

I WORKSHOP NAZIONALE AICIng

*Roma, Villa Mondragone
6 - 7 Marzo 2006*



**POLIMERI ORGANICI,
INORGANICI E IBRIDI
PER APPLICAZIONI
SPECIALI**

Programma Scientifico

Lunedì 6 marzo 2006

9:00 - 9:30		Registrazione	
9:30 - 10:30	P1	S. Licoccia U. di Roma Tor Vergata	<i>Polimeri ionoconduttori per applicazioni in celle a combustibile.</i>
10:30 - 11:00		Coffee Break	
11:00 - 12:00	P2	G. Carturan U. di Trento	<i>Sistemi inorganici complessi. Esempi di polimerizzazioni inorganiche nella sintesi di materiali con predefinite proprietà.</i>
12:00 - 12:20	C1	A. Sicurelli U. di Trento	<i>Studio della pirolisi di un campione di gel di silice funzionalizzato con gruppi idruro.</i>
12:20 - 12:40	C2	E. Fontananova U. della Calabria	<i>Preparazione di membrane composite a scambio protonico mediante eterogenizzazione di additivi inorganici in matrici di PEEK-WC solfonato.</i>
12:40 - 13:00	C3	D. Marani U. di Roma Tor Vergata	<i>Elettroliti Polimerici per temperature intermedie ottenuti via cross-linking inorganico di polimeri telechelici.</i>
13:00 - 14:30		Pranzo	
14:30 - 15:30	P3	M. Colonna U. di Bologna	<i>Nanocompositi a matrice polimerica.</i>
15:30 - 16:30	P4	G. Neri U. di Messina	<i>Polimeri per applicazioni in sensori di gas.</i>
16:30 - 17:00		Tea Break	
17:00 - 17:20	C4	E. A. Turcato Politecnico di Torino	<i>Preparazione e caratterizzazione di films epossidici fotoreticolati in presenza di montmorilloniti.</i>
17:20 - 17:40	C5	S. Ipsale U. di Messina	<i>Membrane polimeriche per dispositivi a permeazione.</i>
17:40 - 18:30		Discussione	

Martedì 7 Marzo 2006

9:00 - 10:00	P5	A. Priola Politecnico di Torino	<i>Rivestimenti polimerici avanzati attraverso processi di fotopolimerizzazione.</i>
10:00 - 10:30		Coffee break	
10:30 - 10:50	C6	E. Amerio Politecnico di Torino	<i>Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi polimerici ibridi attraverso precursori organo-silanici</i>
10:50 - 11:10	C7	N. Lak Politecnico di Torino	<i>Modificazione di argille lamellari e loro impiego per la preparazione di nanocompositi a base di poliolefine.</i>
11:10 - 11:30	C8	G. Di Profio U. della Calabria	<i>Crystallization of enzymes by techniques based on polymeric membranes.</i>
11:30 - 11:50	C9	A. Rainer U. di Roma Tor Vergata	<i>Preparazione di cermet Ni-YSZ a struttura cellulare per applicazione in celle a combustibile ad ossidi solidi.</i>
11:50 - 12:50		Discussione e Conclusioni	
12:50 - 15:00		Pranzo	

Polimeri ionoconduttori per applicazioni in celle a combustibile

Silvia Licoccia

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma Tor Vergata, via della Ricerca Scientifica 1, 00133 Roma (Italy)

licoccia@uniroma2.it

L'utilizzo diffuso delle celle a combustibile, sia polimeriche (PEMFCs) che ad ossidi solidi (SOFCs), è certamente una delle strade da percorrere per risolvere i problemi connessi con l'uso dei combustibili fossili, sia nel settore dei trasporti che in quello della produzione stazionaria di energia.

Il cuore di una PEMFC è rappresentato dalla membrana elettrolitica, il cui ruolo è quello di separare la zona anodica da quella catodica e di fornire adeguata conducibilità protonica. Le condizioni operative devono essere scelte in modo tale che la membrana mantenga la sua integrità meccanica assieme a valori adeguati di conducibilità.

Per ottenere prestazioni ottimali è necessario che gli elettroliti soddisfino i criteri di buona conducibilità protonica, elevata stabilità chimica e fisica, buone proprietà meccaniche e, possibilmente, costi contenuti. Inoltre, gli elettroliti di nuova generazione, devono mantenere tali caratteristiche a temperature superiori a 100 °C per aumentare la tolleranza al CO e favorire la cinetica di ossidazione del combustibile. E' necessario, infine, considerare che, per applicazioni nel settore automobilistico, l'alimentazione di un veicolo con una cella a combustibile in condizioni di temperatura esterna superiore a 20 °C richiede l'uso di un'elevata superficie del radiatore (una soluzione considerata negativamente dai produttori di autoveicoli) o un aumento della temperatura di esercizio a $T > 100$ °C. Gli standards che sono stati posti prevedono $100 \leq T \leq 120$ °C e $RH \approx 25\%$.

