

Marinella Levi  
Maurizio Vedani

## I Materiali polimerici e metallici innovativi Dai nanocompositi al soft-touch passando per i metalli a struttura ultrafine

### Innovative polymeric and metallic materials

The following short contribution on innovative materials in the field of polymers and metals was prepared based on scientific projects recently developed by research groups at Politecnico.

A few issues were selected to illustrate several topics where research in our university, as well as in the scientific world, is particularly active. It is also worth mentioning that a large number of examples dealing with innovative materials were already discussed in the previous sections of this journal issue.

Within the wide world of nanomaterials, also metals and polymers found in recent years important sectors of development and applications. Research on nanostructured metals had a great boost in the last years due to their extremely high properties and formability achievable. These metals and alloys are processed to reach a grain size of the order of tenth of nanometers or at least

much less than a micrometer.

In recent times, several processes were developed to produce massive nanostructured metals and alloys. Techniques such as the Accumulative Roll Bonding (ARB) or the Equal Channel Angular Pressing (ECAP) are based on inducing a severe plastic deformation on the materials to promote the progressive fragmentation of the original grains into a equiaxed tiny grained structure.

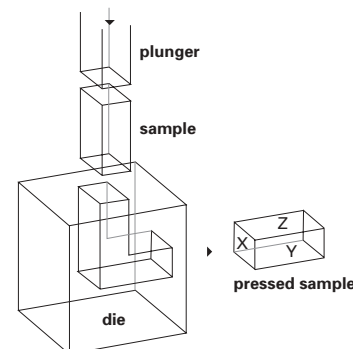
At the Department of Mechanics of Politecnico, some research programs are in progress on this subject, both on aluminum alloys and on steels. A well developed device for ECAP processing is working for the production of ultrafine metal billets. Investigations are carried out in co-operation with other national

Se nell'ambito di un singolo settore dei materiali è molto difficile selezionare alcuni temi di spicco da illustrare nell'arco di poche pagine, ancor più arduo è il compito di due docenti, una polimerista ed un metallurgista, che cerchino di estrarre dal bacino delle loro attività di ricerca e delle più recenti innovazioni nei rispettivi settori alcuni spunti comuni degni di essere riportati all'attenzione del lettore. Ci accomuna il desiderio di presentare un breve frammento del mondo dei cosiddetti nuovi materiali, attingendo però solo dal campo dell'innovazione più matura; tralascieremo quindi i materiali poco oltre lo stadio di pura idealizzazione intellettuale, alcuni dei quali, fatalmente, non riusciranno a oltrepassare la soglia di un laboratorio accademico, e ci concentreremo invece su quelli che, superato il selettivo vaglio dell'interesse industriale, vedono ormai vicino il traguardo dell'utilizzazione finale, a beneficio della vita di tutti i giorni.

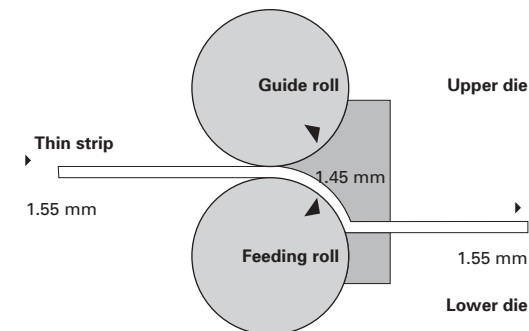
Le brevi note che seguono sui materiali polimerici e metallici innovativi traggono spunto da alcuni progetti scientifici sviluppati da gruppi di ricerca al Politecnico. I pochi temi selezionati illustreranno alcuni aspetti in cui la ricerca all'interno del nostro Ateneo, così come in campo internazionale, è molto vivace e quindi degna di essere evidenziata. Va inoltre aggiunto che molti dei materiali innovativi sono già stati efficacemente descritti da altri colleghi in relazione agli specifici settori di interesse quali quello dei metalli strutturali, dei polimeri, dei materiali per l'elettronica, per l'aeronautica, per la bioingegneria... Non ci resta quindi che scrivere di alcuni nuovi materiali che, per le loro caratteristiche e peculiarità, particolarmente ci appassionano.

