



SENSORI SMART: POLIMERI MECCANOCROMICI

Questo lavoro affronta lo sviluppo di materiali polimerici meccanocromici, integranti fluorofori aggregacromici come sonde cromatiche sensibili alle deformazioni meccaniche.

L'incorporazione dei fluorofori nei polimeri è avvenuta per: (i) innesto covalente su oligomeri di polipropilene isotattico da pirolisi (iPP) e (ii) per polimerizzazione ad apertura di anello (ROP) di macrolattoni ciclici.

Introduzione

Il presente lavoro di ricerca, che ha ricevuto il premio 'Giorgio Squinzi' come "Miglior Tesi di Laurea Magistrale" per il 2025, dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI, si è focalizzato sulla sintesi e lo sviluppo di nuovi materiali polimerici intelligenti, capaci di rispondere con variazioni cromatiche a stimoli meccanici esterni. La ricerca, si è concentrata su l'impiego di due molecole organiche, un derivato del pirene e una perilene diimide (PDI), caratterizzate da spiccata fluorescenza.

Lo studio delle deformazioni meccaniche a cui sono sottoposti i materiali polimerici è di fondamentale rilevanza nei settori della prevenzione e della diagnosi dei danni derivanti dalle sollecitazioni durante l'intero ciclo di vita del materiale. In tal senso, l'opportunità di sviluppare materiali che, a seguito di deformazioni o sollecitazioni meccaniche, siano in grado di fornire risposte cromatiche facilmente identificabili riveste un notevole interesse nel campo degli imballaggi intelligenti [1].

La proprietà di questi materiali, di variare il loro assorbimento e/o l'emissione, viene definita meccanocromismo e li rende particolarmente versatili come sistemi *smart*; ovvero, capaci di reagire a stimoli esterni. Tra le soluzioni proposte, la funzionalizza-

zione chimica con opportuni fluorofori si è rivelata la metodologia più efficace rispetto alla dispersione fisica di pigmenti in matrici polimeriche. In particolare, sono stati scelti fluorofori aggregacromici, per via della loro facile sintesi e delle eccellenti risposte cromatiche, il cui meccanismo d'azione si basa sulla capacità di aggregarsi all'interno della matrice polimerica [2].

Upcycling di iPP

Nel primo caso, il derivato di pirene è stato covalentemente legato a degli oligomeri telechelici di iPP. Per la sintesi degli oligomeri telechelici di iPP si è optato per un approccio *top-down*. Mediante reazioni di pirolisi a bassa temperatura di iPP commerciale è possibile ottenere in modo rapido, economico e semplice degli oligomeri con doppi legami alle estremità della catena [3]. Oltre ai precedenti vantaggi, questa via risulta di notevole interesse oggi, poiché integra aspetti sostenibili, come il riciclo chimico delle poliolefine, con la produzione di sistemi ad elevato valore aggiunto, in piena ottica di *upcycling*.

Dapprima è stata effettuata un'ottimizzazione delle condizioni di processo della pirolisi in *batch*; il cui obiettivo era ottenere un prodotto che avesse una

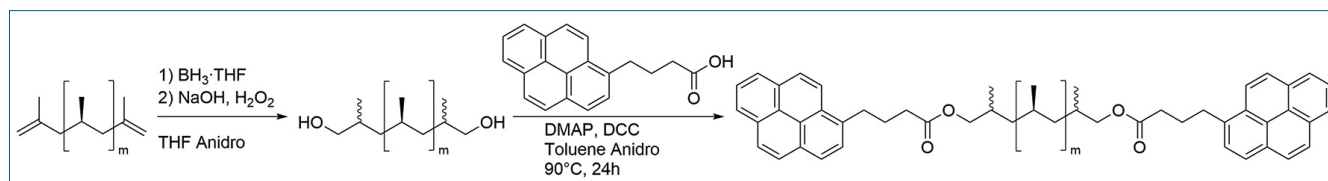


Fig. 1 - Schema di reazione per la funzionalizzazione degli oligomeri di iPP con l'acido 1-pirenebutirrico