In tale quadro, è molto attiva la ricerca di nuovi materiali che soddisfino i requisiti summenzionati. In letteratura sono stati identificate due principali linee di ricerca: la comprensione dettagliata del meccanismo di funzionamento del Nafion, lo standard industriale più ampiamente utilizzato, e lo sviluppo di nuovi sistemi a matrice polimerica.

In questa presentazione verranno esaminate le diverse caratteristiche dei sistemi attualmente in uso e presentati alcuni risultati su sistemi di nuova generazione in cui sono utilizzati sistemi nanostrutturati basati su matrici polimeriche a base di polimeri perfluorurati e di polimeri aromatici.

Sistemi inorganici complessi. Esempi di polimerizzazioni inorganiche nella sintesi di materiali con predefinite proprietà.

Giovanni Carturan

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Università di Trento, via Mesiano 77, 38100 Trento
giovanni.carturan@ing.unitn.it

I sistemi inorganici possono presentare complessità molecolari così articolate da permettere un confronto, almeno in termini qualitativi, con i sistemi polimerici organici. Esempi significativi riguardano le strutture polimeriche ottenibili per catenazione, eterocatenazione ed intercalazione. Specificatamente per i polianioni metallici -isopolianioni ed eteropolianioni- la loro caratterizzazione ed il controllo della loro sintesi risultano fondamentali nella formulazione dei dispositivi elettrocromici e per la costruzione di celle solari.

La possibile articolazione dei sistemi polimerici a base di Si-O, in termini di variabilità di legame e delle possibili organizzazioni strutturali, sarà presentata e discussa in riferimento ai polimerici siliconici da una parte e alle classi dei silicati dall'altra.

Il ruolo della sintesi chimica per l'ottenimento di materiali inorganici funzionali coinvolge sia processi basati su reazioni topochimiche, sia nuovi processi riconducibili alla polimerizzazione per condensazione a partire da precursori in soluzione. Relativamente a quest'ultimo il metodo sol-gel, per variabilità di applicazioni e versatilità, può essere considerato in assoluto il più promettente.

Alcuni elementi che illustrano il modo di controllare il processo di produzione in funzione delle proprietà del materiale finito possono essere trattati in riferimento a casi specifici.

L'ottenimento di fibre ceramiche del sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ a partire da precursori alcossidici in soluzione è determinato dal controllo reologico del sol che, a sua volta, può essere predeterminato dalla scelta di opportuni parametri atti a definire l'avanzamento delle reazioni di idrolisi e condensazione. Il meccanismo di questi processi elementari, per semplicità, può essere illustrato nel caso di precursori alcossidici di silicio: esempi riguardano lo studio cinetico in soluzione mediante NMR oppure la reattività molecolare in fase gassosa mediante tecniche di spettrometria di massa.

Nanocompositi a matrice polimerica

Martino Colonna

Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali
Università degli Studi di Bologna
Viale Risorgimento 2, 40122 Bologna
[*martino.colonna@unibo.it*](mailto:martino.colonna@unibo.it)

I nanocompositi a matrice polimerica con fillosilicati a strati hanno riscontrato un notevole interesse sia nel mondo scientifico che in quello industriale negli ultimi dieci anni. I lavori svolti dal centro di ricerca della Toyota hanno mostrato che argille come ad esempio la Montmorillonite possono essere disperse in una matrice polimerica migliorandone sensibilmente diverse proprietà come ad esempio il modulo elastico, la temperatura di distorsione, la resistenza alla fiamma, la permeabilità ai gas, la stabilità termica ed idrolitica mantenendo però la trasparenza della matrice polimerica. La dispersione a livello nanometrico (esfoliazione) dell'argilla è di importanza fondamentale al fine di avere un aumento significativo delle proprietà sopra elencate. Diversi fattori vanno tenuti in considerazione al fine di ottenere una corretta dispersione dell'argilla. In particolare, risulta fondamentale la modifica chimica dell'argilla con surfattanti ionici per rendere più organofilica l'argilla. La presenza di interazioni elettrostatiche tra argilla e polimero riveste anch'essa un ruolo fondamentale sia nella dispersione dell'argilla che sulle proprietà finali. In questo seminario verranno analizzate le diverse tecniche di preparazione e di analisi morfologica e chimica dei nanocompositi a base di polimeri termoplastici e di montomorilloniti. Verrà inoltre descritta l'importanza delle interazioni ioniche e della scelta del modificante organico dell'argilla sulle proprietà finali del nanocomposito.

Polymers for chemical sensors applications

Giovanni Neri

Department of Industrial Chemistry and Materials Chemistry, University of Messina
neri@ingegneria.unime.it

Because their chemical and physical properties may be tailored over a wide range of characteristics, the use of polymers is finding a permanent place in sophisticated electronic measuring devices such as chemical sensors. Polymers used in sensor devices as sensitive element are both intrinsically conducting polymers and non-conducting polymers and can participate directly in sensing mechanisms or immobilise the component responsible for sensing. Compared to other sensitive materials, polymers allow to work at lower temperature and then with low power consumption. On the other hand they suffer operation in aggressive and harsh real environments.

