

Polipirrolo: un polimero conduttore

Ermelinda Falletta,* Cristina Della Pina

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica "Lamberto Malatesta"

Università degli Studi di Milano - via G. Venezian, 21-20133, Milano.

E-mail: ermelinda.falletta@unimi.it

Riassunto

Tra i polimeri organici intrinsecamente conduttori il polipirrolo occupa un posto di particolare rilievo grazie alle sue straordinarie caratteristiche chimico-fisiche che lo rendono sempre più prezioso nelle applicazioni in campo tecnologico. Per quanto i film siano i materiali maggiormente noti ed impiegati anche le polveri trovano interessanti applicazioni. Di seguito verranno trattate le principali applicazioni del polipirrolo in campo elettronico.

Abstract

Among the organic intrinsic conducting polymers, polypyrrole occupies a place of particular importance because of its unique chemical and physical characteristics that make it increasingly valuable in technological applications. Although the film are the most known and used materials, even the dust found interesting applications. Here, the main polypyrrole applications in electronics will be treated.

Introduzione

Era l'11 marzo del 1954 quando l'italiano Giulio Natta annotava nella sua agenda "fatto il polipropilene" (fig. 1). Si apriva così la strada allo sviluppo ed alla realizzazione di nuove tecnologie applicate alle materie plastiche. La straordinaria intuizione di cui Natta disponeva lo portò presto ad indirizzare i propri sforzi nella realizzazione del poliacetilene, che sarebbe dovuto diventare il primo polimero organico con capacità di conduzione simili a quelle dei metalli. Tuttavia gli innumerevoli tentativi effettuati portarono soltanto ad un materiale di scarsa qualità e non conduttore. Soltanto nel 1975 all'Istituto di Tecnologia di Tokyo il professor Shirakawa ripeté la preparazione di questo materiale. Tuttavia accidentalmente lo studente preposto alla preparazione del polimero impiegò un forte eccesso di catalizzatore, ottenendo una sottile pellicola flessibile argentea simile ad un metallo laminato. Nell'Università della Pennsylvania Shirakawa in collaborazione con MacDiarmid e Heeger approfondì lo studio di questo nuovo materiale. Essi scoprirono che, esposto a vapori di iodio o bromo, il materiale ottenuto incrementava enormemente la sua conducibilità. Era stato preparato il poliacetilene conduttore.

Per aver scoperto i polimeri conduttori a A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid e H. Shirakawa fu conferito il premio Nobel per la chimica.

Negli anni successivi molti studi portarono alla preparazione di poliacetileni con conducibilità straordinariamente elevate (10^6 S/cm), simili a quelle dei metalli.

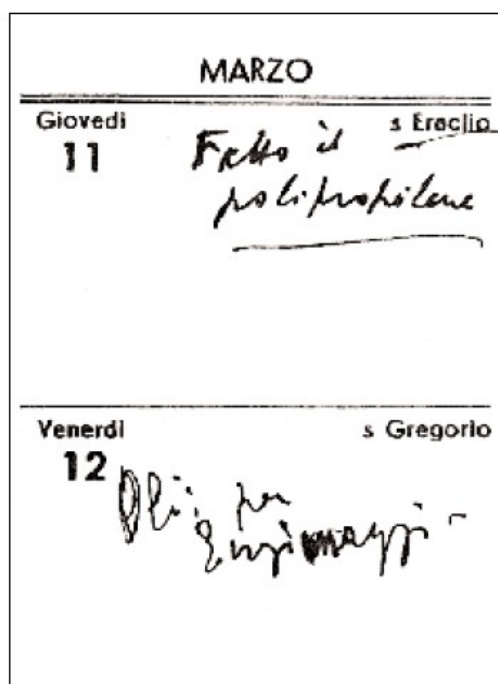


Figura 1. Pagina dell'agenda del 1954 del professor Giulio Natta

Polipirrolo: un polimero conduttore

I polimeri organici conduttori

I polimeri conduttori, detti anche “metalli sintetici”, sono composti organici policoniugati che presentano proprietà simili a quelle dei metalli e dei semiconduttori (fig. 2).

