

Relazione Scientifica sul 3° Anno di Attività

Nel corso del terzo anno del presente progetto di ricerca si è concluso il periodo passato dal dottorando Matteo Bessi dal CNR-ICCOM all'Università di Strasburgo, nel febbraio 2018. La restante parte del progetto si è poi svolta di nuovo presso i laboratori del CNR-ICCOM di Sesto Fiorentino, dove sono state portate a termine alcune attività iniziate a Strasburgo, con particolare riferimento ai test elettrochimici dei materiali preparati in Francia. Di seguito si riporta la sintetica descrizione dei progressi ottenuti.

1. Sintesi ed applicazione di materiali organici coniugati per la preparazione di idrogel conduttivi

Come si ricorderà dalla precedente relazione, nel corso del secondo anno di progetto erano state messe a punto le strategie sintetiche e le procedure di laboratorio necessarie per la preparazione di una serie di idrogel recanti all'interno del loro reticolo polimeri conduttori di diversa natura. La matrice idrogel prescelta (detta poliammidoammina, **PAA**) era stata ottenuta dalla co-polimerizzazione di tre diversi monomeri, metilene-*bis*-acrilammide (**MBA**), acido γ -amminobutirrico (**GABA**) e pentaetilenesammina (**PEHA**) (Figura 1), ed era stata poi modificata nei tre modi seguenti: (1) Intercalazione, tramite polimerizzazione *in situ*, di polianilina (emeraldina) come polimero conduttore (Figura 2a), senza formazione di legami covalenti stabili tra le due componenti; (2) inserimento di un monomero (detto **ABA**) atto alla formazione di un legame covalente con una catena di polianilina (Figura 3a); (3) inserimento di un monomero (detto **1-PPA**) atto alla formazione di un legame covalente con una catena di polipirrolo (Figura 3b).

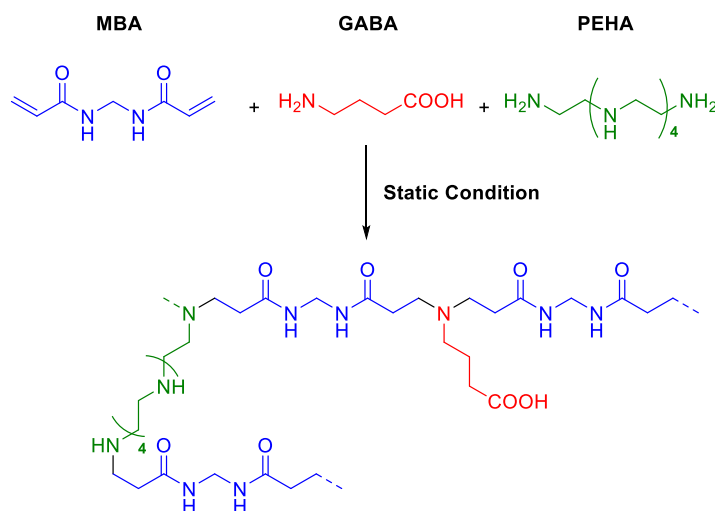


Fig. 1. Struttura della matrice idrogel originaria

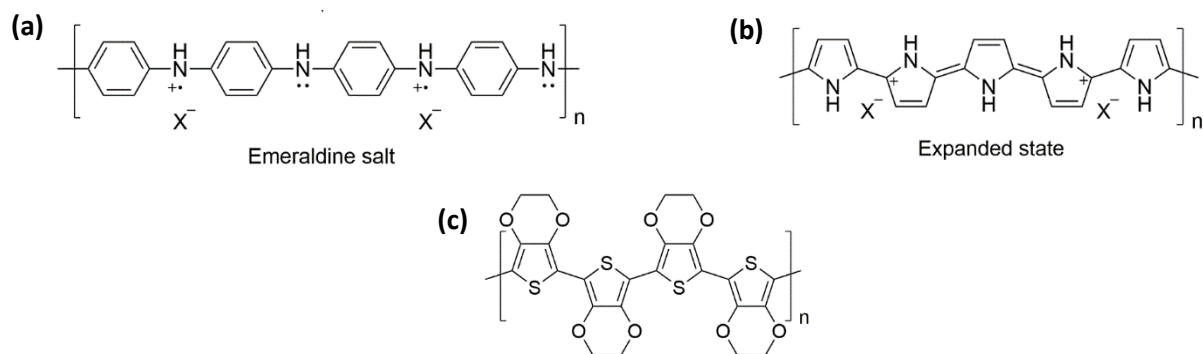


Fig. 2. Struttura dei polimeri conduttori inseriti nella matrice in figura 1; (a) polianilina (emeraldina); (b) polipirrolo; (c) PEDOT. Polianilina e polipirrolo sono mostrati in forma dopata (vedi testo).

