



*Ilaria Fratoddi,
Iole Venditti,
Maria Vittoria Russo
Dipartimento di Chimica
Università di Roma "La Sapienza"
mariavittoria.russo@uniroma1.it*

NANOSTRUTTURE: NUOVE PROPRIETÀ E PROSPETTIVE PER I MATERIALI POLIMERICI

L'interesse scientifico e tecnologico per i materiali polimerici nanostrutturati ha conosciuto negli ultimi anni un notevole impulso. In questa nota sono riportati gli aspetti più innovativi che riguardano i polimeri di sintesi; in particolare sono citati i metodi più efficaci per ottenere la dimensione nanometrica, gli studi relativi alle diverse morfologie, fino alle loro più promettenti proprietà nei settori dell'optoelettronica, dell'energia, delle biotecnologie e della biomedicina.

I materiali polimerici rappresentano una classe di composti chimici conosciuti da tempo e ampiamente impiegati in diversi settori tecnologici ed industriali noti agli addetti ed anche al pubblico. I polimeri sono anche uno dei fiori all'occhiello della chimica italiana: il premio Nobel per la chimica fu infatti conferito a Giulio Natta, insieme a Ziegler, nel 1963 per le sue scoperte relative a catalizzatori capaci di produrre polimeri altamente stereoregolari che hanno profondamente modificato le tecnologie e la vita quotidiana mediante la produzione di oggetti e prodotti di uso comune. Da allora le metodologie di sintesi e

le applicazioni dei polimeri si sono sviluppate in ampi settori scientifici e tecnologici, con molte luci ed alcune ombre.

Da circa un decennio la ricerca "worldwide" ha scoperto un nuovo mondo, già profeticamente previsto da Feynman nel 1959 i cui concetti sono stati poi ampiamente sviluppati e riportati in letteratura [1], considerando una particolare caratteristica della materia, la nanostruttura, che si inserisce tra le dimensioni atomiche-molecolari, e quelle vicine ai micron. La particolarità dei sistemi *nano* consiste nell'effetto che tali strutture hanno sulle proprietà dei materiali, che differiscono drasticamente

mente da quelle che gli stessi materiali esibiscono in altri stati di aggregazione. I polimeri non fanno eccezione e la letteratura in materia è aumentata in modo esponenziale negli ultimi anni. In un libro di recentissima pubblicazione [2] sono riportati gli aspetti fondamentali che riguardano questo nuovo approccio allo studio dei polimeri, sia di sintesi che naturali, con le loro più innovative applicazioni nei settori di maggiore interesse per il progresso scientifico e tecnologico, quali l'optoelettronica, l'energia, le biotecnologie e la nanomedicina. Le dimensioni dei materiali polimerici nanostrutturati possono variare dalle decine alle centinaia di nanometri fino ai micron e tale versatilità è dovuta proprio alle caratteristiche di struttura chimica che può essere modulata tramite diverse strategie di sintesi che sono una caratteristica peculiare di queste macromolecole [3].

I metodi di sintesi più comuni per ottenere polimeri nanostrutturati si basano su due diversi approcci, il *bottom up* ed il *top down*. Il primo è di natura più strettamente chimica, in quanto la costruzione della nanostruttura avviene mediante un appropriato assemblaggio delle unità macromolecolari, che poi a loro volta possono evolvere in superstrutture, organizzate mediante tecniche opportune che dipendono dalla prospettiva applicativa del materiale. Tra le metodologie *bottom up* più efficaci si possono citare: il *self-assembly*, i metodi che sfruttano micro e nano stampi in cui unità monomeriche possono essere inserite e di seguito polimerizzate (*template*), l'ancoraggio su superfici di un opportuno monomero o iniziatore (*grafting*), le tecniche basate su polimerizzazioni elettrochimiche di monomeri elettroattivi (*elettrochemical synthesis*), le procedure di polimerizzazione in emulsione (*emulsion synthesis*). I vari metodi hanno la comune caratteristica di poter consentire la formazione di morfologie preferenziali nei materiali nanostrutturati, che in generale si individuano nella formazione di sfere, piene o cave, di fibre, di tubuli, e in taluni casi di una varietà di forme che ricordano quelle di specie di natura botanica o animale (fiori, cavolfiori, more, farfalle, polipi), queste ultime considerate piuttosto come delle curiosità che rappresentano comunque le potenzialità morfologiche per i materiali polimerici, come illustrato in Fig. 1, dove sono riportate una serie di immagini SEM su polimeri di sintesi, ottenute presso il Dipartimento di Chimica della

