

## SINTESI DI SISTEMI COLLOIDALI FUNZIONALI E IBRIDI PER COATINGS REATTIVI A MORFOLOGIA NANOSTRUTTURATA

V. Castelvetro<sup>1,2</sup>, C. De Vita<sup>1</sup>, G. Giannini<sup>1</sup>, A. Puppo<sup>1</sup>, D. Pratelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Università di Pisa, Dip. di Chimica e Chimica Industriale, Via Risorgimento 35, 56126 Pisa.

email: vetro@dcci.unipi.it

<sup>2</sup> Polylab INFM, Sez. di Pisa

### Introduzione

La tecnologia di produzione di dispersioni acquose polimeriche, considerata "matura" fino a un decennio fa malgrado la relativa indeterminatezza delle conoscenze scientifiche alla base dei processi di sintesi di tali materiali, sta attraversando una fase di importanti innovazioni sostenute dallo sviluppo di nuove tecniche di polimerizzazione e sulla spinta del grande interesse verso i materiali nanostrutturati e verso prodotti in linea con norme sempre più restrittive di tutela ambientale.

La versatilità delle diverse tecniche di polimerizzazione in fase dispersa, ed in particolare dei processi in emulsione e miniemulsione, consente la preparazione di lattici sia polimerici che ibridi organico-inorganici con particelle a struttura e morfologia controllata<sup>1</sup>, contenenti funzionalità reattive incompatibili con il mezzo acquoso o difficilmente veicolabili in esso (per esempio gruppi alcossisilanici, fluorurati, epossidici).

Il processo in emulsione, il più comunemente impiegato, può consentire la costruzione di particelle nanostrutturate (core-shell) e un accurato controllo della composizione polimerica anche in presenza di comonomeri a diversa reattività o contenenti funzionalità reattive, ove si operi in condizioni di controllo cinetico e dell'ambiente di reazione<sup>2</sup>.

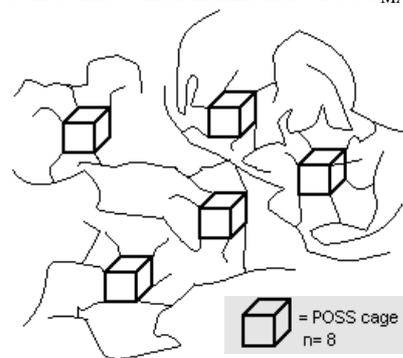
Nel caso dei processi in miniemulsione la fase dispersa, generalmente costituita da gocce di monomero o miscele di monomeri di dimensioni controllabili e comprese tra 30-500 nm, viene ottenuta sottoponendo il sistema ad intensi sforzi di taglio, ad esempio tramite ultrasuoni. La dispersione colloidale risultante viene stabilizzata mediante l'impiego combinato di tensioattivi e di additivi co-stabilizzanti, molecole spiccatamente idrofobe che prevengono la interdifferenza di monomeri debolmente idrofile e quindi la "maturazione" (Ostwald ripening) delle goccioline di fase oleosa. A differenza di quanto avviene nella polimerizzazione in emulsione, nella polimerizzazione in miniemulsione il sito principale di nucleazione è costituito dalle gocce di monomero e le particelle polimeriche risultanti ne sono in genere una replica fedele. Questa peculiare caratteristica delle polimerizzazioni in miniemulsione permette di incorporare o incapsulare efficacemente in una microsfera polimerica sia nanoparticelle inorganiche, rese preventivamente organofile tramite modifica superficiale, sia monomeri altamente insolubili in acqua, difficili da copolimerizzare in modo controllato tramite i processi convenzionali in emulsione<sup>3</sup>.

Negli ultimi anni il nostro gruppo ha avviato una attività di ricerca relativa alla sintesi di dispersioni colloidali di particelle polimeriche contenenti funzionalità alcossisilaniche reattive, in grado di fornire film

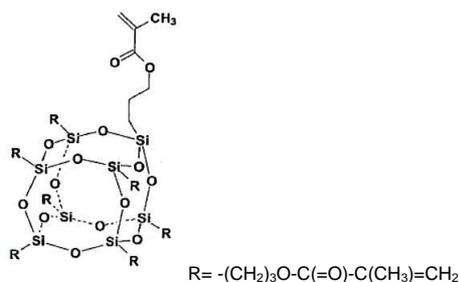
autoreticolabili o da impiegare come precursori di particelle a struttura core-shell ibride.