In this presentation the developing role of polymers for applications in resistive gas sensors and quartz microbalance sensors (QCM) is reviewed and discussed. The operation of resistive gas sensors is based on the phenomenon of the change in electrical conductivity of polymer films such as poly(aniline) or poly(thiophenes) when exposed to gas, therefore the principles that make conducting polymers useful for chemical sensing are discussed. Sensors combining the properties of the polymer matrix with those of nanoparticles of both n- and p-conductivity types, in which the conduction mechanism through a network of semiconductor nanoparticle chains provide the basis for the manufacture of highly sensitive gas and vapor sensors, are also described. Polymer-based QCM sensors instead relies their functioning on the variation of the quartz resonance frequency as a function of the mass variation of the sensing polymer matrix due to gas adsorption.

Current trends in these sensor research area and also challenges in future sensor research are presented.

Rivestimenti polimerici avanzati attraverso processi di fotopolimerizzazione

Aldo Priola

*Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica
C.so Duca degli Abruzzi 24, 10129, Torino
aldo.priola@polito.it*

La tecnica della fotopolimerizzazione (UV-curing) permette di ottenere rivestimenti polimerici utilizzabili su diversi substrati quali metalli, legno, carta, materie plastiche.

I vantaggi correlati a questa tecnica comprendono principalmente l'assenza di solventi (e quindi di VOC), il risparmio energetico e una elevata velocità del processo di reticolazione che può essere completato nell'arco di pochi secondi. L'opportuna scelta dei monomeri ed degli oligomeri reattivi permette di modulare le proprietà dei film polimerici che si ottengono dopo reazione di reticolazione.

Verranno presentati alcuni sistemi in grado di dare origine a rivestimenti con proprietà avanzate. In particolare si prenderanno in esame sistemi contenenti monomeri ed oligomeri fluorurati [1] e sistemi ibridi organici-inorganici a base di oligomeri acrilici e composti alcossisilanicici [2] in grado di formare "in situ" nanofasi di silice fortemente interconnesse con la matrice polimerica.

Saranno discussi i metodi di caratterizzazione dei sistemi sopra indicati, le loro peculiari proprietà e le principali possibilità di impiego.

Riferimenti

1. R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano A. Priola, *J Fluorine Chem*, 125, 345 (2004)
2. Iano S., Iwata K., *Mater Sci Eng*, 6 (c), 75, 1998.

Studio della pirolisi di un campione di gel di silice funzionalizzato con gruppi idruro.

R. Campostrini, A. Sicurelli, M. Ischia and G. Carturan

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali, Università di Trento, v. Mesiano 77, 38050 Trento, Italia.

Un gel omogeneo di silice, contenente gruppi $\equiv\text{Si-H}$, è stato preparato via sol-gel per idrolisi di trimetossisilano in tetraidrofurano in condizioni acide. Misure preliminari di NMR in fase liquida indicano un'idrolisi immediata e completa dei gruppi Si-OCH_3 , seguita da una più lenta condensazione dei gruppi Si-OH , con mantenimento dei legami Si-H . Il gel ottenuto dalla sintesi (gel grezzo), e suoi campioni scaldati a diverse temperature, sono stati caratterizzati utilizzando diverse tecniche strumentali, tra le quali FT-IR, misure di densità, porosità e di area superficiale specifica. Questi dati indicano che il gel grezzo è un materiale denso che aumenta in porosità e area superficiale per riscaldamento fino a circa 500°C .

Il comportamento termico è stato studiato in atmosfera inerte attraverso analisi accoppiate di termogravimetria, gas-cromatografia e spettrometria di massa. Il processo di pirolisi viene descritto con le reazioni chimiche fondamentali che avvengono fra le catene silossaniche della struttura del gel e attraverso analisi chimiche qualitative e semiquantitative dei composti rilasciati in fase gas. Il meccanismo di pirolisi proposto è stato discusso e interpretato in accordo con il cambiamento delle proprietà morfologiche del gel.

I dati ottenuti dallo studio di pirolisi e il bilancio di massa fra i composti rilasciati in fase gas e il residuo solido a 1000°C , permettono di determinare una formula chimica nominale per descrivere la composizione del gel grezzo.

Preparazione di membrane composite a scambio protonico mediante eterogenizzazione di additivi inorganici in matrici di PEEK-WC solfonato

E. Fontananova^{1,2}, A. Regina², E. Drioli^{1,2}, M. Casciola³, F. Trotta⁴

¹*Istituto per la Tecnologia delle Membrane (ITM-CNR), Via P. Bucci, 17/C, 87030, Rende (CS)*

²*Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali, Università della Calabria, Via P. Bucci, cubo 44/A, Rende (CS)*

³*Dipartimento di Chimica, Università di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia*

⁴*Università di Torino, Via Pietro Giuria 7, 10125 Torino*

Membrane di perfluoropolimeri solfonati come il Nafion (Du Pont) costituiscono oggi la classe principale di membrane a scambio ionico usate in celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEMFC). Questi materiali sono caratterizzati da elevata conducibilità protonica e ottima stabilità chimica, termica e meccanica; tuttavia essi hanno anche dei limiti rilevanti: alti costi, perdita di conducibilità protonica sopra gli 80°C a causa di problemi di deumidificazione, elevata permeabilità al metanolo e all'acqua.