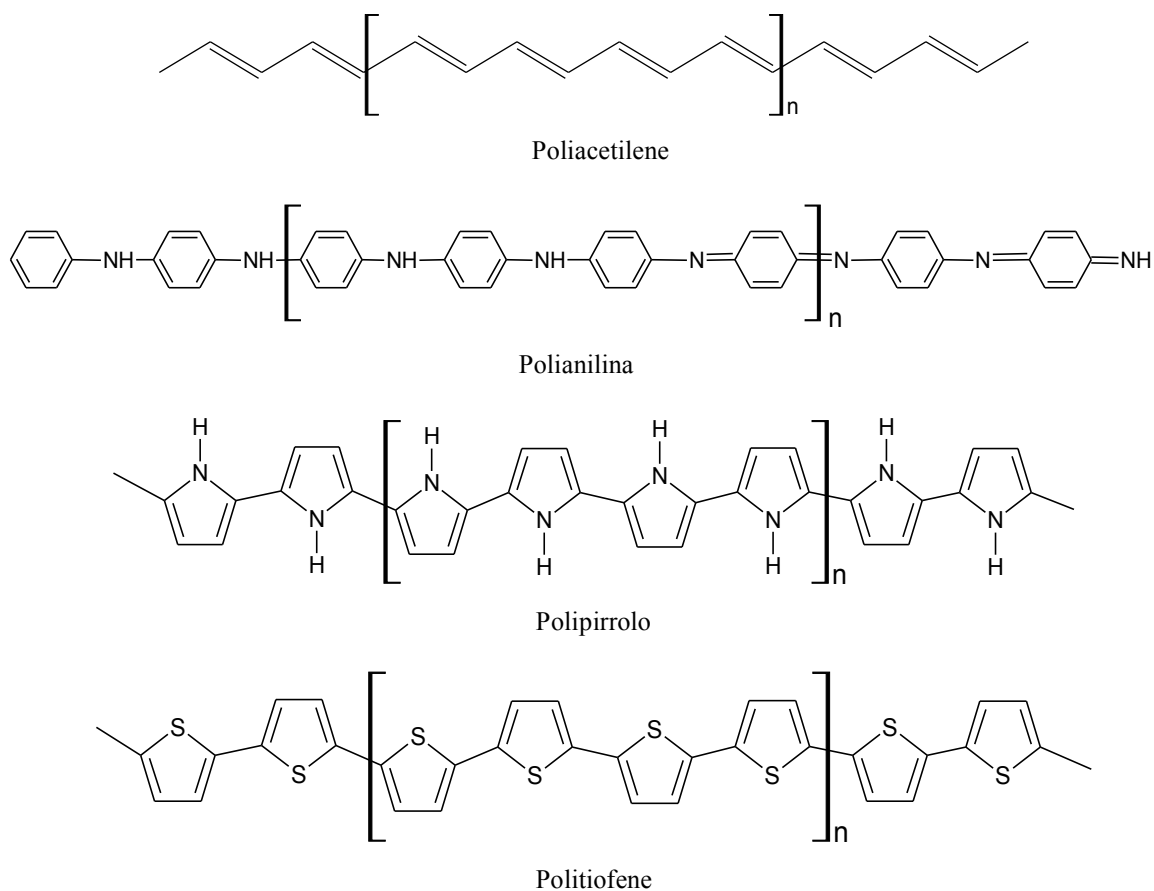


Figura 2. Esempi di polimeri organici conduttori

Gli elettroni dei legami coniugati possono essere facilmente rimossi o addizionati mediante opportuni “agenti dopanti”. I portatori di carica formati sono responsabili dei processi di conduzione. Nel caso della polianilina ad esempio la forma elettricamente conduttiva è quella del sale dell’emeraldina, ossia l’emeraldina base in cui metà degli anelli aromatici sono ossidati ed in forma chinoide e parte degli atomi di azoto (gli atomi di azoto imminico) sono protonati, mentre la forma non protonata, emeraldina base, è totalmente isolante (fig. 3).

