



MATERIALI POLIMERICI “AVANZATI” CON FASI CO-CRISTALLINE E CRISTALLINO-NANOPOROSE

Le fasi polimeriche co-cristalline sono strutture cristalline costituite da una “gabbia” polimerica e da un ospite di bassa massa molecolare. Per rimozione dell’ospite è possibile ottenere fasi nanoporose-cristalline, caratterizzate da vuoti (cavità o canali), atte ad intrappolare in modo ordinato molecole di dimensioni opportune. Materiali polimerici con fasi co-cristalline e cristalline-nanoporose sono stati proposti per molteplici applicazioni.

Con il termine materiali avanzati si intendono materiali con nuove funzionalità e caratteristiche sempre più performanti utilizzati nelle applicazioni di alta tecnologia (“High-Tech”). Di natura polimerica, ceramica, metallica, consentono di realizzare prodotti in grado di ridurre l’impatto ambientale e il consumo delle risorse. Sono inclusi in tale categoria anche i cosiddetti “smart materials”, ossia i materiali intelligenti in grado di reagire ad opportuni stimoli ambientali, modificando le proprie caratteristiche, come per esempio il colore, l’indice di rifrazione ecc.

In questo ambito si inseriscono i *materiali polimerici “avanzati” a base di fasi co-cristalline e cristalline nanoporose* oggetto di questo articolo. Procediamo per gradi: *cosa si intende per fasi co-cristalline polimeriche?*

Si tratta di sistemi composti da polimeri e molecole di bassa massa molecolare, sono caratterizzati da strutture ordinate costituite da un materiale ospitante polimerico “host” e da un ospite di bassa massa molecolare “guest”. Le fasi co-cristalline polimeriche sono comuni per numerosi polimeri regolari e stereoregolari, come, ad esempio, polistirene isotattico [1] e sindiotattico

(s-PS) [2], poli-*p*-metil-stirene sindiotattico [3], poli-*m*-metil-stirene sindiotattico [4], poli-*p*-cloro-stirene sindiotattico [5], polietilenoossido [6], poli(vinilidene fluoruro) [7], polimetilmetacrilato sindiotattico [8], poli-4-metil-1-pentene isotattico [9], poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene etere) (PPO) [2, 10], o poli(acido lattico) [11]. Sebbene le forme co-cristalline polimeriche siano ben note in letteratura, sono state ignorate per molti decenni nella scienza dei materiali. Solo negli ultimi due decenni poche forme polimeriche co-cristalline hanno ricevuto attenzione nella scienza dei materiali grazie alla loro capacità di produrre, a seguito della rimozione dell’ospite, forme *cristalline-nanoporose*, ovvero forme cristalline che presentano all’interno della cella elementare dei vuoti (cavità o canali) di dimensioni nanometriche identiche, atti ad ospitare/intrappolare al loro interno, in modo ordinato ed equispaziato, molecole di dimensioni opportune [2].

Forme cristalline nanoporose polimeriche

Vale la pena notare che le strutture cristalline nanoporose prodotte mediante la rimozione delle molecole ospiti dai co-cristalli possono essere ot-



tenute per una grande varietà di composti chimici: inorganici (ad esempio zeoliti) [12], metalli-organici [13] e organici [14]. La rimozione delle molecole ospiti di bassa massa molecolare dalle forme co-cristalline polimeriche genera riarrangiamenti della catena ospite, portando generalmente a forme cristalline che, solitamente, presentano una densità superiore a quella della corrispondente fase amorfa. Tuttavia, solo in due casi ovvero per due polimeri commerciali quali il polistirene sindiotattico (s-PS) ed il poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene etere) (PPO), utilizzando idonee condizioni di rimozione dell'ospite, si ottengono forme cristalline nanoporose [2], che presentano una densità inferiore a quella delle corrispondenti fasi amorphe.

La prima forma polimerica nanoporosa-cristallina del polistirene sindiotattico (s-PS), la forma δ , è stata scoperta e brevettata nel 1994. Le catene nella conformazione elicoidale s (2/1) 2 sono impacchettate in una cella unitaria monoclinica con assi $a=1,74$ nm, $b=1,185$ nm, $c=0,77$ nm e $\gamma=117^\circ$, gruppo spaziale $P2_1/a$ (Fig. 1) [15]. La densità è di $0,98$ g cm⁻³, decisamente inferiore a quella della fase amorfa ($1,05$ g cm⁻³). La forma e il volume dello spazio vuoto della fase nanoporosa δ dell's-PS hanno evidenziato la presenza di cavità isolate con un volume vicino a $0,125$ nm³ [2].

