



scienza attiva[®]

La chimica dei Nanomateriali

Dr. ssa Silvia Bordiga

Dr.ssa Elena Groppo

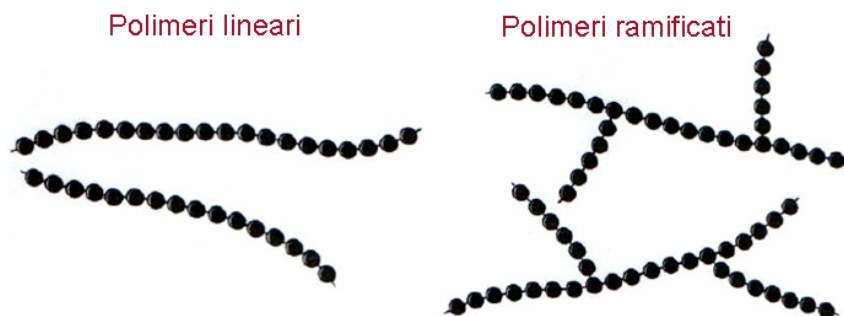
Università di Torino

LE MATERIE PLASTICHE

La plastica é una sostanza organica come lo sono il legno, la carta e la lana. Nasce da risorse naturali: prevalentemente carbone, gas e, soprattutto, petrolio, di cui la produzione mondiale di materie plastiche assorbe circa il 4% annuo. Il processo industriale di trattamento del petrolio per ottenerne derivati è detto *cracking*. Con tale processo si ottiene la rottura delle catene lunghe delle molecole di idrocarburi, da cui si ottengono prodotti come la frazione della Virgin Nafta, utilizzata per la produzione di monomeri quali etilene e propilene. Per produrre la plastica si utilizza essenzialmente il processo di polimerizzazione che avviene in presenza di specifici catalizzatori. Nella polimerizzazione i monomeri (quali l'etilene e il propilene) vengono riaccorpatisi e legati in lunghe catene. Si ottengono così i polimeri, ciascuno dei quali ha proprietà, struttura e dimensione diverse in funzione dei differenti tipi di monomeri di base e di come questi vengono assemblati (ad esempio in modo lineare o ramificato).

POLIMERI TERMOPLASTICI E TERMOINDURENTI: SI RICICLANO O NO?

I **POLIMERI TERMOPLASTICI** sono materiali duri a temperatura ambiente, legati tra loro da legami deboli o di Van der Waals. Tuttavia, per effetto del calore rammoliscono e diventano di conseguenza facilmente modellabili. Il fenomeno è reversibile. La ridotta o nulla cristallinità dei materiali termoplastici fa sì che per riscaldamento le singole catene scorrano le une sulle altre. Sono polimeri termoplastici la maggior parte dei polimeri in uso tutto i giorni, come PE, PP, PS, PC, PVC e nylon. Tali polimeri sono adatti al riciclo. Viceversa, i **POLIMERI TERMOINDURENTI** sono materiali che con il calore induriscono, cioè si trasformano in strutture completamente reticolate. Tale processo, detto di curing, o di reticolazione, è irreversibile, in quanto, una volta reticolato il polimero, non può più essere lavorato. Alcune resine termoindurenti sono reticolate per mezzo del solo calore oppure attraverso combinazioni di calore e pressione. Altre possono venire reticolate attraverso una reazione chimica che avviene a temperatura ambiente (termoindurenti a freddo). I due polimeri termoindurenti più noti sono il poliuretano (PU) e il teflon (o politetrafluoroetilene PTFE). I polimeri termoindurenti trovano applicazioni in sistemi particolari come gli isolanti degli aerei o le vernici delle autovetture.





CURIOSITÀ: di quanto le materie plastiche riducono il peso di un'auto?

Cofano: 5,0 Kg **Paraurti:** 10,4 Kg
Coperchio del Motore: 4,2 Kg **Ruote x 2:** 5,6 Kg
Serbatoio: 3,3 Kg

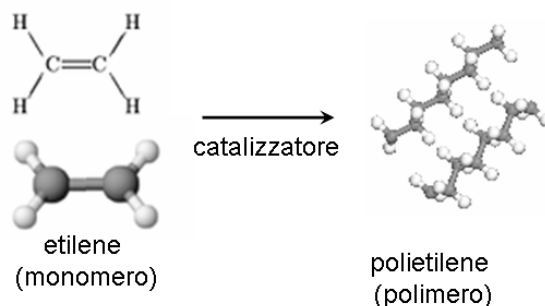
L'uso delle plastiche provoca una riduzione diretta del peso di un'auto di circa 28,5 kg!

IL POLIETILENE (PE)

Il polietilene è di gran lunga la materia plastica più utilizzata. È il polimero con cui si fanno i sacchetti dei supermercati, le bottigliette per lo shampoo, i giocattoli per bambini ed anche i giubbotti antiproiettile. La ragione principale risiede nel basso costo (circa 1€/kg) e nel fatto che questo materiale possiede molte proprietà industrialmente importanti, inclusa tenacità a temperatura ambiente e a basse temperature con una resistenza meccanica sufficiente per molte applicazioni, buona flessibilità in un vasto campo di temperature anche fino a -73 °C, eccellente resistenza a corrosione, eccellenti proprietà isolanti, assenza di odore e di sapore e bassa permeabilità al vapore d'acqua.



Il monomero di partenza per fare il polietilene è l'etilene, una molecola caratterizzata da un doppio legame fra gli atomi di carbonio che la rende particolarmente stabile. Per questo motivo la polimerizzazione avviene normalmente in presenza di un catalizzatore. Si distinguono diversi tipi di PE, caratterizzati da cristallinità crescente (ramificazione decrescente), che vengono ottenuti a partire dall'etilene mediante processi diversi.



