possono fissarsi saldamente alla superficie del solido coordinando molti dei propri gruppi laterali. La presenza dello strato polimerico protettivo non impedisce la diffusione e la deposizione degli atomi di argento e pertanto la particella può svilupparsi al suo interno. Il PVP risulta particolarmente efficiente come agente protettivo in quanto possiede il più elevato rapporto di protezione.

L'introduzione di un agente protettivo nell'ambiente di reazione modifica significativamente i meccanismi coinvolti nella formazione delle nanostrutture metalliche. Nel corso del processo la macro-

molecola funge da agente nucleante, protettivo, precipitante ecc., tutte funzioni queste determinanti per l'ottenimento di un adeguato materiale nanostrutturato. Tuttavia le nanostrutture, durante la loro formazione, non devono potersi agglomerare altrimenti alle singole unità nanometriche di geometria regolare si sostituirebbero aggregati arborescenti micrometrici. Le macromolecole formano in soluzione "gomitoli statistici" che avvolgono le nanoparticelle in modo da costituire intorno ad esse una guaina protettiva che ne previene il contatto.

La sintesi di metalli nanometrici per riduzione di un precursore ionico è in genere basata su reazioni lentissime a temperatura ambiente, tuttavia in presenza di un polimero con gruppi laterali chelanti, la separazione di fase è favorita, in quanto gli atomi anche se lentamente prodotti, legandosi a tali gruppi, rapidamente si concentrano all'interno dei gomitoli statistici, realizzando un'elevata concentrazione locale che ne consente la nucleazione. Quindi la separazione di fase è possibile anche a basse concentrazioni atomiche e i nuclei formati in un ambiente tanto povero di atomi crescono così lentamente da consentire l'ottenimento di strutture estremamente piccole.

Lo sviluppo radiale delle nanoparticelle può essere seguito con grande precisione e in tempo reale mediante spettroscopia ottica grazie ad un'importante caratteristica dei metalli nanometrici: l'assorbimento di plasma (Figura 2). Diventa pertanto importante per il controllo delle dimensioni delle nanostrutture disporre di un metodo per arrestarne prontamente la crescita al raggiungimento della dimensione voluta. Anche in questo caso il polimero svolge un ruolo determinante. La scarsa solubilità dei composti macromolecolari è una loro ben nota caratteristica. Essendo la nanostruttura in crescita avviluppata dal gomitolato statistico che la macromolecola idrofila forma in soluzione, essa può essere prontamente sottratta dall'ambiente di reazione precipitando il polimero per aggiunta di un liquido di minore polarità, ma miscibile con il solvente.

Come mostrato in Figura 3, la macromolecola ha anche la funzione di costituire

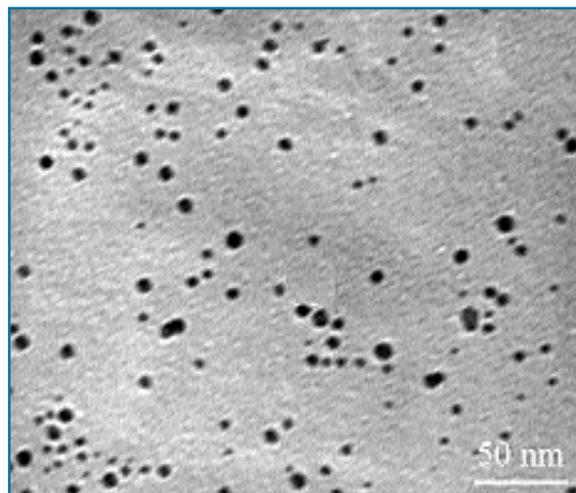


Figura 3 - Micrografia TEM di nanoparticelle di argento disperse in una matrice polimerica (PVP)

una matrice solida che accoglie le singole particelle, ne previene l'agglomerazione e le protegge da fenomeni di contaminazione e ossidazione.

### Conclusioni

Le nanotecnologie rappresentano oggi sicuramente uno dei settori più promettenti della ricerca sui nuovi materiali e numerose prospettive applicative già si intravedono. Tuttavia, affinché i solidi supramolecolari smettano di essere curiosità di laboratorio e divengano materiali di uso comune per applicazioni avanzate occorre che essi possano essere prodotti su scala industriale. I polimeri sintetici formano in soluzione particolari strutture che, quando opportunamente funzionalizzate, sono in grado di assistere le varie fasi della sintesi delle nanoparticelle. È questo un approccio generale, che consente l'ottenimento di un'ampia varietà di nanocompositi polimerici.

### Bibliografia

- [1] Handbook of Nanophase Materials, A.N. Goldstein (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.
- [2] S. Sugano, H. Koizumi, Cluster Physics, J.P. Toennies (Ed.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.
- [3] F. Valeé, N. DelFatti, C. Flytzanis, in Nanostructured Materials Cluster, Composites and Thin Films, Chap. 7, V.M. Shalaev, M. Moskovits (Eds.), Washington DC, 1998.
- [4] U. Kreibitz, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, J.P. Toennies (Ed.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.