

Università degli studi di Torino

A.A. 2007/2008

Esame di

Chimica-fisica dei materiali avanzati

Prof. D. Scarano

Argomento d'esame:

Materiali nanocompositi e nanotecnologie

Indice:

	Pag.
Introduzione	3
Dove risiede l'importanza delle nanotecnologie?	3
Cosa sono i nanocompositi?	4
Tipologie di nanorinforzanti maggiormente utilizzate	5
• Nanorinforzanti a base ossidica.....	5
• I POSS.....	7
• Nanopolveri di argento.....	8
• Nanotubi di carbonio.....	9
• Nanofibre di carbonio.....	10
• Fullerene.....	11
• Sepioliti e silicati a strato.....	12
Applicazioni dei nanocompositi	14
• Applicazioni nel campo automobilistico.....	14
• Applicazioni nel campo farmaceutico.....	15
• Applicazioni nel campo dell'ingegneria medica e dei dispositivi biomedicali.....	15
• Applicazioni nel campo dell'industria elettronica.....	15
• Applicazioni in campo edilizio.....	16
• Applicazione nel campo dei prodotti per lo sport.....	16
Riferimenti bibliografici	17

Introduzione

Si fa un gran parlare, sia nel mondo scientifico che non, di nanomateriali e di nanotecnologie, nessuno però sa dire con precisione cosa si intende con questi due termini. Con i termini nanomateriale o nanotecnologia non si intende altro che un materiale o un dispositivo tecnologico le cui dimensioni sono nanometriche, ossia di alcune unità di miliardesimo di millimetro.

Appartengono alla classe dei nanomateriali i cosiddetti nanocompositi; questo genere di materiali, sono del tutto simili ai normali compositi, infatti anch'essi sono formati da una matrice, formata generalmente da un materiale polimerico, ceramico o metallico, all'interno della quale è disperso un rinforzante che ha lo scopo di migliorare le proprietà meccaniche della matrice o di conferirgliene di nuove. Ciò che differenzia un nanocomposito da un composito comune risiede soltanto nella "grandezza" del rinforzante, che per almeno una delle sue tre dimensioni deve rientrare nell'ordine di grandezza di pochi nanometri ed è proprio questa caratteristica che rende interessante questo genere di materiali. Difatti, le dimensioni minute garantiscono un contatto intimo fra la matrice e il rinforzante ed è proprio in questo contatto intimo che nascono le straordinarie proprietà meccaniche di questo genere di materiali, si pensi che è sufficiente l'aggiunta di pochi grammi di nanoparticelle di silice a una matrice polimerica per quintuplicarne il modulo elastico. Lo stesso risultato sarebbe impossibile da ottenere lavorando con particelle di silice di dimensioni non nanometriche. Questi risultati sono resi possibili dal fatto che a tali dimensioni cominciano ad avere un peso tutte quelle forze, come quella di Van der Waals, che siamo abituati a ritenere insignificanti quando lavoriamo a dimensioni micro e mesoscopiche.

Questa breve ricerca vuole essere l'occasione prima di tutto per fare il punto su quali sono le principali tipologie di cariche che vengono usate per la produzione di questo genere di compositi, cercando di analizzarne le principali proprietà e caratteristiche. Inoltre verrà dedicata anche una breve parte a quelli che sono i principali campi di impiego, ad oggi, di questi innovativi materiali, che sono molto più vicini alla nostra vita quotidiana di quanto noi non immaginiamo.

Dove risiede l'importanza delle nanotecnologie?

L'importanza delle nanotecnologie all'interno del panorama scientifico tecnologico odierno sta proprio nel fatto che la nanoscienza è in grado di lavorare su dimensioni sempre più piccole e ciò ha notevole rilievo in un mondo come il nostro nel quale si cerca di concentrare in apparecchi sempre più piccoli il maggior numero di funzionalità. Si pensi ai telefoni cellulari, inizialmente servivano semplicemente per telefonare e le loro dimensioni erano abbastanza notevoli, ora contengono al loro interno una serie quasi infinita di funzioni (dalla possibilità di scattare fotografie fino ad arrivare alla opportunità di connettersi a internet da qualsiasi parte del mondo) eppure le loro dimensioni sono decisamente più piccole rispetto a quelle dei loro antenati. Il processo che ha portato dai vecchi cellulari a quelli di nuova generazione deve essere passato per forza di cose attraverso la miniaturizzazione dei contatti elettrici e dei chip ed è proprio in questo campo che giocano un ruolo fondamentale le nanoscienze.

I principali settori scientifico-tecnologici all'interno dei quali giocano un ruolo di fondamentale importanza le nanoscienze sono:

- Il campo medico: in questo campo è sempre più importante riuscire a costruire dispositivi di piccole dimensioni che possano essere impiantati all'interno del corpo umano per fini di diagnosi di malattie, ma anche di cura. Si può immaginare in un futuro prossimo che per la cura di un tumore sia sufficiente iniettare nel corpo una squadra di nanorobot programmati per ricercare e distruggere le cellule cancerose. Terminato il loro compito questi robot potrebbero continuare a "vivere" all'interno del nostro organismo distruggendo sul nascere qualsiasi nuova insorgenza tumorale. Certo questa è una applicazione non troppo vicina ai nostri tempi, ma di certo un giorno ci potremmo arrivare. Al momento sono allo studio sistemi nanostrutturati per la somministrazione mirata o continua di farmaci come l'insulina nel caso dei diabetici, oppure sistemi nanostrutturati di diamante in grado di funzionare come biosensori.