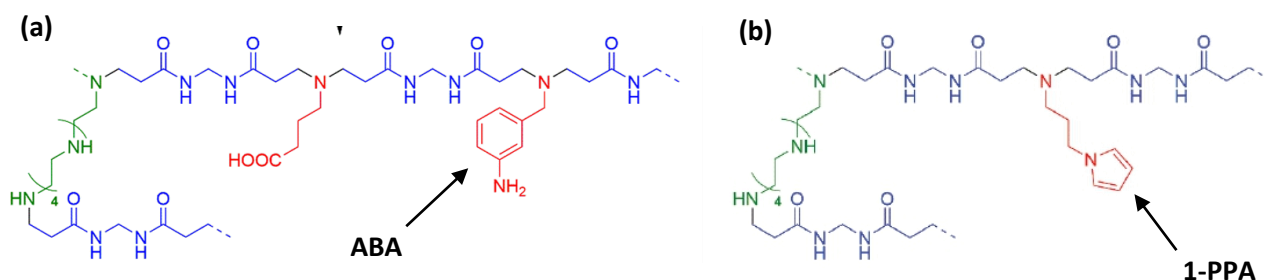


Fig. 3. Strutture delle matrici idrogel modificate con l'inserimento di monomeri funzionali

Nelle matrici idrogel rappresentate in Figura 3a,b erano poi stati formati i polimeri conduttori corrispondenti per mezzo delle stesse procedure di polimerizzazione utilizzate con l'idrogel originario, in modo da verificare possibili differenze in termini di proprietà elettrochimiche, potenzialmente dovute alla formazione di legami covalenti con la matrice.

Nel corso del terzo anno di progetto si è prima di tutto verificata la possibilità di inserire per intercalazione nella matrice **PAA** originaria anche polimeri conduttori diversi dalla polianilina, per poter confrontare i relativi valori di conducibilità elettrica, sfruttando procedure di polimerizzazione più blande di quelle già riportate, in modo da preservare meglio le proprietà meccaniche del materiale. La scelta è caduta sui ben noti semiconduttori organici polipirrolo (PPy) e PEDOT (Figura 2b,c), dato che la loro preparazione può essere condotta in condizioni piuttosto blande, senza l'utilizzo di acidi forti come HCl o di ossidanti robusti come APS, che sono invece richiesti per la preparazione della polianilina (vedi relazione precedente).

In effetti, la preparazione di PPy e PEDOT può essere ottenuta anche utilizzando specie ossidanti deboli come CuCl_2 o FeCl_3 .^{1,2} Per introdurre i due polimeri conduttivi abbiamo quindi deciso ancora una volta di impiegare una procedura in due passaggi simile a quella ottimizzata per l'introduzione della polianilina (vedi relazione precedente e Tabella 1, riga 1), ma facendo uso di reagenti diversi. In questo caso, il primo passaggio è stato eseguito in una soluzione acquosa dell'ossidante (FeCl_3), mentre per il secondo il materiale è stato trasferito in una soluzione organica del monomero (Tabella 1). A causa di problemi di solubilità, la seconda fase della polimerizzazione del pirrolo è stata eseguita in Et_2O invece che in esano. La matrice di gel si è dimostrata in grado di resistere alle condizioni ossidative e non ha mostrato alcun segno di degrado in seguito al trattamento avvenuto durante il primo passaggio, che si è protratto per una intera notte.

Tabella 1. Riassunto delle procedure impiegate per la formazione dei diversi polimeri conduttori nella matrice idrogel rappresentata in Figura 1.

Polimero conduttore	1° passaggio (16 h)	2° passaggio
Polianilina (PAn)	0.1 M APS in aq. HCl 1 M	0.1 M anilina in esano (5 h)
Polipirrolo (PPy)	0.5 M FeCl_3 in H_2O	0.5 M pirrolo in Et_2O (16 h)
Poli(etileniossitifene) (PEDOT)	0.5 M FeCl_3 in H_2O	0.5 M EDOT in esano (16 h)

È interessante notare come nel caso dei due polimeri PPy e PEDOT sia stato possibile protrarre anche il secondo passaggio per un tempo di più lungo, grazie alle più blande condizioni di reazione richieste. In tutti i

¹ R. Du, Y. Xu, Y. Luo, X. Zhang, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6287.

² D. Mawad, A. Lauto, G. G. Wallace, "Conductive Polymer Hydrogels", in "Polymeric Hydrogels as Smart Biomaterials" **2016**, Springer.

casi sono stati ottenuti gli idrogel conduttivi desiderati senza qualsiasi segno di degrado, che sono poi stati lavati in acqua per 2 giorni prima dell'utilizzo.