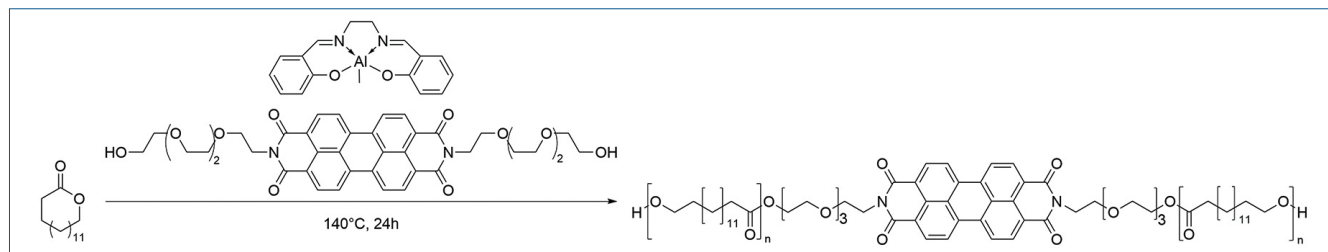


Fig. 2 - Schema di reazione per la ROP del PDL con Pery-PEG-OH come iniziatore

composizione omogenea, un numero elevato di funzionalità olefiniche e le cui condizioni di reazione fossero tali da facilitarne lo *scale-up* in reattori in continuo. Sulla base dei risultati ottenuti, le condizioni di reazione prescelte prevedevano una temperatura di 390 °C, pressione atmosferica di N₂ e un tempo di reazione di 30 minuti. Gli oligomeri così ottenuti sono stati funzionalizzati secondo lo schema di reazione riportato in Fig. 1, che prevedeva una prima reazione di idroborazione-ossidazione seguita dall'esterificazione con l'acido 1-pirenebutirrico [4, 5]; entrambe effettuate con conversioni superiori all'85%.

In successivi studi, la sonda cromatica ottenuta è stata dispersa fisicamente in diverse matrici polimeriche a differenti concentrazioni in peso, ed è stato possibile investigarne il comportamento sotto l'azione della deformazione meccanica. Di particolare interesse sono i risultati ottenuti per la matrice a base di poliolefine elastomeriche (POE), nella quale la separazione di fase tra la sonda cromatica e la matrice polimerica permette di evidenziare in modo efficace i fenomeni di cavitazione indotti dalle deformazioni meccaniche [6].

Poliesteri PE-like

Nel secondo caso, una molecola di perilene diimide bifunzionale opportunamente sintetizzata è stata impiegata come iniziatore per la ROP del pentadecalattone. Questo estere ciclico viene facilmente polimerizzato impiegando catalizzatori di tipo Salen che portano alla sintesi del polipentadecalattone, un poliestere con proprietà termo-meccaniche comparabili alle comuni poliolefine; tanto da essere definito un materiale PE-like [7]. Questo approccio di sintesi di tipo *bottom-up* (Fig. 2) consente l'innesto del fluoroforo al centro della catena polimerica.

Utilizzando un catalizzatore Salen-1, sono state eseguite due reazioni di polimerizzazione a differenti rapporti molari, valutando l'efficacia del derivato di perilene diimide (Pery-PEG-OH) come iniziatore della ROP.

In entrambe le prove, è stato ottenuto un polimero ad elevato peso molecolare con conversioni superiori al 93%. I pesi molecolari medi numerali dell'ordine degli 80 kg/mol e la cristallinità di circa il 50%, sono del tutto comparabili con quelli ricavati facendo uso di iniziatori a basso peso molecolare, quali l'alcol benzilico.