- Il campo delle tecnologie per l'informazione, ogni giorno produciamo una mole di informazioni a dir poco enorme. Tali informazioni necessitano di un luogo ove essere immagazzinate e conservate per un loro eventuale utilizzo futuro ed è proprio qui che nasce il problema ossia trovare lo spazio per tutta questa mole di informazioni. Anche in questo caso possono venirci in aiuto le nanotecnologie, che si stanno muovendo nel tentativo di costruire sistemi di immagazzinamento dati in grado di contenere la maggior quantità di informazioni nello spazio minore possibile, fino a un terabit per pollice quadrato.
- Nel campo della produzione e dello stoccaggio di energia, in questo caso grazie alle nanotecnologie possiamo beneficiare di nuove celle a combustibile dotate di rese più alte e di nuove tipologie di celle solari, che a fronte di una resa più bassa rispetto a quelle di vecchia generazione hanno il vantaggio di avere costi produttivi decisamente più bassi. Sono inoltre in fase di sviluppo solidi nanostrutturati in grado di garantire un efficiente stoccaggio dell'idrogeno e questo potrebbe aprire finalmente le porte all'uso dell'idrogeno come combustibile per la locomozione individuale.
- Nel campo dei nanocompositi, in questo campo, che è poi quello di cui avremo modo di parlare più ampiamente, le nanotecnologie giocano un ruolo fondamentale, soprattutto nel campo dei nanorinforzanti, che come accennato precedentemente consentono di ottenere risultati senza eguali, che consentono l'uso di determinati materiali anche per applicazioni, come quelle in campo aerospaziale, che fino ad ora erano impensabili.

Cosa sono i nanocompositi?

Come già brevemente accennato in precedenza viene definito nanocomposito un materiale composito nel quale una delle due fasi ha almeno una sua dimensione che rientra nell'ordine di grandezza dei nanometri. Per cui, ad esempio, un nanocomposito a matrice polimerica è un composito nel quale la matrice è data da un materiale polimerico (termoplastico o termoindurente) mentre il rinforzante è dato da un secondo materiale che è stato sintetizzato in modo tale da avere almeno una delle sue dimensioni rientrante nell'ordine di grandezza dei nanometri. L'uso di nanoparticelle come rinforzante ha consentito di ottenere materiali dalle proprietà straordinarie, fra le quali:

- Enorme miglioramento delle proprietà meccaniche quali resistenza all'urto, rigidità e stabilità dimensionale. Tali miglioramenti non sono e non sarebbero mai stati raggiunti all'interno di materiali compositi tradizionali;
- Nel caso di nanocompositi a matrice polimerica, diminuzione della permeabilità ai gas, al vapor d'acqua e agli idrocarburi (rispetto alla sola matrice);
- Sempre nel caso dei nanocompositi a matrice polimerica, maggiore stabilità termica e resistenza chimica;
- Buona conduttività elettrica e termica;
- Buona resistenza all'abrasione.

Tali strabilianti proprietà sono dovute essenzialmente, come si è accennato precedentemente, alle minute dimensioni delle particelle usate come rinforzante. Infatti quando si comincia a lavorare su dimensioni nanometriche, tutte quelle forze che siamo normalmente abituati a trascurare, come le forze di Van der Waals, cominciano ad avere un peso ed è proprio dall'unione sinergica di tutte queste piccole forze che nascono le prodigiose proprietà sopra citate.

Al di là delle buone proprietà che si sono ottenute all'interno di questi materiali, ciò che è veramente interessante è dato dal fatto che l'utilizzo di nanorinforzanti, consente di ridurre drasticamente la quantità di carica da aggiungere alla matrice per poterne migliorare almeno una sua proprietà. Tanto per fare un esempio, per ottenere prestazioni compatibili di rinforzo. È sufficiente una carica del 5-6% in peso di nanofiller, contro una percentuale di oltre il 15% nel caso di un filler classico come carbonato di calcio o fibre di vetro.

Le nanocariche che vengono utilizzate normalmente per la produzione di nanocompositi possono presentarsi come particelle isodimensionali, se le loro tre dimensioni caratteristiche sono tutte

dell'ordine del nanometro, oppure come nanoparticelle bidimensionali se solo due delle tre dimensioni sono delle dimensioni del nanometro oppure, infine, nanoparticelle lamellari se solo una delle loro dimensioni è dell'ordine del nanometro. A seconda che un nanocomposito contenga al suo interno un rinforzo che appartiene a una categoria anziché ad un'altra, verrà classificato come un nanocomposito isodimensionali oppure come un nanocomposito bidimensionale oppure come un nanocomposito lamellare.

Tipologie di nanorinforzanti maggiormente utilizzate

1. Nanorinforzanti a base ossidica

Uno degli ossidi maggiormente utilizzati se ridotto in nanoparticelle per la produzione di compositi, è sicuramente il biossido di titanio (TiO_2). Questo materiale si presenta nella forma di una polvere cristallina di colore bianco che in natura può presentarsi in tre differenti forme cristalline: Rutilo, Anatasio e Brokrite. Il rutilo è la forma cristallina più comune, al suo interno ogni atomo di titanio è coordinato ottaedricamente da sei atomi di ossigeno. Le altre strutture cristalline nelle quali si presenta sono arrangiamenti ottaedrici distorti. Fino ad ora il maggiore campo di utilizzo del biossido di titanio era quello dei pigmenti, dove veniva usato come pigmento bianco per la produzione di vernici, ma anche per la colorazione di materie plastiche e di cementi e suoi derivati. Inoltre, vista la sua proprietà di riflettere quasi perfettamente la radiazione infrarossa, era ampiamente utilizzato in campo aerospaziale.



Figura 1: a sinistra cristalli aghiformi di rutilo, al centro monocristallo di anatasio su quarzo ialino, a destra monocristallo di brokrite sempre su quarzo ialino

Ciò che rende interessante il biossido di titanio per la produzione di nanocompositi è la sua particolare proprietà di assorbire la radiazione ultravioletta presente all'interno dello spettro solare, divenendo una sostanza altamente reattiva. Più esattamente, sotto l'azione della radiazione solare, gli elettroni più esterni del biossido di titanio, si liberano, permettendo all'ossigeno di reagire con sostanze organiche pericolose per l'uomo, che possono venire a contatto con l'ossido, trasformandole in molecole innocue come anidride carbonica e acqua. Tale meccanismo chiamato fotocatalisi, ha fatto sì che il biossido di titanio venisse studiato come ottimo candidato per la produzione di superfici autopulenti e antibatteriche.

