



I polimeri coniugati e le loro applicazioni nella vita quotidiana

ALESSANDRO FRALEONI-MORGERA*

I polimeri coniugati sono materiali polimerici che hanno la peculiarità strutturale di presentare nella catena principale (il cosiddetto “backbone”) una successione ordinata di un legame semplice ed uno doppio, lungo tutta la catena (Figura 1). In generale, in questi materiali la catena principale è formata da atomi di carbonio, anche se esistono diversi esempi di polimeri coniugati nel cui backbone sono inclusi eteroatomi. Questa configurazione conferisce ai polimeri coniugati proprietà ottiche ed elettroniche simili a quelle dei semiconduttori inorganici, quali per esempio Silicio e Germanio, con una vera e propria struttura a bande, incluso un band gap (Figura 2) di entità variabile a seconda della struttura macromolecolare considerata.

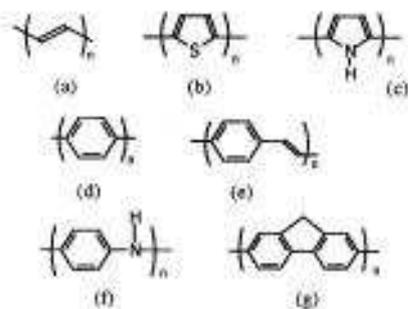


Figura 1 - Polimeri coniugati più comuni: (a) poliacetilene (PA); (b) politiofenene (PT); (c) Polipirrolo (PPy); (d) poli(*p*-fenilenvinilene) (PPV); (f) polianilina (PANI); polifluorene (PF).

Il prototipo di questa classe di polimeri è il poliacetilene (PA), che fu sintetizzato per la prima volta da G. Natta nel 1958 [1]; a causa della sua instabilità all'ossigeno e della sua scarsa processabilità (insolubile e infusibile), le sue proprietà vennero investigate però solo negli anni '70, quando in seguito ad una serie di studi condotti da Heeger,

McDiarmid e Shirakawa il PA rivelò la sua natura di semiconduttore intrinseco. Fu proprio grazie a queste scoperte che i tre ricevettero, nel 2000, il premio Nobel per la chimica [2].

Oltre al PA esiste una grande varietà di polimeri coniugati: tra questi possiamo menzionare il poli(*p*-fenilenevinilene) (PPV), il politiofene (PT), il polifluorene (PF), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), nonché una serie di derivati funzionalizzati di queste strutture di base e di copolimeri derivanti in vario modo dalle strutture di base evidenziate in Figura 1.

I polimeri coniugati possono essere utilizzati tal quali, ovvero come semiconduttori. In alternativa possono essere “drogati”, ovvero subire modifiche delle loro caratteristiche elettroniche per mezzo di metodi chimici o fisici.

Nel primo caso il drogaggio (o doping) viene effettuato mediante aggiunta di un composto che estrae (drogaggio di tipo p, in pratica un'ossidazione) o dona (drogaggio di tipo n, ovvero una riduzione) elettroni dalla/allla catena macromolecolare. Attraverso questo procedimento la struttura elettronica del materiale viene sensibilmente modificata, aggiungendo in pratica dei livelli elettronici situati all'interno del bandgap. All'aumentare dell'entità del drogaggio questi livelli si organizzano in vere e proprie minibande, che si fondono poi con le bande di valenza e di conduzione a livelli di drogaggio elevati (Figura 3), portando di fatto ad una conduzione delle cariche elettriche di tipo metallico, fino a raggiungere conducibilità pari a quelle del rame [3].

Esiste anche la possibilità di drogare i polimeri coniugati mediante metodi cosiddetti “fisici”, ovvero estraendo/aggiungendo elettroni dallo/allo scheletro principale senza coinvolgere altre molecole. Questo può essere fatto per esempio mediante dispositivi elettronici, come transistor a effetto campo (cosiddetti FETs), anche se il meccanismo esatto di funzionamento di questo tipo di drogaggio non è ancora perfettamente chiaro.

Grazie a questa loro versatilità, i polimeri coniugati trovano quindi applicazione pratiche simili a quelle dei loro corrispondenti inorganici, in svariati settori tecnologici.

Figura 2 - Struttura a bande in un sistema π esteso:

- a) Ideale
- b) Reale
- BV = Banda di valenza
- BC = Banda di conduzione
- BG = bandgap

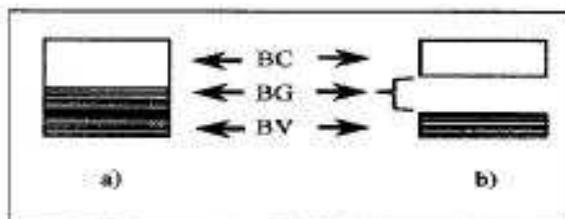




Figura 3 - Evoluzione del sistema di bande dei polimeri coniugati con l'aumentare del livello di drogaggio. In questa figura è rappresentato il caso di drogaggio di tipo p (ossidazione), ma lo stesso tipo di processo avviene anche per il drogaggio di tipo n, in cui però le mini bande intra-bandgap sono piene di elettroni

In particolare, quando questi materiali sono mantenuti nello stato semiconduttore possono essere utilizzati nella realizzazione di schermi piatti per telefonini e computer, transistor ed altri componenti elettronici, celle fotovoltaiche plastiche, materiale attivo in laser portatili. Sotto forma drogata sono invece usati come antistatici (per esempio in tappeti), per schermature elettromagnetiche (per es. in schermi per computer) o inibitori di corrosione (in vernici).