Avendo a disposizione tutti i materiali necessari, si è poi provveduto a svolgere le misure di conducibilità. Nella precedente relazione era stato indicato come le diverse procedure di incorporazione della polianilina nella matrice fossero state confrontate anche attraverso misure preliminari di resistenza dei corrispondenti idrogel conduttivi. Tali valori, tuttavia, erano stati ottenuti utilizzando un *setup* sperimentale molto semplice (misure EIS con una sonda a due contatti) e risentivano quindi in modo molto significativo della resistenza alle interfacce. Per ovviare a questo problema e per avere dati più realistici riguardo alla conducibilità dei materiali sono state quindi condotte analisi più approfondite, per mezzo della registrazione di curve resistività/voltaggio usando un *setup* sperimentale a quattro contatti (Figura 4).

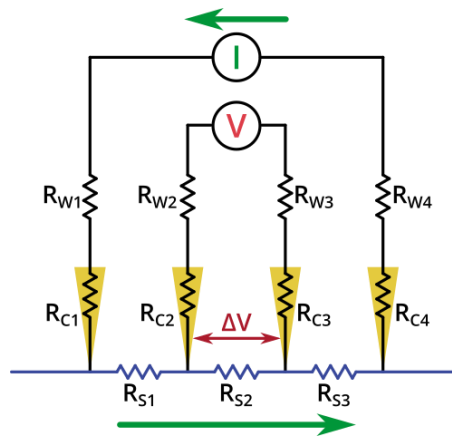


Fig. 4. Schema elettrico del circuito con sonda a quattro contatti utilizzato per la determinazione della resistenza di un materiale.

Questa tecnica sperimentale consente la determinazione diretta della resistenza elettrica di un materiale utilizzando quattro diversi contatti a punta, due per generare un flusso di corrente elettrica attraverso il materiale e gli altri due per registrare la caduta di tensione attraverso la resistenza corrispondente. La separazione degli elettrodi di tensione e corrente elimina anche il contributo di resistenza del circuito esterno e del contatto dalla misura, aumentando la sensibilità generale della tecnica. Anche in questo tipo di misurazioni, tuttavia, è essenziale garantire un buon contatto tra le punte e il superficie degli idrogel per ottenere risultati affidabili: per questo motivo, una particolare cura è stata posta nel preparare campioni di forma regolare (parallelepipedo) e dimensioni confrontabili (ca. 1.2 cm × 1.2 cm × 0.5 cm). La resistività (ρ) e conducibilità (σ) del materiale sono poi state determinate per mezzo delle equazioni (1) e (2).

$$\rho = (R_{S2} \cdot A) / l \quad (1)$$

$$\sigma = 1/\rho \quad (2)$$

Dove R_{S2} è la resistenza misurata in base alla caduta di potenziale, A è la superficie della base del campione ed l la sua lunghezza. Per effetto delle rispettive definizioni, l'unità di misura della resistività ρ è quindi ($\Omega \cdot m$), mentre quella della conducibilità σ è (S/m).

A seguito della misura si ottengono due grafici, la curva corrente/tensione (che mostra la stabilità del materiale nelle condizioni sperimentali) e il diagramma resistenza/tensione, che può facilmente essere trasformato nel diagramma resistività/tensione introducendo le dimensioni del campione secondo l'equazione 1. Dal grafico resistività/tensione è poi possibile estrapolare il dato di resistività del materiale dal

valore medio registrato alle tensioni massime positiva e negativa. I campioni di idrogel conduttivi sono stati analizzati sia prima che dopo processi di *doping*, come descritto in seguito.

Verranno prima analizzati i risultati ottenuti con gli idrogel intercalati con polimeri conduttori senza possibile formazione di legami covalenti. Le curve ottenute per l'idrogel a base **PAA** contenente polianilina sono mostrate in Figura 5, mentre i corrispondenti valori di resistività e conducibilità sono mostrati in Tabella 2. La formulazione utilizzata è quella che nel corso delle indagini preliminari aveva mostrato il minor valore di resistenza (vedi Tabella 1, riga 2 della relazione precedente). Nel caso del campione non dopato si è ottenuto un valore di resistività di ca. $2.9 \Omega \cdot m$, corrispondente ad una conducibilità di 3.4 mS/cm . Questo valore risulta decisamente superiore a quello della matrice originaria, che presenta una conducibilità inferiore a $1.0 \times 10^{-3} \text{ mS/cm}$.