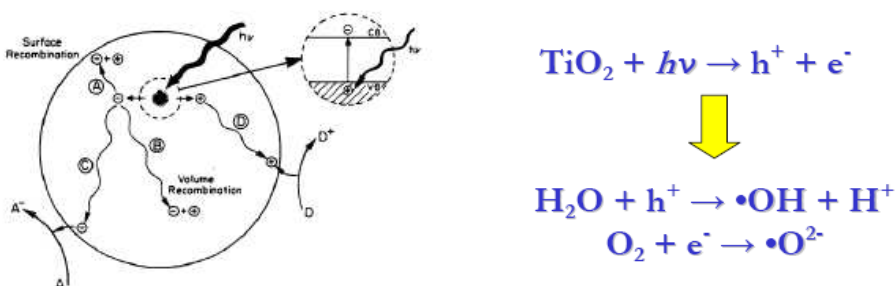


Figura 2: rappresentazione schematica del meccanismo che sta alla base delle proprietà autopulenti e antibatteriche del biossido di titanio

Un tipico esempio di nanocomposito ottenuto mediante l'utilizzo di biossido di titanio nanostrutturati è dato dalle superfici in stoffa antimacchia. Queste sono formate da fibre, ad esempio di cotone, che sono state ricoperte (attraverso immersione in un opportuno precursore) di biossido di titanio. Nel momento in cui versiamo su queste fibre ad esempio una tazzina di caffè, il biossido di titanio, che come abbiamo detto è attivato dalla radiazione solare, entra in azione e mangia la macchia facendola sparire.

Oltre che per il coating di fibre, il biossido di titanio viene utilizzato anche per la ricopertura (con strati molto sottili) di vetri, utilizzati poi come parabrezza nelle macchine, e di monumenti artistici. In questi ultimi due casi non si sfruttano tanto le sue proprietà fotocatalitiche, ma la sua straordinaria idrofilicità. Infatti nel primo caso lo strato di biossido di titanio che ricopre il parabrezza di un'auto farà sì che, quando piove anziché avere la formazione di una serie di goccioline che rendono difficoltosa la visione per il guidatore, si formi uno strato finissimo di acqua che ricopre uniformemente tutto il parabrezza rendendo più agevole la visuale. Nel secondo caso, la ricopertura dei monumenti artistici con strati di biossido di titanio nanostrutturati ha lo scopo di rendere più semplice e veloce l'eliminazione di tutti quegli antiestetici graffiti che sfigurano orribilmente le nostre città. Infatti, dato che il biossido di titanio è molto più compatibile con l'acqua rispetto a quanto lo sia con i coloranti organici con i quali vengono fatti questi graffiti, nel momento in cui con una spugna si va a bagnare il graffito abbiamo che semplicemente la vernice inizia a scivolare via senza fatica.

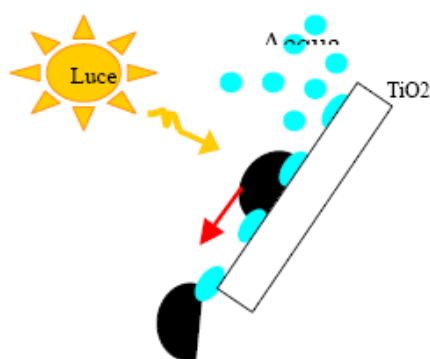


Figura 3: rappresentazione schematica del principio dell'autopulenza basata sulla superidrofilicità tipica del biossido di titanio

Il biossido di titanio in nanoparticelle, se immerso in una matrice ceramica, può anche essere utilizzato per la produzione di piastrelle da esterno che sono in grado, grazie alle proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio sopra dette, di "mangiare" la maggior parte degli inquinanti atmosferici presenti nelle grandi città, comprese le tristemente famose polveri sottili.



Figura 4: pavimentazione fotocatalitica in Via Settemetri a Roma

Oltre al biossido di titanio, per la produzione di nanocompositi sono anche largamente impiegati ossidi come la silice (SiO_2), l'allumina (Al_2O_3), e l'ossido di ferro. Quest'ultimo se aggiunto alle vernici in forma di nanopolvere, le conferisce ottime proprietà tribologiche, una migliore resistenza al graffio, una maggiore facilità di pulizia e una maggiore resistenza ai solventi organici

2. *I POSS*

I POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) sono una molecola ibrida organica-inorganica in cui la parte inorganica è basata essenzialmente su atomi di silicio

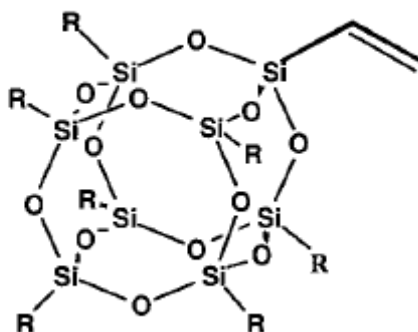


Figura 5: rappresentazione schematica di un POSS

La particolarità di questo genere di nanoparticelle risiede nel fatto che grazie al grandissimo numero di gruppi funzionali presenti al suo interno può essere funzionalizzata praticamente come si vuole. Questo dà la possibilità di avere a disposizione una nanoparticella che può essere resa compatibile praticamente con qualsiasi tipo di matrice. Ciò che rende ancora più interessanti queste molecole è dato dal fatto che a seconda dei gruppi funzionali presenti al loro interno possono essere utilizzate come semplici nanocariche all'interno ad esempio di una matrice polimerica, oppure come elementi che fanno parte della catena che costituisce il polimero, arrivando a poter creare un vero e proprio copolimero.

L'aggiunta di POSS a matrici polimeriche, ha dato importanti risultati per ciò che riguarda la resistenza alla fiamma, la resistenza e la stabilità termica e per ciò che concerne le proprietà meccaniche.

3. *Nanopolvere di argento*

L'uso dell'argento elementare per la cura di malattie e per la depurazione delle acque e dei cibi è cosa nota fin dall'antichità. L'argento infatti, possiede proprietà antibatteriche molto potenti, dal momento che è sufficiente la presenza di una parte su cento milioni di argento elementare in soluzione per avere un'efficace azione antimicrobica. La ricerca biomedica ha dimostrato che qualsiasi essere vivente conosciuto per poter trasmettere malattie all'uomo o agli animali a lui utili, è in grado di sopravvivere al massimo qualche minuto in presenza di argento metallico, mentre per l'uomo questo metallo è praticamente atossico.