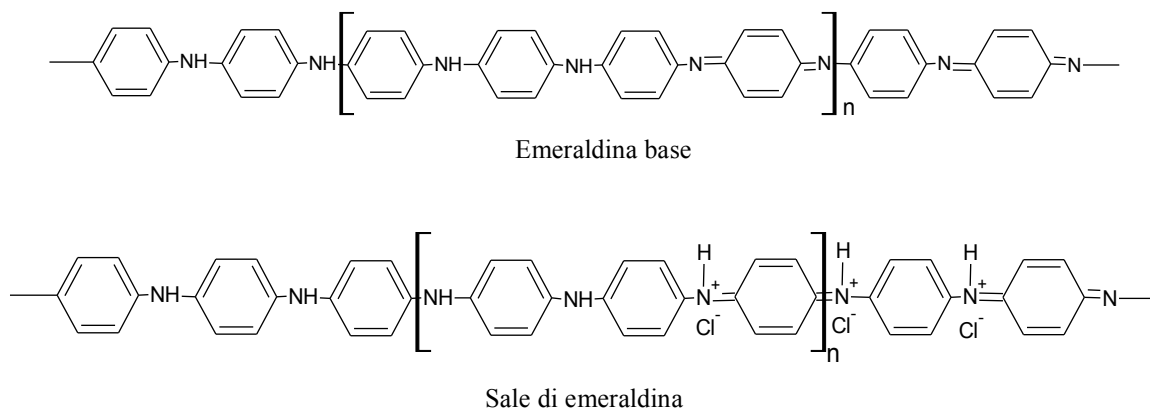


Figura 3. Polianilina isolante (emeraldina base) e polianilina elettricamente conduttiva (sale di emeraldina)

Inizialmente la conducibilità elettrica dei polimeri organici conduttori fu interpretata sulla base del “modello a bande”. Tuttavia ci si rese presto conto del fatto che questa teoria non riusciva a spiegare perché la conducibilità fosse associata a portatori di carica di spin zero e non ad elettroni delocalizzati. Le indagini successive portarono all’elaborazione di nuove teorie che si avvalgono del concetto di polarone.

Da un punto di vista chimico un polarone è un radicale ione con carica unitaria e spin 1/2, derivante dalla rimozione di un elettrone.[1] L’estrazione di un altro elettrone dal polimero porta alla formazione di un di-catione. Il secondo elettrone può essere rimosso da una parte neutra del polimero oppure dal polarone. Nel primo caso si forma un altro polarone, nel secondo caso invece si crea un di-catione compreso tra due cariche positive accoppiate attraverso la distorsione del reticolo (electron-phonon coupling), ossia un bipolarone, una struttura con due cariche positive associate con una forte distorsione del polimero. Per quanto possa sembrare insolito, la formazione di un bipolarone è preferita alla rimozione di un altro elettrone da un punto neutro della catena polimerica e questo perché l’energia guadagnata dalla distorsione reticolare è maggiore della repulsione coulombiana tra le due cariche presenti nella stessa parte del polimero.

I primi studi sui derivati del pirrolo

Lo studio dell’ossidazione del pirrolo è stato oggetto di interesse per molti anni ed ancora oggi affascina il mondo scientifico per le molteplici ed interessantissime applicazioni che questi materiali trovano.

Le prime esperienze al riguardo videro come protagonista Ciamician,[2] il quale trovò che i pirroli mediante trattamento con acido nitrico forniscono derivati della maleinimide.

Agli inizi del ‘900 Ciamician e Silber [3] studiarono il processo di autossidazione che il pirrolo subisce sotto l’influenza dei raggi luminosi, trasformandosi completamente in prodotti catramosi e carboniosi (che essi non caratterizzarono), in sali ammoniaci, in derivati cristallini complessi ed in imide succinica.