I film ottenuti per dai lattici polimerici sintetizzati, costituiti da terpolimeri di butil acrilato (BA), metil metacrilato (MMA) e trimetossisililpropil metacrilato (TSPMA), di seguito indicati come BMT, hanno evidenziato una serie di interessanti proprietà riguardanti sia le caratteristiche termiche e meccaniche e la loro evoluzione in seguito a trattamenti termici, sia la capacità di inibizione dei processi di migrazione dei tensioattivi e quindi le caratteristiche superficiali dei film stessi.

In particolare le analisi dinamico-meccaniche dei film contenenti una concentrazione elevata di TSPMA hanno evidenziato comportamenti inusuali interpretabili come un effetto di microseparazione di fase associata alla aggregazione di numerosi gruppi alcossisilanici<sup>4</sup>. La presenza di tali aggregati, se confermata, potrebbe favorire la formazione di clusters di reticolazione assimilabili a polisilsesquiosani multifunzionali (POSS), e quindi costituire un approccio bottom-up innovativo alla sintesi di ibridi nanostrutturati del tipo schematizzato in fig. 1. Per confermare tale ipotesi è stata studiata la sintesi di lattici polimerici altamente reticolati per la presenza dell'acrilato multifunzionale POSS<sub>MAP8</sub> (fig. 2).



**Figura 1.** Schema di un network ibrido acrilico-silossanico con POSS multifunzionali come nuclei di reticolazione



**Figura 2.** Struttura dell'octaacrilato POSS<sub>MAP8</sub>

### Risultati

La sintesi dei copolimeri reattivi BMT è stata effettuata mediante polimerizzazione seminata in emulsione,

operando in condizioni *starved* per minimizzare la variazione di composizione delle catene polimeriche. La composizione di alimentazione, con un contenuto di TSPMA variabile tra l'8 ed il 25 % in peso, è stata aggiustata in modo da fornire copolimeri con  $T_g < 10$  °C. Per valutare l'eventuale effetto sul processo di idrolisi e condensazione dei gruppi alcossisilanici, e quindi sulla densità di reticolazione dei polimeri funzionali BMT, le polimerizzazioni sono state condotte a pH=7.5 (n-BMT) e 8.5 (b-BMT). I film ottenuti dai lattici sono stati successivamente sottoposti a trattamenti termici prolungati per promuovere la condensazione. Nella fig. 2 sono riportate le  $T_g$  misurate tramite DSC per i film polimerici, che evidenziano un effetto trascurabile sia del pH che dal contenuto di TSPMA prima del trattamento termico. Quest'ultimo, promuovendo la formazione di reticolazioni silossaniche, porta ad innalzamenti di  $T_g$  più marcati per i film b-BMT.

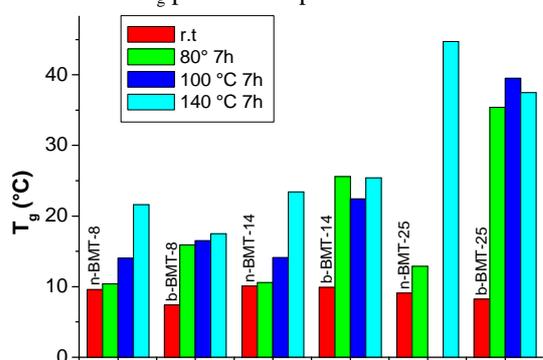


Figura 2.  $T_g$  dei film polimerici n-BMT e b-BMT, al variare della temperatura.

Sia i moduli di conservazione  $E'$  che le densità di reticolazione determinati con misure di rigonfiamento<sup>5</sup> (tab. 1) sono in sostanziale accordo con i dati DSC, confermando tra l'altro la particolare sensibilità al trattamento termico del campione più densamente funzionalizzato, BMT-25.