Nel tempo si sono adottati tutta una serie di metodi per poter somministrare alle persone malate piccole quantità di argento che consentissero la cura di determinate malattie. Fra questi metodi ricordiamo: la somministrazione di argento metallico in dispersione (metodologia che presenta un elevato costo), la somministrazione di soluzioni di nitrato d'argento oppure l'uso della sulfadiazina. Questi due ultimi metodi però presentano lo svantaggio di introdurre all'interno dell'organismo anche molecole e ioni che pregiudicano la proliferazione epiteliale e dei fibroblasti, compromettendo la guarigione del paziente. Negli ultimi anni si sono sviluppate nuove tecniche per

l'applicazione nel campo bio-medico, che consentono di diminuire drasticamente le quantità di argento metallico da somministrare, senza modificarne gli effetti funzionali. Tali tecniche sono state rese possibili grazie allo sviluppo di una nuova tecnologia che ha permesso di ottenere polveri di argento formate da granuli perfettamente sferici e del diametro di alcuni nanometri.

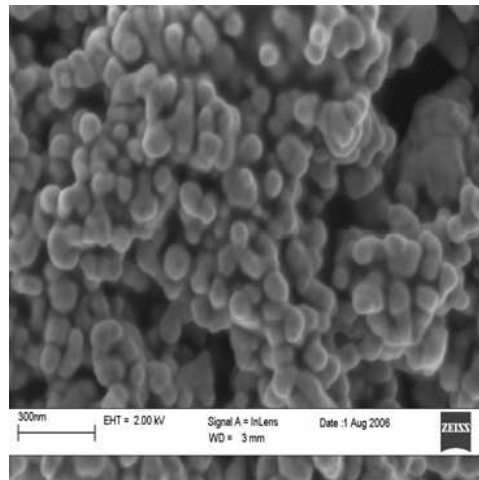


Figura 6: fotografia SEM di nanopolvere di argento

Viste le minute dimensioni, la superficie di contatto aumenta notevolmente ed è proprio questo che ha consentito di diminuire drasticamente le quantità di argento metallico da somministrare senza abbatterne gli effetti benefici. Oltre agli effetti antibatterici, ciò che rende interessanti queste nanopolvere di argento è il fatto che possono essere aggiunte tranquillamente a qualunque materiale plastico tradizionale senza comprometterne le sue proprietà. Questo può consentire di costruire ad esempio tubazioni per l'acqua all'interno delle quali quest'ultima viene potabilizzata senza dover aggiungere al suo interno alcun tipo di sostanza chimica. Oppure, anche nella costruzione di membrane per la purificazione dell'acqua o dell'aria.



Figura 7: Test di crescita del batterio Escherichia Coli su campioni di cotone a) puro al 100%; b) Trattato con nitrato d'argento; c) impregnato con l'antibiotico Kanamicina

In figura 7 viene evidenziato il potere battericida di materiali, come il cotone, trattati con argento, rispetto a quelli puri o trattati con comuni antibatterici. La zona trasparente intorno alle fibre evidenzia la zona di non proliferazione delle colture batteriche che invece sono ben evidenti in tutto il resto del campione.

4. *Nanotubi di carbonio*

I nanotubi di carbonio sono stati scoperti intorno al 1985 dal chimico americano Richard E. Smalley, il quale osservò che in determinate condizioni gli atomi di carbonio sono in grado di organizzarsi in strutture ordinate di forma sferica, che dopo un successivo rilassamento tendevano

ad arrotolarsi su se stesse dando origine alla tipica forma cilindrica che ritroviamo all'interno dei nanotubi in carbonio.

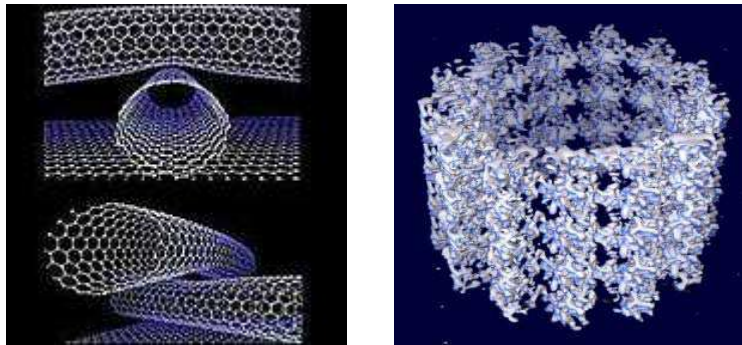


Figura 8: rappresentazione schematica di nanotubi in carbonio

I nanotubi in carbonio esistono in tre differenti forme: anzitutto abbiamo i nanotubi a parete singola formati da un singolo foglio di grafene arrotolato su se stesso, poi abbiamo i nanotubi a parete doppia formati dall'arrotolamento di due strati grafenici e infine abbiamo i nanotubi a multiparete formati da più fogli grafenici arrotolati coassialmente su se stessi. Di queste tre differenti tipologie di nanotubi, quelli più facili da ottenere sono gli ultimi, che non richiedono condizioni di crescita troppo particolari.

I nanotubi in carbonio possiedono caratteristiche meccaniche di altissimo livello, associate a un peso specifico (quello del carbonio) che è di molte volte inferiore a quello della maggior parte dei metalli utilizzati in campo industriale. È stato calcolato che un nanotubi può avere una resistenza alla trazione cento volte più grande dell'acciaio pesando però sei volte di meno rispetto a quest'ultimo. Senza contare che i nanotubi non presentano solo una elevatissima resistenza alla rottura per trazione, ma sono dotati anche di una buona flessibilità, dato che sono in grado di piegarsi senza rompersi o danneggiarsi fino ad angoli di 90° . L'estrema resistenza alla trazione unita alla loro flessibilità rende i nanotubi ideali per l'uso come rinforzo per i materiali polimerici, producendo nanocompositi dalle prestazioni elevatissime. Inoltre, l'uso dei nanotubi nella produzione di fibre può portare alla produzione di compositi estremamente più resistenti degli attuali compositi basati sulle fibre di carbonio tradizionali.

