

Giuseppe Allegra

I materiali polimerici

Polymeric materials

The properties of a material or device, be it a fuel cell or a microchip, depend on the structure and organization of all its components, from the macroscopic down to the atomic length scale. The ever increasing drive towards miniaturization of devices ("nanotechnology") has emphasized the role of the structure and properties of materials at the molecular scale – the traditional domain of chemistry. The group led by Giuseppe Allegra has been active for many years in the field of physico-chemical studies of macromolecular materials. Equilibrium and dynamical properties are investigated by a range of experimental and theoretical methods, including X-ray and neutron scattering, microscopy, calorimetry, statistical mechanics and computer simulation. We present some highlights of our recent research, including the crystal structure of synthetic polymers, polymer phase transitions, chain conformation and dynamics in solution and in the melt and the interaction of polymers with solid surfaces.

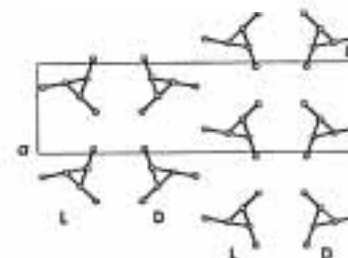
Le proprietà di un materiale o manufatto, sia esso una valvola cardiaca artificiale, una cella a combustibile o un microchip, dipendono dalla struttura e dalla organizzazione di tutti i suoi componenti, a partire dalla scala macroscopica fino a quella sub-nanometrica degli atomi costituenti. La progettazione di nuovi materiali e dispositivi, e l'utilizzo razionale o la modifica di materiali consolidati, sono problemi che richiedono un ampio ventaglio di conoscenze sia scientifiche che ingegneristiche. Il Politecnico di Milano rappresenta uno dei pochi poli in Italia a disporre delle potenzialità atte a raccogliere questa sfida: dalla progettazione e sintesi chimica dei materiali ottimali fino alla realizzazione di prototipi. Le discipline chimiche giocano un ruolo molto importante in questo contesto. Infatti la tendenza alla miniaturizzazione, che in questi anni sta ricevendo notevole impulso dalle ricerche sulle nanotecnologie condotte nei paesi più avanzati, enfatizza il ruolo della struttura e delle proprietà dei materiali alla *scala molecolare*.

Il nostro gruppo è attivo da decenni nello studio chimico-fisico dei materiali macromolecolari di origine sintetica e, più recentemente, anche naturale. Vengono esaminate proprietà di equilibrio e dinamiche per scale comprese tra le dimensioni sub-nanometriche e il micron, con una combinazione di approcci teorici e sperimentali. La ricerca sperimentale viene condotta principalmente con tecniche di diffrazione e scattering di raggi X e neutroni, microscopia ottica ed elettronica e calorimetria. I metodi teorici possono comportare sia la costruzione e risoluzione di modelli matematici (meccanica statistica) che la risoluzione diretta delle equazioni di Newton o Schrödinger per tutte le particelle di un campione di materiale. I recenti progressi negli strumenti di calcolo consentono infatti di condurre "esperimenti virtuali", in cui la struttura, l'organizzazione e i moti molecolari all'interno di un materiale vengono direttamente simulati con estremo dettaglio.

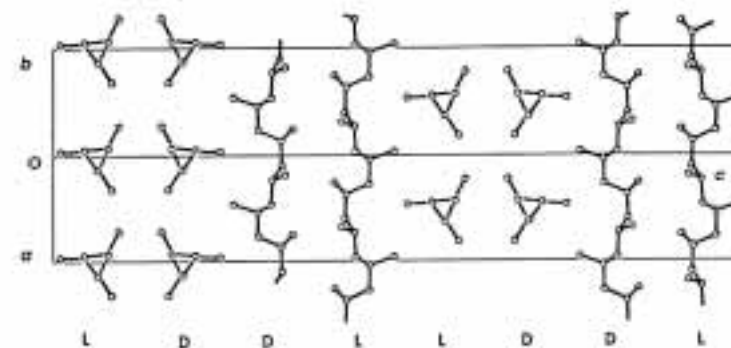
La complessità dei materiali polimerici deriva da una serie di fattori specifici. In primo luogo, la loro natura macromolecolare fa sì che essi presentino *moti cooperativi* con tempi caratteristici molto lunghi. Questi sono alla base della alta viscosità dei polimeri allo stato fuso, ma anche della frequente osservazione di fasi metastabili (cioè, lontane dallo stato ideale di equilibrio termodinamico). Per questo motivo, anche i polimeri regolari che possono cristallizzare, lo fanno solo parzialmente portando

1.
Le forme a e g del polipropilene isotattico. Le catene assumono la medesima conformazione elicoidale, con tre monomeri per spirale. Esse sono tutte disposte parallelamente nella forma a (G. Natta e P. Corradini, 1955), mentre formano strati che si incrociano ad angoli di 80° nella forma g - unico esempio noto nei polimeri sintetici (S. Brückner e S. V. Meille, 1989).