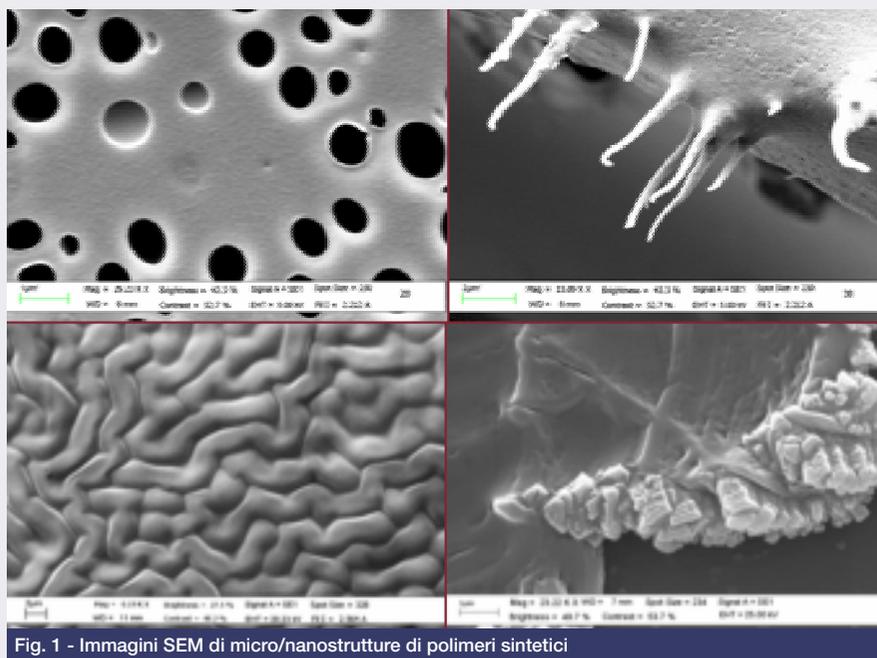


Fig. 1 - Immagini SEM di micro/nanostrutture di polimeri sintetici

Sapienza di Roma, in collaborazione con la dott. Daniela Ferro. Il metodo *top-down* è incentrato su metodi tipicamente propri della fisica: dal materiale *bulk*, macroscopico si arriva per successive "demolizioni" al sistema nano. Tipici esempi di metodologie *top-down* sono le deposizioni *Langmuir-Blodgett*, le tecniche di precipitazione controllata basate su *osmosi* e l'*electrospinning* e le tecniche di *laser micro/nanopatterning*.

Da questa breve introduzione, si vede come i due metodi non siano nettamente separabili, in quanto talvolta vi è una sovrapposizione che viene introdotta dalla specie chimica, dalla sua struttura o dalla necessità di ottenere un sistema con caratteristiche peculiari. Per esempio col metodo basato sull'*osmosi*, per ottenere particelle di dimensioni nano da polimeri preformati, si sfruttano i fenomeni di osmosi tra un solvente ed un non solvente che si affacciano sulle pareti di una membrana semipermeabile: la migrazione attraverso la membrana del solvente e/o non solvente induce la precipitazione controllata del materiale polimerico [4]. In Fig. 2 sono riportate alcune immagini SEM di morfologie ottenibili mediante il metodo dell'*osmosi*, utilizzando polimeri sintetici con differenti funzionalità.

Ovviamente la regolarità e la riproducibilità della nanostruttura sono gli aspetti che principalmente interessano e che vengono investigati per la realizzazione di materiali e dispositivi che abbiano sia interesse scientifico per gli studi di base sia interesse tecnologico per quelli applicativi.

Principali proprietà e applicazioni dei polimeri nanostrutturati di sintesi

Molti aspetti significativi delle proprietà di questi materiali sono riportati in letteratura e alcuni dei più investigati verranno qui brevemente descritti.