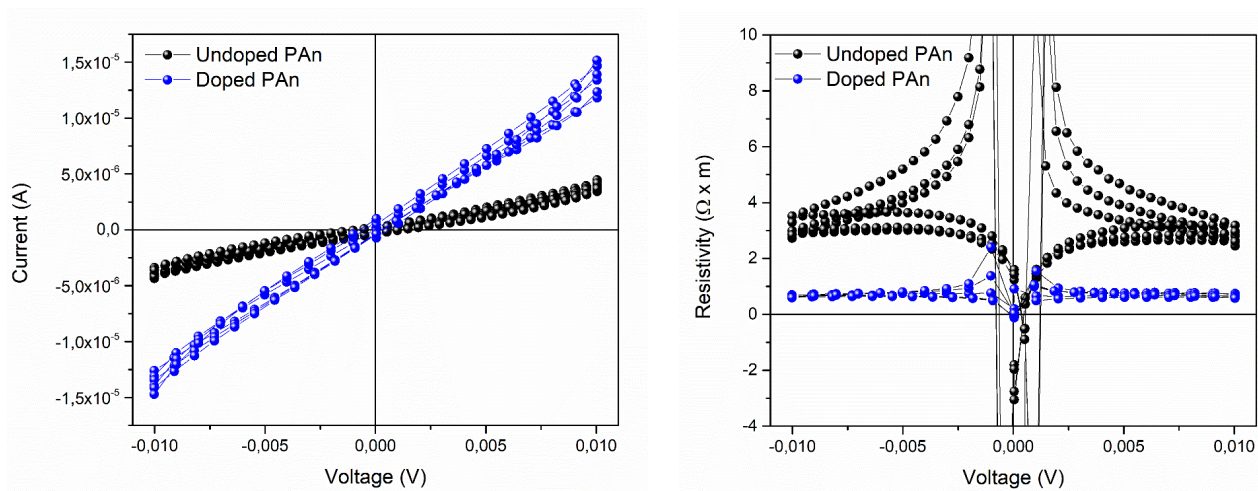


Fig. 5. Curva corrente/potenziale (dx) e curva resistività/potenziale (sx) ottenuta con gli idrogel conduttivi a base di **PAA/polianilina** (non dopata, curve nere; dopata, curve blu).

Tabella 2. Valori di resistività e conducibilità ottenuti per gli idrogel a base **PAA** combinati con diversi polimeri conduttori.

Tipo di Idrogel	Doping	Resistività [$\Omega \cdot m$]	Conducibilità [mS/cm]
PAA	-	$> 1.0 \times 10^5$	$< 1.0 \times 10^{-3}$
PAA/polianilina	X	2.9	3.4
	✓	0.7	15.4
PAA/polipirrolo	X	50.0	0.2
	✓	3.1	3.2
PAA/PEDOT	X	0.8	12.6

Come sopra accennato, il campione di idrogel conduttivo è stato poi sottoposto ad un processo di *doping* al fine di migliorarne le proprietà elettroniche; il processo è compatibile con l'incorporazione del conduttore all'interno di una matrice neutra e, nel caso della polianilina, può essere facilmente eseguito, in quanto consiste semplicemente nel protonare gli atomi di azoto del polimero: la protonazione infatti consente di espandere la coniugazione del sistema e, di conseguenza, migliorare la conduttività del polimero. Inoltre, aumenta anche la conducibilità ionica dell'idrogel, dovuta all'incremento dei gruppi carichi all'interno del

materiale. Per eseguire il *doping* i campioni di idrogel conduttivi rigonfiati ottenuti dalla polimerizzazione dell'anilina sono stati prima di tutto mantenuti in acqua per due giorni, per rimuovere tutti i componenti non reagiti, e sono quindi stati immersi in una soluzione di HCl 1 M per effettuare la salificazione. Successivamente, gli idrogel drogati sono stati estratti dalle soluzioni e asciugati con un fazzoletto di carta per rimuovere l'acqua assorbita sulla superficie esterna. Il materiale così ottenuto ha mostrato una resistività più bassa di quella in assenza di *doping*, con una conducibilità incrementata fino al valore di 15.4 mS/cm.

Successivamente, lo stesso tipo di analisi è stato condotto anche per i campioni contenenti gli altri polimeri conduttori, che si sono mostrati stabili nelle condizioni sperimentali (Figura 6). Come si può notare dalla Tabella 2, mentre la conducibilità del composito idrogel/PEDOT è risultata simile a quella dell'analogo idrogel conduttivo ottenuto con polianilina dopata, il risultato registrato per il PPy con questo metodo ("PPy non dopato") è stato di due ordini di grandezza inferiore.