Tabella 1: Modulo di conservazione (DMA) e densità di reticolazione  $\rho$  (rigonfiamento in  $\text{CHCl}_3$ ) dei film BMT.

|        | Film $T_{\text{amb}}$ |   | Dopo tratt. termico |   |
|--------|-----------------------|---|---------------------|---|
|        | $E'$ (MPa)            | $\rho$ ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) $\cdot 10^2$ | $E'$ (MPa)          | $\rho$ ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) $\cdot 10^2$ |
| BMT-8  | 12.6                  | 0.46  | 15.7                | 0.57  |
| BMT-14 | 33.8                  | 1, 22   | 35.9                | 1.30  |
| BMT-25 | 54.2                  | 1,96  | 72.0                | 2.60  |

Il particolare comportamento dinamico-meccanico di BMT-25 è stato attribuito alla formazione di domini eterogenei di reticolazione assimilabili a clusters con struttura tipo POSS, caratterizzati da elevata reticolazione e rigidità molecolare<sup>4</sup>. Per confermare tale ipotesi è stata messa a punto una procedura sintetica che consentisse di ottenere particelle di terpolimero BA/MMA/POSS<sub>MAP8</sub> in dispersione acquosa di composizione analoga a BMT-25. L'ostacolo principale, rappresentato dalla scarsissima solubilità in acqua di POSS<sub>MAP8</sub> e quindi dalla impossibilità di garantirne la omogenea incorporazione nel terpolimero tramite polimerizzazione in emulsione convenzionale, è stato aggirato ricorrendo ad un processo in miniemulsione.

La miscela di monomeri (MMA 4,4 g; BA 5.02 g; POSS<sub>MAP8</sub> 0,58 g) e la soluzione acquosa (150 mg di SDS in 40 g di tampone acquoso neutro) omogeneizzata a 18.000 rpm con un Ultraturrax e sottoposta a ultrasonificazione (sonda Dr Hielscher UP400S, 5 min a 80 % output in pulse mode) ha fornito una miniemulsione stabile anche in assenza di additivo idrofobo, sostituito efficacemente dallo stesso POSS<sub>MAP8</sub>. La polimerizzazione, iniziata da KPS o AIBN e condotta per 4 ore a 65-70 °C a 300 rpm ha fornito lattici stabili (tab. 2) con particelle di circa 100 nm di diametro. La presenza del monomero POSS<sub>MAP8</sub> nelle particelle di lattice è stata confermata dalla analisi FTIR (fig. 3).

Tabella 2: Copolimerizzazione in miniemulsione di POSS<sub>MAP8</sub>

| Prova  | POSS <sub>MAP8</sub> |             |              | Conv. [%] | Coagulo [% p/p] |
|--------|----------------------|-------------|--------------|-----------|-----------------|
|        | AIBN [% p/p]         | KPS [% p/p] | POSS [% p/p] |           |                 |
| POSS-0 | -                    | 1,55        | -            | 80        | -               |
| POSS-1 | -                    | 1,55        | 5,8          | 76        | 0,5             |
| POSS-2 | 1,55                 | -           | 5,8          | 92        | 8,0             |

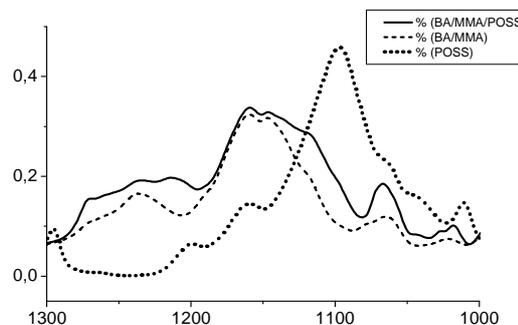


Figura 3. FT-IR dei film polimerici da lattici preparati in miniemulsione.

## Conclusioni

Lattici di particelle polimeriche nanoibride contenenti nuclei di reticolazione di POSS multifunzionali sono stati sintetizzati per la prima volta tramite polimerizzazione in miniemulsione. Lo studio comparato dei film nanoibridi e di quelli ottenuti da lattici BMT di tipo convenzionale potranno fornire indicazioni sull'effetto che tali siti di reticolazione di dimensioni nanometriche e di natura inorganica possono nel modificare le proprietà termiche, meccaniche e di altra natura (ad es. proprietà barriera) dei materiali risultanti.

## Riferimenti

1. V. Castelvetro, C. De Vita, *Adv. Colloid Interface Sci.* **108-109C**, 167-185 (2004).
2. V. Castelvetro, A. Manariti, C. De Vita, F. Ciardelli, *Macromol. Symp.* **187**, 165-176 (2002).
3. Q. Sun, Y. Deng, Z.L. Wang, *Macromol. Mater. Eng.* **289**, 288-295 (2004).
4. V. Castelvetro, C. De Vita, G. Giannini, M. Malvaldi, *Macromol. Symp.* **226**, 289-302 (2005).
5. L.E. Nielsen, R.F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd ed., Dekker, New York, 1994