Forma a



Forma g

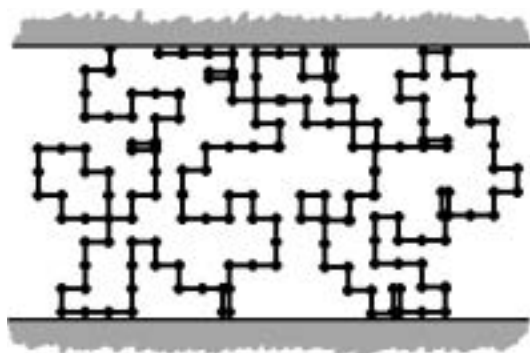


alla coesistenza di più fasi in morfologie complesse. Ad esempio, un campione di un materiale semplice quale il polietilene $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-]$ consiste di domini amorfi e microcristalli con caratteristiche e ruoli diversi, determinanti per le proprietà meccaniche, termiche, ecc. Infine, la correlazione tra gli atomi imposta dal loro concatenamento fa sì che nei polimeri abbiano estrema importanza gli *effetti entropici*, oltre a quelli energetici tipici di un materiale metallico o ceramico. Ad esempio, da essi derivano l'elasticità della gomma o la formazione di mesofasi, con caratteristiche di ordine e mobilità

molecolare intermedie tra quelle dei solidi e dei liquidi.

Passiamo ad illustrare alcuni esempi concreti delle ricerche condotte dal gruppo. Un primo filone, riguardante la struttura dei polimeri allo stato cristallino, è riconducibile agli studi sui polimeri stereoregolari iniziati qui al Politecnico da Giulio Natta. Tra questi spicca il polipropilene isotattico, forse l'unico materiale strutturale il cui utilizzo industriale, in virtù della sua versatilità, è da 40 anni in costante crescita. Le sue proprietà molecolari (difetti e distribuzione dei pesi molecolari) e le

2. Rappresentazione bidimensionale di un modello reticolare di polimero flessibile, confinato in uno spazio sottile tra superfici parallele. Una catena infinita segue un cammino casuale, ed è legata irreversibilmente alle pareti nei punti di contatto. L'adesione è assicurata dalle catene che connettono una superficie all'altra (G. Allegra, G. Raos e C. Manassero, 2003).



condizioni di processo (gradienti termici, agenti nucleanti) possono indurre la cristallizzazione in due forme cristalline (b e g) al posto della fase a, caratterizzata da Natta e Corradini. La determinazione dell'impacchettamento delle catene polimeriche nelle forme b e g, da cui conseguono anche diverse morfologie d'organizzazione dei cristalliti del polimero, è stata realizzata nel nostro gruppo nei primi anni '90, attraverso l'uso combinato di tecniche quali la diffrazione di raggi X da polveri, la diffrazione di elettroni e la modellistica molecolare [Figura 1 '].

L'organizzazione molecolare allo stato solido, o all'interfaccia con substrati differenti, è particolarmente importante anche per le proprietà di materiali funzionali avanzati. Tra questi citiamo ad esempio i politiofeni, una classe di polimeri conduttori promettenti per l'elettronica e l'optoelettronica organica. Il nostro gruppo è attivo anche in questo campo, con studi sia sperimentali che modellistici volti a determinarne le proprietà strutturali e dinamiche. Le cristallizzazioni di polimeri, ma anche le transizioni di fase tra differenti polimorfi cristallini o mesomorfi, vengono pure studiate nei nostri laboratori tanto dal punto di vista sperimentale che

teorico.