All'interno del mondo sempre più vasto dei nanomateriali, anche i tradizionali metalli e i materiali polimerici hanno trovato negli ultimi anni importanti linee di sviluppo e di applicazione. La ricerca nel settore dei metalli ha fatto registrare un forte incremento di interesse verso i cosiddetti metalli puri e leghe con struttura ultrafine (o metalli nanostrutturati), avente grani cristallini di dimensioni nel campo della decina di nanometri o comunque abbondantemente inferiori al micrometro. Il forte interesse verso tali materiali deriva da un duplice motivo. In primo luogo è possibile ottenere un marcato rafforzamento del materiale attraverso la nota legge di Hall-Petch che lega la resistenza di un metallo all'inverso della radice della dimensione del grano. Inoltre, la possibilità di rendere stabili tali

1. Schema del processo ECAP nella versione utilizzabile in laboratorio (a sinistra): il campione viene forzato a fluire a temperatura ambiente tra due canali di pari sezione che si intersecano secondo un angolo generalmente di 90°. Il metallo trattato subisce forti deformazioni di taglio tali da indurre una progressiva frammentazione dei grani cristallini fino ad ottenere una struttura costituita da grani equiassici estremamente fini.



Nello schema sulla destra si riporta invece la versione del processo in continuo, applicata alla produzione di nastro metallico.



strutture ultrafini anche a temperature moderatamente elevate, consente di sfruttare tecniche di formatura superplastica con elevate velocità di deformazione imposta e quindi apre possibilità di produrre componenti sfruttando l'elevata plasticità di questi metalli in condizioni particolari di deformazione e di temperatura.

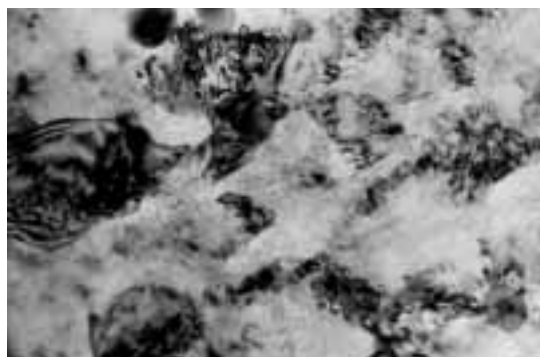
Ormai da diversi anni sono stati messi a punto svariati metodi per ottenere metalli a struttura ultrafine quali ad esempio i processi di condensazione da fase vapore o la macinazione meccanica. Tuttavia, il forte impeto alla ricerca nel settore dei metalli nanostrutturati è nato con l'introduzione di alcuni processi in grado di produrre anche campioni massivi, potenzialmente di elevate dimensioni, superando quella che precedentemente costituiva una pesante barriera all'effettiva possibilità di applicazione pratica dei metalli ultrafini. Processi quali l'Accumulative Roll Bonding (ARB) e soprattutto l'Equal Channel Angular Pressing (ECAP), basati sull'effetto di intensi tassi di deformazione plastica impartiti a temperatura ambiente o a temperature moderatamente elevate, consentono di indurre le desiderate modificazioni nella microstruttura dei metalli in modo molto efficace. Attualmente sono

in corso in diversi centri di ricerca nel mondo sforzi per l'industrializzazione di questi processi nel tentativo di inserirli nelle convenzionali linee di trasformazione senza soffrire significative penalizzazioni sulla produttività.

La possibilità di sintesi di questi materiali nanostrutturati apre ora le porte ad un nuovo mondo, quello dello studio del loro comportamento per esempio alle diverse sollecitazioni statiche o dinamiche, ai trattamenti termici e termomeccanici: si pensi ad esempio a come possano essere differenti rispetto ai metalli tradizionali le trasformazioni di fase, la stabilità della struttura stessa, le cinetiche di ricristallizzazione e di crescita del grano cristallino. Questo tipo di ricerca viene compiuto su diversi metalli puri e leghe strutturali di uso anche comune quali acciai a basso carbonio o microlegati, leghe di alluminio, di magnesio o di rame.