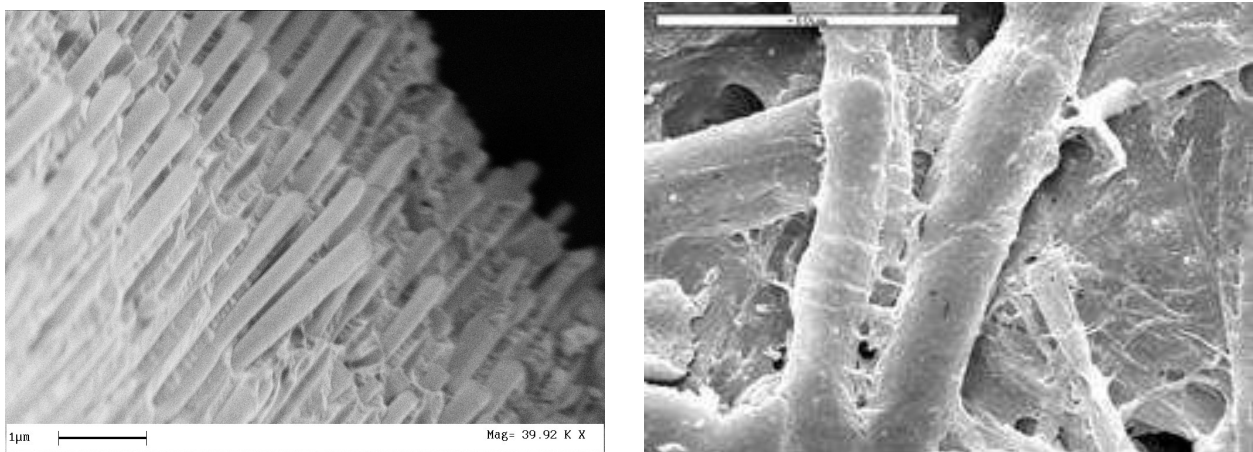


Figura 9: Fotografie in microscopia SEM di nanotubi in carbonio

Da un punto di vista elettrico i nanotubi in carbonio possono comportarsi sia come conduttori che come semiconduttori, a seconda delle condizioni nelle quali sono stati sintetizzati. Ciò rende molto interessanti questi materiali per eventuali applicazioni nel campo dell'elettronica e dell'optoelettronica. Molti ricercatori del campo dell'elettronica, stanno lavorando alla possibilità di

utilizzare i nanotubi in sostituzione dei tradizionali conduttori e semiconduttori utilizzati per la costruzione dei chip. Ciò in virtù soprattutto di un peculiare fenomeno osservato all'interno dei nanotubi e chiamato conduzione balistica, per il quale quando gli elettroni trasportati passano all'interno del nanotubi, questo è in grado di portare corrente senza scaldarsi. Questa particolare proprietà rende i nanotubi molto interessanti per la realizzazione di nanocavi e cavi quantici, che potrebbero affiancare il silicio nel campo dell'elettronica e consentire il passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica. È stato calcolato, infatti, che un processore realizzato con transistor di nanotubi potrebbe tranquillamente superare i 1000GHz di potenza superando tranquillamente tutte le barriere di miniaturizzazione imposte oggi dall'uso del silicio.

Le proprietà di conduzione elettrica dei nanotubi possono essere modificate drogandoli, ossia inserendo all'interno della loro struttura degli atomi aventi le caratteristiche ricercate (un po' come si fa con il silicio). Tra i risultati più interessanti in questo campo va citata la realizzazione di un diodo, formato da due nanotubi, che permette il passaggio di corrente solo in un senso, esattamente come nei normali diodi in silicio. La differenza fra questi ultimi e il diodo realizzato con i nanotubi sta soltanto nelle dimensioni.

La limitazione principale all'utilizzo dei nanotubi in carbonio è attualmente rappresentato dal loro elevatissimo costo, giustificato dalle complesse condizioni nelle quali devono essere sintetizzati.

5. Nanofibre di carbonio

Le nanofibre o nanofilamenti sono delle strutture fibrose il cui diametro può andare da qualche decina a qualche centinaio di nanometri. Queste fibre possono avere strutture molto differenti, spaziando dai "graphite whiskers" costituiti da uno strato di grafite arrotolato più volte su se stesso, fino ad arrivare alla cosiddette fibre "platelet" costituite da più strati di grafite impilati in modo da essere perpendicolari all'asse della fibra. In linea generale comunque i nanofilamenti possono essere suddivisi in tre grandi famiglie a seconda dell'angolo che gli strati di grafite, che le costituiscono, formano con l'asse della fibra. Possiamo quindi avere: le nanofibre "platelet" nelle quali abbiamo tale angolo vale 0° , le nanofibre "herringbone" o "a spina di pesce" nelle quali tale angolo è compreso tra 0 e 90° e infine le nanofibre "tubolari" nelle quali tale angolo è pari a 90° .

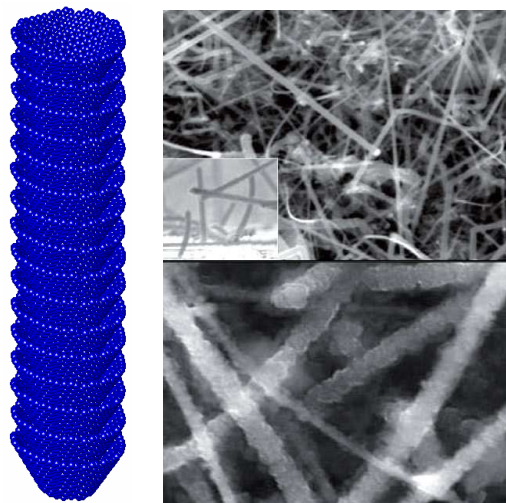


Figura 10: a sinistra rappresentazione schematica di una nanofibre di carbonio, a destra fotografia SEM di nanofibre di carbonio

Le proprietà meccaniche delle nanofibre in carbonio assomigliano per la maggior parte a quelle dei nanotubi in carbonio, di cui sono strettamente parenti, ma rispetto a questi presentano performance sensibilmente inferiori. Va però sottolineato che rispetto ai nanotubi le nanofibre presentano l'indubbio vantaggio di avere costi di produzione nettamente inferiori.