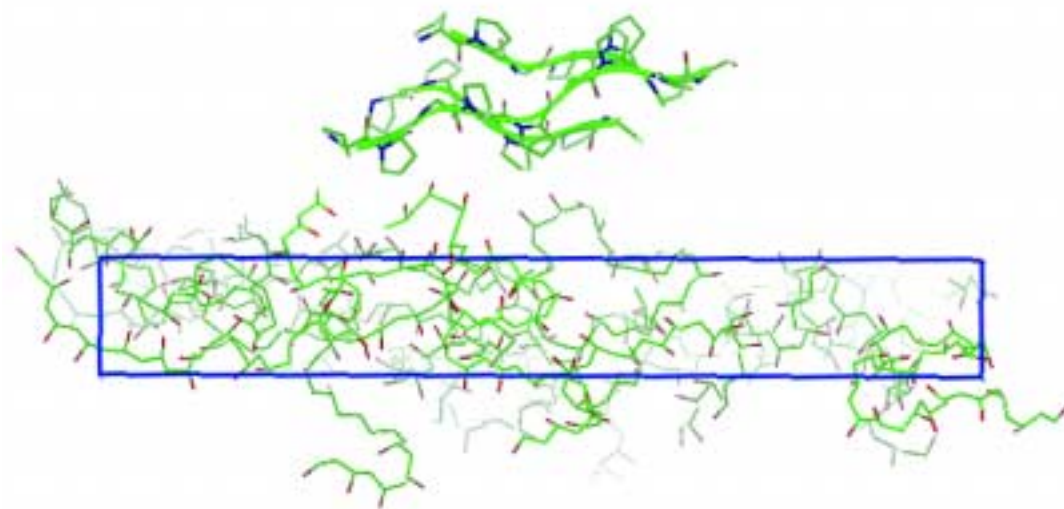
Un altro filone riguarda la descrizione delle proprietà conformazionali e dinamiche di polimeri in soluzione e allo stato fuso, su scale che spaziano dalle decine di nanometri fino alla frazione di un nanometro. Questi comportamenti sono rilevanti per la descrizione delle proprietà viscoelastiche dei fusi sia a tempi lunghi sia nelle sollecitazioni ad alta frequenza, particolarmente per materiali polimerici reticolati. I risultati teorici hanno fornito un importante strumento per correlare i risultati di reologia classica con le misure di diffrazione quasielastica di neutroni da campioni di polietilene e polidimetilsilossano, mettendo in evidenza l'importanza del rilassamento dei gruppi laterali, e quindi dei processi dissipativi su scala locale, a cavallo della transizione vetrosa.

Un altro tema unificante delle ricerche condotte dal nostro gruppo è lo studio dell'interazione tra macromolecole e superfici solide. Esso ha importanza per una serie di fenomeni apparentemente scorrelati quali la nucleazione di fasi cristalline differenti, il rinforzo di elastomeri da parte del nerofumo e della silice, l'incollaggio di superfici, la biocompatibilità dei materiali per impianti e tessuti artificiali e la deposizione di sottili film polimerici nell'industria elettronica. Nel campo delle gomme caricate, è stato da noi proposto un metodo originale fondato su un'analogia elettrostatica, per determinare il modulo elastico di equilibrio di un reticolo polimerico per varie concentrazioni delle particelle rinforzanti. È attualmente in corso l'estensione del metodo al caso di una sollecitazione dinamica, per la comprensione di importanti aspetti di non-equilibrio quali l'effetto Payne (dipendenza del modulo dinamico dall'ampiezza di deformazione). In generale, la risposta viscoelastica – cioè sia elastica che dissipativa – dovuta al polimero può essere derivata da opportune equazioni che includano sia le forze elastiche di equilibrio che la velocità relativa tra le parti, introducendo opportuni coefficienti di frizione.

Un recente esempio di applicazione dei metodi della meccanica statistica consiste nello studio di catene polimeriche che generano adesione tra superfici opposte mediante formazione di legami covalenti. È stato costruito e risolto un modello reticolare di polimero confinato tra superfici [Figura 2 ']. I moduli tangenziale e longitudinale prodotti da questo sono stati derivati in base alla conoscenza della distribuzione statistica delle sue conformazio-

3. Simulazione dell'interazione tra un frammento di collagene (sopra) con una superficie di poli(vinilalcol) (sotto). Il collagene è un polipeptide costituito da una tripla elica, i cui filamenti sono costituiti da amminoacidi simili tra loro, in particolare la sequenza più comune è formata dalla ripetizione della tripletta Gly-Pro-Pro.

Il poli(vinilalcol) atattico è un polimero vetroso e biocompatibile ampiamente utilizzato, di struttura $-(CH_2-CHOH)_n-$. (F. Ganazzoli, G. Raffaini e S. Elli, 2003).



ni di catena.

Un ultimo esempio riguarda l'applicazione della modellistica molecolare ai biomateriali. È stata studiata l'interazione di macromolecole proteiche con superfici di materiali artificiali utilizzati per impianti quali per esempio il carbonio pirolitico e il poli(vinilalcol) o PVA. In Figura 3 ' è riportato un modello di deposizione del collagene su una superficie di PVA. In questo tipo di simulazioni vengono integrate le equazioni del moto per tutti gli atomi del sistema (alcune migliaia), per tempi dell'ordine di qualche nanosecondo. Le interazioni di legame e

non legame (van der Waals e legame a idrogeno) tra gli atomi sono descritte da opportune forme parametriche, la cui accuratezza può essere verificata mediante il calcolo di proprietà quali la densità, la capacità termica o il modulo elastico dei materiali in massa. La simulazione dimostra importanti effetti, quali il disordine superficiale delle catene del PVA e la distorsione del collagene nel suo avvicinarsi alla superficie.

Oltre a Giuseppe Allegra, attualmente il gruppo comprende cinque docenti (Stefano V. Meille, Fabio Ganazzoli, Luciana Malpezzi, Guido Raos e Antonino Famulari) e vari borsisti, dottorandi e laureandi.