

Università degli Studi di Salerno

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Chimica e Biologia



TESI DI DOTTORATO DI RICERCA IN CHIMICA

Abstract in italiano

Polymorphism and co-crystalline phases of polymers

Tutor

Prof. Gaetano Guerra

PhD student

Gianluca Fasano

Matr. 8880700098

X Ciclo – Nuova serie- a.a. 2011-2012

Fasi cristalline sono estremamente rilevanti per le proprietà e le applicazioni di molti materiali polimerici. In effetti, il loro ammontare, la struttura e morfologia costituiscono i principali fattori di controllo delle proprietà fisiche delle fibre, dei film e materiali termoplastici e può essere rilevante anche per le proprietà di gomme e geli.

È anche ben noto che proprietà di lavorazione e fisiche di materiali basati su polimeri sono fortemente influenzati dal polimorfismo (cioè la possibilità per un dato polimero a cristallizzare in diverse forme cristalline) e mesomorfismo (cioè il verificarsi di "disordinate" fasi cristalline, caratterizzate da un grado di organizzazione strutturale che è intermedia tra le fasi cristalline e amorfe).

Diverso è stato il destino di forme polimeriche co-cristalline, vale a dire le strutture costituite da una matrice polimerica co-cristallizzata con una molecola a basso peso molecolare.

Sistemi composti da polimeri solidi e da molecole a basso peso molecolare possono trovare diverse applicazioni pratiche, incluse le applicazioni avanzate. In diversi casi, additivi (spesso impropriamente denominato come molecole ospiti) sono semplicemente dispersi a livello molecolare in polimerici fasi amorfe, anche se spesso, per ridurre la loro diffusività, le molecole attive sono covalentemente attaccate alla catena del polimero, mediante polimerizzazione di opportune unità monomeriche.

Un metodo alternativo più semplice per ridurre diffusività delle molecole attive in polimeri solidi e per impedire loro auto-aggregazione consiste nella formazione di co-cristalli con polimero adatto. Forme polimeriche co-cristalline sono abbastanza comune per i diversi polimeri regolari e stereoregolari, come ad esempio polistirene isotattico e sindiotattico (s-PS), poli-p-metil-stirene sindiotattico, poli-m-metil-stirene sindiotattico, poli-p-cloro-stirene sindiotattico, poli-p-fluoro-stirene sindiotattico, polietilenossido, poli (acido muconico), polyoxacyclobutane, poli (fluoruro di vinilidene), polimetilmetacrilato sindiotattico.

La rimozione delle molecole ospiti a basso peso molecolare provenienti da co-cristalli è in grado di generare fasi cristalline nanoporose. A questo proposito, vale la pena osservare che le strutture cristalline nanoporose possono essere ottenute per una grande varietà di composti chimici: inorganici (es, zeoliti), metallo-organici così come organici.

La rimozione delle molecole ospiti a bassa massa molecolare genera riarrangiamenti delle catene del polimero ospitante, generalmente portando a forme cristalline che, come al solito per polimeri, presentano una densità superiore alla fase amorfa. Tuttavia, in pochi casi (a nostra conoscenza, fino a ora solo per s-PS), utilizzando opportune condizioni di rimozione delle molecole ospiti, si ottengono forme cristalline nanoporose, che hanno una densità decisamente inferiore a quella delle fasi amorfe corrispondenti.

Poli-4-metil-1-pentene isotattico (i-P4MP1) è un polimero caratterizzato da un polimorfismo complesso e 4 forme diverse cristalline, alcune delle quali sono ottenibili solo mediante cristallizzazione con solvente, sono state descritte in letteratura.

Aerogel monolitici e altamente cristallini di isotattico poli (4-metil-pentene-1) (i-P4MP1) sono stati preparati per estrazione del solvente con anidride carbonica supercritica da gel termoreversibili. I cross-link dei geli di i-P4MP1, a seconda del solvente, possono essere costituiti da fasi cristalline pure (I o III o IV) o da fasi co-cristalline polimero-solvente (per cicloesano e carbonio gel tetracloruro). Gel con fasi co-cristalline portano a aerogel che esibiscono la forma cristallina più densa II mentre tutti gli altri gel considerati portano ad aerogel che esibiscono la forma I termodinamicamente più stabile.

L'effetto del solvente sulla struttura e la morfologia dei pori degli aerogel è stato studiato mediante microscopia elettronica a scansione e misure di assorbimento di N₂. In tutti i casi gli aerogel presentano strutture porose con macropori e mesopori di eterogenee dimensioni ma senza micropori.

Il poli (2,6-dimetil-1,4-fenilen)ossido (PPO) è un polimero lineare regolare, che come s-PS ha il vantaggio di essere un polimero termoplastico commerciale. Il PPO presenta un volume libero elevato e presenta una fase amorfa ultrapermeabile ed è viene usato come un materiale di membrana con parametri permeazione alte. Sebbene pochi studi hanno riscontrato che fasi cristalline di PPO possono svolgere un ruolo in assorbimento di gas e processi di trasporto, non è stata riportata alcuna correlazione tra la quantità o natura della fase cristallina e le molecole ospiti. Ciò è dovuto principalmente alla scarsità di informazioni disponibili in letteratura relativi alle fasi cristalline di PPO.

Modificazioni cristalline, con pattern di diffrazione raggi-X differenti, sono stati ottenuti per il PPO, mediante procedure di essiccamento del gel come pure da cristallizzazione indotta da solventi in film amorfi. La scelta del solvente permette di controllare la natura della fase cristallina. Entrambi i campioni amorfi e semicristallini di questo polimero commerciale termoplastico presentano un alto assorbimento di molecole ospiti come, ad esempio, benzene o tetracloruro di carbonio, sia da fasi vapore e da soluzioni acquose diluite.

Sorprendentemente, i campioni semicristallini PPO presentano una solubilità molto superiore ai campioni di PPO completamente amorfi. Questi esperimenti di assorbimento, nonché misure di densità e esperimenti BET, indicano chiaramente che le fasi cristalline di PPO ottenute sono nanoporose.

Infine, sono riportate le procedure di preparazione e la stabilità termica della fase co-cristallina PPO/ α -pinene e le analisi FTIR e VCD.

In particolare fasi co-cristalline con molecole ospiti racemiche e non-racemiche sono state preparate e caratterizzate. I dati sperimentali indicano che la forma co-cristallina PPO/ α -pinene è chirale, ossia la cella unitaria include tutte eliche destre o sinistre polimeriche rispettivamente con (1S-(-) e (1R) - (+) α -pinene.