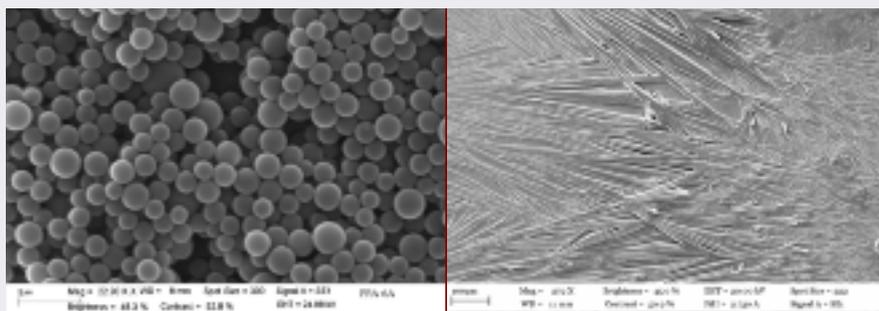


Fig. 2 - Immagini SEM di tipiche morfologie (sfere, fibre) ottenute da polimeri sintetici mediante il metodo dell'*osmosi*

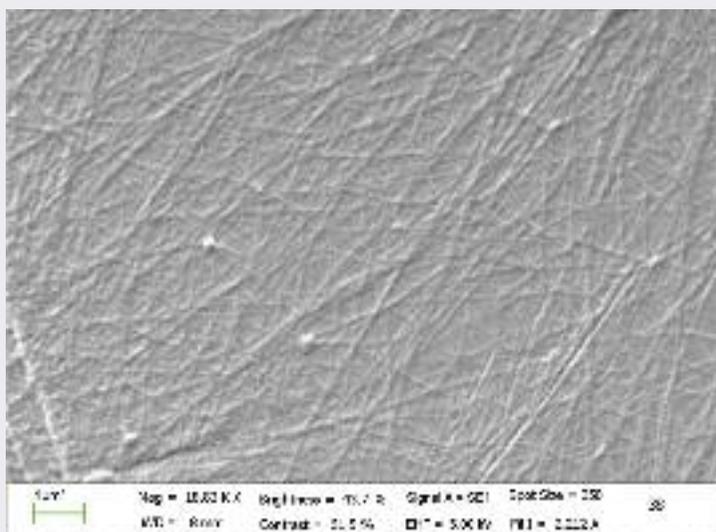


Fig. 3 - Immagine SEM di polimero rod-like adatto alla realizzazione di sensori

Lotus effect

Molto studiato è il cosiddetto *lotus effect* in macromolecole che presentano caratteristiche superidrofobiche analoghe a quelle che si trovano in natura per le foglie delle piante o per le ali degli insetti. Le proprietà di *water-repellening* dipendono fortemente dalla struttura micro/nano del materiale che a sua volta influisce sul controllo della bagnabilità o della protezione di superfici che devono resistere agli attacchi di inquinanti e di umidità. Un polimero che particolarmente mostra questa proprietà rilevabile tramite misure di ottica, è il polidimetilsilossano, PEDOT [5].

Optoelettronica e sensori

Il PEDOT presenta un'altra caratteristica interessante: nella morfologia nanotubulare è elettrocromico, capace cioè di mutare rapidamente colore a seconda del potenziale applicato mediante una reazione redox tra il suo stato ossidato e quello ridotto con variazioni cromatiche intense e modulabili (dal giallo al blu) per applicazioni in display elettronici di nuova generazione [6, 7].

Nel settore dei polimeri π -coniugati organici e organometallici sintetizzati in strutture nanometriche le applicazioni più importanti riguardano i sensori chimici [8, 9], i biosensori [10] ed i dispositivi elettronici, come per esempio i transistor *single electron* [11] ed i risultati più significativi e recenti sulle ricerche che riguardano le tecnologie avanzate in questo ambito sono raccolti in una recente rassegna [12].

Va infine citato un campo di studi in cui i polimeri conduttori rappresentano un approccio innovativo, che è quello dell'elettronica molecolare e dei sensori che si avvalgono delle proprietà di immobilizzazione enzimatica di questi materiali in forma nanostrutturata [13, 14]. Gli enzimi coniugati ai polimeri permettono infatti di ottenere sistemi capaci di legare molecole biologicamente attive in aree definite tra gli elettrodi per la realizzazione di nanosensori che prevedono la loro applicazione *in vivo*.

Tra le numerose morfologie che si possono ottenere, le nano fibre

emergono come una tipologia particolarmente promettente in quanto, attraverso una crescita controllata e organizzata, permettono la realizzazione di dispositivi innovativi in fotonica ed elettronica [15]. I polimeri conduttori, quali la polianilina, PANI, il politiofene, PTh, ed il polipirrolo, PPY, sotto forma di nanofibre sono usati per lo studio della veloce diffusione di molecole gassose dovuta alla loro ampia area superficiale [16, 17] ed anche polimeri organometallici cosiddetti *rod-like* contenenti centri di Pd(II) or Pt(II) si sono dimostrati membrane attive per la realizzazione di sensori, in questo caso di tipo SAW (Surface Acoustic Wave) dando significative risposte in termini di sensibilità e riproducibilità alle variazioni di umidità, idrogeno e H₂S [18, 19]. L'immagine SEM di nanofibre costituite da polimeri organometallici cosiddetti *rod-like* contenenti centri di Pt(II) è mostrata in Fig. 3.

