

Sistemi polimerici nanocompositi a silicati stratificati

Proprietà e prospettive

di Antonio Carrus

I nanocompositi a silicati stratificati sono una classe di materiali che ha destato negli ultimi anni una particolare attenzione sia a livello scientifico che industriale. Nell'articolo vengono presi in considerazione i nanocompositi polimerici a base di fillosilicati organo modificati e vengono esaminate le due principali classi di nanocompositi ottenibili, le tecniche comunemente utilizzate per la caratterizzazione nonché le diverse metodologie di sintesi impiegabili.

Tra le diverse strategie atte a conferire particolari caratteristiche ai materiali polimerici, notevole importanza riveste l'impiego di filler inorganici sintetici o naturali, nell'ambito di sistemi detti compositi. Tradizionalmente tali materiali sono caratterizzati dalla presenza di microfasi inorganiche all'interno della matrice polimerica, con una superficie di contatto fra la fase organica e quella inorganica relativamente ridotta e con caratteristiche che dipendono dall'interazione polimero/carica e dalla superficie specifica della carica stessa, oltre che dalla presenza di eventuali agenti compatibilizzanti o accoppianti.

I nanocompositi, al contrario, presentano

Antonio Carrus, Direzione Ricerca e Sviluppo Materiali - Pirelli Cavi e Sistemi SpA - antonio.carrus@pirelli.com.

Questa nota è stata presentata al convegno organizzato da Federchimica e CNR il 18 ottobre 2000 a Milano su "Nanotecnologie: la prossima rivoluzione industriale".

fasi inorganiche con dimensioni dell'ordine del nanometro, capaci di presentare un'elevatissima superficie alla matrice polimerica. Ciò si riflette sulle caratteristiche macroscopiche del polimero stesso, che possono essere notevolmente modificate con una quantità relativamente ridotta di componente inorganico [1].

Caratteristiche del filler

Il filler generalmente impiegato è un silicato, le cui particelle elementari hanno geometria sostanzialmente planare, con dimensioni dell'ordine del nanometro. Sono stati studiati in particolare i fillosilicati, silicati stratificati aventi struttura cristallina impaccata in cui il singolo strato è costituito da due layer di silice tetraedrica separati da uno strato di $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con struttura ottaedrica a lati condivisi. La sostituzione isomorfa di

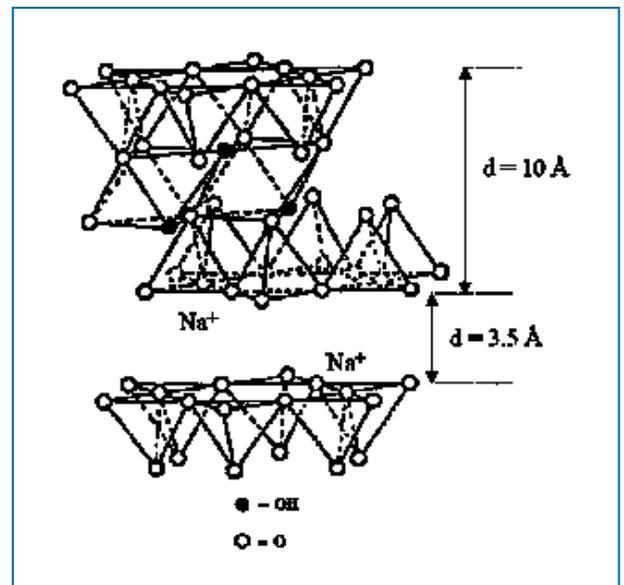


Figura 1 - Struttura del fillosilicato naturale

una parte dell'Al con il Mg porta alla formazione di cariche negative nell'interno del layer, compensate dalla presenza nelle gallerie fra i layer di cationi Na^+ o K^+ idratati. L'incorporazione di detti cationi risulta di fondamentale importanza nell'utilizzo di questi silicati, in quanto sostituendoli con opportuni cationi organici è possibile modulare l'interazione della carica con polimeri a diversa polarità. Nella Figura 1 è riportata la struttura di un fillosilicato naturale (montmorillonite), caratterizzato da una distanza interlayer di circa 3,5 Å. In Figura 2 è riportata la struttura dello stesso silicato a seguito della parziale sostituzione del Na^+ con tetraalchilammonio. Si nota in particolare un aumento della distanza interlayer fino a 10 Å.