Presso il Dipartimento di Meccanica del Politecnico sono in corso programmi di ricerca su questo tema sia nel campo delle leghe di alluminio sia nel settore degli acciai. È ormai ben collaudata, tra le prime in Italia, un'attrezzatura per la produzione di materiali mediante tecnica ECAP; oltre alla fase di produzio-

2. Micrografia TEM di una lega di alluminio 6082 prodotta mediante tecnica ECAP attraverso l'imposizione di una deformazione plastica complessiva a temperatura ambiente del 400%. Mentre la lega originaria possedeva un grano cristallino con dimensione media di 6  $\mu$ m, la stessa lega dopo pressatura risultava possedere un grano con dimensione media di 200 nm.



academic centres to study microstructure stability and the effects of thermal treatments on mechanical response of the processed alloys. Regarding the developments in the field of polymeric materials, during last years polymer-clay hybrid nanocomposites have attracted the interest of many researchers because of their remarkable property enhancements relative both to pristine polymers and to conventional composites. At the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering 'Giulio Natta', some lines of research have been recently developed about the design, synthesis, processing and characterisation of polymeric nanocomposites and, in a wider perspective, of hybrid polymeric mate-

rials. At end of this contribution, it is also worth noticing, the last but not the least, the meaningful and innovative process of real collaboration between Industrial Design and Materials Engineering that is probably one of the most stimulating events of the last years at Politecnico.

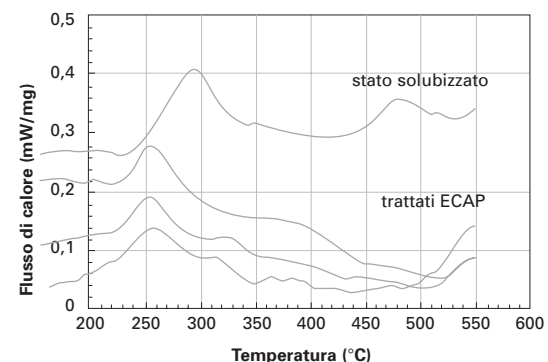
ne dei materiali è in corso, finanziata da un recente progetto MIUR in collaborazione con altri centri universitari nazionali, l'attività di indagine sulla stabilità della struttura, sulla reazione ai trattamenti termici e sul risultante comportamento meccanico. Nelle illustrazioni si mostrano a titolo di esempio il tipico aspetto di una lega di alluminio a struttura ultrafine e alcuni tracciati DSC (calorimetria differenziale a scansione) che dimostrano le profonde modificazioni indotte dall'affinamento della microstruttura sulla sequenza e sulla cinetica di formazione dei precipitati indurenti in una lega di alluminio [fig. 3<sup>1</sup>].

Passando poi al campo dei polimeri, uno dei settori più interessanti è certamente quello dei *nanocompositi* a matrice polimerica, intesi come materiali costituiti da più fasi per le quali almeno una dimensione sia di scala nanometrica. Una classificazione generale, in funzione dei materiali utilizzati, può comprendere i nanocompositi metallo-polimero e quelli ceramico-polimero. Anche se le due ultime classi sono costituite da materiali già molto noti sia per applicazioni strutturali che funzionali, le analoghe, quando le dimensioni delle particelle della fase dispersa diventano nanometriche, sono in grado di offrire proprietà e quindi prestazioni del tutto peculiari e sono oggi considerate degne di grande attenzione da parte di ricercatori accademici e industriali.

