Nanocompositi polimero-fillosilicato preparazione, comportamento termico e alla combustione

di Marco Zanetti, Giovanni Camino

I nanocompositi polimero/fillosilicato sono una nuova classe di materiali compositi, caratterizzati dalla dispersione nanometrica di un silicato nella matrice polimerica. In virtù delle interazioni che si instaurano a livello nanoscopico, questi materiali presentano un incremento generalizzato delle proprietà e la comparsa di nuove proprietà quali quelle di ritardo alla fiamma.

C omunemente, aggiungendo al polimero un componente inorganico, si ottiene un materiale definito polimero caricato [1]. Così facendo si possono incrementare la resistenza meccanica o la resistenza all'impatto, oppure ridurre altre proprietà quali la conducibilità elettrica o la permeabilità ai gas come ossigeno e vapor d'acqua. Fattori importanti per ottenere questi risultati sono il rapporto lunghezza/diametro (fattore di forma) e la dispersione della fase inorganica: al loro aumentare corrisponde un miglioramento delle proprietà del materiale. Nei polimeri caricati di tipo convenzionale, vi è una netta separazione a livello macroscopico tra la fase organica e la fase inorganica che rappresenta un limite alla possibilità di miglioramento delle proprietà dei materiali polimerici.

Questo limite può essere superato in una nuova classe di materiali polimerici, definiti nanocompositi polimero/fillosilicato (polymer layered silicate nanocomposites PLSN). Essi costituiscono un ibrido tra una fase organica (il polimero) ed una fase inorganica, in cui le dimensioni della fase dispersa sotto forma di particelle sono dell'ordine di alcuni nanometri [2, 6].

Questa nota è stata presentata al convegno organizzato da Federchimica e CNR il 18 gennaio 2001 a Milano su "Nanotecnologie: la prossima rivoluzione industriale".



Figura 1 - Schematizzazione della struttura di un fillosilicato (montmorillonite)

Per ottenere la dispersione nanoscopica che caratterizza questi materiali, i fillosilicati utilizzabili sono ad esempio: montmorillonite, vermiculite, ectorite, saponite ecc. [7,8]. Le lamine cristalline di questi fillosilicati sono costituite da due strati di silice a struttura tetraedrica alternati da uno strato di atomi metallici (ad esempio Mg nel talco e Al nella mica). Gli atomi di ossigeno della silice coordinano tali atomi in una struttura ottaedrica, così come rappresentato in Figura 1.

Ognuna di queste lamine è separata da quelle adiacenti da un van der Waals gap definito galleria o interstrato. In alcuni di questi silicati si può avere la sostituzione isomorfa degli atomi costituenti il cristallo (ad esempio Mg²⁺ al posto di Al³⁺ nella

Marco Zanetti, Giovanni Camino, Università degli Studi di Torino, Dipartimento di Chimica IFM - Via P. Giuria, 7 - 10125 Torino - camino@ch.unito.it.



Figura 2 - Morfologia dei nanocomposti



Figura 3 - Schematizzazione della preparazione di un nanocomposito per la polimerizzazione in situ

montmorillonite o Li⁺ al posto di Mg²⁺ nella ectorite), con la formazione di cariche negative distribuite sulla superficie delle lamine. Ne consegue che le gallerie sono normalmente occupate da cationi di metalli alcalini ed alcalino-terrosi che bilanciano l'eccesso di carica.

Al fine di favorire la dispersione delle particelle di silicato nella matrice polimerica, si ricorre ad una modifica del silicato che consiste nello scambiare i controioni metallici con dei cationi organici recanti una catena alifatica. Questa operazione ha il duplice scopo di compatibilizzare il silicato e di aumentare la dimensione dell'interstrato, favorendone le interazioni con il polimero.

Metodi di preparazione

Gli ibridi tra polimero e fillosilicati con una dispersione di questi ultimi a livello nanoscopico possono essere suddivisi in due classi:

- nanocompositi intercalati;
- nanocompositi delaminati (esfoliati).