Le peculiarità di questa classe di compo-

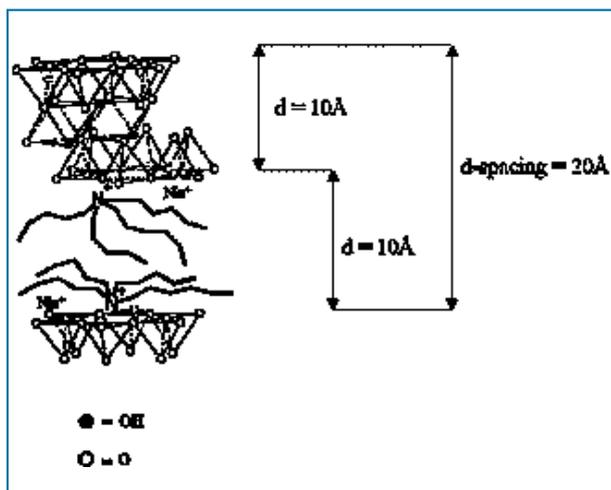


Figura 2 - Struttura del fillosilicato organo-modificato

siti, che maggiormente giustificano l'interesse suscitato negli ultimi anni, sono sostanzialmente tre:

- 1) la notevole superficie di contatto fra la fase organica e quella inorganica. È questa una caratteristica legata intrinsecamente alla struttura dei fillosilicati, in cui il singolo layer presenta uno spessore dell'ordine del nanometro, pur estendendosi in larghezza per 200 e più nanometri. La superficie di contatto risulta pertanto massimizzata, mentre le dimensioni della singola lamina rimangono ben al di sotto di quelle delle particelle di filler inorganico comunemente impiegate nei compositi tradizionali (nell'ordine del micron). Tutto ciò si riflette sulla quantità di filler necessaria a migliorare le caratteristiche del polimero originale, generalmente stimata attorno al 5%.
- 2) Le specifiche caratteristiche geometriche dei layer di silicato, delle lamine piane estese su due dimensioni. Contrariamente alle particelle di filler inorganico, caratterizzate da una geometria sostanzialmente sferica, l'estensione planare dei layer favorisce, di per se stessa, un'interazione lungo i due assi principali del singolo layer, fornendo un contributo sostanziale al miglioramento delle proprietà meccaniche, oltre ad incidere sulle proprietà di barriera del nanocomposito ed in generale sulla permeabilità nei confronti di sostanze liquide o gassose.
- 3) I singoli layer, distanziati dal catione organico, risultano facilmente separabili, permettendo in questo modo l'inserzione di catene polimeriche e al limite la disgregazione della struttura cristallina del silicato all'interno della matrice polimerica. Si può quindi fa-

cilmente ottenere un nanocomposito ad alto grado di dispersione della fase inorganica e con notevoli caratteristiche di omogeneità nello spazio.

Classificazione

Esistono due classi di nanocompositi a silicati stratificati: gli *intercalati*, nei quali si assiste all'incorporazione delle catene polimeriche nelle gallerie, mantenendo comunque una struttura a

layer impaccati e gli *esfoliati*, nei quali i singoli layer vengono dispersi all'interno della matrice polimerica (Figura 3).

L'ottenimento di nanocompositi intercalati piuttosto che esfoliati dipende essenzialmente da fattori di natura termodinamica [2], in particolare dal contributo entalpico all'intercalazione (tanto più favorevole quanto più simili sono la polarità del polimero e quella del silicato organo modificato) e dal contributo entropico, derivante dal fatto che il confinamento del polimero nelle gallerie comporta una perdita netta nell'entropia del sistema, che può essere controbilanciata dalla maggiore libertà conformazionale acquisita dalle catene del ricoprente a seguito dell'aumento delle dimensioni delle gallerie stesse.

Considerando più nel dettaglio le singole componenti del processo di incorporazione del polimero, particolare interesse rivestono:

- la natura del silicato,
- la struttura del catione organico,
- la struttura del polimero.