Pur avendo già trovato applicazioni commerciali, i polimeri coniugati non sempre sono stabili nel tempo all'ambiente e/o alle radiazioni luminose, anche se i meccanismi di degradazione sono in buona parte noti o comunque governabili. Le applicazioni pratiche di questi materiali dipendono quindi dalla possibilità di realizzare architetture macromolecolari adatte all'applicazione desiderata, e questo è possibile grazie alla chimica organica di sintesi, che permette di realizzare strutture monomeriche desiderate da polimerizzare in seguito. Per esempio, è noto che nel PPV uno dei punti di attacco del processo di fotoossidazione, che genera specie radicaliche reattive responsabili della distruzione dei legami coniugati e quindi delle proprietà elettroniche del polimero, è il sito dei protoni benzilici (Figura 4a). Realizzando polimeri in cui questa

posizione è resa non reattiva (Figura 4b), si ottengono perciò varietà di PPV stabili anche alla fotoossidazione.

Un altro interessante esempio di come sia possibile sfruttare la conoscenza della chimica organica, in questo caso abbinata a quella della chimica fisica, è invece rappresentato dalla regolazione della lunghezza d'onda di emissione dei politiofeni. È infatti stato verificato che questo parametro, di fondamentale importanza per le applicazioni nel settore della realizzazione di schermi piatti polimerici, dipende strettamente dal cosiddetto "grado di coniugazione" della catena polimerica, ovvero dal grado di sovrapposizione spaziale degli orbitali π lungo la catena principale.

Tale parametro, nel caso dei politiofeni, può essere facilmente variato agendo sulla mutua coplanarità degli anelli tiofenici, che può a sua volta essere variata in funzione del grado di rotazione degli anelli lungo il legame σ che congiunge due unità consecutive nel polimero. Realizzando configurazioni strutturali opportune (Figura 5a), si riesce a "forzare" il sistema ad assumere conformazioni con anelli successivi più o meno coplanari (Figura 5b), riuscendo a limitare (o ad aumentare, se la configurazione strutturale è stata correttamente disegnata) il grado di coniugazione del sistema.

In conclusione i polimeri coniugati sono materiali che, pur

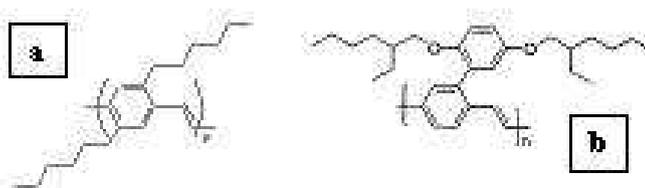


Figura 4 - PPA con protoni benzilici (a) e senza protoni benzilici reattivi (b)



Figura 5 - a) diade tiofenica in cui le catene alchiliche sostituenti sono in posizione cosiddetta "testa a testa", che introduce un fattore di tensione sterica tra i due anelli consecutivi; b) effetto di questa configurazione sul grado di mutua rotazione degli anelli tiofenici consecutivi nella catena macromolecolare.

di recente scoperta, promettono di rivoluzionare entro breve il nostro stile di vita, molto più in fretta di quanto potremmo aspettarci leggendo queste poche righe. Non è improbabile che nel giro di qualche anno entreremo in supermercati dai cui scaffali occhieggeranno confezioni di cereali con pacchetti sui quali scorreranno immagini pubblicitarie video, che esalteranno i pregi dei cornflakes di turno. Oppure, al reparto frigo potremo controllare lo stato di conservazione del latte verificandolo da un apposito indicatore luminoso stampato sull'esterno della confezione. O ancora, verificheremo le previsioni del tempo da display giganti appesi sulle pareti-schermo di casa, prima di andare a fare un picnic portandoci la coperta fotovoltaica per alimentare il frigo da campo. La plastica semiconduttiva promette questo e molto altro ancora, e le prime avvisaglie di questa rivoluzione sono già in commercio, riconoscibili nei primi telefonini e rasoi elettrici con display luminoso polimerico (Figura 6).



Figura 6 - a) Rasoio elettrico con display basato su tecnologia PLED; b) telefono cellulare con display PLEDs monocromatici verdi. Entrambi gli oggetti sono già commercializzati.

Note bibliografiche

- [1] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mater. Nat. Rend.*, **1958**, 8, 25
- [2] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2574
- [3] A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 2002, 125, 23