Negli stessi anni Angeli intraprese lo studio del comportamento del pirrolo in soluzione acetica in presenza di acqua ossigenata.[4] Egli notò che in queste condizioni il pirrolo si comporta nello stesso modo, portando alla formazione di un prodotto che possiede tutte le caratteristiche dell’imide succinica, ma contemporaneamente egli osservò la formazione di un altro prodotto colorato in nero, comunemente indicato come *nero di pirrolo* (*pyrrole black*), oggi noto come polipirrolo, insolubile in tutti i solventi ma solubile negli alcali.

Quello che colpì maggiormente l’attenzione di Angeli fu la grande somiglianza che questo composto presentava con le melanine. I passi avanti compiuti da allora sono stati tanti e molto importanti e sono stati volti soprattutto ad aumentare la processabilità di detti materiali.

Principali metodi di preparazione del polipirrolo

I metodi di preparazione dei polipirroli sono principalmente tre: polimerizzazione chimica,[5] elettrochimica [6] e fotochimica.[7]

Polimerizzazione chimica

La polimerizzazione chimica rappresenta il metodo più veloce e semplice da realizzare anche in scala industriale. Esso permette di ottenere elevate quantità di prodotto in breve tempo.

I più convenzionali metodi chimici vedono l’impiego di forti ossidanti inorganici in quantità stechiometrica come Fe^{3+} , Ag^+ , I_2 , Br_2 , [8, 9] Cu^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} , [10] a cui sono correlati i classici problemi ambientali di smaltimento dei sottoprodotti durante la fase di purificazione del polimero. Recentemente la polimerizzazione chimica del polipirrolo è stata rivalutata grazie alla possibilità di disporre di catalizzatori che permettono di impiegare ossidanti blandi ed eco-compatibili come aria, ossigeno molecolare e acqua ossigenata.

I catalizzatori più utilizzati a tale scopo sono i sali di Fe^{3+} , [8, 9] nonostante siano riportati in letteratura anche sistemi più complessi come $\text{AlCl}_3\text{-Cu-Cl}$. [11]

Recentemente il nostro gruppo di ricerca ha studiato attentamente l’attività catalitica dell’oro nanometrico in questo tipo di reazione. I nostri studi ci hanno permesso di dimostrare che, in soluzione acquosa ed in condizioni blande, le nanoparticelle d’oro sono in grado di catalizzare la polimerizzazione ossidativa del pirrolo impiegando aria, ossigeno molecolare o acqua ossigenata come ossidanti. [12]

La polimerizzazione chimica rappresenta un ottimo metodo per la preparazione di polipirroli sottoforma di polveri che, sebbene trovino impiego in diversi settori tecnologici, sono comunque materiali non fusibili e non processabili.

Polimerizzazione elettrochimica

Al fine di ottenere sistemi più trattabili da un punto di vista meccanico e quindi più processabili, la polimerizzazione elettrochimica sembra essere la soluzione migliore. L’impiego di pirroli 3-alcil sostituiti, inoltre, permette di ottenere film sottili, maggiormente flessibili e facilmente malleabili. In una reazione di polimerizzazione elettrochimica il monomero, sciolto in un opportuno solvente ed in presenza di un sale dopante, viene ossidato sulla superficie di un elettrodo mediante l’applicazione di un opportuno potenziale. Il pirrolo ha un potenziale di ossidazione più basso di

Polipirrolo: un polimero conduttore

quello di altri starters (tiofene, benzene,...) [13] e questo consente di condurre l'elettropolimerizzazione in elettroliti acquosi.[14] La polimerizzazione elettrochimica porta alla formazione di film (fig. 4) di spessore controllabile che trovano applicazioni in molti campi dell'elettronica.