Nel presente lavoro sono state preparate e caratterizzate membrane a scambio protonico usando come materiale polimerico il derivato solfonato di un polietereterchetone modificato noto come SPEEK-WC [1]. Allo scopo di migliorare le prestazioni dei nostri sistemi sono state inoltre preparate delle membrane composite eterogenizzando dei conduttori protonici inorganici come lo zirconio fosfato sulfofenilfosfonato [2] in membrane di SPEEK-WC. Gli additivi risultano omogeneamente dispersi all'interno della matrice polimerica e la loro presenza comporta una sostanziale modifica delle proprietà fisiche ed elettrochimiche delle membrane composite rispetto alle polimeriche. Sebbene la conducibilità protonica delle membrane a base di SPEEK-WC è risultata inferiore rispetto a quella del Nafion 117, sia le membrane polimeriche che le composite sono caratterizzate da una maggiore resistenza al trasporto di acqua e metanolo rispetto al Nafion. Per tale motivo le membrane a base di SPEEK-WC risultano interessanti per possibili applicazioni in celle a combustibile alimentate ad idrogeno o a metanolo diretto, in alternativa alle costose membrane di Nafion.

Riferimenti

1. E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Oliveti, F. Trotta, T. Massari, Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 228 (2004) 139
2. A. Regina, E. Fontananova, E. Drioli, M. Casciola, F. Trotta, Preparation and characterization of sulfonated PEEK-WC membranes for fuel cell applications. A comparison between polymeric and composite membranes, *Journal of Power Sources*, in press

Elettroliti Polimerici per temperature intermedie ottenuti via cross-linking inorganico di polimeri telechelici

D.Marani^a, M.L.Di Vona^a, Z.Ahmed^a, S.Bellitto^a, M.Trombetta^b, E.Traversa^a, S.Licocchia^a

- a) Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica 1, 00133 Roma, Italy
 b) C.I.R.-Centro Interdisciplinare di Ricerca, Università Campus Bio-Medico, via Longoni 83, 00155 Roma, Italy.

Lo sviluppo di nuove membrane in grado di raggiungere temperature superiori a 100 °C a bassi valori di umidità relativa è attualmente uno dei punti chiave nella tecnologia delle Cella a Combustibile a elettrolita polimerico.¹

Lo studio delle proprietà di sistemi polimerici costituiti da più componenti, sia semplicemente miscelati (blend) che chimicamente legati (cross-link), rappresenta uno degli argomenti di maggiore interesse in questo campo. In entrambi i casi la necessaria stabilità morfologica, idrolitica e le adeguate proprietà di conducibilità sono assicurate dalla presenza di più componenti tra loro chimicamente affini in modo tale da garantire un'appropriata interazione.²

Il presente lavoro riguarda lo sviluppo di un sistema elettrolitico in cui il substrato di partenza impiegato è il polifenilolfone, polimero termoplastico la cui struttura aromatica è in grado di garantire stabilità termica, meccanica e ossidativa. Due distinti polimeri, derivati solfonati e sililati del polifenilolfone, sono stati chimicamente legati attraverso un ponte Si-O-Si ottenuto via sol-gel non-idrolitico a carico di gruppi Si(OH)₃.

La strategia seguita prevede l'impiego di due polimeri con diverso grado di solfonazione, a cui corrispondono diverse proprietà meccaniche e di solubilità, in modo da modulare attraverso la loro combinazione le proprietà del prodotto finale. La presenza della componente inorganica, oltre a costituire l'elemento strutturale di legame tra i due polimeri, conferisce stabilità idrolitica e meccanica.

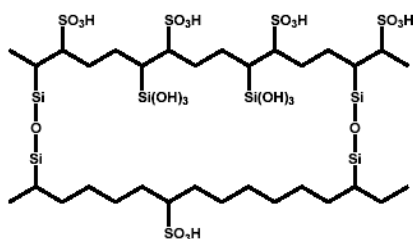


Figura 1- Struttura del polimero ibrido ottenuto a partire dai polimeri telechelici.

Sia la struttura dei prodotti intermedi che del prodotto finale è stata investigata per mezzo di analisi ATR/FTIR. Le caratteristiche meccaniche e di solubilità in acqua e metanolo dei polimeri telechelici utilizzati come reagenti sono risultate ampiamente implementate nel polimero ibrido del quale sono state studiate le proprietà di assorbimento di acqua.