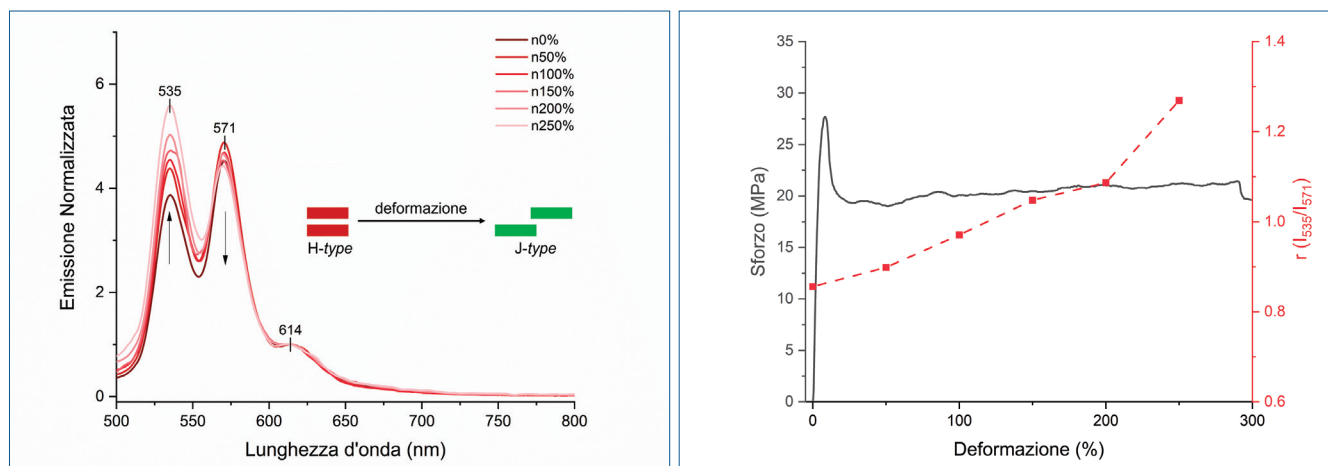


Fig. 3 - a) Spettri di emissione fluorescente del PPDL-2-perilene a differenti valori di deformazione (normalizzati a 614 nm); b) rapporto di intensità (r) tra le bande di emissione (535 nm/571 nm) e curva sforzo-deformazione

L'analisi degli spettri di fluorescenza di questi polimeri ha mostrato solo le due bande tipiche dei derivati del PDI in forma isolata o debolmente aggregata. La prima a 535 nm per la transizione E^{0-0} e la seconda a 571 nm per la transizione E^{1-0} (Fig. 3a) [8]. Tuttavia, sebbene sia assente la banda associata alla formazione degli aggregati eccimerici intorno a 625-650 nm, si è riscontrata una variazione del rapporto d'intensità tra le due bande di emissione in funzione della deformazione del provino (Fig. 3b). Questo fenomeno è dovuto alla variazione del tipo di aggregati all'interno del materiale sotto l'effetto dello sforzo meccanico, che passano da aggregati H-type a J-type a seguito della disposizione delle catene macromolecolari lungo la direzione di deformazione [9]. In conclusione, attraverso un approccio di *upcycling* a partire da iPP, è stata sviluppata una sonda cromatica in grado di evidenziare i fenomeni di cavitazione

in miscele caratterizzate da segregazione di fase; inoltre, è stato dimostrato il potenziale applicativo dei sistemi ibridi poliestere-perilene.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Traeger *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, **42**, 1.
- [2] F. Ciardelli *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 857.
- [3] A.N. Le *et al.*, *Macromolecules*, 2025, **58**, 8360.
- [4] T. Hagiwara *et al.*, *Macromolecules*, 2005, **38**, 10373.
- [5] M. Oggioni *et al.*, *Soft Matter*, 2024, **20**, 2126.
- [6] B. Bertoncini, G. Bancalà *et al.* [Submitted]
- [7] M.P.F. Pepels *et al.*, *Macromolecules*, 2016, **49**, 796.
- [8] C. Micheletti *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2024, **6**, 6572.
- [9] A. Oleson *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 20567.

Smart Sensors: Mechanochromic Polymers

This work deals with the development of mechanochromic polymeric materials incorporating aggregachromic fluorophores as colour probes sensitive to mechanical deformation. The incorporation of fluorophores into polymers was achieved by: (i) covalent bonding to pyrolysed isotactic polypropylene (iPP) oligomers and (ii) ring-opening polymerisation (ROP) of cyclic macrolactones.

Chemistry Europe Fact Sheet

16 chemical societies, 15 European countries.

Family of high-quality scholarly chemistry journals, covering a very broad range of disciplines.

Evaluate, publish, disseminate, and amplify the scientific excellence of chemistry researchers from around the globe in high-quality publications.

Hub:
www.chemistry-europe.org

Societies:
www.chemistryviews.org/chemistry-europe-member-societies/

Association

Mission

ChemistryViews

What is happening in the global chemistry community

www.chemistryviews.org

3 per year, free

Newsletter



Chemistry Europe

Science news magazine

www.chemistryviews.org/register/

Fellows Program


Award

Recognizes members for their outstanding achievements.

www.chemistryviews.org/fellows/

Recognizes outstanding contributions to chemistry.

www.chemistryviews.org/chemistryeuropeaward/


@ChemEurope

Hub:
www.chemistry-europe.org


linkedin.com/company/chemeurope/