

Modellazione molecolare multiscala per la progettazione di nanocompositi.

Maurizio Fermeglia e Sabrina Pricl, MOSE-DICAMP, Università di Trieste, Piazzale Europa 1, 34127, Trieste. www.mose.units.it – mauf@dicamp.units.it

Giuseppe Mensitieri, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione, Università degli Studi di Napoli Federico II.

Contributo per la sessione 1a e 1b.

Introduzione

Nanocompositi su base polimerica sono al centro dell'attenzione scientifica per le potenziali applicazioni in campi innovativi come media magnetici di memorizzazione, catalizzatori ad elevata area superficiale, membrane selettive e materiali con gap di banda fotonica [1]. Ma il loro ruolo in materiali per applicazioni più tradizionali, quali il campo aeronautico, è ancora rilevante. Infatti, la combinazione di polimeri e nanoparticelle porta al miglioramento delle proprietà meccaniche, ottiche, termiche, elettriche, di ritardo di fiamma, ed ablativo così come al miglioramento delle proprietà di trasporto se confrontato con i singoli componenti del sistema.[1,2].

Le non omogeneità espresse a livello di alcune decine di nanometri (a livello di mesoscala), sono responsabili delle funzionalità che il materiale potrà avere a livello macroscopico. Diverse sono le modalità per ottenere una strutturazione a livello mesoscopico: in caso di utilizzo di solo materiale organico (polimeri) si può ottenere una strutturazione a livello mesoscopico con il semplice mescolamento (blend) di omopolimeri incompatibili, oppure di copolimeri a blocchi. In questo secondo caso le micro segregazioni da fase che si osservano possono avere forme e dimensioni molteplici. Microstrutture possono anche essere realizzate a livello mesoscopico dall'aggiunta di materiale le cui dimensioni caratteristiche sono dell'ordine dei nanometri. Il materiale più classico e meno costoso su cui si sono concentrati gli sforzi negli ultimi anni è l'argilla, o più precisamente la montmorillonite, ma altre cariche possono essere impiegate con successo nella realizzazione di materiali multifunzionali. [1,3–5].

In entrambe le casistiche sopra descritte è assolutamente necessario comprendere a fondo quanto accade in due condizioni: nel bulk delle fasi presenti ed all'interfase. Infatti, moltissimi fenomeni di miglioramento delle proprietà fisiche non sono giustificabili dalla semplice (ed accurata) descrizione di quanto accade nel bulk delle singole fasi, anche tenendo in dovuto acconto le reali morfologie che si vengono a creare a livello mesoscopico. L'influenza che i nanofiller hanno nei confronti della matrice polimerica ed il ruolo del compatibilizzante (modificatore di superficie) deve essere considerato assieme ai fenomeni di interfase.

In questo progetto ci si concentra sulla metodologia di progettazione del materiale con lo scopo ultimo di integrare la modellistica multiscala [6-7] con gli approcci sperimentali di realizzazione e di caratterizzazione del materiale.

L'idea progettuale

La modellistica molecolare multiscala, ha un duplice obiettivo: da un lato quello di descrivere i fenomeni che alle varie scale portano alle proprietà macroscopiche del materiale di interesse, ma anche e soprattutto di porsi come uno strumento innovativo per la progettazione del materiale stesso. Infatti, tramite un approccio di progettazione 'in silico', cioè tramite metodi di simulazione molecolare al computer, è possibile descrivere le proprietà macroscopiche del materiale multifunzionale partendo solamente dalla conoscenza atomistica e molecolare del sistema, attraverso successivi passaggi di scala. E' possibile analizzare diverse combinazioni di parametri

fisici e chimici caratterizzanti il sistema e scegliere tra essi quelli in grado di fornire le proprietà desiderate [8-10].

La simulazione molecolare multiscala fornisce indicazioni di tipo predittivo a livello mesoscopico riguardanti la morfologia dei materiali in esame, consentendo una scelta tra le migliori miscele e l'utilizzo dei migliori compatibilizzanti [11,12]. Inoltre, a livello macroscopico fornisce indicazioni sulle caratteristiche meccaniche del materiale nanostrutturato, attraverso un protocollo di simulazione che comporta l'utilizzo di simulazioni agli elementi finiti.

