

Patrizia Valsesia
Dipartimento di Scienza dei Materiali
Università di Milano-Bicocca
patrizia.valsesia@mater.unimib.it



STUDIO DELL'INTERFACCIA TRA SILICE MESOPOROSA E POLIMERI IN MATERIALI NANOCOMPOSITI

L'organizzazione controllata a livello nanometrico di specie organiche e inorganiche può generare materiali nanocompositi con originali proprietà chimiche, chimico-fisiche e meccaniche.

In particolare il presente articolo vuole presentare la sintesi e la caratterizzazione avanzata di nanocompositi con estese interfacce costituendo quindi un modello dettagliato per controllare e modulare le proprietà di questi nuovi materiali.

I materiali plastici utilizzati nella vita quotidiana sono raramente costituiti di solo polimero, infatti proprietà meccaniche e chimiche migliori sono garantite in manufatti compositi: costituiti cioè da una matrice organica, in cui sono disperse cariche rinforzanti di natura inorganica. Durante gli ultimi anni è stato inoltre verifi-

cato che, all'aumentare della relazione intima tra polimero e rinforzo, le proprietà del materiale diventano più interessanti.

La prospettiva di nuovi materiali che pos-

sono funzionare come alternativa innovativa e talvolta economicamente vantaggiosa ai compositi ad alte prestazioni ha portato molti ricercatori in tutto il mondo a orienta-

* Patrizia Valsesia è stata premiata dal Gruppo Giovani della SCI per avere presentato, nell'ambito del V S.A.Y.C.S. - Sigma-Aldrich Young Chemists Symposium (Riccione, 10-12 ottobre 2005), il miglior poster per l'area tematica "Materiali e Nanotecnologie".

re verso questo settore la propria attività di ricerca. Tra i più importanti materiali in questo campo ci sono nanoibridi o nanocompositi, nei quali i costituenti sono assemblati su scala di lunghezza nanometrica. Essi spesso esibiscono proprietà superiori a quelle dei compositi convenzionali come resistenza, rigidità, stabilità termica e all'ossidazione, proprietà di barriera e proprietà uniche come l'autoestinguenza e la biodegradabilità [1].

Per poter predire e modulare queste proprietà è però importante conoscere a fondo le interazioni strutturali; in questa prospettiva si possono quindi sintetizzare particolari nanocompositi polimerici nei quali invece di far diffondere catene polimeriche nelle nanostrutture inorganiche si polimerizzano direttamente, allo stato incluso monomeri vinilici.

Abbiamo utilizzato il metilmetacrilato e lo stirene come monomeri e come nanostruttura inorganica una silice mesoporosa a canali regolari nota col nome di MCM-41. L'MCM-41 è una silice ad altissima area superficiale (più di 1.000 m²/g) grazie alla sua struttura con simmetria esagonale, a canali monodimensionali e paralleli e con un diametro di circa 3 nm. Nella sintesi, lunghe catene di tensioattivo (come l'esadeciltrimetilammonio cloruro) agiscono da template auto-organizzandosi in ambiente acquoso, in opportune condizioni di

temperatura e concentrazione, in fasi micellari liquido cristalline, attorno alle quali si strutturano i canali silicei [2, 3]. Il template viene poi eliminato per mezzo di un trattamento di calcinazione a 600 °C. In questi materiali è possibile confinare, all'interno dei canali, gas, molecole organiche di piccole dimensioni e, in alcuni casi, polimeri; essi possiedono perciò interessanti applicazioni nel campo dei materiali nanocompositi. In letteratura sono riportate possibili applicazioni anche in catalisi eterogenea e nel campo dei semiconduttori. In questi ultimi anni è stata dimostrata dal gruppo di Piero Sozzani dell'Università di Milano-Bicocca, nel quale lavoro, la possibilità di formare macromolecole all'interno dell'MCM-41, sfruttandolo come *reaction vessel* [4], mediante adsorbimento di monomeri e successiva polimerizzazione radicalica allo stato confinato.

Dopo l'introduzione dei monomeri (stirene e metilmetacrilato) e dell'iniziatore radicalico AIBN (2,2'-azobisisobutirronitrile) nei canali silicei, la polimerizzazione è attivata termicamente ed è stata condotta riscaldando il campione a 100 °C, come avviene in massa, per circa 2 ore. L'avvenuta polimerizzazione è verificata direttamente con esperimenti NMR allo stato solido (ad alta velocità di rotazione, 15 kHz) sul nucleo del ¹³C, nelle quali sono evidenti i segnali del polistirene e del polimetilmetacrilato e total-

mente assenti quelli caratteristici dei monomeri. La polimerizzazione procede fino al virtuale riempimento dello spazio disponibile all'interno dei nanocanali, come dimostrato dall'analisi termogravimetrica (TGA) e dalle misure di adsorbimento di gas.