L'altra fase cristallina nanoporosa dell'sPS, la fase nanoporosa ϵ , scoperta nel 2007 presenta una

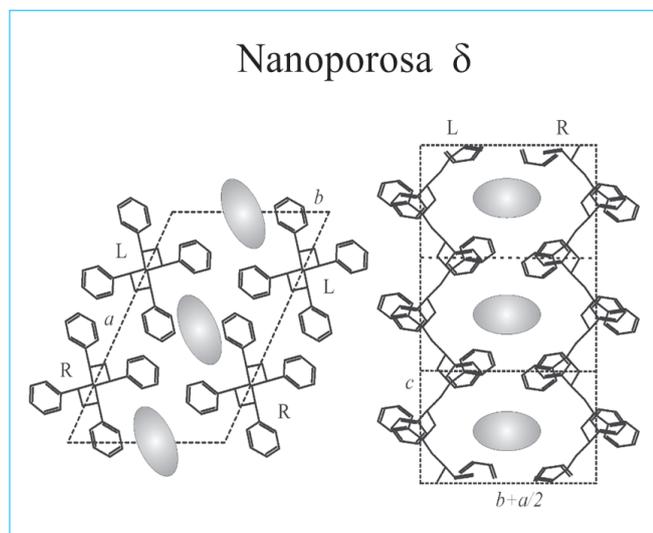


Fig. 1 - Vista dall'alto e laterale della struttura cristallina nanoporosa δ dell'sPS

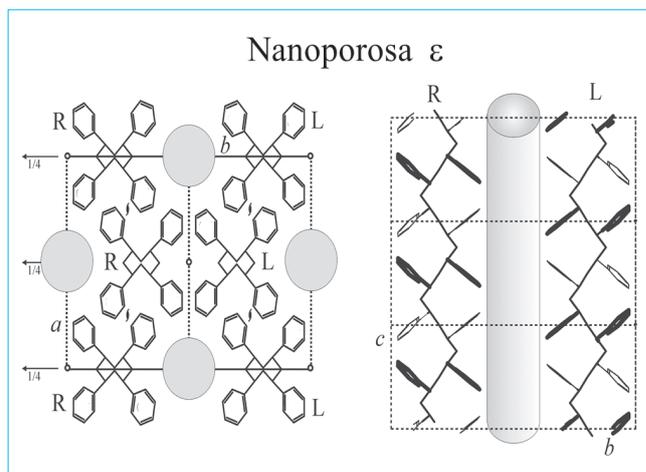


Fig. 2 - Vista dall'alto e laterale della struttura cristallina nanoporosa ϵ dell's-PS

cellula unitaria ortorombica con assi $a=1,61$ nm, $b=2,18$ nm e $c=0,79$ nm [2, 16], gruppo spaziale proposto è $Pbcn$ [16] e densità di $0,98$ g cm⁻³. La struttura cristallina (Fig. 2) è caratterizzata da cavità a forma di canali che attraversano le celle unitarie lungo l'asse c e delimitate, lungo l'asse b , da due catene elicoidali enantiomorfe. La presenza di canali consente facilmente di razionalizzare la formazione di co-cristalli polimerici con molecole ospiti caratterizzate da un asse molecolare molto più lungo della periodicità dell'asse della catena s-PS che non sono in grado di formare co-cristalli polimerici con la fase δ [17].

Anche nel caso del poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene etere) (PPO), la co-cristallizzazione indotta da opportune molecole ospiti e il loro allontanamento porta alla formazione di due fasi cristalline nanoporose, la forma α e la forma β [18] che presentano una densità decisamente inferiore a quella della fase amorfa ($0,93$ e $0,95$ g cm⁻³ per le forme nanoporose α e β e $1,04$ g cm⁻³ per l'amorfo) [18]. Va infine ricordato che, come i materiali termoplastici, i polimeri con fasi cristalline nanoporose presentano tutti i vantaggi dei polimeri termoplastici, ovvero possono essere facilmente lavorati per ottenere morfologie adeguate: sono disponibili processi di fusione e soluzione per ottenere film, fibre, fiocchi, fogli, articoli spessi, schiume, membrane e aerogel. Particolarmente adatti a molte applicazioni sono i *film* e gli *aerogel*, che sono discussi in due sottosezioni specifiche.