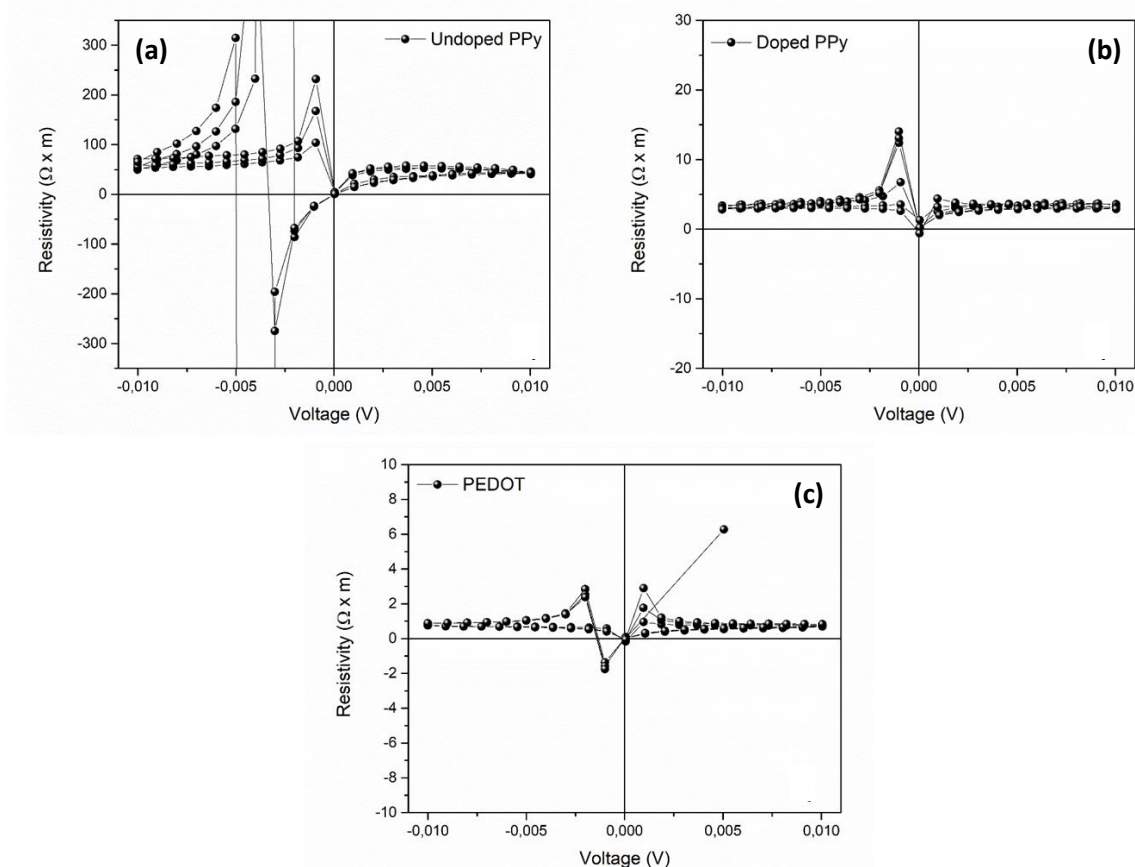


Fig. 6. Curve resistività/potenziale degli idrogel conduttivi ottenuti dalla combinazione di PAA con polipirrolo (a,b) e PEDOT (c).

Per verificare se fosse possibile migliorare le proprietà conduttive dell'idrogel contenente polipirrolo (come già verificato nel caso della polianilina) abbiamo cercato anche in questo caso di eseguire il *doping* del materiale. Il *doping* del polipirrolo si può ottenere per sovra-ossidazione del reticolo conduttivo in solventi protici;^{3,4} in tali condizioni è infatti possibile passare dalla forma ridotta (chiamata "stato contratto") alla forma ossidata ("stato espanso", mostrata in Figura 2) del polimero conduttore, la seconda delle quali è caratterizzata da una maggiore conducibilità.⁵ Di conseguenza, la procedura di preparazione del materiale è stata nuovamente modificata e resa più simile a quella utilizzata per la produzione del composito

³ D. D. Ateh, H. A. Navsaria, P. Vadgama, *J. R. Soc. Interface* **2006**, 3, 741.

⁴ R. John, G. G. Wallace, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 354, 145.

⁵ K. Roy, P. Mondal, S. P. Bayen, P. Chowdhury, *J. Macromol. Sci. A* **2012**, 49, 931.

PAA/polianilina, sostituendo nel primo passaggio FeCl_3 con il più robusto ossidante APS ma evitando l'aggiunta di acidi (che può accelerare il processo di degradazione della matrice). L'idrogel conduttivo così ottenuto ha effettivamente mostrato una conducibilità più di dieci volte superiore, ma sempre più bassa di quella dei materiali ottenuti con gli altri due polimeri.

Per concludere questa sezione, è stato quindi possibile introdurre con successo all'interno della matrice di idrogel **PAA** tre diversi tipi di polimeri conduttori, ottenendo tre nuovi idrogel conduttivi caratterizzati da un deciso miglioramento delle proprietà elettroniche del materiale originario. Il *doping* di due dei tre polimeri conduttivi (PAN e PPy) è stato eseguito senza problemi ed ha consentito di aumentare la conducibilità dei campioni di un ordine di grandezza. I valori di conducibilità più alti sono stati ottenuti con PEDOT e PAN dopata; il confronto con il PPy ha mostrato, ovviamente, come la natura del polimero conduttivo introdotto abbia influenzato la natura delle interazioni all'interno del materiale composito.

Successivamente, sono stati testati i materiali derivanti dalle matrici **PAA/ABA** e **PAA/1-PPA**, nelle quali erano stati fatti polimerizzare anilina e pirrolo, rispettivamente, per verificare se la possibile formazione di legami covalenti tra la matrice ed il semiconduttore portasse miglioramenti nelle proprietà elettroniche.