Nel progetto sono integrate diverse tecniche utilizzate a scale diverse.

Metodi quantomeccanici sono utilizzati per validare i campi di forze da utilizzare su scala atomistica e per prevedere la distribuzione delle cariche per ogni singola specie coinvolta.

Tecniche di modellazione molecolare atomistica sono utilizzate come strumento a se stante e come base di partenza per la modellazione delle strutture a livello di mesoscala [8-12].

Nell'approccio modellistico di mesoscala, le molecole sono definite a livello di catene d'agglomerati. I parametri chimico-fisici di ciascun agglomerato, come i coefficienti di diffusione dell'agglomerato, i parametri di interazione di Flory-Huggins, le dimensioni degli agglomerati, la struttura molecolare (lunghezza di catena, ramificazioni,...) vengono assegnati e viene simulata l'evoluzione della densità dei componenti attraverso equazioni funzionali di Langevin [13-15].

Infine a livello macroscopico, le nanostrutture ottenute dalla simulazione di mesoscala vengono trasferite alla simulazione basata sugli elementi finiti dove vengono calcolate le proprietà di interesse tramite simulazioni a griglia fissa o a griglia variabile tramite il formalismo fornito dalle equazioni di Laplace [16-17].

Conclusioni.

In conclusione, il progetto si pone l'obiettivo di sviluppare una metodologia di progettazione per materiali multifunzionali nanocompositi per uso aeronautico in cui vengono raggiunte determinate performances in termini di proprietà meccaniche, termiche, elettriche e di trasporto. L'approccio proposto è di simulazione multiscala su morfologie complesse e con applicazione degli elementi finiti per la stima delle proprietà macroscopiche di interesse. Nel progetto la componente modellistica, svolta dall'Università di Trieste, si integra con la componente sperimentale condotta dall'Università di Napoli in un costante confronto di valori calcolate e misurati durante la messa a punto della metodologia proposta.

Riferimenti

1. M. R. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1331.
2. C. Balazs, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2000, 4, 443.
3. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 525.
4. M. R. Bockstaller, E. L. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 166106.
5. Y. Lin, A. Bo'ker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, T. P. Russell, *Nature* 2005, 434, 55.
6. Goddar III W.A., Cagin T., Blanco M., Vaidehi N., Dasgupta S., Floriano W., Belmares M., Kua J., Zamanakos G., Kashihara S., Iotov M., Gao G., *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2001, 11, 329-343.
7. Glotzer S., Paul W., *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2002 32: 401-436.
8. S. Pricl, R. Toth, A. Coslanich, M. Ferrone, M. Fermeglia, S. Miertus and, E. Chiellini, *Polymer*, 2004, 45: 8075-8083.
9. E. Blasizza, M. Fermeglia and S. Pricl, *Molecular Simulation*, 1999, 24: 1-22.
10. S. Pricl and M. Fermeglia, *Chemical Engineering Communications*, 2003, 190: 1267-1292.
11. M. Fermeglia, M. Ferrone and S. Pricl, *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 212: 315-329.
12. M. Fermeglia, M., Ferrone, S. Pricl, *Molecular Simulation*, 2004, 30: 1-12.
13. S. Pricl, A. Coslanich, M. Fermeglia, M. Ferrone, M.S. Paneni, L. Martinelli and S. Sinesi, in *Computational Modeling and Simulation of Materials*, P. Vincenzini Ed., 2004, 42: 61-68.
14. S. Pricl, A. Coslanich, M. Fermeglia, M. Ferrone, M.S. Paneni, L. Martinelli, S. Sinesi and M. Candus, *Proceedings of the AIChE Annual Meeting on CD*, Austin Tx, USA, November 7-12, 2004, paper #337c.
15. S. Pricl, M. Fermeglia, A. Coslanich, M. Ferrone, M.S. Paneni, T. Humar and E. Paglione, *Proceedings of the AIChE Annual Meeting on CD*, Austin Tx, USA, November 7-12, 2004, paper #45g.
16. Gusev AA, *Macromolecules* 2001;34:3081-3093.
17. M Fermeglia, P. Cosoli, M. Ferrone, S.Piccarolo, G. Mensitieri, S. Pricl, submitted to *Polymer* (2006).