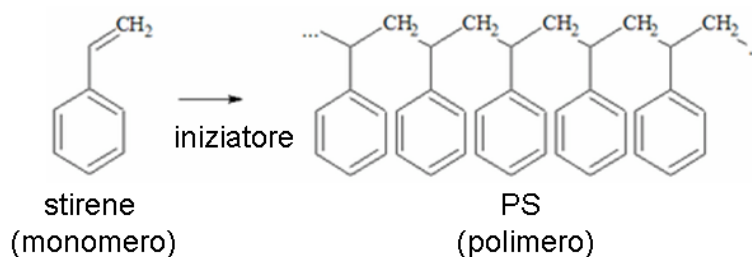
Il polietilene commerciale a bassa densità (**LDPE**, low density PE) fu prodotto per la prima volta nel Regno Unito nel 1939 usando reattori che richiedevano pressioni di oltre 1000 atm e temperature di circa 300° C. L'LDPE è caratterizzato da una struttura a catena ramificata che abbassa il suo grado di cristallinità e la sua densità. Viene comunemente usato nella realizzazione di films (agricoltura, packaging alimentare) e per l'isolamento elettrico. L'**LLDPE** (linear low density) è invece un polietilene lineare, e viene normalmente ottenuto per polimerizzazione di una miscela di etilene e alfa-olefine (butene, esene, ottene) con catalisi di tipo Ziegler-Natta. Il polietilene ad alta densità (**HDPE**, high density) fu prodotto a livello commerciale per la prima volta nel 1956-1957 con i processi di Phillips e Ziegler che utilizzano catalizzatori. In questi processi la pressione e la temperatura necessarie per la reazione di conversione



dell'etilene in polietilene sono state ridotte in modo considerevole. L'HDPE è un polietilene con ramificazioni molto ridotte sulle catene principali, che di conseguenza sono in grado di compattarsi aumentando la cristallinità e la resistenza meccanica del materiale. Viene usato per imballaggi, contenitori soffiati, tubi, etc. L'**UHMWPE** (Ultra High Molecular Weight) è un PE con un numero di monomeri medio nelle catene dell'ordine dei milioni (fra 3 e 6 milioni). Ne risulta un materiale con catene ben impaccate nella struttura cristallina e molto resistente. Le particolari proprietà meccaniche lo rendono adatto ad impieghi particolari. Ad esempio, l'UHMWPE viene usato per produrre fibre ad alte prestazioni, così resistenti da aver rimpiazzato il Kevlar per la produzione di giubbotti antiproiettile. Grandi fogli di UHMWPE vengono usati al posto del ghiaccio nelle piste di pattinaggio. Infine, l'UHMWPE trova applicazioni anche in ambito biomedico, per la realizzazione di protesi.

IL POLISTIRENE (PS)

Il polistirene è la quarta materia plastica per volumi di vendita. La presenza dell'anello benzenico su atomi alterni di carbonio nella catena principale del polistirene determina una configurazione rigida con sufficiente impedimento sterico da rendere il polimero decisamente non flessibile a temperatura ambiente. L'omopolimero a temperatura ambiente è in effetti una plastica rigida, trasparente ed estremamente fragile. Oltre i 70°C, al crescere della temperatura diviene sempre più plastico e scorrevole ($T_g = 100^\circ\text{C}$); inizia a decomporsi alla temperatura di 270°C.



Il **polistirolo espanso** viene ottenuto inserendo degli agenti espandenti (pentano o butano) durante la polimerizzazione che, evaporando, lasciano un materiale poroso. Si presenta in forma di schiuma bianca leggerissima, spesso modellata in sferette o chips, e viene usato per l'imballaggio e l'isolamento.



In generale i polistireni hanno buona stabilità dimensionale e basso ritiro nello stampaggio e sono di facile lavorazione e di basso costo. Tuttavia essi hanno scarsa resistenza agli agenti atmosferici e possono essere attaccati chimicamente da solventi organici e oli. I polistireni hanno buone proprietà di isolamento elettrico e adeguate proprietà meccaniche. La resistenza all'urto del polistirene può essere migliorata mediante copolimerizzazione con l'elastomero polibutadiene, con formazione delle **plastiche SBS** (stirene-butadiene-stirene). I copolimeri del polistirene resistenti all'urto contengono solitamente quantità di gomma comprese tra il 3 e il 12%. L'aggiunta di gomma al polistirene abbassa la rigidità e la temperatura di distorsione termica dell'omopolimero. L'opposto, cioè il copolimero in cui a una catena di polibutadiene si innesta una catena di PS, viene detto **HIPS** (o **PS anti urto**).

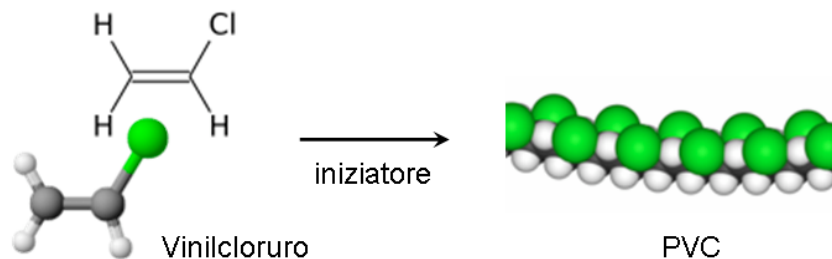
IL POLIVINILCLORURO (PVC)

Il PVC è una materia plastica sintetica largamente usata che detiene la seconda posizione nei volumi di vendita nel mondo. Il monomero di partenza (vinilcloruro) è molto simile all'etilene, ma contiene un atomo di cloro al posto di uno di idrogeno. L'utilizzo assai diffuso del PVC è attribuibile principalmente alla sua elevata resistenza chimica e alla sua capacità unica di essere mescolato con additivi per produrre un



scienza attiva

gran numero di preparati con ampio campo di proprietà fisiche e chimiche. La densità è generalmente 1.40-1.45 g/cm³ (molto più denso del PE). La presenza del grosso atomo di cloro su atomi alterni di carbonio nella catena principale del PVC dà luogo ad un materiale polimerico che è essenzialmente amorfo e non in grado di cristallizzare. Le intense forze coesive tra le catene polimeriche nel PVC sono dovute principalmente ai forti momenti dipolo generati dagli atomi di cloro. La poca flessibilità delle catene causa difficoltà nella lavorazione dell'omopolimero, e solo in poche applicazioni il PVC può essere utilizzato senza essere miscelato con un certo numero di additivi in modo da potere essere lavorato e convertito in prodotti finiti. Il PVC può essere usato per un numero esiguo di applicazioni senza che al materiale di base venga aggiunto un certo numero di sostanze che lo rendano processabile e convertibile in prodotti finiti.