Per quanto riguarda il primo punto, il silicato naturale più impiegato è la Na⁺/montmorillonite, anche se studi sono stati effettuati utilizzando numerosi fillosilicati (di origine naturale o sintetica) generalmente nella famiglia delle smectiti.

Gli aspetti più importanti che caratterizzano i diversi silicati sono: la spaziatura presente fra i diversi layer (cioè l'ampiezza della galleria), la superficie specifica (al fine di massimizzare l'in-

terazione con la matrice polimerica) e la presenza di difetti nella struttura cristallina, che gioca un ruolo fondamentale nella diffusione del polimero fra i layer.

La struttura del catione organico influisce notevolmente sulla compatibilità fra fase organica e fase inorganica, oltreché sulle caratteristiche finali del nanocomposito. In particolare si è riscontrato come alchilammonocazioni a catena lunga (almeno C12) consentano una più efficace incorporazione di polimeri poco polari, altrimenti difficilmente intercalabili. La catena alchilica può inoltre essere funzionalizzata (ad esempio con gruppi carbossilici) per permettere una più fine regolazione delle interazioni col polimero. La struttura del polimero riveste, ovviamente, un ruolo fondamentale nel processo di intercalazione. Polimeri molto polari, al limite idrosolubili, quali ad esempio il polietilenoossido (PEO) possono facilmente intercalare substrati inorganici quali la Na⁺/montmorillonite non modificata.

Polistireni alogenati, meno polari, possono essere incorporati in fluoro-ectoriti organomodificate con ottadecilammonio.

Passando a considerare polimeri meno polari o al limite apolari, ad esempio poliolefine, un'incorporazione in silicati, anche organomodificati, non è stata ancora ottenuta con i metodi tradizionali.

In questo caso si rende necessario aumentare la polarità del polimero ricorrendo a copolimeri con monomeri maggiormente polari (ad esempio EO, MMA) o funzionalizzandolo (ad esempio con anidride maleica).

Caratterizzazione

La caratterizzazione strutturale viene generalmente effettuata mediante analisi XRD e TEM [1] (Figura 4). La diffrazione a raggi X permette di ricavare informazioni quantitative sull'esito dell'in-

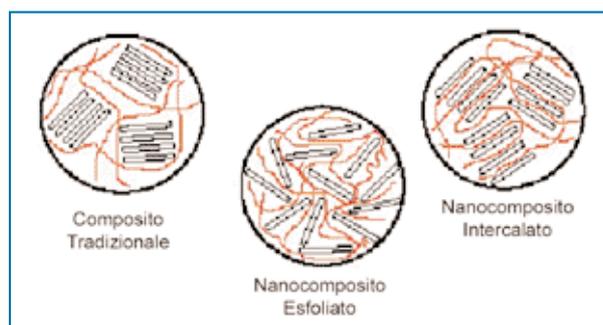


Figura 3 - Rappresentazione schematica di un composito tradizionale, di un nanocomposito intercalato e di uno esfoliato

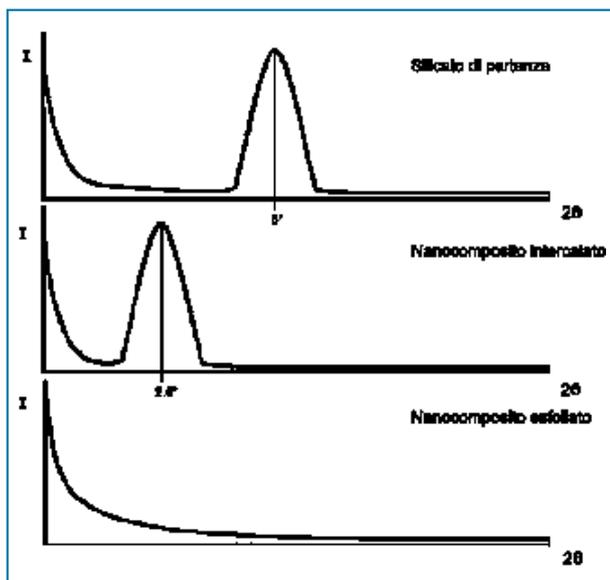


Figura 4 - Rappresentazione schematica spettri XRD

corporazione, fornendo una caratterizzazione estesa del materiale. In particolare è possibile ricavare il valore del d-spacing caratteristico del materiale studiato. Rispetto al silicato di partenza, un nanocomposito intercalato esibisce un netto aumento del d-spacing, per l'aumento di distanza fra i singoli layer causata dall'incorporazione del polimero. Un nanocomposito esfoliato, al contrario, è caratterizzato dalla scomparsa della banda di diffrazione, essendo i layer di silicato singolarmente dispersi all'interno della matrice polimerica.