In un *ibrido intercalato* le singole catene di polimero sono intercalate nelle gallerie del fillosilicato, mentre quest'ultimo mantiene una ben definita struttura a strati caratterizzata dal regolare alternarsi di polimero e lamelle. La distanza tra le diverse lamine, che rappresenta lo spazio occupato dal polimero, è tipicamente nell'ordine di pochi nanometri. In un *ibrido delaminato* il silicato è completamente esfoliato ed è uniformemente disperso nella matrice polimerica, perdendo completamente la sua struttura ordinata e la distanza tra le lamelle è dell'ordine del raggio di girazione del polimero.

In Figura 2 viene riportata una rappresentazione schematica di questi ibridi posti in confronto con un sistema immiscibile, rappresentato da un polimero caricato convenzionale (microcomposito).



Figura 4 - Schematizzazione della preparazione di un nanocomposito per intercalazione da soluzione

Da questo punto di vista si può dire che un nanocomposito intercalato costituisce un sistema a miscibilità limitata, mentre il nanocomposito delaminato è un sistema a completa miscibilità. Ovviamente questa schematizzazione rappresenta due estremi entro i quali sono riscontrabili nella realtà diversi sistemi in cui possono essere presenti contemporaneamente sia l'ibrido intercalato sia l'ibrido delaminato.

Le metodologie più comuni per la preparazione di PLSN nanocompositi sono:

- polimerizzazione in situ,
- intercalazione del polimero in soluzione,
- intercalazione diretta del polimero fuso.

La polimerizzazione in situ di monomeri confinati in spazi di dimensioni molecolari è stata studiata nel passato allo scopo di sintetizzare polimeri stereospecifici. La metodica prevede l'assorbimento di una molecola ospite (il monomero) in un composto ospitante contenente spazi interplanari (canali o altre cavità), seguita dalla polimerizzazione del monomero. Il polimero così ottenuto viene detto intercalato o occluso, a seconda che sia confinato tra strati o cavità. Esso può essere liberato per dissoluzione o decomposizione della specie ospitante e può avere sequenze stereospecifiche non presenti nel corrispondente polimero ottenuto per altra via. Nel caso dei PLSN si utilizzano come specie ospitanti i fillosilicati, sia naturali sia modificati a seconda del tipo di monomero impiegato. Una schematizzazione di questo processo [9, 15] è riportata in Figura 3. L'intercalazione del polimero in soluzione [16, 20] consiste di un processo in due stadi nel quale il polimero viene scambiato con un opportuno solvente, preventivamente intercalato (Figura 4).

Recentemente è stata presentata una nuova metodica d'intercalazione che non necessita della presenza di solventi e consiste nell'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso [21, 28] portando alla formazione di ibridi a struttura intercalata o



Ф.

Figura 5 - Confronto dei tracciati XRD del silicato compatibilizzato con ottadecilammonio (FH/ODA) e del nanocomposito (EVA19-FH/ODA)



Figura 6 - Confronto dei tracciati XRD del silicato compatibilizzato con amminoacido dodecanoico (FH/ADA) e del microcomposito (EVA19-FH/ADA)

delaminata a seconda del grado di penetrazione del polimero nel fillosilicato.

Proprietà

Le interazioni tra le macromolecole e i fillosilicati sono studiate da diverso tempo, ma solo di recente sono state convenientemente sfruttate, mettendo in produzione un nylon nanocomposito, sviluppato nei laboratori della Toyota da Okada *et. al.* [9]. Nella Tabella della pagina seguente è riportata una comparazione tra le proprietà del nylon 6 e quelle del nylon 6 nanocomposito ottenuto con il 5% in peso di silicato.