Polimerizzazione fotochimica

Kobayashi [15] nei suoi studi riporta che le reazioni di polimerizzazione fotochimica possono essere suddivise in due categorie: reazioni di polimerizzazione fotochimica che impiegano trasferitori di carica intermedi e reazioni che consistono nella fotoeccitazione diretta del monomero. Similmente alla polimerizzazione chimica, la polimerizzazione fotochimica si basa sulla generazione di una specie ossidante in grado di ossidare il monomero a polimero mediante l'impiego di una radiazione. Generalmente il processo fotocatalitico viene realizzato mediante l'irradiazione con luce visibile o ultravioletta di un complesso metallico intermedio che agisce da trasferitore di elettroni.[9, 16] Alternativamente la fotopolimerizzazione

può essere condotta senza l'impiego di complessi intermedi, direttamente sul monomero, ottenendo ugualmente polimeri con buone proprietà chimico-fisiche.



Figura 4. Film sottile.

Principali applicazioni dei film di polipirrolo

Rispetto alle polveri che, come precedentemente affermato, risentono dei limiti di processabilità e solubilità i film compositi di polipirrolo sono materiali abbondantemente impiegati da diversi anni in molti campi dell'elettronica. Di seguito sono riportate alcune delle loro principali applicazioni

Sensori

Un gran numero di sensori per gas utilizza polimeri conduttori, sfruttando la loro particolare versatilità, proprietà di scambio ionico, proprietà conduttive. Essi possono formare strati selettivi in cui l'interazione tra gas analita e matrice conduttiva genera un cambio dei parametri fisici nel meccanismo di traduzione. Questo può avvenire perché tali materiali sono sistemi aperti all'assorbimento ad esempio di gas e questo provoca variazioni nelle proprietà elettroniche del polimero.

Alterando la struttura dei gruppi funzionali legati al polimero ed utilizzando differenti ioni dopanti si hanno cambi nella selettività e nella sensibilità. I dispositivi che si avvalgono di polimeri conduttori possono operare a temperatura ambiente, sono di facile costruzione, hanno dimensioni ridotte e consumano poco. I polipirroli ed i politiofeni mostrano variazioni di conducibilità quando esposti a gas ossidanti (NO_2) o riducenti (NH_3) [17-19] ed inoltre sono sensibili agli anioni. Il polipirrolo, nello specifico, è sensibile al perclorato ed al nitrato. Il concetto di **naso elettronico** (fig. 5) che mima quello dei mammiferi è ormai oggetto di ricerca e studio.



Figura 5. Riproduzione di un naso elettronico

Una caratteristica dell'organo olfattivo dei mammiferi è la presenza di una schiera di elementi sensibili a vari odori, che rispondono alle diverse molecole gassose.[20]

Il polipirrolo è il materiale di scelta per la costruzione di sensori con queste caratteristiche. Apportando specifiche variazioni al polimero si possono ottenere sensori sensibili a diversi analiti.[21] Pearce ottenne un naso elettronico sensibile verso 12 elementi.[22]

Con lo stesso principio possono essere realizzate **lingue artificiali** (fig. 6). Riul mise a punto una lingua artificiale costituita da 4 sensori, costituiti da film ultrafini di polipirrolo depositati su elettrodi d'oro.[23, 24] Questo dispositivo è in grado di distinguere i 4 gusti base: salato, acido, dolce e amaro. Alcuni di questi dispositivi, inoltre,

risultano sensibili a concentrazioni inferiori alla soglia umana (5 mM di NaCl o zucchero). Successivamente Riul costruì una lingua elettronica a 6 componenti: un elettrodo nudo, un elettrodo ricoperto di acido stearico, uno ricoperto di oligomeri di polianilina, uno rivestito di polipirrolo, uno rivestito di una miscela (1: 1 in peso) di acido stearico/oligomeri di polianilina, ed uno rivestito di una miscela (1: 1 in peso) di polipirrolo/acido stearico. Questo dispositivo è non solo in grado di discriminare tra i 4 gusti base ma è anche in grado di distinguere tra diverse tipologie di acqua minerale, tè, caffè con una sensibilità superiore al limite umano.[25, 26]



