

Abstract

I polimeri possono cristallizzare in differenti forme cristalline; il polimorfismo è il termine per indicare questa capacità. È noto che la processabilità e le proprietà fisiche dei materiali polimerici sono fortemente influenzati dal polimorfismo¹ e metamorfismo (che consiste nella formazione di fasi cristalline disordinate, caratterizzate da un grado di organizzazione strutturale intermedia tra quelle identificabili come fasi cristalline e quelle amorfe)^{2a}

La mia tesi di dottorato è stata incentrata sullo studio di film polimerici con fasi co-cristalline e /o cristalline nano porose. Molti polimeri sono in grado di formare co-cristalli in cui molecole a basso peso molecolare (guest) vengono inglobate nel reticolo cristallino del polimero. Negli ultimi due decenni è stato osservato che alcuni polimeri in grado di formare fasi co-cristalline, quali polistirene sindiotattico (sPS) e poly(2,6-dimetil-1,4-fenilenossido) (PPO), in seguito alla rimozione del guest, sono in grado di formare fasi cristalline nano porose capaci di assorbire opportune molecole anche a bassa attività. In particolare, durante la tesi mi sono occupata dello studio di possibili orientazioni molecolari che possono essere indotte dal solvente durante il processo di co-cristallizzazione, (cap2); di studiare lo sviluppo della risposta chiro ottica di film polimerici, in seguito a co-cristallizzazione con guest chirali (cap3) e di verificare la possibile applicazione di film polimerici, con fasi cristalline nano porose, per realizzare cristalli fotonici (cap4).

Nello specifico, nel capitolo 1 viene riportato una metodologia per ottenere fasi cristalline nano porose di film di sPS e una loro possibile applicazione. Questa fase cristallina nanoporosa disordinata assorbe rapidamente molecole a basso peso molecolare, anche da soluzioni acquose molto diluite. È noto in letteratura che la forma δ nanoporosa del sPS è anche in grado di assorbire etilene^{2b} e anidride carbonica^{2c-d}, che hanno effetti negativi per la conservazione delle verdure. L'attività dell'imballaggio attivo, basata sulla rimozione di molecole generati dalle verdure e dannose per la loro conservazione^{2e}, potrebbe essere completata dal lento rilascio di molecole antimicrobiche, incluse come "guest" nelle cavità della fase cristallina del film polimerico. Pertanto la preparazione di film co-cristallini di s-PS che includono "guest" con attività antimicrobica, in particolare il carvacrolo, è stata studiata e riportata nel capitolo 1. È stata analizzata la cinetica di rilascio, in concentrazioni variabili di carvacrolo in film di spessore diverso. È stato osservato che la presenza dell'antimicrobico prevalentemente nella fase cristallina ne assicura un lento rilascio e questo garantisce una proprietà antimicrobica a lungo termine.

Nel capitolo 2 è stato riportato lo studio delle possibili orientazioni molecolari, che possono essere sviluppate in film polimerici che tendono a dare fasi co-cristalline. Fino ad ora questo fenomeno era stato osservato solo per film di sPS. In particolare è stato evidenziato che anche altri polimeri, quali il poly(2,6-dimetil-1,4-fenilenossido) (PPO) e il poli (L-lattide) (PLLA), in grado di formare fasi co-cristalline possono sviluppare orientazioni durante il processo di co-cristallizzazione con solventi. Queste orientazioni potrebbero essere di aiuto in strutturistica per lo studio strutturale del PPO e del PLLA. Abbiamo anche osservato il fenomeno del ritiro in film di sPS in seguito alla formazione di fasi co-cristalline e allo sviluppo di orientazione. Al fine di minimizzare questo effetto è stata messa a punto una procedura che garantisca una maggiore stabilità dimensionale dei film di sPS.

Un altro aspetto del mio lavoro ha riguardato lo studio della risposta chiro ottica in film cristallini in presenza di un guest chirale temporaneo, come riportato nel capitolo 3. In particolare, è stato valutato il grado di polarizzazione circolare di film di sPS di diverso spessore e dei guests achirali, quali azulene e 4-nitroanilina, inclusi nella fase cristallina del polimero in seguito a processo di scambio dei guest chirali. Tali studi ci hanno consentito di approfondire il fenomeno della risposta ottica chirale in film di sPS cristallizzati con guests chirali.

Infine, nel capitolo 4, viene riportato come può essere realizzato un cristallo fotonico con materiali polimerici, ovvero un oggetto composto da due o più materiali aventi indice di rifrattioni differenti, alternati con una certa periodicità. Il principale vantaggio nell'utilizzo di polimeri consiste nella facilità e rapidità con cui si ottengono film sottili per spin coating e nel basso costo del materiale, a

differenza di manufatti costituiti da materiali inorganici, che richiedono procedure più complesse e costose.

Con lo scopo di realizzare un cristallo fotonico costituito da strati di PPO nano poroso è stato necessario caratterizzare film sottili di PPO amorfi e cristallini. Per tali studi sono state utilizzate tecniche quali IRRAs e ellissometria, come riportato nella sezione 4.3 del cap 4.

1. a) Tashiro, K.; Tadokoro, H. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Supplement 1989*; p 187 b) Corradini, P; Guerra, G. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, 100, 183
2. a) Auriemma, F.; De Rosa, C.; Corradini, P. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 181, 1–74. b) A. R. Alburnia, T. Minucci, G. Guerra, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1046. c) Larobina D., Sanguigno L., Venditto V., Guerra G., Mensitieri G., *Polymer* **2004**, 45, 429. d) Annunziata L., Alburnia A. R., Venditto V., Guerra G., *Macromolecules*, **2006**, 39, 9166 e) P. Rizzo; C. Daniel; A. De Girolamo Del Mauro; G. Guerra **2006** SA2006A22 Università di Salerno ID:1517898 Brevetto