Nella precedente relazione era stato evidenziato come l'introduzione di **ABA** in differenti proporzioni nella composizione dei gel ne modificasse le proprietà morfologiche, che a sua volta influenzavano il processo di polimerizzazione dell'anilina. Studi più approfonditi sugli idrogel conduttori ("post polymerization") sono stati condotti per mezzo di analisi SEM (Figura 7, per le analisi "pre-polymerization" si veda la relazione precedente).

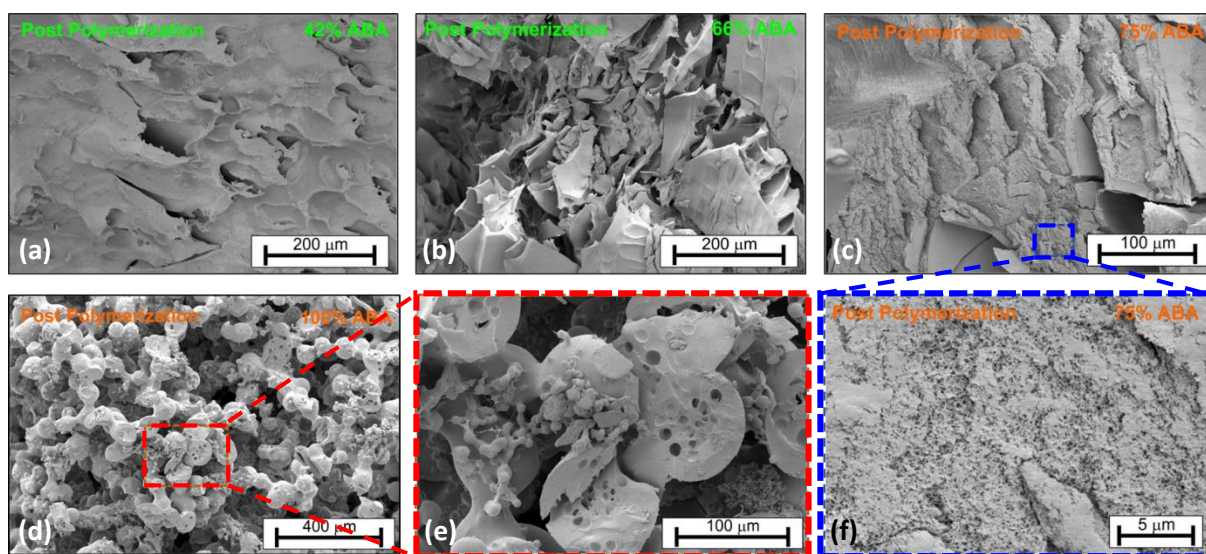


Fig. 7. Immagini SEM degli idrogel conduttivi **PAA/ABA/PAN** contenenti differenti percentuali di **ABA**.

La struttura degli idrogel cambia leggermente dopo la formazione del polimero conduttivo. I pori sono ancora presenti, ma hanno dimensioni molto ridotte (come si può vedere sul zoom dell'idrogel conduttivo con ABA 75%, Figura 7f). Ciò potrebbe essere causato dalla copertura della matrice di idrogel originaria con uno strato del polimero conduttivo. L'aspetto dell'idrogel ottenuto con il 100% ABA (Figura 7d) è risultato diverso: in questo caso la polimerizzazione del mezzo conduttivo ha causato la formazione di altre piccole sfere sulla superficie di quelle già esistenti (zoom in Figura 7e), anziché portare alla formazione dello strato omogeneo osservato per gli altri idrogel della serie. L'aggregazione di PAN in piccole sfere potrebbe essere spiegata in analogia alle considerazioni già presentate per la particolare struttura dell'idrogel con questa formulazione. La presenza di interazioni idrofobiche dell'anilina in soluzione con le catene **ABA** del reticolo di idrogel potrebbe favorire l'aggregazione delle nuove catene polimeriche del mezzo conduttivo in piccole sfere idrofobiche al fine di massimizzare queste interazioni e ridurre quelle con la soluzione acquosa.

Gli idrogel conduttivi così preparati sono stati sottoposti a caratterizzazione elettrica come quelli descritti nella prima parte. I campioni analizzati sono stati quelli contenenti il 33%, 50%, 66% e 100% di **ABA**, e le rispettive curve resistività/potenziale sono mostrate in Figura 8, mentre i dati numerici sono riportati in Tabella 3.