La caratterizzazione elettrochimica, condotta sul polimero secco, ha mostrato valori di conducibilità protonica in un intervallo di temperatura compreso tra 25-125°C confrontabili con quelli del Nafion nelle stesse condizioni operative.

Riferimenti

- 1) C. Wieser, *Fuel Cells* **4** (2004) 245.
- 2) J.A. Kerres, *Fuel Cells* **5** (2005) 230.

Preparazione e caratterizzazione di films epossidici fotoreticolati in presenza di montmorilloniti

E.A. Turcato, R. Bongiovanni, D.Mazza, S. Ronchetti, A.Priola

*Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica
Politecnico di Torino Italy
elisa.turcato@polito.it*

I materiali nanocompositi realizzati con silicati lamellari dispersi in una matrice polimerica vengono usualmente ottenuti per intercalazione del polimero dentro le gallerie dei cristalli (1). La preparazione di nanocompositi intercalati può essere realizzata con diversi metodi (1), tra i quali la polimerizzazione in situ. Tale processo può essere indotto in massa con luce ultravioletta utilizzando oligomeri reattivi polifunzionali in cui sia disperso il filler: questa tecnica, nota come UV-curing, permette la formazione in tempi rapidi di reticoli polimerici nella forma di film senza l'uso di solventi ed è applicata soprattutto nel campo delle vernici e dei rivestimenti (2).

In questo lavoro si descrive la preparazione e la caratterizzazione di nuovi materiali fotoreticolati nanocompositi con matrice epossidica; come fillers lamellari sono stati scelti una montmorillonite in forma sodica e una montmorillonite organofila, la cui funzionalizzazione è stata realizzata con il diidrossietil-ottadecil-metil-ammonio cloruro.

Le argille sono state disperse al 5% in peso nei monomeri epossidici ed è stata studiata la loro influenza sulla cinetica di fotopolimerizzazione tramite la spettroscopia FTIR realizzata in tempo reale.

I sistemi sono stati poi sottoposti ad analisi XRD e TEM prima e dopo la fotopolimerizzazione (ovvero come dispersione liquida e come solidi in forma di film), allo scopo di verificarne lo stato di intercalazione (3).

Riferimenti

1. M.Alexandre, P.Dubois, *Material Science and Engineering*, 28, 1. (2000)
2. S. Benfarhi, C. Decker, L. Keller, K. Zahouily, *Eur. Polymer J.* 40, 493. (2004)
3. R.Bongiovanni, D.Mazza, S.Ronchetti, E.A.Turcato, *J. Colloid Interface Science*, 2005, in press

Membrane polimeriche per dispositivi a permeazione

S. Ipsale

Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali, Università di Messina

I tubi a permeazione costituiscono una valida alternativa ai gas in bombola nella preparazione di miscele gassose a concentrazione nota, rappresentando il metodo più efficace nella preparazione di standard gassosi a concentrazioni dell'ordine dei ppm o meglio ancora dei ppb. In tali dispositivi un ruolo chiave è assunto dalle caratteristiche chimico-fisiche delle membrane polimeriche utilizzate, soprattutto in relazione alla permeabilità ai gas e vapori ed alla sua variazione in funzione della temperatura e agli scostamenti rispetto alle variazioni teoriche previste dalle leggi di Fick e di Henry.

Nella presente comunicazione vengono descritti alcuni dispositivi presenti sul mercato e le loro applicazioni in ambito ambientale e industriale, con particolare riferimento alla taratura di sensori di gas. Viene analizzato il comportamento di questi dispositivi in funzione delle membrane polimeriche utilizzate e dei gas permeanti testati e le soluzioni adottate nella calibrazione di analizzatori di gas. Infine, vengono considerati gli aspetti che possono limitarne le applicazioni.

Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi polimerici ibridi attraverso precursori organo-silanici

E. Amerio, M. Sangermano, G. Malucelli, A. Priola

*Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica
C.so Duca degli Abruzzi 24, 10129, Torino, Italy; e-mail: ezio.amerio@polito.it*

I nanocompositi ibridi organico-inorganici, conosciuti anche come cerameri, sono costituiti da una matrice polimerica continua nella quale sono dispersi domini inorganici (SiO_2 , TiO_2 ,...). Tali materiali hanno acquisito una crescente attenzione in virtù delle proprietà connesse, quali la buona resistenza al graffio e all'abrasione, il miglioramento delle proprietà meccaniche così come delle proprietà termiche. In una certa misura essi combinano le proprietà peculiari dei materiali ceramici come la stabilità termica, l'elevato modulo e il basso coefficiente di dilatazione termica con quelle dei materiali polimerici quali l'elevata duttilità e le basse temperature di processo dei materiali polimerici.