I componenti aggiuntivi al PVC comprendono plastificanti, stabilizzanti termici, lubrificanti, riempitivi e pigmenti. In particolare, i **plastificanti** conferiscono flessibilità ai materiali polimerici. Essi generalmente sono composti ad alto peso molecolare e vengono scelti in modo da essere completamente miscibili e compatibili con il materiale di base. Per il PVC vengono comunemente utilizzati esteri dell'acido ftalico come plastificanti. Gli **stabilizzanti termici** vengono aggiunti al PVC per prevenire la degradazione termica durante la lavorazione e possono anche aiutare ad allungare la vita del prodotto finito.

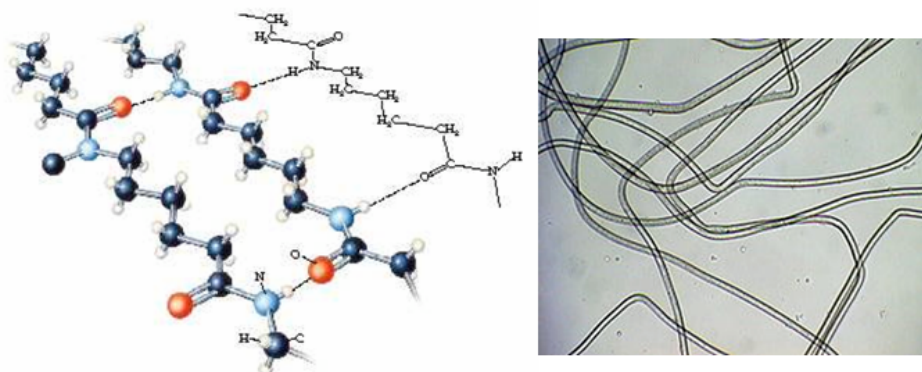


CURIOSITÀ: l'odore dei plastificanti

Il ben noto "odore di macchina nuova" è dovuto al plastificante che evapora dalle parti in plastica all'interno dell'auto.

LE POLIAMMIDI

Le poliamminidi (o nylon) sono i polimeri di condensazione più noti. Si tratta di polimeri termoplastici lavorabili per fusione in cui la struttura della catena principale contiene un gruppo ammidico (NH-CO) ripetitivo. I nylon mostrano eccezionali capacità di sopportare carichi a elevate temperature, buona tenacità, proprietà antifrizione e buona resistenza chimica. Nei nylon i gruppi ammidici sono molto polari, e possono legarsi tra loro con legami idrogeno. Per questo motivo, e grazie al fatto che la catena principale del nylon è così regolare e simmetrica, i nylon sono spesso cristallini, e formano delle fibre molto buone. I nylon, combinando la resistenza all'urto e quella all'abrasione, sono eccellenti surrogati dell'acciaio per cuscinetti e ingranaggi, sono utilizzati ampiamente come fibre per tessuti, pneumatici, funi da roccia, e così via.



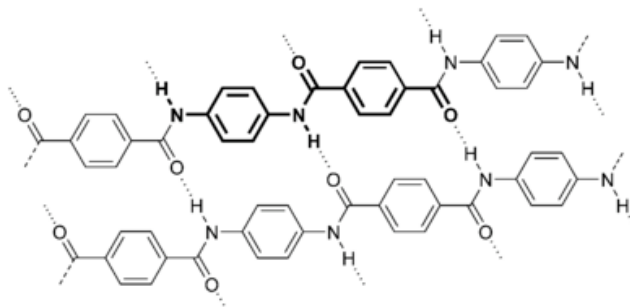
Se la fibra viene utilizzata in filo continuo, il campo principale d'impiego è quello delle calze da donna (collant). Inoltre viene molto usata per costumi da bagno, abbigliamento sportivo (tute da ciclista, giacche a vento), nel settore intimo, arredamento e pavimentazione.

CURIOSITÀ: la storia del nylon

Il primo prodotto commerciale realizzato in nylon (dalla Du Pont, 1935) fu uno spazzolino da denti con le setole in nylon. Il primo vero successo del nylon è però legato al suo impiego per farne calze da donna, nel 1940. I collant furono un grande successo commerciale, ma furono subito difficili da trovare, in quanto l'anno dopo gli USA entrarono in guerra (la Seconda Guerra Mondiale) ed il nylon veniva impiegato per realizzare i paracadute e le funi.

LE ARAMIDI E IL KEVLAR

Le aramidi, il cui nome deriva dalla contrazione di "Ammidi Aromatiche", sono una famiglia di nylon a cui appartengono anche il Nomex e il Kevlar, ottenute da diammine aromatiche e acidi aromatici. Il **kevlar**, detto anche twaron, è stato inventato nel 1965, ed è attualmente un marchio di fabbrica della DuPont. Nel kevlar i gruppi aromatici sono collegati nella catena di base nelle posizioni 1 e 4 (legame para) e, come nel caso del nylon, le catene interagiscono tra loro mediante legami idrogeno.