Figura 6. Riproduzione di una lingua elettronica

Un piccolo accenno meritano anche i **biosensori**: dispositivi che danno un segnale elettrico in seguito all'interazione con un analita, la sensibilità è legata alla presenza di un enzima immobilizzato nella struttura.[27]

Membrane

Una grande varietà di anioni possono essere incorporati nei film di polipirrolo. Gli anioni poi possono essere eliminati da questi materiali mediante scambio ionico, quando il materiale è messo a contatto con una soluzione ionica o mediante riduzione del polimero. Grazie a queste caratteristiche il polipirrolo può essere utilizzato come materiale per **pompe elettrochimiche**: i metalli pesanti sono trasferiti da una soluzione al pirrolo mediante elettroreduzione del materiale, successivamente, mediante ossidazione, questi verranno rilasciati in un'altra soluzione.

I film di polipirrolo trovano inoltre impiego anche nella realizzazione di membrane per la separazione di gas (tipo O_2 e N_2) e per pervaporazione.[28]

LED (Light Emitting Diodes)

I LED polimerici (PLED) (fig. 7) hanno suscitato molto interesse dalla scoperta dell'elettroluminescenza (EL) in un sottile strato di poli-fenilenvinilene da parte del gruppo di ricerca di Fried nel 1990.[29, 30]

I polimeri organici conduttori sono materiali potenzialmente luminescenti e possono rimpiazzare i materiali inorganici, soprattutto in quelle aree di mercato che necessitano di materiali con caratteristiche peculiari come leggerezza e flessibilità (ad esempio il mercato dei displays). Tutti i polimeri conduttori in forma di film sottile sono potenzialmente elettrocromici, sebbene il polipirrolo risulti essere il meno adatto.

I principali vantaggi che questi materiali offrono rispetto ai convenzionali materiali inorganici luminescenti attualmente impiegati sono: variazione della lunghezza d'onda alla quale emettono in seguito a modificazioni chimiche, basso voltaggio, flessibilità, facile processabilità, basso costo, possibilità di realizzare dispositivi con vasta area ed emissione di colori in tutto lo spettro del visibile. E' noto che le proprietà ottiche dei polimeri conduttori possono essere modificate anche mediante il controllo del doping.

L'elettrocromismo del polipirrolo tuttavia non è ancora ben noto a causa della rapida degradazione dei film durante l'uso.[31]



Figura 7. Alcune applicazioni dei PLED

Batterie leggere

Un'altra applicazione dei polimeri organici conduttori riguarda le batterie riciclabili, dove vengono impiegati come materiali elettronici estremamente leggeri.[31]

Condensatori

Mediante le convenzionali tecniche litografiche è stato fabbricato un condensatore costituito completamente da polimero, simile ai dispositivi semiconduttori con ossidi di metalli (MOS).

Mediante ossidazione chimica del pirrolo sulla superficie di una matrice di grafite porosa sono stati inoltre preparati elettrodi compositi per supercondensatori.[31]

Polipirrolo: un polimero conduttore

Rivestimenti anticorrosivi

Ferriera ed il suo gruppo di ricerca hanno ottenuto film di polipirrolo omogenei ed aderenti, trattando una superficie di acciaio su cui era stato depositato del pirrolo con acido nitrico diluito. E' stato dimostrato che la reazione dell'acido nitrico con il ferro porta alla formazione di ferro nitrato (FeN), che è responsabile della formazione di film omogenei ed aderenti di polipirrolo su ferro.[32]

Perché le polveri?

Se da una parte l'ottenimento di film sottili di polipirrolo risulta essere la scelta vincente per alcune applicazioni, dall'altra detti film talvolta risultano essere troppo sottili e troppo fragili per la realizzazione di altri dispositivi.

In alcuni casi infatti si predilige la preparazione di polveri di polipirrolo per ossidazione chimica, che possono essere impiegati come materiali conduttivi in diversi dispositivi.