L'analisi TEM permette di ricavare informazioni molto precise su aree ben localizzate del materiale, evidenziando aspetti morfologici relativi al materiale in esame non immediatamente deducibili dall'XRD.

Possono essere altresì impiegati metodi termici (in particolare DSC) per evidenziare gli effetti che una struttura di tipo nanocomposito comporta sulle transizioni (in particolare Tg e punto di fusione) del polimero originale [3].

Sintesi

Le principali vie di sintesi di nanocompositi sono riconducibili a tre approcci generali: l'incorporazione fra i layer di monomeri e successiva polimerizzazione *in situ*, l'incorporazione del polimero in soluzione e l'incorporazione del polimero allo stato fuso (melt blending).

Il primo storicamente rilevante a livello industriale è quello, messo a punto negli anni ottanta nei laboratori Toyota, che prevede l'incorporazione fra i layer di

monomeri e successiva polimerizzazione *in situ*. Si tratta di una metodologia applicata in particolare allo sviluppo di nanocompositi a base di poliammidi, che non è stata tuttavia estesa a livello industriale ad altri polimeri.

Un secondo metodo prevede l'incorporazione in soluzione del polimero all'interno dei layer di silicato. Si tratta di un metodo più versatile del precedente, che comunque presenta (almeno a livello industriale) degli inconvenienti legati in particolare alla necessità di utilizzare un sol-

vente in grado di solvare il polimero e disperdere il silicato, oltre a richiedere un ulteriore passaggio al fine di eliminare il solvente.

Il terzo metodo, attualmente il più promettente, prevede l'incorporazione del polimero fuso fra i layer di silicato (melt blending). Una volta riscaldato il polimero fino a portarlo al punto di rammollimento, l'incorporazione viene raggiunta fornendo al sistema lavoro meccanico, mediante sistemi continui (ad es. estrusori) o batch (mescolatori tipo Banbury).

Parte sperimentale

L'interesse nell'utilizzo di materiali nanocompositi risiede principalmente nel fatto che, date le caratteristiche geometriche della singola particella di filler (in particolare il rapporto fra estensione in larghezza e spessore, aspect-ratio) e la capacità della singola lamina di interagire stabilmente col polimero, le caratteristiche meccaniche, termiche e di permeabilità del materiale risultano notevolmente influenzate da una minima quantità di silicato (nell'ordine del 5%).

In tal senso sono stati condotti studi su diverse matrici polimeriche, poliolefine funzionalizzate con gruppi polari, copolimeri etilenici, poliesteri, acrilati, cercando di evidenziare di volta in volta l'andamento delle caratteristiche meccaniche, termiche e di permeabilità in funzione del livello di carico del silicato. Nel caso di polimeri termoplastici la metodologia di sintesi impiegata è stata quella del melt blending. L'esito dell'incorporazione è stato valutato mediante analisi XRD.

Per quanto concerne gli acrilati, la dispersione dei precursori oligomerici e l'incorporazione nel silicato sono state ottenute mediante ultrasonificazione.

In tutti i casi considerati l'XRD ha fornito indicazioni sulla formazione di nanocompositi intercalati (b), con un deciso spostamento del picco verso 2-Theta considerevolmente più bassi di quelli del silicato di partenza (a), il cui segnale è pressoché scomparso.

La presenza del nanocomposito esfoliato non è, in casi simili, immediatamente deducibile da questo tipo di analisi, tuttavia spettri eseguiti su campioni realizzati con tempi di miscelazione via via maggiori evidenziano come la banda relativa all'intercalato esibisca un'intensità progressivamente minore. Questo fenomeno, assieme alla scomparsa del picco relativo al silicato originale, implica necessariamente la formazione di un nanocomposito esfoliato.