A parità di peso, il kevlar è 5 volte più resistente dell'acciaio; ha una grande resistenza al calore e si decompone a circa 500 °C senza fondere. Per le sue caratteristiche di resistenza, il kevlar viene utilizzato per la costruzione di giubbotti antiproiettile, attrezzature per gli sport estremi, pneumatici per biciclette resistenti alle forature, componenti per gli aeromobili, strutture delle auto da corsa, costruzione di canoe e pagaie ecc. Ovviamente, queste proprietà riguardano la resistenza meccanica, ma non quella al logorio né tanto meno quella al calore: non esistono ingranaggi in kevlar, o parti di motore in tale materiale. Inoltre, la resistenza alla penetrazione, quando usato per protezione, è valida contro i proiettili, meno contro le baionette e i coltelli (per quanto la cosa possa sorprendere), cosicché i giubbotti attuali utilizzano inserti con pannelli di titanio.



scienza attiva



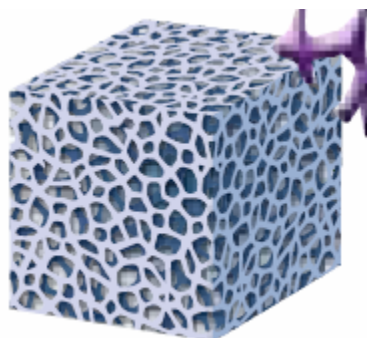
Il meno famoso **nomex** è parente del kevlar, ma i gruppi aromatici sono collegati nella catena di base nelle posizioni 1 e 3 (legame meta). Il nomex è venduto sia sotto forma di fibra che di fogli, e viene utilizzato per produrre oggetti resistenti al calore ed alle fiamme. I fogli di Nomex sono prodotti analogamente alla carta facendoli passare attraverso dei cilindri. Il Nomex è utilizzato per le tute dei pompieri e dei piloti di auto da corsa. Il caschetto che i pompieri indossano sopra la maschera respiratoria è fabbricato in Nomex e serve per proteggere dal calore e dalle fiamme le parti della testa non coperte dall'elmetto.

I POLIESTERI

Anche i poliesteri sono polimeri di condensazione, come le poliammidi e le aramidi, e si originano dalla condensazione di un alcol con un acido. I fili di poliestere posseggono un'ottima tenacità e resilienza, un'elevata resistenza all'abrasione, alle pieghe e al calore, un elevato modulo di elasticità e una minima ripresa di umidità nonché una buona resistenza agli agenti chimici e fisici. Questa loro caratteristica permette di conferire ai prodotti una buona resistenza all'usura, una stabilità dimensionale (non si restringono) e una facile ripresa della guasticura anche dopo i lavaggi evitando la stiratura. Il poliestere più famoso è il polietilentereftalato (PET). Il PET si ottiene per condensazione di un glicole etilenico con l'acido tereftalico. La maggior parte delle bottiglie per l'acqua in commercio nei supermercati è in PET che ha un valore inferiore al PE (polietilene) con cui è formato il tappo (per questo motivo si sono diffuse raccolte di tappi per varie associazioni benefiche). Anche il terital (o mylar) è un poliestere.

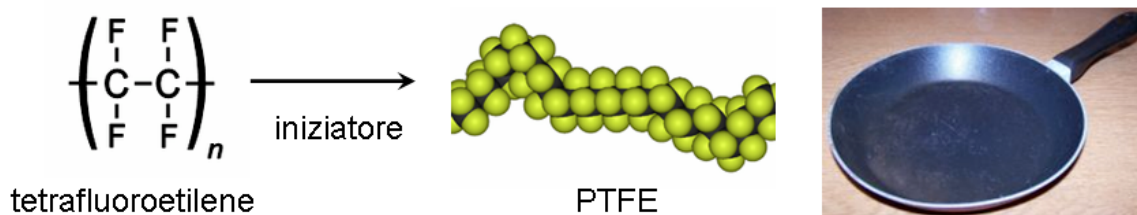
I POLIURETANI

I poliuretani, che si ottengono per reazione di un diolo polimerico con un bisisocianato, trovano largo impiego in campo sportivo. I poliuretani costituiscono la famiglia di polimeri più versatili in assoluto. Si possono realizzare materiali poliuretanicizzati caratterizzati da diversi gradi di densità e durezza, variando il tipo di monomeri usati e aggiungendo altre sostanze per modificarne le caratteristiche o per migliorarne le prestazioni. Uno degli impieghi principali del poliuretano è la fabbricazione di **spandex** estensibile e di fibre licra per costumi da bagno. Questi poliuretani presentano un bassissimo grado di cristallinità (legami trasversali), per cui il prodotto risulta morbido ed elastico. Quel che dona allo spandex le sue speciali caratteristiche è che possiede blocchi rigidi e flessibili nella struttura. La piccola catena polimerica di un poliglicole, di solito sulle 40 unità ripetitive, è flessibile e gommosa. Il resto dell'unità ripetitiva è formata da legami uretanici, ureici e dai gruppi aromatici ed è molto rigida. Le sezioni rigide della differenti catene si bloccano insieme e si allineano per fare delle fibre. La risultante è una fibra che funziona come un elastomero. Ciò permette di fabbricare i pantaloncini attillati per lo sport, costumi e similari. Non meno importante è l'uso dei poliuretani nella produzione di **schiume**, ottenibili aggiungendo una piccola quantità di acqua durante la polimerizzazione. L'acqua si addiziona al gruppo isocianato dando acidi carbammici, che cedono spontaneamente anidride carbonica generando le bolle di schiuma. Rispetto alle fibre, le schiume poliuretanicizzate presentano generalmente un grado di cristallinità superiore; ne risulta un prodotto leggerissimo e rigido, utilizzabile come isolante termico nei fabbricati e nelle borse termiche.



IL TEFLON

Il teflon è un polimero dalla struttura molto simile al polietilene, ma al posto dei gruppi CH₂ la catena è formata da gruppi CF₂ (cioè al posto dell'idrogeno c'è il fluoro). Il monomero di partenza prende il nome di tetrafluoroetene; la polimerizzazione a catena avviene per via radicalica in presenza di un opportuno iniziatore, spesso un ossidante quale l'acqua ossigenata.



