

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO
DIPARTIMENTO DI CHIMICA E BIOLOGIA
"ADOLFO ZAMBELLI"



TESI DI DOTTORATO DI RICERCA
IN
SCIENZE CHIMICHE, BIOLOGICHE E AMBIENTALI

Proprietà ed Applicazioni di
Polimeri Nanoporoso-Cristallini

TUTOR
PROF. PAOLA RIZZO

DOTTORANDO
Antonietta COZZOLINO
[8801800002]

CO-TUTOR
PROF. GAETANO GUERRA
PROF. CHRISTOPHE DANIEL

COORDINATORE
PROF. CLAUDIO PELLECCIA

CICLO XXXV – 2019-2022

ABSTRACT

Le forme nanoporoso-cristalline (NC), cioè con struttura cristallina che presenta nanocavità o nanocanali all'interno del reticolo cristallino, sono possibili solo per due polimeri, entrambi disponibili in commercio: il polistirene sindiotattico (sPS) e il poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene)ossido (PPO). In particolare, due fasi NC di sPS, denominate delta (δ) ed epsilon (ϵ), che mostrano i pori sotto forma di cavità o canali, sono state ben descritte e caratterizzate in letteratura sin dal 1994 e dal 2007, rispettivamente; mentre, per il PPO, evidenze della formazione delle fasi NC sono state stabilite soltanto nel 2011.

Le fasi NC presentano diverse caratteristiche che le rendono interessanti per molti campi industriali, ad esempio possono assorbire molecole ospiti di opportuna dimensione anche a bassa attività sia da acqua che da aria, rendendo tali polimeri utili per applicazioni come purificazione dell'aria e dell'acqua e/o come sensori molecolari.

Inoltre, la capacità di assorbire tali molecole ospiti all'interno del reticolo NC, portando alla formazione di fasi co-cristalline (CC), può aprire la possibilità di applicazioni di questi materiali polimerici CC, in molti campi diversi, a seconda della natura chimica della molecola ospite stessa, come per esempio la fluorescenza, la fotoreattività, il magnetismo, la ferroelettricità e in campo antimicrobico.

La presente tesi di dottorato di ricerca mira ad indagare su nuove proprietà oltre che su possibili applicazioni di questi peculiari polimeri termoplastici e gli obiettivi raggiunti sono di seguito riportati.

In primo luogo, le analisi di diffrazione ai raggi x (WAXD) e le misure di spettroscopia infrarossa (FTIR) hanno mostrato la formazione di due forme NC (e CC) ben distinte di PPO, denominate alfa (α) e beta (β). Queste due forme NC α e β non solo mostrano un diverso impacchettamento delle catene ma anche conformazioni della catena leggermente diverse ($c = 5.28$ e 5.47 Å, rispettivamente). Inoltre, la forma α è favorita da molecole idrofobiche (con solubilità inferiore a $0,11$ mmol per 100 mL di acqua) e voluminose (con volume molecolare superiori a 230 Å³) mentre la forma β (caratterizzata da un più alto valore di periodicità della catena) è favorito da molecole idrofile (con solubilità superiore a 2 mmol per 100 mL di acqua) e piccole (con volume molecolare inferiore a 149 Å³).

Un altro aspetto importante che è emerso è stata la forte influenza dell'orientazione della fase NC α del PPO rispetto al piano del film sulla diffusività delle molecole ospiti. In particolare, i film NC di PPO mostrano una maggiore diffusività dell'inquinante percloroetilene (PCE) da fase vapore

($5.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) così come da soluzioni acquose ($2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) quando l'orientazione della fase NC α è preferenzialmente perpendicolare al piano del film (orientazione c_{\perp}). Nello specifico, i valori di diffusività sono più alti che per i film con orientazione c_{\parallel} ($1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) e molto superiore a quello dei film NC di sPS ($6.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Inoltre, l'assorbimento delle molecole ospiti per i film NC c_{\perp} PPO, quando espresso come massa di *guest* per volume di polimero, risulta molto più alto che per le polveri e gli aerogel NC di PPO. Questo vantaggio diventa molto importante considerando che per la maggior parte dei processi di depurazione il fattore limitante è il volume del materiale assorbente.