Le principali applicazioni delle nanofibre sono dunque simili a quelle previste per i nanotubi in carbonio.

6. Fullerene (C_{60})

Il fullerene (C_{60}) è una delle forme nelle quali si può trovare il carbonio. L'arrangiamento atomico assunto da questa molecola assume una forma sferica del tutto simile a quella di un pallone da calcio (eicosaedro tronco).



Figura 11: rappresentazione schematica di un fullerene C_{60} e confronto della sua forma con quella di un pallone da calcio

Il fullerene ha interessanti proprietà elettriche e una buona capacità di legarsi in modo stabile con alcuni elementi metallici, senza contare che può essere funzionalizzata con qualsiasi gruppo funzionale sia organico che inorganico e ciò fa sì che questa molecola possa essere resa compatibile con la maggior parte dei materiali polimerici e non.

Le proprietà che possono essere migliorate attraverso l'uso del fullerene come nanofiller sono essenzialmente di tipo meccanico ed elettrico.

7. Sepioliti e silicati stratificati

La sepiolite è un'argilla molto rara sia per le sue proprietà, profondamente diverse da quelle delle altre argille, che per la sua bassa disponibilità in natura. Da un punto di vista chimico la sepiolite è un silicato idrato di magnesio e, diversamente dalle altre argille, non è un fillosilicato stratificato.

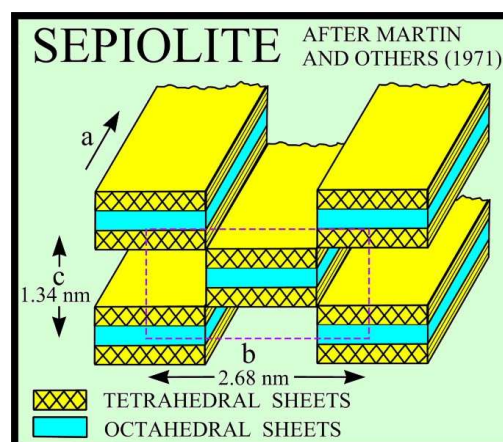


Figura 12: Rappresentazione schematica di un cristallo di sepiolite

La struttura di questo genere di argilla può essere descritta come un "quincunx", ossia come un arrangement di cinque oggetti disposti in modo tale che quattro si trovino ai lati e il quinto sia situato al centro del rettangolo così formato. I vari piani che si vengono così a formare sono separati

fra loro da canali liberi paralleli all'interno dei quali sono generalmente contenuti ioni. Questa struttura a pseudo-catena fa sì che la struttura delle sepioliti non sia quella classica a piatti piani, comune alla maggior parte delle argille, ma sia del tipo ad aghi.

La sepiolite è caratterizzata dall'aver la più grande area superficiale fra tutte le argille minerarie, all'incirca $300\text{m}^2/\text{g}$ e possiede una alta densità superficiale di gruppi silano (Si-OH) che gli conferiscono una elevatissima idrofilia. Le particelle di sepiolite hanno una lunghezza media compresa tra $1\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$ e possiedono una larghezza di circa $0,01\mu\text{m}$. Mentre i canali contenuti al loro interno hanno dimensioni di $3,6\text{\AA}$ per $10,6\text{\AA}$. Queste particelle sono disposte in modo tale da formare aggregati porosi con un fitto network di canali che spiega l'alto grado di porosità.

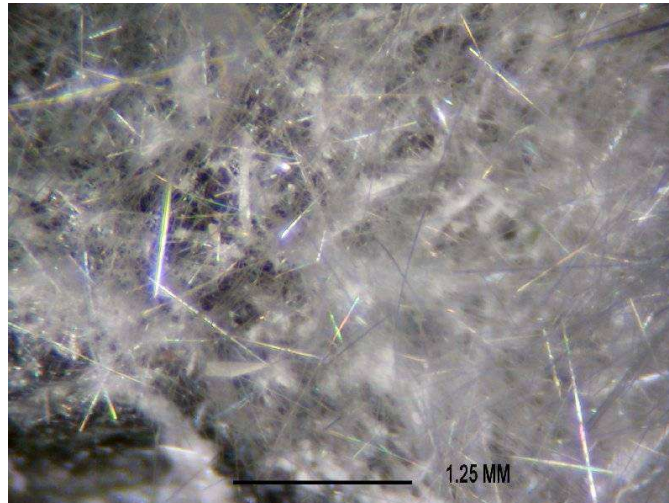


Figura 13: fotografia di cristalli di sepiolite

La sepiolite può assorbire sia vapori che odori ed è in grado di assorbire una quantità di acqua o altri liquidi pari anche al suo stesso peso, questo perché le sue particelle non si disintegrano quando raggiungono il grado di saturazione con il liquido con cui sono a contatto. Inoltre, questo materiale può essere finemente disperso in acqua attraverso l'utilizzo di un mixer ad alta velocità. Una volta dispersa nel liquido, la sepiolite forma una struttura casuale con le particelle che tendono ad allungarsi grazie all'interazione fisica dei legami ad idrogeno, intrappolando in questo modo il liquido e andando a formare una sorta di gel o di liquido ad alta viscosità.

Di tutti i campi di impiego nei quali può essere usata la sepiolite, il più interessante dal punto di vista dei nanocompositi, è quello in cui viene usata come nanocarica in matrici elastomeriche, trasmettendo al prodotto finito un aumento considerevole delle prestazioni come ad esempio la stabilità dimensionale, la resistenza termica e meccanica, incrementando le proprietà di effetto barriera del polimero di partenza, soprattutto nei confronti dei gas.

Passiamo ora ai silicati stratificati. I silicati stratificati comunemente utilizzati per la produzione di nanocompositi sono fillosilicati del tipo 2:1, ossia sono fillosilicati nei quali ogni strato o foglio che li costituisce è formato da uno strato centrale silicico di forma tetraedrica, racchiuso da due strati di allumina o ossido di magnesio con coordinazione ottaedrica. Per intenderci, i fillosilicati utilizzati in questo campo hanno struttura simile a quella del talco.