Un altro limite cruciale per la preparazione di film di polipirrolo riguarda l'impiego di questi materiali nella creazione di elettrodi. Infatti, risulta estremamente difficile rivestire i fogli di alluminio di un collettore con film di polipirrolo. Di contro, la preparazione di polveri per ossidazione chimica presenta diversi vantaggi come la possibilità di una produzione massiva del materiale in modo facile, inoltre il metodo di rivestimento permette l'applicazione della polvere sui fogli di alluminio dei collettori.

Le polveri trovano altresì applicazione nelle batterie ricaricabili a Li/S, in alternativa al carbon black, normalmente impiegato come materiale conduttore.[33]

Alcune proprietà caratteristiche di materiali compositi, quali alta rigidità specifica ed alta resistenza, basso coefficiente di espansione termica e buona resistenza termica, fa sì che detti materiali possano essere impiegati come materiali di assorbimento radar (RAM)/strutture di assorbimento radar (RAS) quando all'interno della matrice polimerica viene aggiunto un *dielectric loss material*. Composti così strutturati mostrano caratteristiche di assorbimento di microonde con un aumento in peso trascurabile. Diversi studi hanno messo in evidenza la possibilità di utilizzare polveri di PPy come *dielectric loss material* per dispositivi RAM/RAS.[34]

Conclusioni

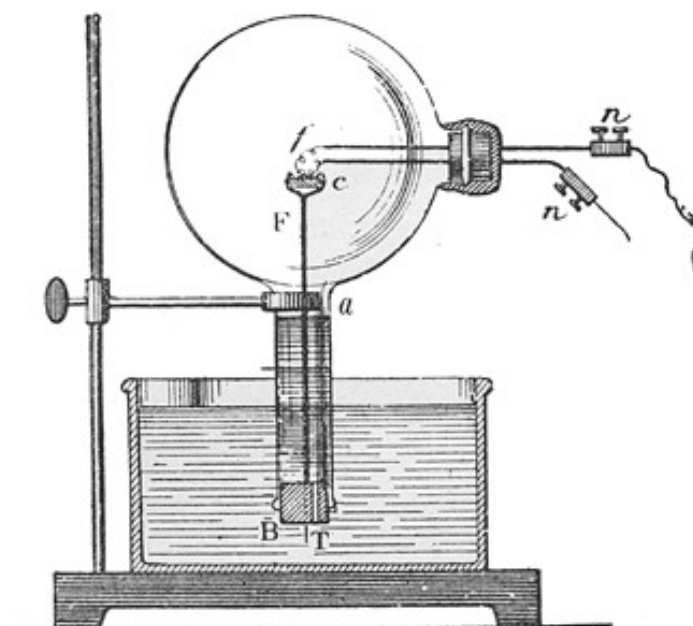
Per quanto detto e per quanto ancora ci sarebbe da dire le caratteristiche del polipirrolo fanno di questo materiale una straordinaria risorsa per lo sviluppo e la realizzazione di dispositivi elettronici sempre più piccoli, leggeri ed economici. Sebbene il mercato mondiale impieghi questo polimero in diversi settori, tutto il mondo scientifico è volto allo studio ed allo sviluppo di applicazioni sempre nuove, giocando ad esempio sulle facili modificazioni chimiche del monomero di partenza.

Ulteriori sforzi sono inoltre rivolti all'indagine approfondita del meccanismo di formazione del polimero ancora incerto, al miglioramento della riproducibilità dei dati finora raccolti, all'incremento di stabilità e selettività dei dispositivi già realizzati.