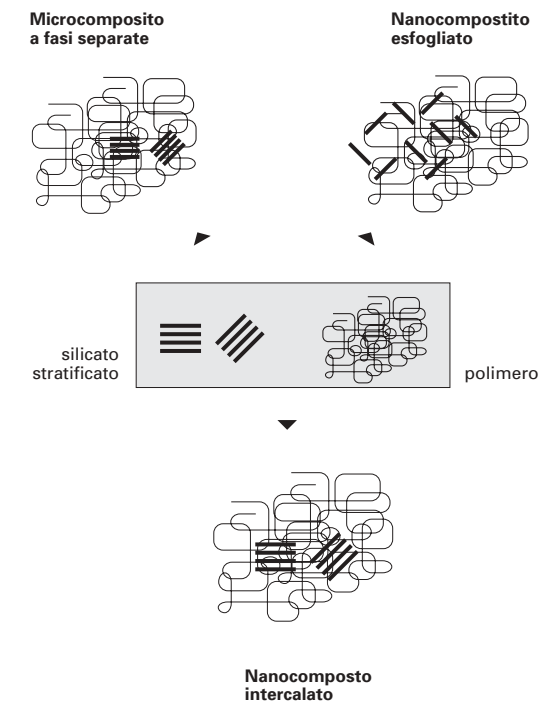
All'interno della categoria dei nanocompositi ceramico-polimero, considerando quante delle tre dimensioni spaziali possono raggiungere l'intervallo nanometrico, è possibile distinguere differenti tipologie: le nanoparticelle isodimensionali (per esempio le particelle sferiche ottenibili con le tecniche sol-gel); i nanotubi, quando due dimensioni sono in scala nanometrica e la terza è maggiore; e infine la famiglia per la quale solo una dimensione scende a livello del nanometro, i cosiddetti *nanocompositi polimerici lamellari*. Una grande varietà di precursori cristallini inorganici, sia naturali che sintetici sono in grado di 'interagire' con fasi polimeriche: tra i più studiati sicuramente alcuni fillosilicati, quali la montmorillonite, l'ectorite e la saponite. Come illustrato schematicamente in figura 4<sup>1</sup>, variando opportunamente la natura dei componenti è possibile passare dai *microcompositi* a fase separate quando il polimero non è in grado di fraporsi tra gli strati di silicato, a strutture in cui polimero e fase inorganica risultano più compatibili. In questo

3. Modificazioni della cinetica di invecchiamento misurate tramite calorimetria differenziale a scansione sulla lega di alluminio 6082. Le curve dei materiali trattati ECAP si riferiscono, dall'alto verso il basso, a campioni che hanno subito 1, 4 e 6 passate.

Lo spostamento della posizione dei diversi picchi, corrispondenti alla formazione o dissoluzione di particolari precipitati, rende ben evidenti le profonde modificazioni indotte dalla severa deformazione plastica impartita per affinare il grano cristallino.



4. Variando opportunamente la natura dei componenti è possibile realizzare strutture molto differenti



caso è possibile distinguere tra nanocompositi *esfoliati* (con il silicato completamente disperso nella fase polimerica), e nanocompositi *intercalati* quando il materiale presenta una morfologia multistrato con le catene polimeriche intercalate nelle gallerie di fillosilicato.

Presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta' del Politecnico (C.M.I.C.) negli ultimi anni sono state sviluppate metodologie di progettazione, preparazione e caratterizzazione fisico-meccanica di nanocompositi sia esfoliati che intercalati. Per entrambi, l'interazione tra polimero e fase inorganica è in grado di offrire, a parità di peso, un notevole miglioramento delle proprietà termo-meccaniche (aumento del modulo elastico, innalzamento della massima temperatura d'uso, diminuzione del coefficiente di espansione), una ridotta permeabilità ai gas, una migliorata resistenza ai solventi e importanti proprietà *fire-retardant*. La fortunata combinazione di tali vantaggiosi effetti ha fatto confluire in questa direzione l'interesse di ampi settori del mercato (e di grandi produttori), con applicazioni che vanno dall'*imballaggio* (pellicole flessibili e rigide, bottiglie per i quali è previsto di quadruplicare il mercato di nanocompo-

siti nel quinquennio 2000-2004), *all'automobilistico*, dove la possibilità di ottenere pesi ridotti (e quindi consumi contenuti) congiuntamente a proprietà antifiamma (con conseguente miglioramento della sicurezza) costituisce uno degli aspetti di punta della ricerca nel settore.

In tempi più recenti, nei Laboratori del Dipartimento C.M.I.C si sono aperte linee di ricerca che allargano la prospettiva fin qui descritta in una direzione che potremmo dire costituita, in generale, da materiali *polimerici ibridi*. Fra questi si possono citare:

- studi sulla modificazione di interfase dei precursori inorganici per migliorarne la compatibilità con matrici polimeriche specifiche, quali ad esempio matrici fluorurate ad alta prestazione (elastomeri per sistemi di tenuta in condizioni estreme);
- la progettazione di polimeri basati su oligomeri silsesquiossanicici, i cosiddetti POSS, in grado di modificare la struttura del polimero a livello molecolare attraverso l'impiego di rinforzi poliedrici (cubi di lato 0.5 nm) opportunamente funzionalizzati e quindi atti ad entrare nel processo di polimerizzazione;

- ultimo, ma non certo meno importante, l'impiego di nanotubi di carbonio per l'ottenimento di nanocompositi a matrice polimerica. Questi ultimi sono oggetto di grande interesse anche da parte di importanti gruppi industriali, perché in grado di conferire al polimero ospite, già a concentrazioni estremamente basse, proprietà elettriche e meccaniche non accessibili con le tecnologie convenzionali. Rimanendo nell'ambito dei materiali ibridi, è giusto infine ricordare come presso il Dipartimento C.M.I.C. siano in corso collaborazioni, sia all'interno del Politecnico che con il CNR.