Una via per la sintesi dei cerameri coinvolge reazioni sol-gel di precursori inorganici quali gli alcossidi di metalli $\text{M}(\text{OR})_z$, dove 'R' è un gruppo alchilico, mentre 'M' è un metallo. Questo processo avviene attraverso una serie di reazioni di idrolisi e condensazione dei precursori alcossisilanici, con formazione di un reticolo organico. Dal momento che il processo avviene a bassa temperatura, risulta compatibile la miscelazione di polimeri organici con i precursori della fase inorganica; la percentuale di fase inorganica presente nella miscela sarà evidentemente proporzionale alla percentuale di precursore inizialmente introdotto.

La preparazione di detti sistemi ibridi può essere realizzata tramite un processo di doppia reticolazione (*dual-stage curing*), che coinvolge oligomeri funzionalizzati e opportuni precursori inorganici (ad esempio tetraetossisilano). Essa si sviluppa nelle seguenti fasi:

- fotopolimerizzazione: permette di trasformare il sistema organico liquido rapidamente in un solido polimerico reticolato;
- condensazione termica: coinvolge i gruppi alcossisilanici e permette di ottenere nanofasi di ossido di silicio disperse nella matrice polimerica, completando la formazione del sistema ibrido.

La presenza di opportuni agenti di ponte, in grado di stabilire legami chimici tra la fase inorganica e quella organica, permette la dispersione della fase inorganica nella matrice polimerica a livello nanometrico, evitando fenomeni di aggregazione macroscopica.

Riferimenti

1. G. Malucelli, A. Priola, M. Sangermano, E. Amerio, E. Zini, E. Fabbri "Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments: preparation through dual-curing process and characterization" *Polymer*, 46, 2872-2879, 2005.
2. E. Amerio, M. Sangermano, G. Malucelli, A. Priola, B. Voit, "Preparation and characterization of hybrid nanocomposites coatings by photopolymerization and sol-gel process", *Polymer*, 46, 11241-11246, 2005.

Modificazione di argille lamellari e loro impiego per la preparazione di nanocompositi a base poliolefine

N.Lak, G.Malucelli, S. Ronchetti , A.Priola

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica
Politecnico di Torino Italy

I silicati lamellari, naturali o sintetici, rappresentano uno dei sistemi più utilizzati per la preparazione di nanocompositi polimerici (1). Poichè detti silicati sono sostanzialmente polari, la loro interazione con i polimeri apolari quali le poliolefine, è di solito molto limitata e la loro dispersione difficile, a meno che non si impieghino argille opportunamente modificate (2). Per migliorare la compatibilità fra il polimero e l'argilla, e quindi ottenere nanocompositi contenenti argille intercalate o esfoliate, è necessario pertanto effettuare modificazioni dell'argilla attraverso l'introduzione di agenti intercalanti in grado di aumentare la distanza tra i piani reticolari (3).

La ricerca ha riguardato lo studio di sistemi a base di polietilene a bassa densità (LDPE oppure LLDPE), con una concentrazione pari al 3% in peso di argilla modificata. E' stata impiegata una tipica montmorillonite in forma sodica e una montmorillonite organofila funzionalizzata per reazione con diidrossi-etil-ottadecil-metil-ammonio cloruro. Questi prodotti sono stati ulteriormente modificati in due modi diversi:

-con impiego ottadecilamina (ODA)

-con impiego di polibutadieni liquidi maleinizzati (PBMA)(4).

La struttura delle argille di partenza e di quelle modificate è stata esaminata attraverso analisi XRD che ha permesso di determinare la variazione delle distanze interlamellari nelle argille.

I prodotti così ottenuti sono stati quindi dispersi nei polimeri fusi utilizzando un mescolatore agitato del tipo Brabender.

Sono state studiate le proprietà termiche, meccaniche e dinamo-meccaniche dei nanocompositi ottenuti, confrontandole con quelle del polimero di partenza.

Riferimenti

1. M. Alexandre, P. Dubois, S. Tao, J.M. Garces, R. Jerome, *Polymer*, 43/8, 2123 (2002)
2. C.Pittman, G.Li, H.Ni *J.I norg. Organomet. Polym.* 11, 123 (2001)
3. Z.Wang, T.J.Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 10, 1820 (1998)
4. G. Malucelli, S. Ronchetti, N. Lak, XVII Congresso dell'Associazione Italiana AIM, Napoli, Sett. 2005

Crystallization of enzymes by techniques based on polymeric membranes

G. Di Profio, E. Curcio, E. Drioli

*Institute on Membrane Technology of the National Research Council (ITM-CNR) Via P. Bucci,
17/C, 87030, Rende (CS)*

and

*Department of Chemical Engineering and Materials, University of Calabria, Via P. Bucci,
Rende (CS)*