Film

Orientazioni preferenziali delle fasi co-cristalline e nanoporose-cristalline in film polimerici

Una caratteristica rilevante delle fasi co-cristalline e delle nanoporose è di potersi orientare in modo preferenziale rispetto alla superficie del film senza l'impiego di nessuno stiro meccanico. Il grado e il tipo di orientamento ottenuto dipendono dalla tecnica selezionata (procedure di cristallizzazione da soluzione o cristallizzazione indotta da solvente in campioni amorfi) nonché dalla natura della sostanza chimica ospite. Per ognuna delle forme nanoporose dell's-PS (δ e ϵ) sono state trovate 3 possibili orientazioni preferenziali [19]. Quelle osservate per la forma δ dell's-PS corrispondono ai tre orientamenti più semplici degli strati ac ad alta densità planare (cioè di eliche di s-PS enantiomorfe adiacenti) rispetto al piano del film. In particolare, per la fase δ tali piani chiamati $a//c//$, $a//c\perp$ e $a\perp c//$, indicano orientamenti della fase cristallina che presentano gli assi a e c paralleli ($//$) o perpendicolari (\perp) al piano del film, mentre nel caso della forma ϵ sono chiamati semplicemente $a\perp$, $b\perp$ e $c\perp$ indicando l'asse cristallografico che è perpendicolare al piano del film (Fig. 3).

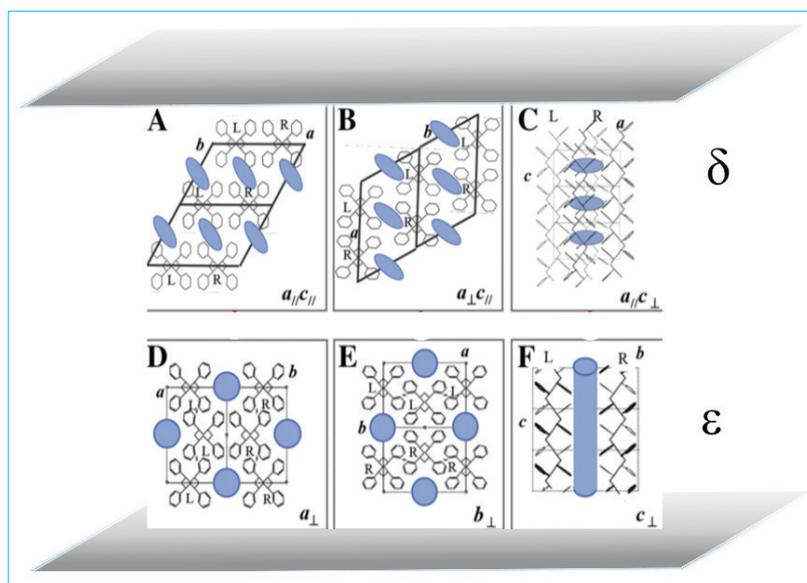


Fig. 3 - Rappresentazione delle orientazioni uniplanari della fase nanoporosa cristallina δ (A-C) e della fase nanoporosa cristallina ϵ (D-F) dell's-PS rispetto al piano del film. I simboli $//$ e \perp indicano gli assi cristallografici (o i piani) rispettivamente paralleli o perpendicolari al piano del film. Mediante opportuni trattamenti è possibile trasformare le fasi nanoporose orientate δ (A-C) nelle rispettive fasi nanoporose ϵ orientate (D-F)

Recentemente anche per il PPO è stato possibile realizzare film con fasi cristalline nanoporose α e β orientate: in particolare le orientazioni ottenute sono caratterizzate dall'orientazione degli assi di catena c rispettivamente paralleli $c//$ e perpendicolari $c\perp$ al piano del film [20].

La disponibilità di film con diversi tipi di orientazioni della fase cristallina non solo consente di stabilire caratteristiche strutturali fini (ad esempio valutazione sperimentale dell'orientamento dei vettori del momento di transizione di modi vibrazionali dell'ospite rispetto agli assi della catena polimerica) ma può anche essere rilevante per scopi pratici, quali, ad esempio, il controllo della diffusività dell'ospite mediante orientamento delle fasi cristalline nanoporose.