Tra gli altri ci fa piacere segnalare gli studi sulla progettazione di nuove strutture e morfologie per la realizzazione di supporti polimerici (*scaffold*) bio-assorbibili da impiegare per la fabbricazione in laboratorio di tessuti viventi (vedi capitolo sull'ingegneria dei tessuti biologici), e quelli sulla messa a punto di nuove strutture polimeriche a migliorata efficienza per la costruzione di matrici setaccianti o bio-chip per l'analisi sequenziale del DNA.

Giunti alla fine di questa breve analisi che, comunque non esaustiva, ha affrontato temi di natura prevalentemente ingegneristica e tecnologica, sembra importante ricordare come la cultura dei materiali sia oggi al centro di un interessante processo di

avvicinamento tra il mondo dell'ingegneria e quello del disegno industriale. Questo processo, iniziato al Politecnico su un piano eminentemente didattico una decina di anni fa, ha portato ad un sempre più frequente scambio di punti di vista, scambio che in questa sede sembra giusto considerare come un elemento reale di crescita e innovazione per la cultura dei materiali, soprattutto in ambito accademico.

Da una parte, questi ultimi anni hanno visto, per esempio nel caso delle materie plastiche, il definitivo consolidarsi di tendenze che portano le forme ad essere non più necessariamente arrotondate, le tinte non più vincolate ai colori primari, le superfici non più unicamente lucide, ma sempre più spesso calde e opache, realizzate per assecondare anche le più estreme esigenze estetiche e funzionali. È il momento del techno-gel, del soft-touch e del tentativo sempre più in voga di personalizzare ogni dettaglio. In realtà ciò avviene parallelamente alla diffusione di una crescente consapevolezza da parte di ingegneri e designer che questo tipo di prestazioni è realizzabile più concretamente passando attraverso una reale interdisciplinarietà. Questa, per quanto attiene ai materiali, significa non solo la profonda conoscenza delle relazioni tra struttura del materiale e proprietà, fondamento per una corretta selezione dei materiali esistenti e per lo sviluppo di altri ancora da pensare, ma anche, e soprattutto, la consapevolezza che le caratteristiche di un materiale, sia esso un polimero o metallo, possono essere modificate attraverso il processo di lavorazione. Ed è da questa crescente ricerca della relazione tra le proprietà finali e, in generale, l'intero ciclo di vita di un materiale che nascono e si sviluppano nuove sensibilità. Particolarmente importanti ci sembrano da ricordare il rilancio di temi legati allo sviluppo sostenibile (inteso appunto come ridefinizione dei criteri di progettazione in una logica di analisi del ciclo di vita) e all'utilizzo di tecnologie e materiali che l'ingegneria non considera più, per i suoi scopi, così innovativi. È questo certamente il caso della massiccia diffusione dello stampaggio rotazionale (tecnologia complessivamente semplice e, di per sé, non così innovativa) di materiali di larghissimo consumo (il polietilene, primo fra gli altri) per la costruzione di prodotti anche di design 'firmato' e comunque di alto livello progettuale, allo scopo di renderli fruibile, grazie all'abbassamento dei costi, anche un pubblico più vasto.

Ci piace, così, concludere con quello che si vorrebbe un auspicio per tutti, ideato dal fondatore, nel 1949,

di una delle più famose aziende italiane nel settore delle materie plastiche per il design, illustre ingegnere chimico: *"Noi ci lanciamo in quella sperimentazione sempre proiettata verso il futuro, che è il nostro mestiere. Che è poi una sperimentazione di design, nel suo significato più completo, e vuole arrivare a quella difficile sintesi tra tecnologia e disegno, tra economicità e risposta ad una esigenza sociale"*.

5.  
Poltrona in polietilene  
ottenuta per stampaggio  
rotazionale

