

Rachel Berkowitz
BERKELEY LAB

🇬🇧 Development of a reversible adhesive to create a new way of engineer composite materials

🇮🇹 Sviluppo di un adesivo reversibile per una nuova ingegnerizzazione dei materiali compositi

Composite adhesives like epoxy resins are excellent tools for joining and filling materials including wood, metal, and concrete. But there's one problem: once a composite sets, it's there forever. Now there's a better way. Researchers have developed a simple polymer that serves as a strong and stable filler that can later be dissolved. It works like a tangled ball of yarn that, when pulled, unravels into separate fibers. A new study led by researchers at the Department of Energy's Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley Lab) outlines a way to engineer pseudo-bonds in materials. Instead of forming chemical bonds, which is what makes epoxies and other composites so tough, the chains of molecules entangle in a way that is fully reversible.

"This is a brand-new way of solidifying materials. We open a new path to composites that doesn't go with the traditional ways", said Ting Xu, a faculty senior scientist at Berkeley Lab and one of the lead authors for the study.

Traditionally, there are two ways to make polymer materials strong and tough. In the first, adding a setting agent creates a crosslinked network of polymer molecules held together by permanent chemical bonds. In the second, increasing the length of polymer molecule chains causes them to get more and more entangled, so they can't come apart. The latter, Xu proposed, offers the possibility of a reversible design. She likened the concept to folded proteins that interact without chemical bonds to create sturdy structures in nature and can later unfold into their constituent strands.

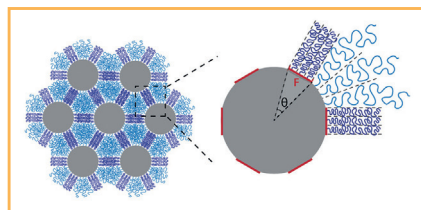
Xu along with her colleagues in Berkeley Lab's Materials

Gli adesivi per compositi come le resine epossidiche sono strumenti eccellenti per unire e riempire materiali come il legno, il metallo e il calcestruzzo. Eppure esiste un problema: una volta che il composito indurisce, rimane così in modo permanente, quindi è stata studiata una nuova tecnica. I ricercatori hanno

messo a punto un polimero semplice che agisce da riempitivo potente e stabile che può essere dissolto in un secondo momento. Esso funziona come un gomitolo di lana aggrovigliato che, quando viene tirato, si dipana in fibre separate. Un nuovo studio condotto da ricercatori al dipartimento di Energia del Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley Lab) ha dato evidenza a una tecnica per ingegnerizzare pseudo-legami nei materiali. Anziché formare legami chimici, che è ciò che rende le epossidiche e altri compositi molto tenaci, le catene di molecole si aggrovigliano in modo del tutto reversibile. "Si tratta di una nuovissima tecnica per solidificare i materiali. Avviamo un nuovo percorso verso la creazione di compositi che non si allinea alle tecniche tradizionali", ha affermato Ting Xu, scienziata senior del Berkely Lab e una delle prime autrici di questo studio. Esistono da sempre due modi per rendere forti e robusti i materiali polimerici.

In primo luogo, l'aggiunta di un agente indurente crea un reticolo intrecciato di molecole polimeriche tenute insieme da legami chimici permanenti. In secondo luogo, l'incremento della lunghezza delle catene delle molecole polimeriche fa sì che esse si aggroviglino sempre di più senza separarsi. Quest'ultimo caso, come dal pensiero di Xu, rende possibile una struttura reversibile e ha paragonato questa tecnologia a proteine flessibili che interagiscono senza creare legami chimici formando strutture molto robuste in natura che possono in un secondo momento dispiegarsi in filamenti costitutivi.

Xu e i suoi colleghi della Divisione di Scienza dei Materiali del Berkely Lab ha voluto elaborare le conoscenze partendo da questo concetto e ha iniziato con una raccolta di catene sempli-



Silica nanoparticles affixed with a distribution of polystyrene chains (purple) self-assemble into hexagonal lattices. Depending on how the chains are organized on the particle surface, they tangle together (purple) or unravel (blue) when compressed (Credit: Tiffany Chen; Ting Xu)

Le nanoparticelle di silice agganciate con una distribuzione di catene di polistirene (viola) si auto-assemblano in reticoli esagonali. In base a come si dispongono le catene sulla superficie della particella, esse si intrecciano (viola) oppure si dispiegano (blu) quando compressi (Tiffany Chen; Ting Xu)

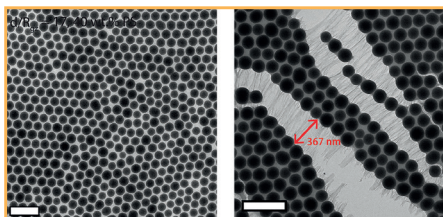
Sciences Division wanted to build on this concept and start with a collection of simple polystyrene chains, tangle them together into a tough and stable structure, and then take the material back to its starting point. "Let's say you have a ball of yarn, and it's a mess. You can't untangle it", said Xu. "But if you play with the yarn, maybe you can trick it to untangle." With this in mind, the researchers attached polystyrene chains to hundred-nanometers-diameter silica particles, to create what Xu dubbed 'hairy particles'. By forming nanocomposites, these hairy particles self-assembled into a crystal-like structure, providing different spaces between each unit for the hairy polymers to fill. The space available to each polystyrene chain depended on its position in the structure—and, therefore, determined how much it tangled together with its neighbors.