Oltre ad un generale aumento di tutte le prestazioni è interessante notare come l'aumento dalla resistenza alla trazione e del modulo non siano accompagnate da una diminuzione rilevante della resistenza all'impatto, come generalmente accade nei comuni polimeri caricati. Ancora più importante è la temperatura di distorsione che risulta essere, nel nanocomposito, più del doppio che nel nylon 6, estendendo notevolmente il campo di applicazioni di questo polimero. È significativa inoltre la riduzione della permeabilità all'acqua, che rende possibile l'utilizzo del nanocomposito nella produzione di pellicole



Figura 7 - Confronto delle curve termogravimetriche, in azoto, del polimero puro (EVA19), del nanocomposito (EVA19-FH/ODA) e del microcomposito (EVA19-FH/ADA)

per confezionamento.

In letteratura sono riportati molti esempi di incremento del modulo, diminuzione del coefficiente di espansione termica, riduzione della permeabilità ai gas, incremento della resistenza ai solventi ed un incremento della conducibilità ionica. Il fatto che questi risultati siano stati rilevati su nanocompositi ottenuti da diversi polimeri con diverse tecniche di preparazione fa pensare che questo miglioramento delle proprietà sia una caratteristica tipica.

Proprietà termiche ed infiammabilità di PLSN

Dati recenti, ottenuti dalla combustione di nanocompositi polimerici [29, 30], mostrano che i PLSN possono contribuire allo sviluppo di nuovi materiali ritardati alla fiamma.

A titolo esemplificativo vengono qui riportati i dati relativi alle proprietà termiche e d'infiammabilità di nanocompositi realizzati con poli(etilene-co-vinilacetato) (EVA). Come fase inorganica si è utilizzata fluoroectorite scambiata con ottadecilammonio (FH/ODA). Vengono altresì riportati, per confronto, i risultati ottenuti su un microcomposito ottenuto caricando l'EVA con fluoroectorite scambiata con acido amminododecanoico (FH/ADA). I compositi sono stati ottenuti per mescolamento del polimero allo stato fuso con i silicati compatibilizzati a 120 °C per cinque minuti.

In Figura 5 è possibile vedere il tracciato relativo alla diffrazione di raggi X della FH/ODA, ove il riflesso d_{001} , trovato ad un angolo $2\theta = 5,2^{\circ}$, corrisponde ad una distanza tra i piani cristallini di 2 nm. Nella stessa figura è riportato il tracciato relati-

Comparazione tra le p	proprietà del nylon 6 e quelle del nylon
6 nanocomposito o	ottenuto con il 5% in peso di silicato

Prorietà	Nylon-6	Nanocomposito	Δ %
Modulo			
ASTM D638M [GPa]	1,11	1,87	+68
Resistenza alla trazione			
ASTM D638M [MPa]	68,6	97,2	+42
Temperatura di distorsione			
ASTM D648 [°C]	65	152	+130
Resistenza all'impatto			
JIS K7111[kj/m ²]	6,21	6,06	-2,4
Assorbimento d'acqua			
[wt-%]	0,87	0,51	-41
Coefficiente di espansione			
termica (x,y)	13x10 ⁻⁵	6,3x10 ⁻⁵	-51

vo al composito ottenuto con 10% in peso di silicato (EVA-FH/ODA), in cui l'assenza di picchi indica che le lamine di silicato hanno perso il loro ordine reciproco denotando la formazione di un ibrido polimero/silicato del tipo esfoliato.

Utilizzando l'acido amminododecanoico come compatibilizzante non si giunge alla formazione di un nanocomposito, come mostrato in Figura 6, ove si vede che i tracciati XRD della fluorohectorite con il compatibilizzante, in assenza ed in presenza di polimero (FH/ADA e EVA-FH/ADA rispettivamente) sono uguali.

Termodegradazione

La degradazione termica dell'EVA consiste di due stadi. Nel primo, che avviene tra 300-400 °C con un massimo di velocità attorno a 350 °C (Figura 7), si ha la deacetilazione del polimero con eliminazione di acido acetico e formazione di doppi legami. Per questa reazione sono stati proposti un maccanismo radicalico ed uno ionico di beta-eliminazione secondo il seguente meccanismo [30, 31].