Bibliografia

- [1] M. Reed in Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, 1980, American Scientific Publishers.
- [2] Berliner Berichte, 1904, **37**,4212.
- [3] Questi Rendiconti 1° sem., 1912, 619.
- [4] Rendiconti Lincei, 1915, **vol. XXIV**, 2° sem., 3.
- [5] N. Toshima, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1992, **59**, 123.
- [6] N. C. Billingham, P. D. Calvert, Adv. Polym. Sci., 1989,**90**, 1.
- [7] A. W. Rinaldi, M. H. Kunita, M. J. L. Santos, E. Radovanovic, A. F. Rubira, E. M. Giroto, Eur. Polym. J., 2005, **41**, 2711.
- [8] H. V. Rasika Dias, M. Fianchini, R. M. Gamini Rajapakse, Polymer, 2006, **47**, 7349.
- [9] N. Toshima, O. Ihata, Synth. Met., 1996, **79**, 165.
- [10] Y. Kudoh, Synth. Met. 1996, **79**, 17.
- [11] N. Toshima, J. Tayanagi, Chem. Lett., 1990, 1369.
- [12] C. Della Pina, E. Falletta, M. Lo Faro, M. Pasta, M. Rossi, Gold Bulletin, in press.
- [13] J. Rodriguez, H. J. Grande, T. F. Otero, Handbook of organic conductive molecules and polymers, ed. H. S. Nalwa, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [14] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, Chem. Soc. Rev., 2000, **29**, 283.
- [15] N. Kobayashi, K. Teshima, R. Hirohashi, J. Mater. Chem., 1998, **8**, 497.
- [16] K. Yamada, Y. Kimura, S. Suzuki, J. Sone, J. Chen, S. Urabe, Chem. Lett. 2006, **35**, 908.
- [17] J. Miasik, A. Hopper, B. C. J. Tofield, Chem. Soc. Faraday Trans I, 1986, **82**, 1117.
- [18] T. Hanawa, S. Kuwabata, H. Hashimoto, H. Yoneyama, Synth. Met., 1989, **30**, 173.
- [19] S. Dong, Z. Sun, Z. Lu, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1988, 993.
- [20] H. V. Shurmer, P. Corcoran, J. W. Gardner, Sens. Actuator B Chem., 1991, **4**, 29.
- [21] D. M. Hudgins, Sens. Actuator B, 1995, **27**, 255.
- [22] T. C. Pearce, J. W. Gardner, S. Friel, P. N. Bartlett, N. Blair, Analyst, 1993, **118**, 371.

- [23] A. Riul, Jr. D. S. dos Santos, Jr. K. Wohnrath, R. Di Tommazo, A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira, Jr. D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, *Langmuir*, 2002, **18**, 239.
- [24] A. R. Riul, R. R. Malmegrim, F. J. Fonseca, L. H. Mattoso, *Artif. Organs*, 2003, **27**(5), 469.
- [25] A. Jr. Riul, R. R. Malmegrim, F. J. Fonseca, L. H. Mattoso, *Biosensors Bioelectro.*, 2003, **18**, 1365.
- [26] A. Jr. Riul., A. M. G. Soto, S. V. Mello, S. Bone, D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, *Synth. Met.*, 2003, **132**, 109.
- [27] B. D. Malhotra, A. Chaubey, *Sensor. Actuat.* 2003, **91**, 117.
- [28] J. Sarrazin, M. Persin, M. Cretin, *Macromol. Symp.*, 2002, **188**, 1.
- [29] A. Lux, S. C. Moratti, X. C. Li, A. C. Grimsdale, J. E. Davies, P. R. Raithby, J. Gruner, F. Cacialli, R. H. Friend, A. B. Holmes, American Chemical Society, *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, 1996, 202.
- [30] Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Brédas J. L., Lögdlund M., Salaneck W. R., *Nature*, 1999, **397** (6715), 121.
- [31] H. Ding, M. K. Ram, *Supramolecular Engineering of Conducting Materials*, 2005, 199.
- [32] C. A. Ferriera, S. Aeiyaeh, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 1801.
- [33] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S. H. Ng, G. X. Wang, Z. P. Guo, H. K. Liu, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 4634.
- [34] W. J. Lee, S. E. Lee, C. G. Kim, *Symposium on Composite Materials, 5th Korea-Japan Joint*, Matsuyama City, Ehime, Japan, ottobre 19-20, 2005, 25-26.



La combustion de soufre