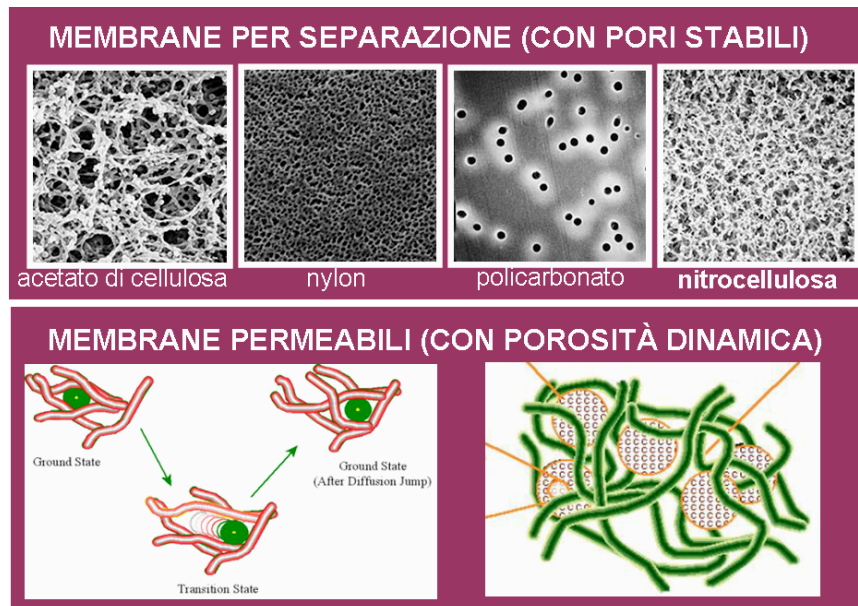
Il PTFE è una materia plastica liscia al tatto e resistente alle alte temperature (fino a 200°C e oltre), usata nell'industria per ricoprire superfici sottoposte ad alte temperature alle quali si richiede una "antiaderenza" e una buona inerzia chimica. Le padelle da cucina definite "antiaderenti", sono appunto ricoperte all'interno di uno strato di PTFE.

CURIOSITÀ: *La storia del teflon*

Il teflon venne scoperto casualmente nel 1938 all'interno di una bombola di tetrafluoroetene occlusa, e ne fu subito notata la sua elevata resistenza agli agenti chimici più aggressivi. Fu l'americana DuPont a produrlo per prima in un suo impianto pilota per fornirne alcune quantità all'esercito statunitense impegnato nella costruzione della prima bomba atomica. In Italia la produzione industriale del PTFE iniziò nel 1954 ad opera della Montecatini.

LE MEMBRANE POLIMERICHE

I polimeri trovano applicazioni anche come membrane. Si possono distinguere due tipi di membrane polimeriche: a) membrane per separazione: sono membrane con pori permanenti che consentono la separazione di molecole in fase liquida o gassosa in funzione delle loro proprietà; b) membrane permeabili: si tratta di membrane che non presentano pori stabili all'interno delle quali le molecole diffondono creandosi lo spazio mediante un meccanismo attivato.



Un'importante applicazione delle membrane con pori stabili riguarda la rimozione di odori dalle materie, inconvenientemente procurato da molecole di basso peso molecolare e molto volatili, come ad esempio, la rimozione di H₂S [acido solfidrico] da N₂. Infatti, l'H₂S è tossico, corrosivo ed è usato come impurezza caratteristica in concentrazioni estremamente basse nel gas naturale come segnalatore, sia per l'industria che per usi domestici.

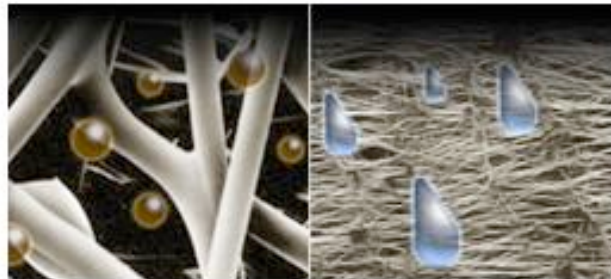
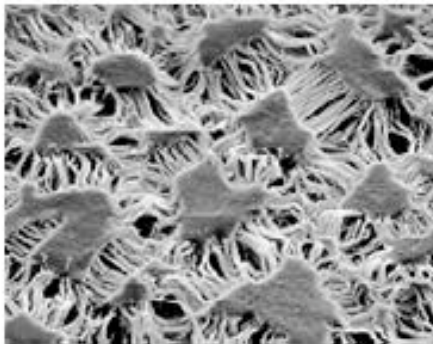
CURIOSITÀ: Il nafion

Si tratta di un polimero estremamente costoso, che trova applicazione come membrana permeabile al protone nelle celle a combustibile. Le catene -CF₂- sono idrofobiche. La parte idrofila è rappresentata dai gruppi SO₃H. La membrana non ha micropori, la sua porosità è dinamica.

I TESSUTI IMPERMEABILI

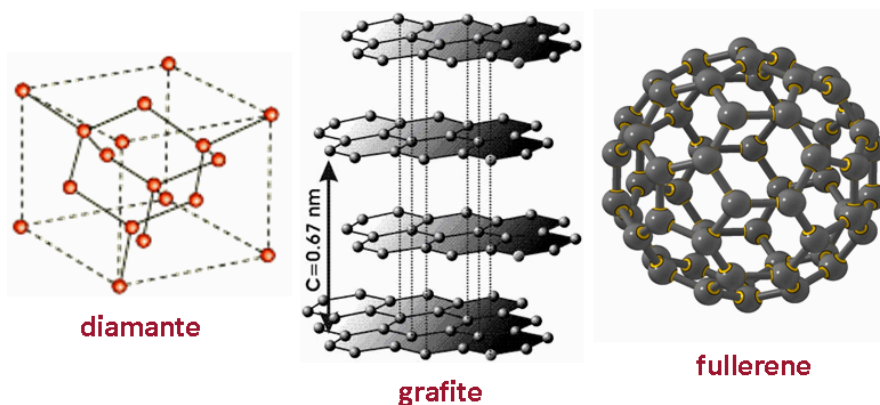
La più semplice forma di tessuto traspirante è costituita da due strati. Lo strato esterno, generalmente in nylon o poliestere, fornisce resistenza; quello interno, in poliuretano, è responsabile della impermeabilità e contemporaneamente della traspirabilità. I primi tessuti in goretex sostituivano lo strato interno di poliuretano con una membrana porosa di un polimero fluorurato, con un rivestimento in poliuretano attaccato al tessuto (di nylon o poliestere).