In Figura 7 è possibile vedere l'effetto del nanocomposito sullo stadio di deacetilazione. Il materiale EVA-FH/ADA in cui il silicato si trova disperso a scala microscopica, si comporta in modo identico all'EVA. Nel caso invece dell'EVA-FH/ODA, in cui i raggi X hanno rivelato la formazione di un nanocomposito esfoliato, si osserva una forte accelerazione della deacetilazione. Il processo si verifica infatti tra 280-300 °C con un massimo di velocità a circa 280 °C, il cui valore è di un ordine di grandezza superiore a quella dell'EVA. L'accelerazione della deacetilazione è dovuta alla catalisi acida della reazione di eliminazione da parte del silicato protonato che si forma durante il riscaldamento tra 200-400 °C per decomposizione dell'ODA [32] secondo il seguente meccanismo:



A temperature superiori a 380 °C, si ha la degradazione termica del polimero deacetilato. In Figura 7 sono mostrate le curve di perdita di peso che non presentano sostanziali differenze tra i materiali EVA, EVA-FH/ADA, a parte l'attesa formazione di un residuo a 500 °C pari al silicato utilizzato, mentre il nanocomposito (EVA-FH/ODA) mostra un lieve effetto di stabilizzazione valutabile attorno ai 10 °C per tutto il processo.

Termoossidazione

La presenza di aria destabilizza il polimero EVA anticipando sia la deacetilazione (massimo di velocità da 350 a 335 °C, Figura 8) sia la degradazione del polimero deacetilato (massimo da 470 a 425 °C), portando ad una perdita di peso maggiore in corrispondenza della deacetilazione. In gueste condizioni si giunge alla formazione di un 5% di residuo a 430 °C, che si ossida poi completamente a prodotti volatili tra 550 e 470 °C. In Figura 8 è possibile vedere come la presenza di fluoroectorite nanodispersa è sufficiente a modificare sostanzialmente la termoossidazione del polimero (EVA-FH/ODA). In questa figura si può notare che lo stadio di perdita di peso dovuto alla deacetilazione è identico a quello osservato in azoto in Figura 7. A temperature superiori a 400 °C la degradazione del nanocomposito procede attraverso uno stadio di perdita di peso con il massimo di velocità centrato a 475 °C come in azoto (Figura 7). Nel complesso, il nanocomposito in condizioni ossidanti si comporta come in azoto, mostrando un notevole effetto di protezione del silicato nanodisperso dall'azione dell'ossigeno. Il microcomposito EVA-FH/ADA ha in aria un comportamento paragonabile a quello del polimero puro senza mostrare fenomeni di protezione nei confronti dell'ossigeno.

Combustione

Per lo studio dell'infiammabilità dei materiali polimerici, il calorimetro a consumo d'ossigeno (calorimetro a cono) è considerato uno dei metodi, su scala di laboratorio, più promettenti tra quelli di recente sviluppo. Tra i vari parametri misurabili durante la prova, la velocità di rilascio del calore (RHR) è di fondamentale importanza per la valutazione del comportamento del materiale nelle fasi iniziali di un incendio [33]. In Figura 9 sono riportati i dati di combustione ottenuti, con questo strumento, su nanocompositi di EVA e montmorillonite (MMT) compatibilizzata con ottadecilammonio. In Figura 9a è possibile vedere come si ottenga una sostanziale riduzione dell'RHR con solo il 2% in peso di silicato nanodisperso. All'aumentare del carico di silicato si riduce ulteriormente l'RHR. Questa riduzione dell'infiammabilità è attribuita ad un'azione in fase condensata dovuta alla formazione di un residuo ad elevata stabilità termica in grado di operare come barriera di protezione, mediante riduzione dei trasferimenti di calore e massa tra fiamma e polimero. La stabi-



.Ф.