Catalisi

Le nanofibre polimeriche possono presentare interessanti applicazioni anche nel campo della catalisi; per esempio nanoparticelle di palladio supportate su nanofibre di polianilina aumentano l'efficienza dell'attività catalitica nelle reazioni *Suzuki coupling* [20] e, in un caso diverso, nanosfere di polimetilmetacrilato, PMMA, sono in grado di immobilizzare enzimi come le lipasi, aumentandone l'attività [21].

Energia

Un altro settore di importanza tecnologica è quello dell'energia, per le sue implicazioni economiche e sociali. Anche in questo caso i materiali polimerici nanostrutturati si propongono come validi strumenti di progresso. Citiamo ad esempio copolimeri a blocchi semiconduttori che migliorano il rendimento delle celle fotovoltaiche e che si propongono per la realizzazione di celle solari organiche [22] e che per autoassemblaggio in *patterns* regolari trovano nella microelettronica le più promettenti possibilità di trasferimento tecnologico. Per esempio, copolimeri costituiti da blocchi di polistirene, PS e PMMA formano spontaneamente nanostrutture adatte allo sviluppo di dispositivi innovativi nel settore dei microcircuiti semiconduttori di alte prestazioni tecnologiche [23].

Sono da citare anche per la loro importanza le batterie per l'accumulo di energia e supercapacitori realizzabili mediante l'utilizzo di nanotubi polimerici che permettono un'alta densità di carica e un veloce processo di carica e scarica, senza sensibili perdite di energia [24, 25].

Fotonica

Questa branca della scienza ha conosciuto uno sviluppo sempre crescente con l'introduzione come materiali attivi, delle macromolecole assemblate in strutture di dimensioni nanometriche, in sostituzione dei tradizionali sistemi inorganici, perché la loro naturale flessibilità chimico-strutturale permette di sviluppare proprietà come la fotoluminescenza, le proprietà ottiche non lineari e quelle di cristalli fotonici [26]. I cristalli fotonici sono materiali in cui la dispersione

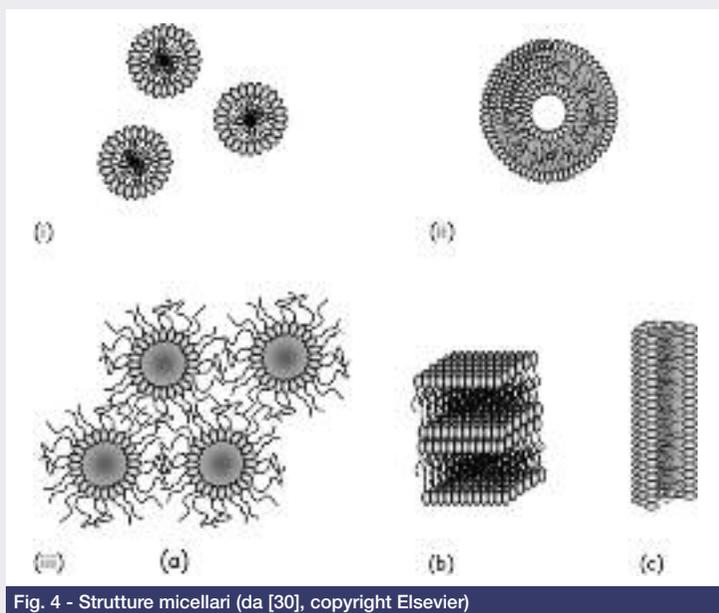


Fig. 4 - Strutture micellari (da [30], copyright Elsevier)

coerente della luce o le modificazioni dei modi di propagazione avvengono in modo controllato [27, 28]. In particolare, i cristalli fotonici ottenuti dall'auto-organizzazione di nanoparticelle polimeriche danno luogo a sistemi con una banda di trasmissione della luce molto definita e, in alcuni casi, possono eliminare la propagazione della luce (*stop band*) in determinate direzioni o per definite lunghezze d'onda. In generale i cristalli fotonici polimerici sono costituiti da nanosfere che si impacchettano in strutture del tipo esagonale compatto o cubico compatto, i cosiddetti opali sintetici. Variazioni nella posizione della *stop band* possono essere indotte da una variazione

dell'indice di rifrazione del materiale per effetti termici, di pH, di interazione con analiti [29], per la realizzazione di sensori di varia natura o di dispositivi per l'archiviazione di dati di derivazione ottica.