Macromolecular crystallization has become in the last years a multidisciplinary field, covering a wide area in life sciences and biotechnology. Since the end of the 19th century, proteins have been crystallized for purification purposes, by extracting pure homogeneous macromolecules from complex extracts. In the second half of the 20th century, the development of X-ray diffraction techniques, opened new extraordinary opportunity for structure determination, at atomic resolution level, on proteins of therapeutic interest, thus leading to fundamental understanding in biology and striking advancements in the field of rationale drug design: today, protein crystallization has been mainly carried out for proteomic applications, where proteins designed by genetic engineering are expressed and provided in large, high power diffracting, single crystals for biochemical research. However, the last trend in protein crystallization regards the formulations of enzymes as cross-linked crystals (CLECs). Such materials are experiencing an increasing diffusion in biotechnology, because demonstrated enhanced stability against denaturation by heat, organic solvents and proteolysis, and, depending on some parameters, no loss or even increase in enzymatic activity in the crystalline state with respect to the corresponding solution phase. These features allow to overcome that problems that have been prevented before, a full utilization of enzymes in that harsh environments of e.g. chemical synthesis. A fundamental characteristics for CLECs is the high control of their size and morphology.¹

In spite of this facts, to grow protein crystals has been so far recognized to be a not easy task, due to the high level of structural complexity of the bio-macromolecules. Furthermore, once crystals have been obtained, their characteristics, which is determined heavily from the crystallization kinetic, may be crucial in determining their effective applicability.² That is the reason why to develop an opportune technique that allows to control the final properties of the enzyme crystals, would be an essential improvement in the overall field of life sciences and biotechnology.

Membrane crystallization, laying in the frame of membrane contactors technology, has been recently proposed as an innovative technique for producing protein crystals. In this system the polymeric membrane surface acts as (i) physical support separating two liquid subsystem which, thank to a driving force supplied by a vapour pressure difference on both sides of the membrane (generated by the difference in solute concentration), experience a double gas/liquid equilibrium that induces solvent removal, in the vapour phase, from one side of the membrane toward the other; the porous and hydrophobic nature of the polymeric membrane surface even acts as (ii) promoter of heterogeneous crystallization, without detrimental effects or even with improvements, on the overall diffracting power of the crystals. Membrane crystallization can operate both in static and forced solution flow configurations.³⁻⁵

In our work, membrane crystallized proteins showed a considerable enhancement in crystallization kinetics, demonstrated by shorter induction times for crystals' appearance and higher growth rates, if compared with traditional crystallization methodologies starting from

the same operative conditions. Crystallization kinetics comparable with that required by conventional techniques were observed for consistently lower level of initial supersaturation.⁶ This means that, with respect to classic equipments, by using *membrane crystallizers*, crystals are produced with less time, starting from the same amount of substance or, on the other face of the medal, that the crystallizations is observed by using a little initial amount of macromolecular material, for the same time of observation. Nevertheless, primary tests conducted on model proteins in both static and forced solution configuration, demonstrated that by acting on the operative parameters involved in the process, the crystallization kinetics have been controlled, thus tuning the morphology (size and shape) of the crystalline materials produced.^{7,8} Moreover higher level of uniformity have been observed for these systems. In this way, crystals with adequate characteristics in terms of shape, size, size distribution, in dependence on the specific application, which may be to produce single crystals for structural investigations or crystalline materials as the first step in the formulation of CLECs, can be achieved.

In this paper, we present our last results on the *membrane crystallization* of some proteins grown in both static and dynamic configurations. The fundamental aspects on the role of the membrane surface's characteristics as well as the effect of the fluidynamic regime on the crystal growth kinetic, have been investigated and correlated to the morphological features of the products. Structural analysis by X-ray diffraction on crystals obtained in quiescent and flow conditions, clarified the effect of the main parameters involved in the processes on their structural perfection; in this respect, a more reasonable mechanism for the transport and aggregation of macromolecules in our systems has been suggested.

Riferimenti

1. A.L. Margolin, M.A. Navia, *Angew. Chem. Int. Edn.* 2001, 40, 2204.
2. A. McPherson, *Methods* 2004, 34, 254.
3. E. Curcio, G. Di Profio, E. Drioli, *Desalination* 2002, 145, 173.
4. E. Curcio, G. Di Profio, E. Drioli, *J.Cryst. Growth* 2003, 247, 166.
5. E. Curcio, S. Simone, G. Di Profio, E. Drioli, A. Cassetta, D. Lamba, *J. Memb. Sci.* 2005, 257, 134.
6. G. Di Profio, E. Curcio, A. Cassetta, D. Lamba, E. Drioli, *J. Cryst. Growth* 2003, 257, 359.
7. G. Di Profio, E. Curcio, E. Drioli, *J. Struct. Biol.* 2005, 150, 41.
8. G. Di Profio, G. Perrone, E. Curcio, A. Cassetta, D. Lamba, E. Drioli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 10005.

Preparazione di cermet Ni-YSZ a struttura cellulare per applicazione in celle a combustibile ad ossidi solidi.

A.Rainer^a, F.Basoli^a, M.Trombetta^b, E.Traversa^a, S.Licoccia^a

c) Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Roma "Tor Vergata", Via della Ricerca Scientifica 1, 00133 Roma, Italy

d) C.I.R.-Centro Interdisciplinare di Ricerca, Università Campus Bio-Medico, via Longoni 83, 00155 Roma, Italy.