Controllo della diffusività dell'ospite mediante orientamento della fase cristallina nanoporosa

Vari studi hanno dimostrato che, a basse attività dell'ospite, l'assorbimento si verifica preferenzialmente nella fase cristallina nanoporosa [21] e che il comportamento del trasporto dell'ospite dipende molto dal tipo di orientamento della fase cristallina ospitante [22]. In particolare, è stata misurata la diffusività più bassa per i film di s-PS con fase nanoporosa δ che presentano un orientamento della fase cristallina uniplanare del tipo $a//c//$ ovvero con il piano a più alta densità parallelo al piano del film, mentre la diffusività più elevata è stata misurata per film con la fase nanoporosa ϵ con un orientamento di tipo $c\perp$ ovvero con i canali disposti perpendicolarmente al piano del film [23].

La possibilità di controllare la diffusività dell'ospite mediante l'orientamento della fase cristallina può essere utile per molteplici applicazioni. Ad esempio, per la realizzazione di sensori molecolari [24, 25], l'alta diffusività dell'orientamento $c\perp$ della fase cristallina nanoporosa ϵ è più adatta, perché massimizza la velocità di risposta del sensore. D'altra parte, per applicazioni che richiedono una stabilità a lungo termine dei co-cristalli, come nel caso dei film

La possibilità di controllare la diffusività dell'ospite mediante l'orientamento della fase cristallina può essere utile per molteplici applicazioni. Ad esempio, per la realizzazione di sensori molecolari [24, 25], l'alta diffusività dell'orientamento $c\perp$ della fase cristallina nanoporosa ϵ è più adatta, perché massimizza la velocità di risposta del sensore. D'altra parte, per applicazioni che richiedono una stabilità a lungo termine dei co-cristalli, come nel caso dei film

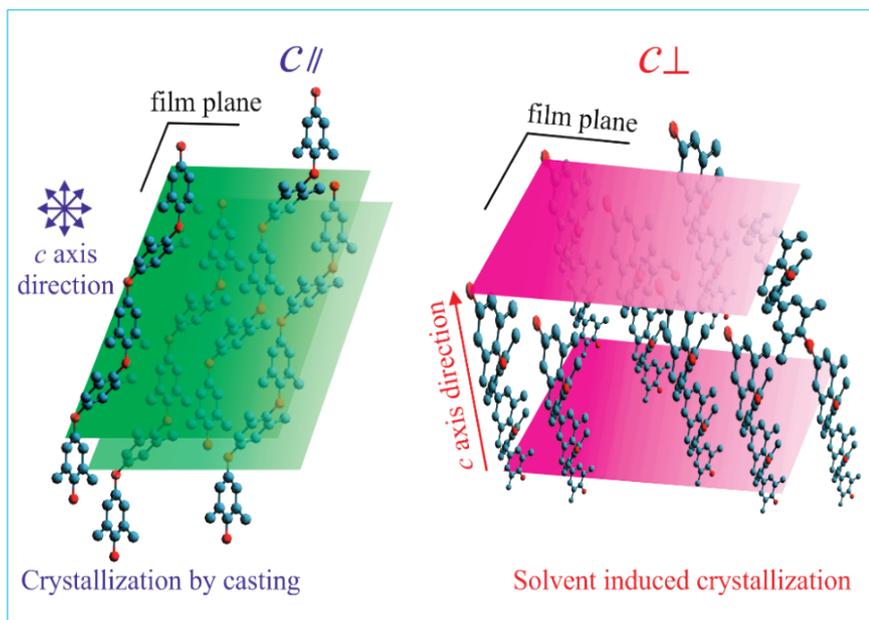


Fig. 4 - Rappresentazione schematica dell'orientazioni dell'asse di catena (c) nelle fasi cristalline nanoporose α e β del PPO. I simboli // e \perp indicano che tale asse è rispettivamente parallelo o perpendicolare al piano del film

che includono ospiti attivi (ad esempio fluorescente, fotoreattivo, antimicrobici ecc.) [2, 26, 27] la bassa diffusività ottenuta dall'orientazione uniplanare di tipo $a//c//$ della fase cristallina nanoporosa δ è senza dubbio da preferire.