Il **GORETEX** è una membrana porosa di politetrafluoroetilene (PTFE o Teflon) con una microstruttura caratterizzata da nodi interconnessi da fibrille. Tale membrana è caratterizzata da 1.5 miliardi di pori per cm², ciascuno dei quali è circa 20000 volte più piccolo di una goccia d'acqua, ma 700 volte più grande di una molecola di vapore acqueo. Così, mentre l'acqua in forma liquida non può penetrare all'interno della membrana GORE-TEX® (impermeabile), il sudore, ossia vapore acqueo, può facilmente evaporare (traspirante). Nella struttura di PTFE è inoltre presente un elemento oleofobo (resistente agli oli) che, senza ostacolare il passaggio di vapore acqueo, impedisce l'ingresso di sostanze quali oli, cosmetici, repellenti per insetti o sostanze alimentari. Il risultato è una barriera totalmente impermeabile all'acqua, antivento e traspirante. La membrana GORE-TEX® è poi inserita tra tessuti ad alte prestazioni ed estremamente traspiranti. Questi laminati possono essere impiegati per realizzare indumenti completi, stivali o guanti oppure come rinforzo per zone particolarmente soggette a usura ed abrasione. Per un perfetto isolamento dei nastri sigillano completamente anche i fori più piccoli prodotti dagli aghi delle macchine da cucire quando il tessuto GORE-TEX® viene trasformato in indumenti, calzature o guanti.



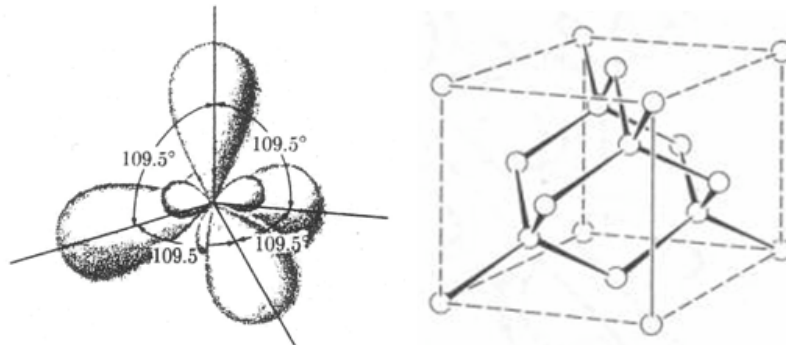
I MATERIALI A BASE DI CARBONIO

I materiali a base di carbonio sono quelli che più di ogni altro mostrano come le proprietà a livello macroscopico di un materiale sono fortemente influenzate dalle proprietà a livello micro- e nano-metrico. Nella forma elementare il carbonio si presenta in tre **forme allotropiche**: diamante, grafite e fullerene. Le prime due sono solidi che danno origine ad architetture estese. La terza è per definizione una nanostruttura. Alle diverse strutture corrispondono diverse proprietà e quindi diversi utilizzi.



IL DIAMANTE

Il diamante è il prototipo di solido covalente, dove gli atomi di carbonio sono ibridati sp^3 . Ciascun atomo di carbonio è coordinato ad altri quattro atomi di carbonio (disposti ai vertici di un tetraedro), con formazione di una struttura fcc. Le proprietà del legame covalente fanno del diamante il più duro materiale in assoluto presente in natura. Il diamante presenta la più alta conducibilità termica di ogni sostanza conosciuta (5 volte di più del rame). Inoltre, il diamante ha un punto di fusione molto elevato, è incolore (se puro), isolante, e chimicamente inerte.



Il diamante non è solo un gioiello! Da un punto di vista elettronico il diamante è un semiconduttore con una gap di 5.45 eV. Pertanto, trova notevoli applicazioni come substrato per dispositivi elettronici, nella realizzazione di transistor ad effetto di campo per dispositivi di potenza, nonché come sensore per operare in condizioni estreme. Inoltre, l'estrema durezza

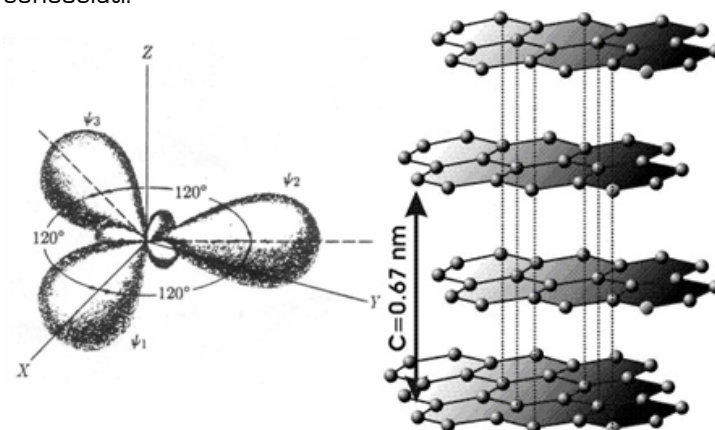


meccanica del diamante fa sì che esso venga sfruttato per la ricopertura di utensili, strumenti da taglio e da perforazione, strumenti chirurgici. Approssimativamente, il consumo annuale di diamanti è di 6 tonnellate, per la maggior parte usati come abrasivi industriali. Poiché i diamanti naturali non possono soddisfare una tale richiesta, molti diamanti sono preparati industrialmente, sottoponendo grafite pura ad alte pressioni (70000 atmosfere) e ad alte temperature (1800 °C). La trasformazione si spiega termodinamicamente col fatto che la densità del diamante è maggiore di quella della grafite.