I cristalli di questo genere di fillosilicato generalmente sono completamente inerti ed elettricamente neutri. Può però accadere che se per caso un atomo di magnesio o alluminio viene sostituito in modo isomorfo da un atomo con valenza inferiore o superiore, allora il cristallo acquisisce una carica negativa netta. Tale carica negativa viene compensata da cationi (Na^+) molto ingombranti che non potendosi inserire all'interno della struttura del cristallo, si andranno a situare ai bordi dello stesso.



Figura 14: I Fillosilicato a strato sono quelli che costituiscono le argille, utilizzate fin dall'antichità dall'uomo per la produzione di manufatti di ogni genere

I vari cristalli del silicato si organizzano a formare delle strutture a sandwich (cristalliti) dette tattoidi, legandosi tra loro con deboli forze di Van Der Waals e producendo una struttura con un gap costante tra i vari strati. Tale gap viene comunemente denominato interstrato o galleria. Le argille saranno quindi costituite da agglomerati di tali tattoidi. L'intercalazione del polimero all'interno delle gallerie dei cristalli di silicato è resa possibile proprio dalla presenza di forze di legame deboli. Nei silicati stratificati naturali, sono generalmente presenti cationi di tipo Na^+ o K^+ all'interno delle gallerie che bilanciano la carica negativa del cristallo. I cristalli di argilla sono dunque di natura idrofila, pertanto il livello di interazione con polimeri aventi natura idrofoba (o comunque con polimeri scarsamente polari) può risultare piuttosto basso. La conseguenza della scarsa interazione fisica può essere un sistema "immiscibile" in cui il polimero non si intercala nelle gallerie, e le proprietà che ne risultano sono vicine a quelle dei compositi tradizionali. Al fine di rendere compatibili i normali silicati con i polimeri si effettua un trattamento chimico che rende i silicati organofili e quindi compatibili con quasi tutti i polimeri "ingegneristici". Tale trattamento consiste nel sostituire i cationi idrati della superficie dei cristalli con surfattanti cationici come alchil-ammonio o alchil-fosfonio; le argille che subiscono questo trattamento sono denominate *organo-argille*. I surfattanti svolgono una molteplice azione "compatibilizzante"; infatti in primo luogo abbassano l'energia superficiale del cristallo favorendone la bagnabilità da parte del polimero. Inoltre poiché questi organo-cationi sono disposti nelle gallerie e generalmente hanno un ingombro molto più elevato dei cationi originariamente presenti, si ha anche un aumento del gap tra gli strati che facilita la penetrazione delle molecole di polimero. In genere i gruppi alchil-ammonio o alchil-fosfonio sono legati a gruppi funzionali che possono interagire con il polimero che sarà utilizzato come matrice, oppure in certi casi tali gruppi possono anche promuovere la polimerizzazione del monomero direttamente all'interno delle gallerie.

Applicazioni dei nanocompositi

1. Applicazioni in campo automobilistico

Grazie all'enorme risparmio di peso e al miglioramento di molte altre proprietà, le applicazioni in campo automobilistico sono per i nanocompositi in target pressoché scontato, tale settore, ha fornito, infatti, la motivazione per una prima applicazione commerciale di questi innovativi materiali. La prima applicazione di questi materiali in questo campo risalgono al 1988, quando la Toyota in collaborazione con la Ube inizia la commercializzazione di un nanocomposito del nylon 6 per la copertura della cinghia di distribuzione. Lo stesso materiale verrà poi utilizzato in seguito anche per la copertura della parte superiore del motore. Questi primi nanocompositi però presentavano lo svantaggio di avere costi di produzione abbastanza elevati e quindi risultarono poco competitivi sul mercato. Tuttavia, le innovazioni tecnologiche degli ultimi anni hanno permesso di abbassare notevolmente i costi di produzione e ciò ha convinto la General Motors a lanciare sul

mercato due nuovi modelli di van che presentano fra i loro optional una pedana laterale costituita da un nanocomposito del polipropilene.



Figura 15: Van General Motors con pedana in nanocomposito

Questo nuovo materiale pesa il 20% in meno rispetto ai materiali impiegati in precedenza, ha una rigidità simile a quella del polipropilene, ha un costo equivalente, non richiede lavorazioni da parte di macchine utensili dato che può essere stampato in qualsiasi forma e soprattutto è un materiali riciclabile dato contiene minori quantità di additivi. Al momento la GM sta studiando prototipi di parti interne delle auto e di parte esterne delle portiere da realizzare sempre attraverso questo materiale.

Nanocompositi del policarbonato sono utilizzati per la ricopertura esterna della carrozzeria delle macchine, allo scopo di conferirgli maggiore resistenza all'abrasione senza però comprometterne la brillantezza.

2. Applicazioni in campo farmaceutico

I nanocompositi possono trovare ampia applicazione anche nel campo dell'industria farmaceutica. Anzitutto poiché i compositi presentano eccezionali proprietà di effetto barriera che sono nettamente superiori a quelle dei comuni polimeri. Inoltre i nanocompositi presentano buone capacità nell'assorbimento della radiazione ultravioletta e infrarossa e questo consente di utilizzare questi materiali per l'imballaggio di altro materiale in blister, consentendone una conservazione più prolungata rispetto agli standard odierni. Un'altra applicazione particolarmente importante in questo campo è quella per la quale i materiali nanostrutturati vengono utilizzati per il rilascio controllato di farmaci nell'organismo, garantendo una concentrazione costante del farmaco e quindi una maggiore efficacia.

3. Applicazioni nel campo dell'ingegneria medica e dei dispositivi biomedicali

Dispositivi altamente ingegneristici permettono di eseguire procedure non invasive che erano precedentemente possibili solo attraverso la chirurgia. Per i progettisti di tali dispositivi la sfida consiste nel riuscire a ridurre le dimensioni di dispositivi garantendo però buoni spazi di manovrabilità migliorandone la sensibilità. Si sta riconoscendo adesso come lo sviluppo del materiale di partenza abbia un ruolo fondamentale per la costruzione di questi dispositivi, consentendo di modificare significativamente le prestazioni del dispositivo finale. Ed è proprio in questo campo che i nanocompositi giocano un ruolo fondamentale allargando notevolmente l'orizzonte di scelta e quindi lo spazio di manovra per gli ingegneri biomedicali.