Aerogel

Aerogel monolitici di s-PS e PPO ad alta porosità, che presentano reti tridimensionali di nanofibre altamente cristalline, possono essere facilmente ottenuti mediante estrazione con CO_2 supercritica del solvente presente nei gel fisici [28, 29]. Particolarmente interessanti sono gli aerogel che presentano fasi cristalline nanoporose, perché mostrano, oltre alla porosità amorfa tipica di altri aerogel polimerici, anche la nanoporosità cristallina tipica delle fasi δ e ϵ per s-PS [28] (Fig. 5) ed α e β per il PPO [29]. Le misure di assorbimento di composti organici volatili (VOC), sia dalla fase gassosa a basse pressioni [28, 29] sia dalle soluzioni acquose diluite [28], han-

no dimostrato che gli aerogel delle fasi nanoporose presentano alta capacità di assorbimento, dovuta all'assorbimento di molecole nelle fasi cristalline nanoporose, associata all'elevata cinetica di assorbimento tipica degli aerogel (grazie alle notevoli porosità e aria superficiale) [30, 31]. Misure di cinetiche di assorbimento e desorbimento hanno dimostrato che l'uso di aerogel di s-PS con fase nanoporosa δ consente di aumentare la diffusività apparente dell'ospite di diversi ordini di grandezza (fino a 7!), rispetto a quanto riscontrato nei film caratterizzati anch'essi dalla fase nanoporosa δ [28].

Gli aerogel cristallini di polimeri caratterizzati da fasi cristalline nanoporose, grazie alla loro cinetica veloce e all'elevata capacità di assorbimento dei VOC, nonché alla loro buona maneggevolezza e stabilità, sono particolarmente adatti per realizzare materiali di assorbimento atti a rimuovere tracce di inquinanti dall'acqua e dall'aria [28, 29]. Va sottolineato, infine, che particolarmente interessanti sono gli aerogel a base di PPO. Questi ultimi presentano un'eccellente capacità di assorbimento di inquinanti organici anche a basse attività e buona riciclabilità mediante rigenerazione termica. L'elevata temperatura di fusione (~ 250 °C), infatti,

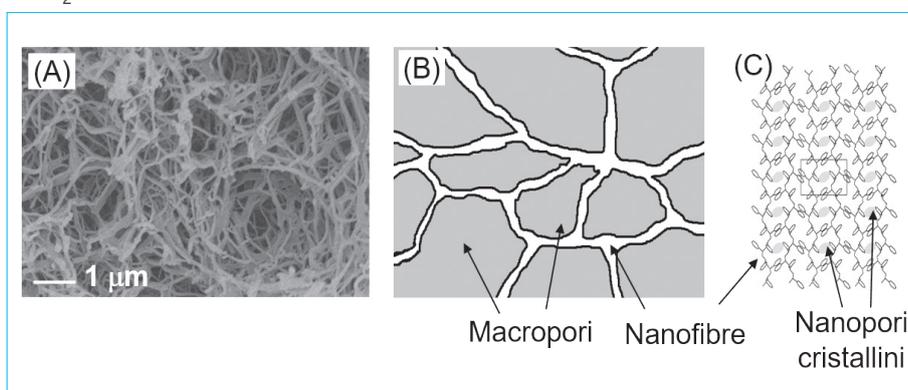


Fig. 5 - (A) Tipica fotografia di microscopia elettronica di un aerogel a base di s-PS con porosità del 98% e fase cristallina nanoporosa δ . (B) Rappresentazione schematica della morfologia degli aerogel caratterizzati da macropori e nanofibre con struttura cristallina nanoporosa (C)