L'analisi DMTA ha permesso di valutare la componente reale del modulo elastico ad allungamento zero in funzione della temperatura. In tutti i casi è stato riscontrato, con solo il 5% di silicato, un aumento del modulo nell'ordine del 100%, con un significativo incremento al crescere del livello di carico. La permeabilità, sia all'acqua che all'azoto, ha registrato una diminuzione di circa il 50% con il 5% di silicato. Si tratta di un dato significativo, in quanto dimostra che la maggiore resistenza alla diffusione di specie chimiche nel materiale nanocomposito è dovuta essenzialmente a fattori di natura fisica, indipendentemente dalla polarità della molecola diffondente, riconducibili all'aumento della tortuosità del percorso di diffusione. Questo fenomeno ha implicazioni anche sul-

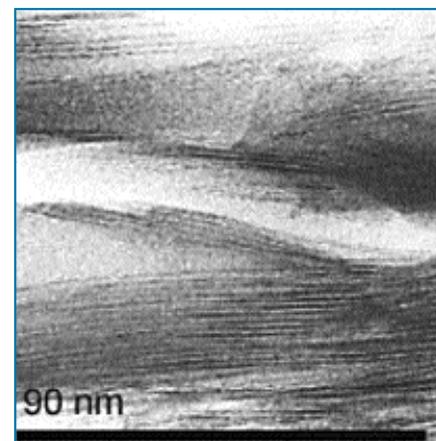


Figura 5 - Immagine TEM di un nanocomposito a base di polistirene/montmorillonite

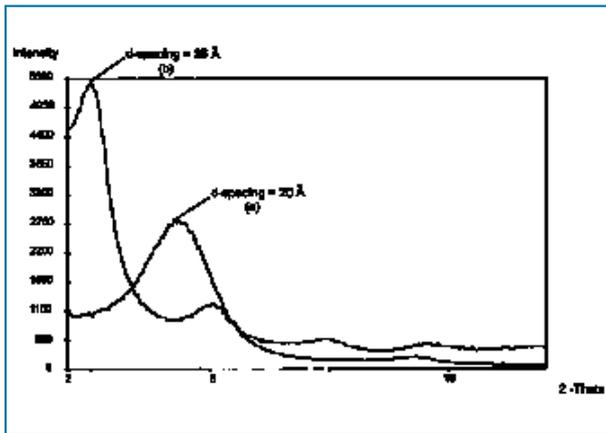


Figura 6 - Spettro XRD di un fillosilicato organo-modificato (a) e del relativo nanocomposito in una matrice EVA

la stabilità del polimero in regime di combustione, in quanto i prodotti di degradazione termica del materiale risultano ostacolati nella diffusione verso il fronte di combustione, rallentando in questo modo l'apporto di specie combustibili alla fiamma. Questo aspetto è stato posto in evidenza in particolare mediante studi di combustione condotti su cono calorimetro [3,4], che hanno mostrato come nel nanocomposito, pur rimanendo costante la quantità di calore svolta durante la combustione del materiale, la massima velocità di rilascio del calore venga notevolmente ridotta da minime percentuali di additivo. Bisogna tuttavia sottolineare come, di per sé, il silicato organo modificato non contribuisca all'ignifugazione del materiale in cui è inserito, non avendo influenza rilevante, ad esempio, sull'indice di ossigeno, ma solo sui tempi di combustione. Un'altra proprietà interessante evidenziata dai nanocompositi in regime di combustione è stata l'eliminazione di qualunque fenomeno di dripping del materiale fuso. Al contrario, si assiste alla formazione di uno strato superficiale compatto, che può contribuire a proteggere ulteriormente il polimero non combusto, impedendone comunque il gocciolamento.

Le caratteristiche dimensionali delle singole lamine permettono inoltre di non modificare sostanzialmente le caratteristiche ottiche del polimero in cui vengono disperse, essendo mediamente inferiori alle lunghezze d'onda dello spettro visibile [5]. Questa caratteristica risulta di notevole importanza ogniqualvolta sia necessario utilizzare materiali trasparenti caratterizzati da buone proprietà meccaniche e di barriera (ad esempio nel packaging di prodotti alimentari).