Figura 16: Esempi di dispositivi biomedicali prodotti a partire da nanocompositi

Per quello che concerne il settore biomedicali, l'uso di nanocompositi contenenti nanopolveri di argento potrebbe consentire di migliorare i processi di sterilizzazione di materiali realizzati in materiale polimerico che potrebbero essere veicoli di infezioni. Non solo, ma questi nuovi materiali potrebbero essere anche il mezzo per debellare alcune infezioni nosocomiali.

4. Applicazioni nel campo dell'industria elettronica

Nel campo elettronico, le nanotecnologie stanno giocando un ruolo fondamentale per il suo sviluppo. In questo campo, l'applicazione delle nanotecnologie è orientata soprattutto verso la miniaturizzazione degli elementi quali transistor o diodi che al momento vengono realizzati su supporti semiconduttivi.

Le tecniche utilizzate al momento per la realizzazione di questi dispositivi, prevedono l'uso di maschere per disegnare sul semiconduttore le parti dei componenti stessi. Attualmente, la tecnologia litografica permette di ottenere processori commerciali con transistor della larghezza di circa 100nm. Le nanotecnologie potranno ridurre in breve tempo queste dimensioni fino ad arrivare a transistor con larghezze di alcuni atomi. Le applicazioni che dispositivi di questo genere possono avere in dispositivi commerciali sono notevoli, basti pensare ai calcolatori sempre più piccoli e sempre più potenti, alle unità di memoria portatili come le schede di memoria per le macchine fotografiche, videocamere, lettori mp3, telefonini cellulari, ecc., ai sistemi di controllo elettronici come le centraline elettriche, ecc.

Inoltre questa operazione di miniaturizzazione permetterà di realizzare sensori e nanorobot che potranno essere utilizzati in diverse applicazioni. Un esempio di sensore è quello realizzato mediante l'utilizzo di nanotubi in carbonio e in grado di individuare la presenza di gas inquinanti come ammoniaca e biossido di azoto disciolti in liquidi organici e inorganici.

5. Applicazioni nel settore edilizio

Il settore edilizio, vista la grande dimensione del mercato risulta essere particolarmente strategico per lo sviluppo dei nanocompositi. Attualmente l'applicazione maggiormente implementata è quella dell'utilizzo di biossido di titanio nanometrico miscelato a vernici o solventi per il trattamento delle superfici degli edifici in modo tale da renderle autopulenti. Per comprendere l'importanza di questa applicazione basta pensare all'effetto dello smog sulle facciate degli edifici; l'utilizzo di queste vernici può ridimensionare drasticamente le dimensioni di questo problema. Inoltre, le vernici contenenti biossido di titanio, possono essere utilizzate anche per il trattamento delle superfici murarie interne per esempio di uffici, palestre e locali pubblici in genere, consentendo di avere sempre superfici pulite e ben igienizzate, dato che il biossido di titanio oltre essere autopulente è anche un potentissimo antibatterico.



Figura 17: Teatro Opera House di Sidney, le piastrelle che ricoprono le “vele” sono state trattate con biossido di titanio in modo da renderle autopulenti

Il biossido di titanio, additivato alle materie plastiche viene anche utilizzato per migliorare le proprietà di resistenza alla fiamma e al calore delle stesse.

6. Applicazioni nel campo dei prodotti per lo sport

Molti articoli sportivi high-tech vedono l’impiego dei nanocompositi per le loro eccezionali proprietà meccaniche. La Head, ad esempio, ha in catalogo un modello di racchetta da tennis, nella quale affianchi l’uso dei vecchi compositi in fibra di carbonio ai nuovi nanocompositi basati sui nanotubi di carbonio. In particolare, attraverso l’uso di questa tecnologia sono stati prodotti gli stabilizzatori laterali delle racchette, ottenendo un significativo aumento della rigidità dell’intera struttura.

La Wilson, nota ditta produttrice di palline da tennis, sta per introdurre sul mercato una nuova tipologia di pallina definita “double core” nella quale si utilizza uno strato interno in nanocomposito che migliora notevolmente la durata delle palline. Infatti, l’effetto barriera del nanocomposito ritarda notevolmente la perdita di prestazioni della pallina dovuta alla fuoriuscita di aria.

Quelle sopra elencate sono soltanto alcune delle centinaia di applicazioni in cui questi innovativi materiali vengono impiegate. Oltre a quelle sopra elencate vanno ancora citate le applicazioni nel settore tessile dove i nanocompositi vengono utilizzati per la produzione di fibre ad altissima resistenza meccanica, le applicazioni nel settore energetico dove i nanocompositi trovano applicazioni per la produzione di fuel cell e di celle fotovoltaiche di nuova generazione. Per non parlare poi delle applicazioni che i nanocompositi hanno nel settore dei coating, dove questi materiali possono essere utilizzati per modificare radicalmente le proprietà di superfici di altri materiali.

Riferimenti bibliografici

- Michael Alexandre, Philippe Dubois, Materials Science and Engineering 28, (2000).
- S. S.Ray, M.Okamoto, Progress in Polymer Science, 28, Elsevier (2003).
- P.C. Le Baron, Z.Wang, T.J.Pinnavaia, Applied Clay Science, 15, Elsevier (1999).
- J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris Jr, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S. H. Phillips, Chem Mater 12 (2002).
- H. S. Nalwa, Academic Press A Harcourt Science and Technology Company, San Diego,(2002).
- R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, Chem. Mater. 6 (1994).
- P. Pontrandolfo, Progettare 272(2003).
- S.D. Burnside, E.P. Giannelis, Chem. Mater. 7 (1995).
- J.W. Gilman, Appl. Clay Sci. 15 (1999).
- C.Edser, Plastics Additives & Compounding, Bins & Associates (2002).
- S. W. Brindly, G.Brown, Mineralogical Society, London (1980).
- B. K. G. Theng, Wiley, New York (1974).
- J. Murphy, Plastics Additives & Compounding. (2000).
- <http://www.nanocor.com>
- <http://www.nanoclay.com>
- <http://www.azom.com>
- <http://www.materialstoday.com>
- <http://www.nanotoday.com>