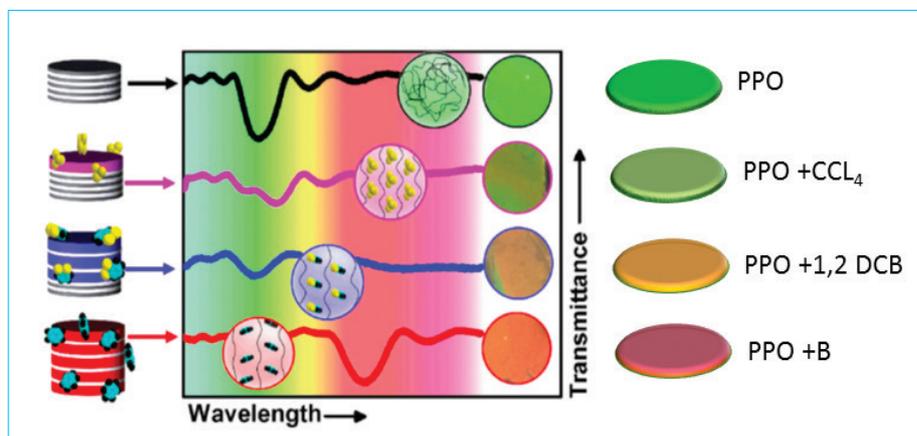


Fig. 6 - Rappresentazione schematica della formazione di co-cristalli PPO-VOC di un sensore colorimetrico (sinistra). Risposta ottica del sensore prima (curva in alto) e dopo esposizione a vapori di tetracloruro di carbonio (CCl_4), 1,2-diclorobenzene (1,2 DCB) e benzene (B). Gli inserti circolari evidenziano il cambiamento cromatico avvenuto dopo l'esposizione

garantisce un'elevata stabilità termica del monolita nonché un recupero semplice ed economico delle molecole assorbite mediante trattamenti termici anziché mediante estrazioni con solventi [29].

Possibili applicazioni

Le forme nanoporose-cristalline del PPO e dell's-PS essendo in grado di assorbire molecole di bassa massa molecolare, ad esempio i composti organici volatili (VOC) dall'acqua e dall'aria anche se presenti in basse concentrazioni (dell'ordine dei ppm e/o anche ppb), sono state proposte per molte applicazioni nei settori della separazione molecolare nonché dei sensori [24, 25, 28, 29].

Le fasi co-cristalline, analogamente, caratterizzate da un "host" polimerico e da "guest" attivi, sono state proposte come materiali avanzati, ad esempio, come materiali ottici (cromoforo, fluorescenti, foto-reattivi), ferroelettrici e paramagnetici [2]. Negli ultimi anni, è stato anche scoperto che la co-cristallizzazione, quando indotta da molecole ospiti non racemiche, può produrre film con intensa risposta chiroottica [2, 30-32]. Inoltre, grazie alla possibilità di disporre le molecole di bassa massa molecolare in modo equispaziato, ordinato ed orientato nello spazio in modi differenti, i materiali polimerici con fasi co-cristalline nanoporose rappresentano senza dubbio un approccio innovativo importante nell'area dei materiali attivi, caratterizzati solitamente da una distribuzione disordinata

di gruppi attivi in fasi amorphe. Infine, tra le possibili applicazioni di tali materiali va ricordato l'utilizzo delle fasi nanoporose per la realizzazione di packaging "attivi" in grado di aumentare la "shelf life" di prodotti ortofrutticoli (sono riportati studi su arance e lamponi rossi) [33, 34] nonché l'utilizzo di fasi polimeriche co-cristalline con include, nella fase co-cristallina, molecole con attività antimicrobica, quali ad esempio il carvacrolo [26] e/o l'esanale [27], in grado di garantire efficacia antimicrobica

nel packaging anche a lungo termine.

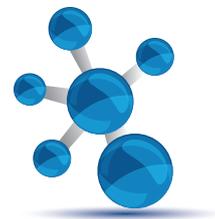
Di seguito si riporta, a titolo di esempio, una delle possibili applicazioni dei materiali innovativi polimerici nanoporosi per la realizzazione di sensori colorimetrici.

Sensori colorimetrici

I sensori molecolari sono delle strutture (complessi organici o inorganici) progettati per rilevare un singolo analita o una miscela di tali specie producendo una variazione rilevabile o un segnale. Essi danno luogo a cambiamenti nelle proprietà di assorbimento (registrati con spettroscopia UV-visibile), in intensità e lunghezza d'onda di assorbimento o chiralità.

In questo ambito si inseriscono i cristalli fotonici, in cui il rilevamento si basa sulla risposta ottica generata dalla variazione di indice di rifrazione efficace e periodicità di un reticolo dielettrico. Queste variazioni possono essere indotte dall'intercalazione di un analita all'interno della struttura e, in linea di principio, consentire risposte colorimetriche selettive.