LA GRAFITE

La grafite è un cristallo formato da un insieme di piani reticolari nei quali gli atomi di carbonio formano una rete esagonale connessa da orbitali ibridi sp^2 , rafforzati dal legame risonante dei restanti orbitali p , che sono quindi delocalizzati su tutta la struttura planare. La grande mobilità degli elettroni in questi stati conferisce alla grafite una conduzione di carattere metallico. In ciascun piano gli atomi di carbonio sono legati tra loro da legami covalenti. Tuttavia, piani diversi sono tenuti insieme tra loro da forze deboli (di Van der Waals), molto più deboli di quelle di valenza (quelle che caratterizzano i materiali polimerici). È proprio la presenza di questi legami deboli che conferisce una scarsissima durezza al materiale, che è uno dei più morbidi solidi cristallini conosciuti.



Le proprietà della grafite la rendono adatta a numerose applicazioni. La grafite è un componente essenziale di molti elettrodi per processi industriali, grazie alle proprietà di conduzione elettrica. Viene usata come lubrificante secco, grazie alle forze di interazioni deboli tra i vari piani, che ne consentono lo scorrimento. La grafite è il materiale di base per la fabbricazione delle mine delle matite, perché è tenera. Infine, fibre di grafite vengono mescolate a diversi polimeri plastici per la realizzazione di materiali altamente resistenti, che trovano applicazioni anche nello sport.



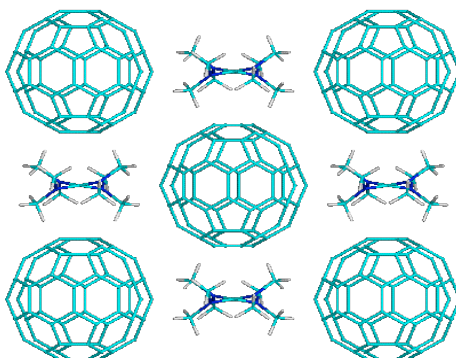


CURIOSITÀ: Il grafene

Fogli bidimensionali di grafite chiamati grafene sono stati utilizzati per realizzare i più piccoli transistor prodotti al mondo. Alcuni ricercatori ritengono che in un prossimo futuro potrebbero sostituire il silicio, come base per lo sviluppo di transistor.

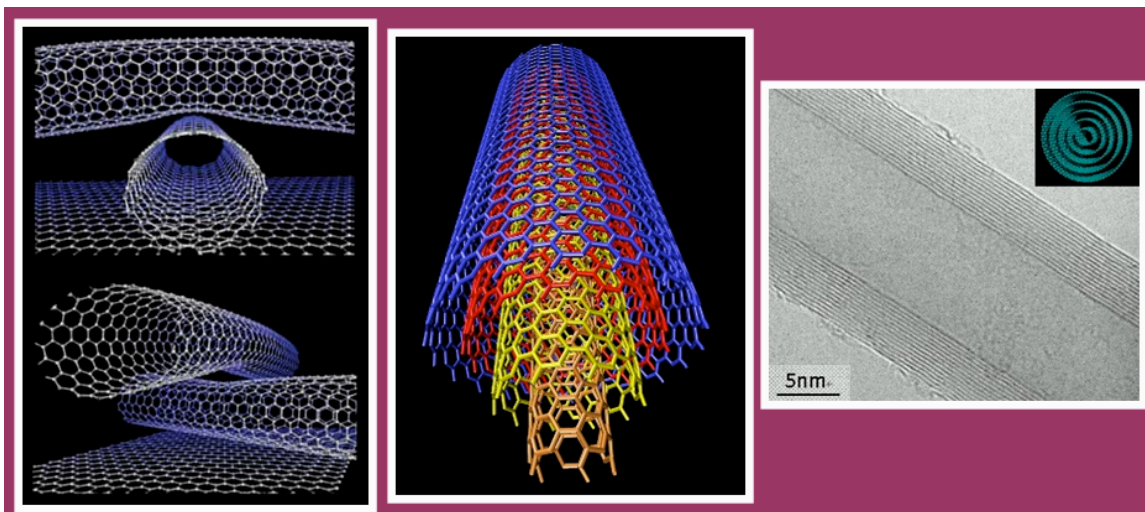
IL FULLERENE

I fullereni sono microaggregati dalla struttura a gabbia, molto stabile, dalle singolari proprietà chimico-fisiche. Il C60, con dimensioni minime di 1 nm, può essere considerato come il capostipite di una famiglia di nanostrutture di carbonio caratterizzate da sforma sferica o tubolare. Si tratta di una nanostruttura in cui gli atomi di carbonio, con ibridazione sp^2 , sono disposti ai vertici di un pallone da calcio (formato da un volume chiuso da pentagoni e esagoni). Da essa si può partire, attraverso una strategia bottom-up, per realizzare oggetti di carbonio via via più complessi e di dimensioni sempre crescenti. Nonostante la loro particolare struttura e la possibilità di variarne la dimensione in modo razionale, le applicazioni dei fullereni sono state finora abbastanza modeste. Un esempio, è la nanostrutturazione di un cristallo di fullerene mediante intercalazione di una molecola organica, che conferisce a questo materiale caratteristiche di superconduttore a bassa temperatura.