Attualmente le ricerche sono tese ad ottenere analoghi risultati su una serie di matrici polimeriche, al fine di ottenere di volta in volta un miglioramento nelle caratteristiche meccaniche o termiche del sistema in questione, cercando al tempo stesso di verificare la compatibilità dei silicati organo modificati con i filler impiegati tradizionalmente (ad esempio con flame retardant tradizionali nella realizzazione di cavi).

Osservazioni

Un aspetto da considerare nella realizzazione di nanocompositi è legato alla necessità di utilizzare polimeri e silicati organomodificati simili in quanto a polarità. In tal senso è importante osservare come, in presenza di una forte differenza di polarità fra il polimero ed il silicato organomodificato, la formazione di un nanocomposito risulti fortemente impedita, portando ad un composito tradizionale le cui caratteristiche (in particolare meccaniche) non si differenziano sostanzialmente da quelle di un composito realizzato a partire da filler tradizionali (con analoghe dimensioni delle particelle primarie).

I silicati, di per sé idrofili e quindi scarsamente compatibili con la maggior parte dei polimeri organici di interesse industriale, vengono resi meno polari mediante ricoprenti organici, generalmente a base di tetra alchilammonio o tetra alchilfosfonio. I fattori che regolano la polarità del silicato finale sono in particolare la struttura delle catene organiche del ricoprente ed il grado di ricopertura finale. Quest'ultimo fattore, in particolare, dipende dalla concentrazione dei cationi inorganici originalmente presenti nelle gallerie. Scegliendo opportunamente il grado di ricopertura ed il tipo di ricoprente organico è possibile ottenere l'incorporazione di una vasta gamma di polimeri organici. Uno dei problemi ancora largamente irrisolti nel settore è tuttavia rappresentato dalla compatibilizzazione fra silicati organomodificati e poliolefine. È noto come si possa arrivare alla realizzazione di poliolefine nanocomposite utilizzando silicati organomodificati a bassa polarità e poliolefine funzionaliz-

zate con gruppi polari (ad esempio mediante grafting di anidride maleica) [6]. Non si è ancora riusciti tuttavia ad ottenere con i metodi tradizionali l'incorporazione di poliolefine non modificate che da sole potrebbero rappresentare uno dei maggiori campi di applicazione a livello industriale per materiali nanocompositi innovativi. Una delle metodologie più interessanti attualmente allo studio è la polimerizzazione di etilene all'interno delle gallerie, previa ricopertura dei layer di silicato con un opportuno catalizzatore a base di Pd(II) [7]. Gli studi in tale direzione sono in fase avanzata, con l'obiettivo di estendere questa possibilità ad altre poliolefine (in particolare polipropilene), controllando il decorso stereochimico della polimerizzazione.

Conclusioni

L'interesse suscitato negli ultimi anni dai nanocompositi polimero silicato nell'ambito della scienza dei materiali appare pienamente giustificato dalle proprietà e dalle potenzialità che tali sistemi sono in grado di esprimere. Le applicazioni in campo materiali possono essere verosimilmente estese ad un'ampia gamma di polimeri, con lo scopo di migliorare di volta in volta le proprietà meccaniche, termiche, la permeabilità ed il comportamento alla fiamma dei materiali originali. Bisogna comunque osservare come in futuro sarà fondamentale riuscire ad estendere l'utilizzo di questi filler anche a sistemi non polari (come le poliolefine) con metodologie applicabili industrialmente. Per arrivare ad un massiccio impiego di nanocompositi a livello industriale è fondamentale inoltre risolvere il problema del prezzo dei filler organo modificati, attualmente ancora elevato, solo in parte compensato dai modesti livelli di carica necessari per l'additivazione.

Bibliografia

- [1] E.P. Giannelis, *Adv. Mat.*, 1996, **8**,1.
- [2] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromol.*, 1997, 30.
- [3] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, **279**, 1.
- [4] F. Dietsche, R. Mulhaupt, *Polymer Bulletin*, 1999, **43**.
- [5] F. Dietsche, Y. Thomann *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **75**, 396.
- [6] P. Walter, D. Mader *et al.*, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, 1999, **A36**, 11.
- [7] J.S. Bergman, H. Chen *et al.*, *Chem. Comm.*, 1999, 2179.