Inoltre, è stato anche riscontrato che i valori di diffusività delle molecole di PCE in film NC di PPO che presentano un'elevata area superficiale (fino a $620 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sono anche molto superiori a quelli dei film NC di PPO orientati c_{\perp} , sia per assorbimento dalla fase vapore ($3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) che da soluzioni acquose diluite ($3.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Queste caratteristiche rendono i film NC di PPO (soprattutto quelli con un'area superficiale elevata) particolarmente adatti per la purificazione dell'aria e dell'acqua.

Ancora, sono stati riportati risultati preliminari su potenziali sensori di gas realizzati con film/rivestimenti di PPO. Sono stati proposti due approcci basati su due diversi metodi di trasduzione: elettrico ed ottico. A proposito dell'approccio elettrico, è stato proposto un potenziale indicatore di gas basato su un semiconduttore isolante metallico. Questo dispositivo presenta un rivestimento in PPO (con spessore $\approx 1 \mu\text{m}$) come materiale dielettrico tra due contatti metallici di oro. Quando è esposto a diversi gas (ad esempio, metiletiletone e tetracloruro di carbonio), viene raggiunto un diverso modello di risposta; quindi, sembra possibile una discriminazione tra diverse sostanze chimiche volatili. Per quanto riguarda l'approccio ottico, film di PPO contenenti 1–2% in peso del fluoroforo umbelliferone sono stati testati con vapori saturi di cloroformio. Una volta esposto a questi vapori, la fluorescenza si accende rapidamente entro i primi minuti grazie all'effetto di solvatazione fornito dai vapori polari. Tale risposta vapocromica è apparsa reversibile anche dopo molti cicli. L'intera serie di dati ha suggerito che i film/rivestimenti di PPO potrebbero essere molto adatti per lo sviluppo di nuovi materiali avanzati per il rilevamento dei vapori di composti organici volatili nocivi.

Inoltre, è stato esplorato l'assorbimento di acidi carbossilici in fasi NC orientate assialmente di sPS. I principali risultati che sono stati osservati sono che le fasi ϵ di sPS possono ospitare nei canali cristallini molecole legate da legame ad idrogeno a formare un "polimero" (ad esempio con l'acido bicarbossilico adipico). Questo potrebbe essere particolarmente interessante per i film che esibiscono l'orientazione c_{\perp} , nei quali i canali cristallini e quindi i "polimeri lineari" legati da

legami ad idrogeno sono preferenzialmente perpendicolari al piano del film. Questa procedura potrebbe eventualmente portare alla formazione di “polimeri lineari” semiconduttori isolati perpendicolari al piano di film isolanti di sPS, per nuove membrane con proprietà elettriche.

Infine, è stato osservato il fenomeno della cristallizzazione associato all'insolita induzione di orientazione assiale in fibre non stirate di sPS. Diversi *guest* (come solvente puro o in soluzioni acquose diluite) sono stati testati scoprendo che sono in grado di indurre una cristallizzazione nelle fasi CC associata ad un alto grado di orientazione assiale (nell'intervallo $0.7 < f_c < 0.8$). Questo alto grado di orientazione assiale può essere mantenuto completamente anche dopo la rimozione delle molecole *guest*, portando alle corrispettive fasi NC. Il verificarsi dell'orientazione assiale migliora le proprietà meccaniche delle fibre di sPS e quindi potrebbe essere particolarmente rilevante dal punto di vista industriale.

Inoltre, sono state anche studiate nel tempo le fibre CC di sPS orientate assialmente che includono un antimicrobico naturale come molecola ospite (cioè eugenolo, carvacrolo e timolo). Queste fibre CC presentano un rilascio lento e controllato delle molecole in aria a temperatura ambiente; questo rilascio antimicrobico a lungo termine le rende utilizzabili per mesi in molte applicazioni biomediche dove l'inibizione della crescita dei microrganismi è cruciale.