Compositi metallo-ceramici Ni-YSZ porosi a struttura cellulare sono stati preparati mediante polimerizzazione e schiumatura *in situ* di poliuretani (PU).

Il processo prevede la dispersione di una polvere ceramica commerciale (70 wt% NiO - 30 wt% YSZ) nei precursori polimerici (polimetilene-polidifenilisocianato e polietilenglicole) del PU e la successiva polimerizzazione e schiumatura in uno stampo. Mediante trattamento termico di decomposizione ossidativa della matrice polimerica e sinterizzazione della componente inorganica, è stato possibile ottenere schiume ceramiche con porosità aperta e interconnessa dell'ordine delle centinaia di micron.

E' stata studiata l'influenza del grado di purezza della matrice poliuretanicca sulle caratteristiche meccaniche ed elettriche delle schiume ottenute. La presenza nelle mescole industriali di tensioattivi a base silconica è stata confermata da indagini spettroscopiche (ATR/FTIR). E' stata pertanto studiata una formulazione *ad hoc* per quest'applicazione, utilizzando reagenti di elevata purezza. Particolare attenzione è stata dedicata all'impiego di stabilizzanti di schiuma totalmente volatili. Ciò ha permesso di ottenere schiume ceramiche senza impurezze a bordo grano.

Dopo il trattamento termico, un ulteriore trattamento termico in atmosfera di H₂/Ar ha permesso la riduzione del NiO, con conseguente ottenimento di schiume cermet. La diminuzione di volume associata alla riduzione dell'ossido di nikel ha permesso di ottenere una porosità all'interno delle trabecole della schiuma. Tali schiume composite presentano quindi una distribuzione bimodale della porosità: pori di dimensioni nell'ordine delle centinaia di micron attribuibili alla struttura cellulare, accanto ad una porosità submicrometrica della struttura trasecolare.

La caratterizzazione delle schiume è stata effettuata attraverso microscopia SEM, porosimetria a mercurio, diffrazione di raggi x e misure di conducibilità in temperatura.

La peculiare microstruttura dei cermet ottenuti, unita alla soddisfacente conducibilità elettronica, rende promettenti questi materiali come substrati anodici per SOFC anodo supportate che lavorino a temperatura intermedia, dove sono richieste buona diffusione dei gas e un'elevata TPB per diminuire i sovrappotenziali di elettrodo.



I WORKSHOP NAZIONALE AICIng *Roma, Villa Mondragone, 6-7 Marzo 2006*

POLIMERI ORGANICI, INORGANICI E IBRIDI PER APPLICAZIONI SPECIALI

Partecipanti

1	Amerio	Ezio	Politecnico di Torino	ezio.amerio@polito.it
2	Aureliano	Alessandro	U. Catania	aurelius_a@hotmail.com
3	Avallone	Elvira	U. Salerno	eavallon@unisa.it
4	Carturan	Giovanni	U. Trento	giovanni.carturan@ing.unitn.it
5	Colonna	Martino	U. Bologna	martino.colonna@unibo.it
6	D'Epifanio	Alessandra	U. Roma Tor Vergata	alessandra.d.epifanio@uniroma2.it
7	Dell'Aquila	Antonio	Politecnico Bari	antoniodelaquila79@libero.it
8	de Bonis	Catia	U. Roma Tor Vergata	catia.de.bonis@uniroma2.it
9	Di Profio	Gianluca	U. Calabria	g.diprofio@itm.cnr.it
10	Di Vona	M. Luisa	U. Roma Tor Vergata	divona@uniroma2.it
11	Fabbri	Emiliana	U. Roma Tor Vergata	emiliana@uniroma2.it
12	Fontananova	Enrica	U. Calabria	e.fontananova@itm.cnr.it
13	Ipsale	Salvatore	U. Messina	sipsale@tiscali.it
14	Lak	Nahal	Politecnico di Torino	nahal.lak@polito.it
15	Licoccia	Silvia	U. Roma Tor Vergata	licoccia@uniroma2.it
16	Marani	Debora	U. Roma Tor Vergata	debora.marani@uniroma2.it
17	Mecheri	Barbara	U. Roma Tor Vergata	barbara.mecheri@uniroma2.it
18	Neri	Giovanni	Messina	neri@ingegneria.unime.it
19	Pasquali	Mauro	U. Roma La Sapienza	mauro.pasquali@uniroma1.it
20	Passarini	Giulio	U. Roma Tor Vergata	g.passarini@iol.it
21	Priola	Aldo	Politecnico di Torino	aldo.priola@polito.it
22	Rainer	Alberto	U. Roma Tor Vergata	alberto.rainer@uniroma2.it
23	Sicurelli	Adriana	U. Trento	sicurela@ing.unitn.it
24	Trombetta	Marcella	U. Campus Biomedico	m.trombetta@unicampus.it
25	Turcato	Elisa Aurelia	Politecnico di Torino	elisa.turcato@polito.it