Studi effettuati utilizzando un cristallo fotonico costituito da strati di acetato di cellulosa e di poli(*p*-fenilenossido) (PPO) hanno evidenziato che esponendo tale dispositivo a differenti analiti, quali ad esempio il tetracloruro di carbonio, il benzene e l'1,2-diclorobenzene, si osserva la formazione di fasi co-cristalline di PPO [25]. Ciò modifica profon-



damente lo spettro di riflettanza in tutto l'intervallo spettrale visibile, inducendo cambiamenti cromatici che possono essere rilevati ad occhio nudo [25]. Tali cambiamenti, differenti per specificità cromatica dell'analita, nonché per diversa risposta cinetica (specifica di ogni analita), rendono questo dispositivo, basato su un polimero altamente selettivo quale il poli(*p*-fenilenossido) (PPO), particolarmente promettente per fornire una risposta selettiva a composti organici specifici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. El Hasri, B. Ray, A. Thierry, J.M. Guenet, *Macromolecules*, 2004, **37**, 4124.
- [2] G. Guerra, C. Daniel, P. Rizzo, O. Tarallo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 2012, **50**, 305 e ivi citati.
- [3] O. Tarallo, G. Esposito, U. Passarelli, V. Petraccone, *Macromolecules*, 2007, **40**, 5471.
- [4] V. Petraccone, O. Tarallo, V. Califano, *Macromolecules*, 2003, **36**, 685.
- [5] A. De Girolamo Del Mauro *et al.*, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7577.
- [6] L. Paternostre, P. Damman, M. Dosiere, *Macromolecules*, 1999, **32**, 153.
- [7] D. Dasgupta *et al.*, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6110.
- [8] A. Saiani, J.M. Guenet, *Macromolecules*, 1999, **32**, 657.
- [9] C. Daniel, J.G. Vitillo, G. Fasano, G. Guerra, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 969.
- [10] S.J. Horikiri, *Polym. Sci. A2*, 1972, **10**, 1167.
- [11] H. Marubayashi, S. Asai, M. Sumita, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1384.
- [12] S.M. Kuznicki *et al.*, *Nature*, 2001, **412**, 720.
- [13] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998.
- [14] P. Sozzani *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 1816.
- [15] C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Macromolecules*, 1997, **30**, 4147.
- [16] V. Petraccone *et al.*, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3663.
- [17] C. Daniel, S. Giudice, G. Guerra, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1028.
- [18] B. Nagendra *et al.*, *Macromolecules*, 2019, **52**, 9646.
- [19] A.R. Alburnia, P. Rizzo, G. Guerra, *Chemistry of materials* 2009, **21**, 3370.
- [20] P. Rizzo, C. Gallo, V. Vitale, O. Tarallo, G. Guerra, *Polymer*, 2019, **167**, 193.
- [21] G. Guerra, C. Manfredi, P. Musto, S. Tavone, *Macromolecules*, 1998, **31**, 1329.
- [22] V. Venditto *et al.*, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2205.
- [23] A.R. Alburnia, P. Rizzo, G. Guerra, *Polymer*, 2013, **54**, 1671.
- [24] P. Pilla *et al.*, *Sensors*, 2009, **9**, 9816.
- [25] P. Lova *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.* 2016, **8**, 31941.
- [26] A.R. Alburnia *et al.*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2014, **52**, 657.
- [27] P. Rizzo, A. Cozzolino, G. Guerra, *Macromolecules*, 2019, **52**, 2255.
- [28] C. Daniel *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2013, **34**, 1194 e rif. ivi citati.
- [29] C. Daniel *et al.*, *Polymer*, 2016, **105**, 96.
- [30] P. Rizzo *et al.*, *Macromolecules*, 2014, **47**, 2616.
- [31] P. Rizzo *et al.*, *Chem. Comm.*, 2014, **50**, 8185.
- [32] P. Rizzo *et al.*, *Journal of Americal Chemical Society*, 2011, **133**, 9872.
- [33] P. Rizzo *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **46256**, 1.
- [34] A.M. Giuffrè *et al.*, *Food Control*, 2019, **97**, 105.

“Advanced” Polymer Materials with Co-Crystalline and Crystalline-Nanoporose Phases

Polymeric co-crystalline phases are structures where a polymeric host “cage” and low-molecular-mass molecules “guest” are co-crystallized. By guest removal it is possible to obtain nanoporous-crystalline phases, characterized by voids (cavities or channels), capable to include suitable guest molecules. Polymeric materials with co-crystalline and crystalline-nanoporous phases have been proposed for many applications.