By confining the polymer chains into these tiny spaces with different geometries, Xu reduced the freedom with which any cluster of polystyrene chains could move—thus exercising control over how entangled they became. Or, as it turns out, how not entangled: for certain arrangements, the response to squeezing was that a specific cluster of polystyrene chains loosened up in response to an applied force.

"How much entanglement happens with the particles determines their response to an external force", said Xu, who is also a professor in UC Berkeley's College of Engineering and College of Chemistry. By adjusting the polystyrene chain size, as well as precisely where and how many chains were affixed to each facet of the silica particle, she could tweak how the structure responded to dissipate external stresses. Ultimately, these parameters provided the key to engineering entanglement-based 'pseudo bonds'.

Microscopy studies revealed that while some chains became rigid under confinement, others ultimately disentangled and stretched to dissipate the external stress. The result was a strong, tough, thin-film material, held firmly together by pseudo bonds of tangled polystyrene chains. Adding small amounts of polystyrene chains themselves to the nanoparticle assemblies increased the final load-bearing properties by another 50%.

"We were really excited that now we can maneuver amorphous polymer organization using nanoconfinement", said Xu. Until now, amorphous polymers are often randomly entangled, whereas proteins fold nicely. The variations in polystyrene chain arrangement now hits a sweet spot that can be used to engineer composites in a smart way. Moreover, adding a drop of solvent and stirring dissolved the nanocomposite back into its constituent particles suspended: there were no chemical bonds to break, allowing the materials to be reprocessed.



Microscope images of nanoparticles with polymer chains attached before (left) and after (right) deformation, showing long nanofiber formation with polymer chains stretching out. (Credit: Tiffany Chen; Ting Xu)

Immagini al microscopio delle nanoparticelle con le catene polimeriche agganciate prima (a sinistra) e dopo (a destra) della deformazione, che mostrano la formazione di nanofibre lunghe con catene polimeriche che si allungano (Tiffany Chen, Ting Xu)

ci di polistirene, aggrovigliandole per formare una struttura robusta e stabile per poi ripristinare il materiale allo stadio iniziale. "Supponiamo di avere un gomitolo di lana che è tutto aggrovigliato e che non riesci a dipanare", ha aggiunto Xu. "Eppure se inizi a manipolare il filo, è possibile che si riesca a districarlo, ingannandolo".

Con questa idea in mente, i ricercatori hanno agganciato le catene di polistirene alle particelle di silice con diametro di un centinaio di nanometri per creare ciò che la Xu ha soprannominato 'particelle filamentose'. "Formando nanocompositi, queste particelle filamentose si autoassemblano in una struttura

cristallina, forendo diversi spazi fra ogni unità da riempire. Lo spazio disponibile ad ogni catena di polistirene dipende dalla sua posizione nella struttura che, di conseguenza, determina il grado di aggrovigliamento".

Confinando le catene polimeriche in questi spazi minuscoli con differenti geometrie, Xu ha ridotto la libertà con cui ogni groviglio di catene di polistirene possono muoversi, in questo modo esercitando un controllo sulla grandezza dell'intreccio formato. Oppure, al contrario, sul non-intreccio: per certe posizioni la risposta allo schiacciamento si è rivelata un groviglio specifico di catene di polistirene che si districava in risposta all'applicazione di una forza.

"Il grado di aggrovigliamento con le particelle determina la loro risposta ad una forza esterna", ha aggiunto Xu, professoressa del UC College of Engineering and College of Chemistry di Berkeley. Regolando la dimensione della catena di polistirene, precisando dove e come molte catene si agganciavano ad ogni particolare della particella di silice, è riuscita a intervenire sulla risposta della struttura per dissipare le sollecitazioni esterne. Infine, questi parametri hanno dato la chiave per ingegnerizzare i 'pseudo-legami' basati sulla formazione di grovigli.

Gli studi al microscopio hanno rivelato che mentre alcune catene diventavano rigide quando isolate, altre si districavano e si allungavano per dissipare le sollecitazioni esterne. Il risultato è stato un materiale a film di basso spessore robusto e forte, unito fermamente da pseudo legami di catene di polistirene intrecciate. Aggiungendo piccole quantità di catene di polistirene alle nanoparticelle assemblate le proprietà di resistenza al carico sono state rafforzate del 50%.

"Siamo veramente molto entusiasti ormai di come si sia riuscito a manipolare la struttura di polimero amorfo utilizzando l'isolamento delle nanoparticelle". Ha continuato Xu. Finora, i polimeri amorfi si sono intrecciati in modo casuale, mentre le proteine si ripiegavano in modo positivo. Le variazioni della disposizione della catena di polistirene segna un punto di svolta importante che può essere utilizzato per ingegnerizzare compositi in modo intelligente. Inoltre, aggiungendo una goccia di solvente e agitando, il nanocomposito si dissolve nuovamente ripristinando la sua forma di particelle costitutive sospese: nessun legame chimico da rompere, da cui la possibilità di riprocessare i materiali.