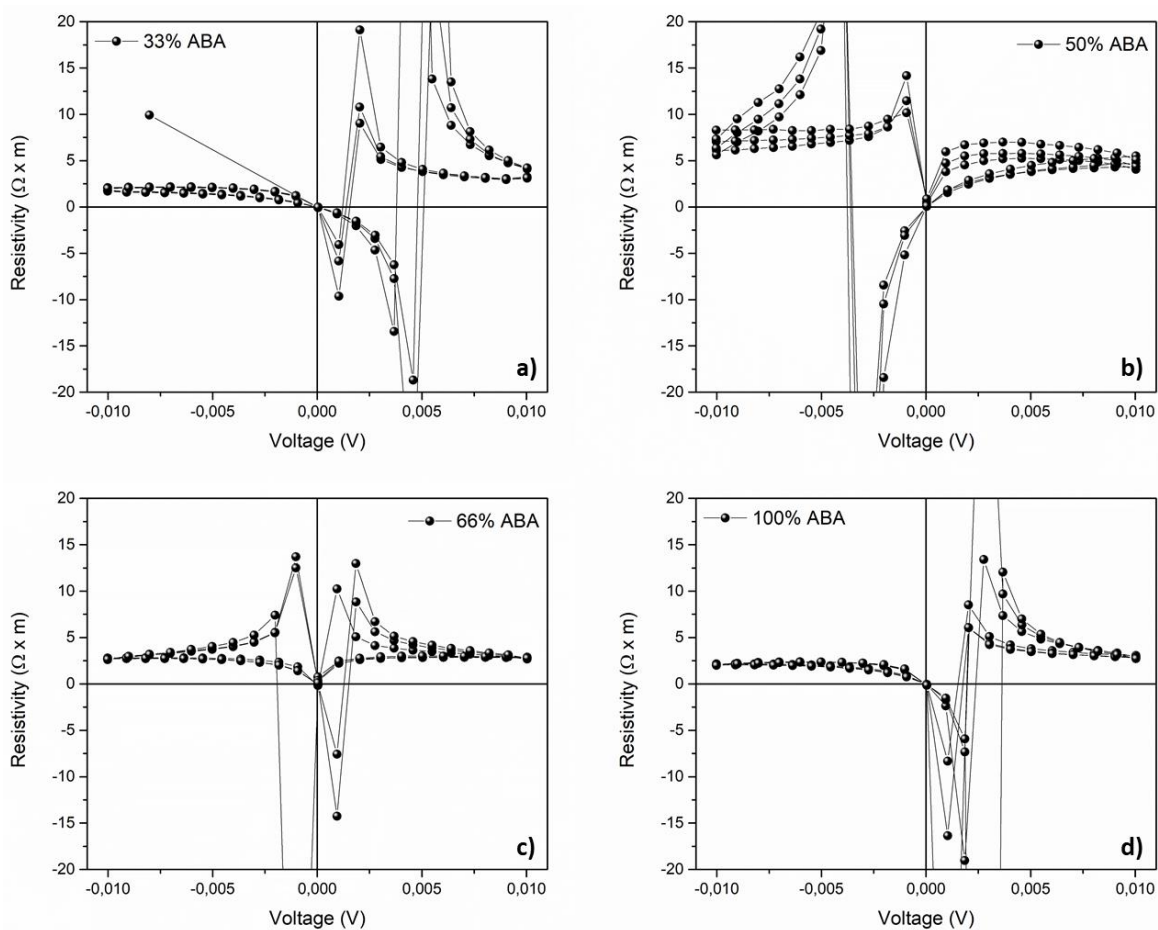


Fig. 8. Curve resistività/potenziale degli idrogel conduttivi ottenuti dalla combinazione delle diverse matrici **PAA/ABA** con polianilina.

Tabella 3. Valori di resistività e conducibilità ottenuti per gli idrogel a base **PAA/ABA** combinati con polianilina.

Q.tà di ABA	Resistività [$\Omega \cdot m$]	Conducibilità [mS/cm]
33%	2.8	3.6
50%	5.7	1.7
66%	2.7	3.7
100%	2.5	4.1
Miscela fisica PAA +polianilina	2.9	3.4

I grafici corrente/tensione sono risultati molto simili per tutti i campioni ed hanno mostrato comportamenti analoghi a quello osservato con gli idrogel contenenti polianilina senza ABA (si veda per confronto la Figura 5). La corrente registrata è stata relativamente bassa in tutti i casi, ma nessuna curva ha mostrato alcun calo significativo dell'attività, segno della stabilità del materiale conduttore. I valori di resistività ottenuti sono stati piuttosto simili per tutti i campioni, con una conducibilità massima di 4.1 mS/cm per quello contenente il 100% di **ABA**, che non è tuttavia risultata significativamente diversa da quella ottenuta con la miscela fisica **PAA**/polianilina.