Biotecnologie e biomedicina

Gli studi in questo settore si stanno sviluppando con incredibile velocità considerando diversi tipi di polimeri sia di sintesi che naturali, questi ultimi costituenti una classe a parte di cui non riportiamo in questa nota.

I copolimeri a blocchi anfifilici sintetici, per esempio derivati funzionalizzati del polietilenglicol (PEG) tra i più citati in letteratura, offrono molte prospettive di applicazioni in questi settori emergenti. Essi hanno la caratteristica di autoassemblarsi in strutture micellari, vescicolari, tubulari, o lamellari che a seconda delle dimensioni e della morfologia rispondono a diversi requisiti. In una recente rassegna sono riportati i principi teorici e i metodi sperimentali che attengono alla chimica di queste macromolecole, corredati da molti esempi sulle applicazioni biomediche come sistemi *host-guest* per il rilascio di farmaci o biomolecole in generale, per la diagnostica e la terapia farmacologica avanzata [30].

In Fig. 4 sono riprodotte le tipiche strutture micellari, dalle più semplici alle più complesse: i) micelle semplici; ii) vescicole; iii) strutture bi e tridimensionali, cilindriche, lamellari e tubulari.

Questi "trasportatori" o "contenitori" che agiscono da recettori molecolari sintetici, le cui dimensioni variano tra i nano e i micrometri, sono oggetto di studi intensivi per le prospettive inerenti allo sviluppo della nano/biomedicina in un contesto di fondamentale importanza per la salute [31].

Bibliografia

- [1] Nanochemistry, G.A. Ozin *et al.* (Eds), RSC Publishing, 2009.
- [2] Advances in macromolecules: perspectives and applications, M.V. Russo (Ed.), Springer, 2010, ISBN 978-90-481-3191-4.
- [3] V.N.T. Satyanarayana Kuchibhalta *et al.*, *Prog. Mat. Sci.*, 2007, **52**, 699.
- [4] L. Chronopoulou *et al.*, *Langmuir*, 2009, **25**, 11940.
- [5] T.O. Yoon *et al.*, *Optics Express*, 2008, **16**, 12715.
- [6] S.I. Cho *et al.*, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 171.
- [7] S.I. Cho *et al.*, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4564.
- [8] D.W. Hatchett, M. Josowicz, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 746.
- [9] A. Bearzotti *et al.*, *J. Phys.-Condens. Mat.*, 2008, **20**, 474207.
- [10] S. Alsana *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, E444.
- [11] B.H. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 539.
- [12] Rajesh *et al.*, *Sens. Actuat. B Chem.*, 2009, **136**, 275.
- [13] I. Venditti *et al.*, *J. Phys.-Condens. Mat.*, 2008, **20**, 474202.
- [14] T. Ahuja *et al.*, *Biomaterials*, 2007, **28**, 791.
- [15] D. Li *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 135.
- [16] J. Huang, *Pure Appl. Chem.*, 2006, **78**, 15.
- [17] D.T. McQuade *et al.*, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 2537.
- [18] C. Caliendo *et al.*, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 125504.
- [19] C. Battocchio *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 7365.
- [20] B.J. Gallon *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 7251.
- [21] C. Palocci *et al.*, *Biomacromolecules*, 2007, **8**(10), 3047.
- [22] S.M. Lindner *et al.*, *Organic Electronics*, 2007, **8**, 69.
- [23] C.T. Black *et al.*, *J. Res. & Dev.*, 2007, **1**, 605.
- [24] V.L. Pushparaj *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, **104**, 13574.
- [25] M. Winter, R.J. Brodd, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4245.
- [26] C. Parquet, E. Kumacheva, *Materials Today*, 2008, **11**, 48.
- [27] C. López, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1679.
- [28] J.D. Joannopoulos, *Nature*, 2001, **414**, 257.
- [29] K. Ueno *et al.*, *Adv. Mat.*, 2007, **19**, 2807.
- [30] J.R. Rodríguez-Hernández *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 691.
- [31] F. Hof, J. Rebek Jr., *PNAS*, 2002, **99**, 4775; A.O. Moughon, R.K. O'Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8714.