Ciò che rende i nanocompositi così interessanti e gli conferisce proprietà innovative è l'elevata interfaccia tra la fase polimerica e quella nanostrutturata inorganica [5]. Disporre di una tecnica avanzata per verificare in modo diretto e studiare tale interfaccia è quindi di notevole importanza e interesse in tutti i campi che riguardano le nanotecnologie (dal settore chimico, a quello farmaceutico e biomedico, da quello aerospaziale a quello della produzione di



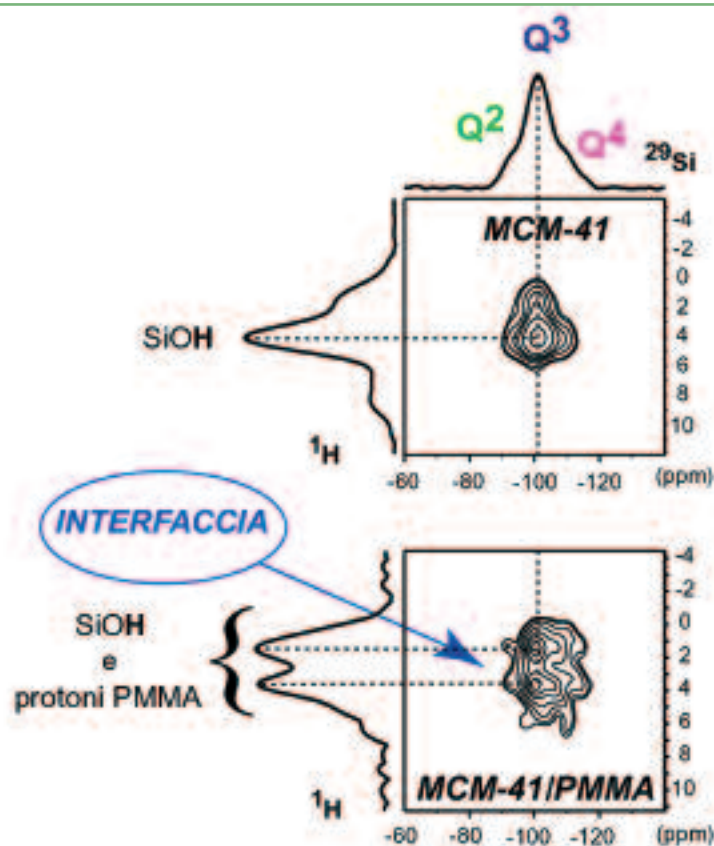
Study of the Interface between Mesoporous Silica and Polymer in Nanocomposite Materials

Controlled organization at the nanometric level of organic and inorganic species generates nanocomposite materials with unique chemical, physical and mechanical properties. This article is aimed at presenting the synthesis and the advanced characterization of polymer nanocomposites with extended interfaces as a detailed model for polymer-silica composites to modulate the properties of these novel materials.

ABSTRACT



Magnete superconduttore per l'esecuzione di spettri MAS NMR



2D HETCOR fast MAS NMR

energia). A questo scopo abbiamo effettuato alcuni spettri NMR bidimensionali allo stato solido presentati nella Figura riportata sopra che, utilizzando una particolare sequenza di impulsi, possono provare la prossimità spaziale a livello di pochi angstrom, tra i protoni polimerici e la superficie interna della silice [6]. Abbiamo in questo modo sfruttato per il riconoscimento di interfacce eterogenee una tecnica spettroscopica avanzata. Raramente è

riportato in letteratura la prova diretta dell'esistenza di un'estesa interfaccia e quindi di una interazione intima tra le catene polimeriche e la struttura mesoporosa inorganica. Inoltre i limiti sterici imposti alle catene organiche dalla struttura silicea rigida portano ad una diminuzione modulata dei gradi di libertà conformazionali e traslazionali; fenomeno confermato dalla sparizione della transizione vetrosa, tipica di un polimero amorfo in massa, come è evi-

denziato dalla calorimetria a scansione differenziale (DSC).

In conclusione, abbiamo sfruttato la silice MCM-41 per formare nanocompositi con estese interfacce, costituendo quindi un modello dettagliato per comprendere e governare le loro proprietà. Infatti questi nuovi materiali possono essere usati per la creazione di *master-batches* utili per rendere compatibile la massa polimerica con i rinforzanti silicei.

Bibliografia

- | | |
|--|---|
| [1] D. Schmidt <i>et al.</i> , <i>Current Opinion in Solid State & Materials Science</i> , 2002, 6 , 205. | [3] Q. Huo <i>et al.</i> , <i>Chem. Mater.</i> , 1994, 6 , 1176. |
| [2] J.S. Beck <i>et al.</i> , <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1992, 114 , 10834. | [4] A. Stein <i>et al.</i> , <i>Adv. Mater.</i> , 2000, 19 , 1403. |
| | [5] R. Simonutti <i>et al.</i> , <i>Chem. Mater.</i> , 1999, 11 , 822; <i>ibid.</i> 13 , 771. |
| | [6] R. Simonutti <i>et al.</i> , <i>Polym. Prep.</i> , 2003, 44(I) , 344. |