Successivamente, la stessa analisi è stata condotta anche per il materiale composito costituito dal gel **PAA/1-PPA** nel quale era stato fatto polimerizzare il pirrolo. A differenza di quanto riportato in precedenza per **ABA**, in questo caso solo l'idrogel in cui **GABA** era stato completamente rimpiazzato con **1-PPA** ha mostrato caratteristiche meccaniche appropriate, ed è stato quindi testato per l'incorporazione del polipirrolo. Va inoltre sottolineato come in questo caso il polimero sia stato ottenuto direttamente in forma dopata grazie all'uso di APS nel corso del processo di polimerizzazione (vedi sopra). Le curve corrente/potenziale e resistività/potenziale sono mostrate in Figura 9. Anche in questo caso la resistività registrata (3.5 $\Omega \cdot m$) e il relativo valore di conducibilità (2.9 mS/cm) non sono risultati molto diversi da quanto precedentemente osservato per il materiale più tradizionale costituito dalla semplice miscela fisica dell'idrogel non conduttivo con PPy.

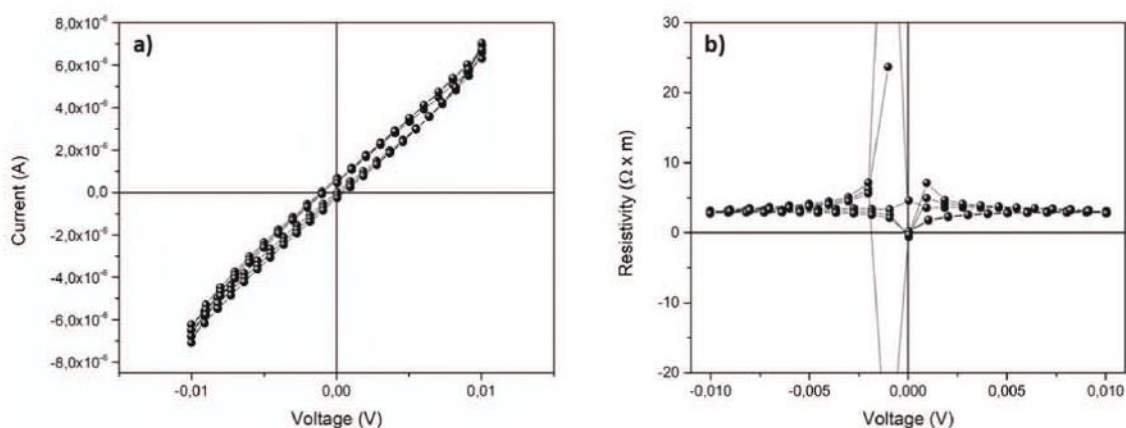


Fig. 9. Curve corrente/potenziale e resistività/potenziale dell'idrogel conduttivo ottenuto dalla combinazione della matrice **PAA/1-PPA** con polipirrolo dopato.

In conclusione, l'inserimento di polimeri conduttori nel gel a matrice **PAA** ha consentito di incrementare considerevolmente la conducibilità rispetto al materiale originario. Tuttavia, anche nelle nostre migliori condizioni, la conduttività osservata è rimasta ancora 1-2 ordini di grandezza inferiore a quello degli idrogel conduttivi più performanti sviluppati per applicazioni energetiche^{6,7} (0.11-0.88 mS cm^{-1}), anche se i valori sono in linea con l'intervallo tipico osservato per questo tipo di materiali compositi (0.1-10 mS cm^{-1}).^{8,9} Inoltre, l'esplorazione di strategie per la formazione di legami covalenti tra la matrice idrogel ed il polimero conduttore ha dato origine a materiali dalle caratteristiche elettriche desiderate, ma le conducibilità misurate non sono state tuttavia superiori rispetto a quelle dei materiali più tradizionali. È comunque importante segnalare come i tipici valori di conducibilità ottenuti con i nuovi idrogel siano simili a quelli attualmente

⁶ L. Pan, G. Yu, D. Zhai, H. R. Lee, W. Zhao, N. Liu, H. Wang, B. C.-K. Tee, Y. Shi, Y. Cui, Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 9287.

⁷ B. Yao, H. Wang, Q. Zhou, M. Wu, M. Zhang, C. Li, G. Shi, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700974.

⁸ Y. Zhao, B. Liu, L. Pan, G. Yu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2856.

⁹ Y. Xia, H. Zhu, *Soft Matter* **2011**, *7*, 9388.

stimati per molti tessuti umani,¹⁰ rendendo almeno ipotizzabile l'utilizzo di tali materiali per applicazioni nel campo biomedico. Ulteriori lavori potrebbero quindi concentrarsi sull'ottimizzazione di introduzione di PEDOT all'interno della matrice di idrogel a base di **PAA**, grazie alla semplicità della procedura di preparazione, alla possibilità di rinunciare all'uso di ossidanti molto robusti come APS per indurre la polimerizzazione ed alle buone prestazioni ottenute in termini di conducibilità in assenza di *doping*.

¹⁰ A. Hirata, Y. Takano, Y. Kamimura, O. Fujiwara, *Phys. Med. Biol.* **2010**, *55*, N243.