I NANOTUBI E LE FIBRE DI CARBONIO

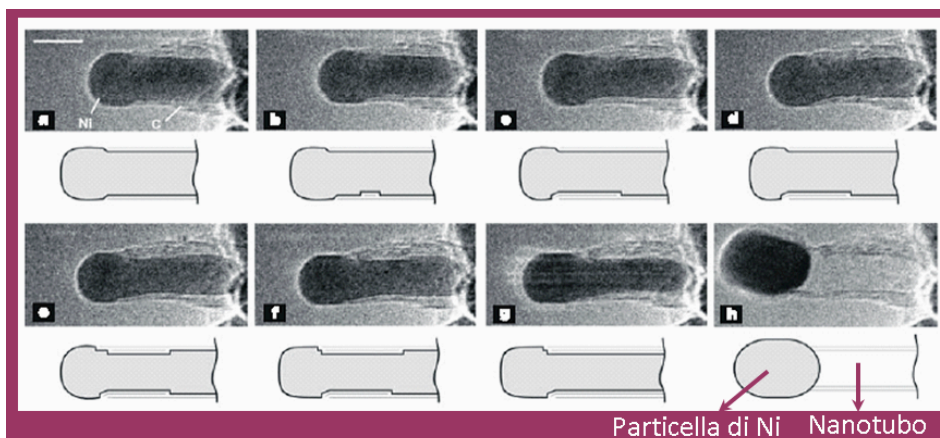
Un'altra forma in cui è possibile trovare il carbonio, alle ribalta della letteratura scientifica degli ultimi dieci anni, è quella dei nanotubi di carbonio. Un nanotubo non è altro che un layer (strato) di grafite arrotolato a forma cilindrica, di diametro nanometrico. Le figure mostrano come la struttura di un nanotubo di carbonio sia esattamente la stessa di uno strato di grafite (piano di anelli esagonali di carbonio, ibridizzato sp^2).





I nanotubi di carbonio possono essere osservati mediante microscopio elettronico. Usando un TEM (microscopio elettronico a trasmissione) si possono osservare facilmente tubi di dimensione nanometrica, di cui si individuano le pareti cave. Un microscopio STM permette di aumentare ulteriormente la risoluzione fino a vedere direttamente gli atomi. Normalmente, i nanotubi di carbonio sono chiusi alle due estremità. In questo senso i nanotubi si possono anche immaginare come derivanti dai fullereni. Se si taglia a metà un fullerene e si aggiungono all'estremità atomi di carbonio in maniera continua a formare esagoni, si può costruire una struttura tubolare di lunghezza variabile. Per mettere fine al processo di crescita si chiude il tutto con la metà restante del fullerene. Per ottenere le aperture si utilizzano attacchi chimici ossidanti con acido nitrico. L'attacco è preferenziale sulla parete curva dove sono presenti anelli pentagonali in quanto più reattivi. Grazie all'apertura le "nanoprovette" possono divenire permeabili a molecole gassose di opportuna dimensione. Per questa loro proprietà i nanotubi di carbonio sono ritenute un possibile contenitore leggero di H₂. La "riscoperta" dei nanotubi di carbonio risale al 1991 quando S. Iijima (dei Laboratori NEC di Tsukuba, Giappone), per mezzo di un TEM ad altissima risoluzione, osserva strutture tubolari di tipo fullerenico nella fuliggine prodotta in una scarica ad arco tra due elettrodi di grafite. Strutture simili erano già state osservate dallo stesso Iijima all'inizio degli anni '70. La strategia universalmente usata per l'assemblaggio di forme tradizionali ed esotiche di carbonio si basa sulla generazione di un vapore di atomi di carbonio che poi condensano a formare strutture differenti a seconda della temperatura, pressione, densità in cui avviene il processo di aggregazione. La densità e la temperatura del plasma durante l'assemblaggio degli atomi determinano la velocità di formazione della rete grafittica e in particolare se la struttura si chiude o no. Utilizzando questa procedura non si ottengono esclusivamente nanotubi di carbonio ma anche strutture fullereniche e strutture poliedriche concentriche a "matrioska", che vengono chiamate "cipolle".

Nel 1993 il gruppo di Iijima, contemporaneamente al gruppo di D. Bethune (del Centro di Ricerca IBM di Almaden, California) scoprono che l'aggiunta di tracce di metalli di transizione negli elettrodi della scarica favoriscono la formazione di nanotubi rispetto alle altre strutture di carbonio. In altre parole, la presenza di altri tipi di atomi (oltre al carbonio) durante la fase di sintesi può influenzare significativamente la crescita e determinare il tipo di strutture finali. Questa scoperta ha aperto la strada alla sintesi dei nanotubi di carbonio su larga scala. In particolare, è oggi possibile far crescere nanotubi di carbonio decomponendo molecole organiche (contenenti quindi carbonio) in presenza di nanoparticelle di metalli di transizione. La figura mostra un esempio di crescita di nanotubi di carbonio tramite decomposizione catalitica di metano (o altri idrocarburi) su nanoparticelle di catalizzatore (in questo caso Ni metallico). La particella di Ni metallico che funziona da catalizzatore sta in testa al nano tubo in crescita. Per successiva decomposizione di metano [CH₄] facilitata dalla presenza del catalizzatore, il nanotubo continua a crescere.



Sotto molti punti di vista i nanotubi possono essere considerati una versione su scala nanometrica delle fibre di carbonio. Tuttavia, essi mostrano alcune proprietà inusuali. Accoppiano a un peso ridotto eccezionali proprietà elastiche che li rendono durissimi ma al tempo stesso anche capaci di subire grandi deformazioni senza rompersi. Hanno una elevatissima resistenza meccanica (superiore a quella del ferro) e una bassa densità (inferiore a quella dell'alluminio). Per questa ragione trovano applicazioni nella fabbricazione di materiali compositi; inseriti in una matrice polimerica costituiscono un materiale composito ad alta resistenza meccanica (come vedremo nel capitolo successivo). Essendo strutture cave possono essere riempiti con liquidi o gas (proprietà adsorbenti) e quindi essere impiegati in catalisi e per l'immagazzinamento di energia. Infine, hanno proprietà di nanoconduttori (nanowire): sottoposti ad un campo elettrico emettono elettroni.