Figura 8 - Confronto delle curvetermogravimetriche, in aria, del polimero puro(EVA19), del nanocomposito (EVA19-FH/ODA) e del microcomposito (EVA19- FH/ADA)



Figura 9 - Confronto delle curve di velocità di rilascio del calore (RHR) ottenute nelle prove al conocalorimetro per nanocompositi con diversi carichi di silicato (a) e confronto con il microcomposito (b)

lità termica del residuo è garantita dalla struttura nanocomposita del residuo stesso [29]. Vi è poi, come visto nei paragrafi precedenti, la possibilità che si realizzi un effetto catalitico sulla decomposizione del polimero ad opera dell'allumino-silicato protonato che si forma nel nanocomposito per effetto del riscaldamento, Quest'ultimo effetto può orientare il processo di degradazione termica del polimero verso la carbonizzazione, sottraendo prodotti volatili che altrimenti alimenterebbero la fiamma. A dimostrazione che la nanodispersione del silicato è fondamentale per la riduzione dell'RHR, in Figura 9b si può vedere che la combustione del microcomposito, ottenuto con uguali percentuali del medesimo silicato, non differisce da quella del polimero puro tipiche dei ritardanti di fiamma convenzionali a base di alogeni o fosforo. Possono inoltre essere riprocessati con tecniche usuali, consentendone un facile riciclaggio. Per tutte queste ragioni i PLSN opportunamente sviluppati, possono rappresentare un'alternativa ecologica agli additivi antifiamma.

Bibliografia

[1] H. S Katz, J. W., Milewski, Handbook of Fillers for Plastics, Van Nostrand Reinhold (Eds.), New York, 1987.

[2] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macromolecular Material and Engineering*, **279**, 2000, 1-9.

- [3] E.P. Giannelis, Adv. Mater, 8, 1996, 29.
- [5] C.Zilg, F. Dietsche et al., Eurofiller '99, Proceedings.
- [6] G. Lagaly, T.J. Pinnavaia, Applied Clay Science, 15, 1999.

[7] Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Diffraction, S.W. Bridley, G. Brown (Eds.), Mineralogical Society, London, 1980.

- [8] T.J. Pinnavaia, Science, 220, 1983, 365.
- [9] A. Okada, M. Kawasumi et al., Polym. Prepr., 28, 1981, 447.

[10] K. Yano, A. Usuki et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **31**, 1993, 2493.

- [11] P. B. Messersmith, E.P. Giannelis, Chem. Mater., 6, 1994, 1719.
- [12] L. Biasci, M. Aglietto et al., Polymer, 35, 1994, 3296.

[13] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **33**, 1995, 1047.

[14] L.Biasci, M. Aglietto *et al., Polymers for Advanced Technologies*, **6**, 1995, 662.

- [15] A. Akelah, A. Moet, J. Mat. Sci., 31, 1996, 3589.
- [16] C. Zilg, R. Tomann et al., Adv. Mater, **11**, 1999, 49.

[17] B.K.G. Theng, Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1979.

- [18] P. Arada, E. Ruiz-Hitzky, Chem. Mater., 4, 1992, 1395.
- [19] J.J. Tunney, C. Detellier, *Chem. Mater.*,**8**, 1996, 927.
- [20] Tyan et. al., Chem. Mater., 1999.
- [21] H.R. Fischer, L.H. Gielgens, T.P. Koster, Acta Polym., 50, 1999, 122.
- [22] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Chem. Mater., 5, 1993, 1694.
- [23] S.D. Burnside, E.P. Giannelis, Chem. Mater., 7, 1995, 1596.
- [24] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 1997, 8000.
- [25] M. Kawasumi, N. Hasegawa et al., Macromolecules, 30, 1997, 6333.

[26] S.H. Burnside, H.C. Wang, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **11**, 1999, 1055.

[27] C. Zilg, R. Mülhaupt, Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1999, 661.
[28] J. Heieman, P. Reichert *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 1999, 423.

- [29] J.W. Gilman, C.L.Jackson et al., Chem. Mater., 12, 2000,1866.
- [30] Mc. Neill, Comprensive Polymer science, vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1989.
- [31] G. Camino, R. Sgobbi et al., Fire Mater, 24,2000.
- [32] M. Zanetti, G. Camino et al., Macromol. Rapid Comm., in stampa.
- [33] V. Babrauskas, R.D. Peacock, Fire Safety J., 18, 1992, 255.