

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Atom Transfer Radical Polymerization di
monomeri polari: studio delle condizioni utili per
uno scale-up industriale

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Pietro Paolo Cristallini

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott.ssa Tiziana Benelli

Dott.ssa Doriana Silvestri

Sommario

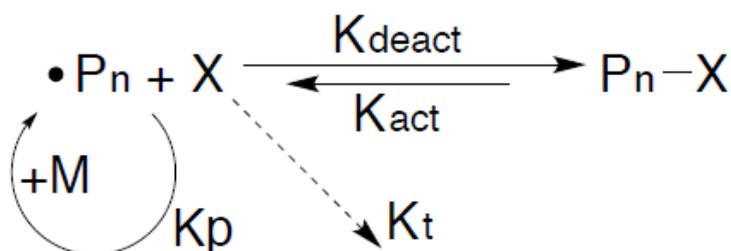
1. Introduzione.....	1
1.1 Atom Transfer Radical Polymerization	4
1.1.1 Struttura polimerica	8
1.1.2 Condizioni di reazione	10
1.2 Poli(vinil acetato).....	16
1.3 Poli(N-vinilcaprolattame)	19
1.4 Clatrati idrati	21
1.4.1 Struttura dei clatrati idrati	21
1.4.2 Meccanismo di formazione dei gas idrati	22
1.4.3 Meccanismo di formazione degli idrati in un sistema acqua/ciclopentano	25
1.4.4 Dissociazione degli idrati	26
2. Scopo	29
3. Risultati e discussione	31
3.1 Sintesi del poli(N-vinilcaprolattame) (PNVCL)	31
3.2 Sintesi del poli(vinil acetato) (PVAc).....	34
3.3 Caratterizzazione termica.....	39
3.4 Valutazione dell'efficienza di inibizione degli idrati.....	40
4. Conclusioni.....	43
5. Parte sperimentale	44
5.1 Reagenti	44
5.2 Caratterizzazione.....	44
5.3 Sintesi del Poli(N-vinil caprolattame) (PNVCL).....	45
5.4 Sintesi del Poli(vinil acetato) (PVAc).....	47
5.5 Determinazione del ΔH di fusione degli idrati	49
6. Bibliografia.....	50

1. Introduzione

Nei recenti anni lo studio delle polimerizzazioni radicaliche (RP) ha attraversato una sorta di rinascita, la quale ha portato a significativi cambiamenti nella nostra comprensione del settore e ad importanti progressi nella nostra capacità di controllare e predire l'andamento dei processi di polimerizzazione a catena¹. La polimerizzazione radicalica convenzionale è impiegata per produrre annualmente circa cento milioni di tonnellate di polimeri, con migliaia di differenti composizioni². Questa tecnica presenta diversi aspetti positivi, ma anche alcune problematiche; si può polimerizzare, infatti, una grande varietà di monomeri vinilici, tollerando la presenza di acqua ed altre impurezze e lavorando in un ampio range di temperatura. I principali svantaggi sono, invece, legati alla mancanza di controllo sulla struttura del polimero: a causa della lenta fase di iniziazione, della veloce propagazione e dei successivi fenomeni di trasferimento o terminazione, sono generalmente prodotti polimeri con elevati pesi molecolari e polidispersità³.

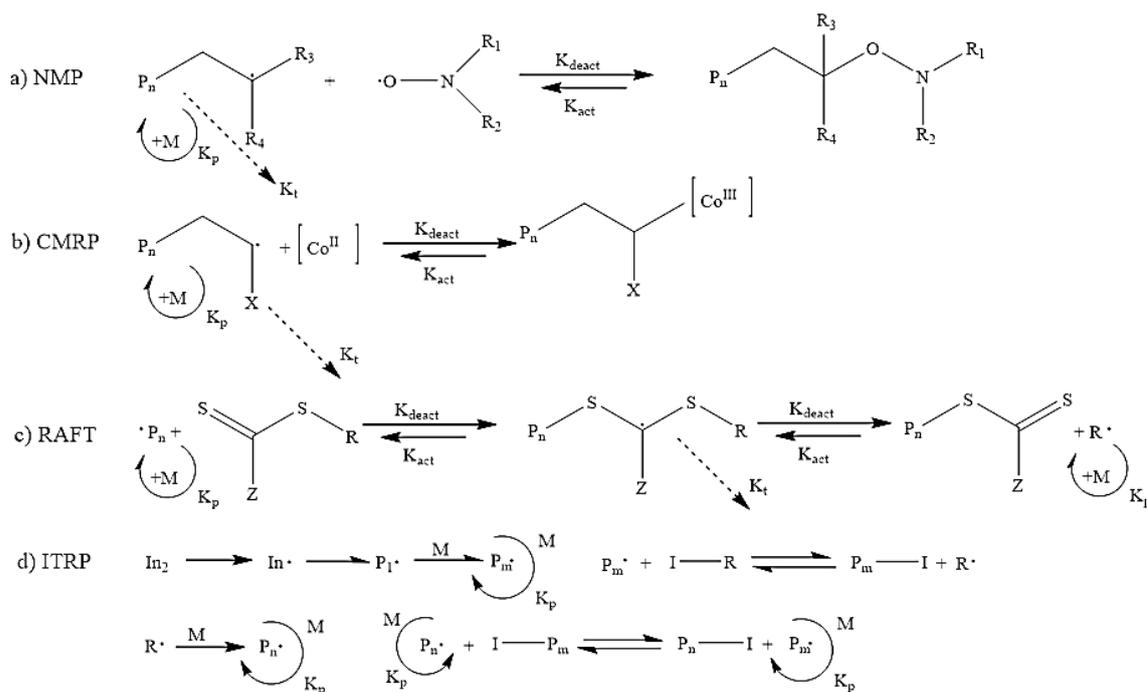
Al contrario, mediante la polimerizzazione radicalica controllata (CRP) o “Reversible-Deactivation Radical Polymerization” (RDRP) si è introdotto il concetto di equilibrio dinamico, che ha rivoluzionato questo campo e dato accesso a polimeri con peso molecolare controllato, polidispersità relativamente bassa ($M_w/M_n \approx 1.1$) e struttura molecolare determinata in termini di topologia della catena, composizione e funzionalità². Questi vantaggi sono ottenuti perché nella CRP la velocità di terminazione delle catene è talmente bassa da poter essere considerata trascurabile rispetto a quella della fase di propagazione. Utilizzando infatti le opportune condizioni di reazione, la percentuale di catene che terminano potrebbe essere sufficientemente piccola (generalmente compresa tra l'1 e il 10%) da non interferire con la struttura finale del prodotto². Essendo le proprietà finali dei materiali polimerici direttamente correlate alla lunghezza delle macromolecole che li compongono, attraverso la modulazione dei pesi molecolari, resa possibile dalla CRP, si possono ottenere materiali con determinate caratteristiche. Un altro peculiare aspetto dei polimeri ottenuti mediante CRP è il carattere vivente delle catene al termine della sintesi: queste presentano, infatti, almeno un terminale reattivo, il quale consente al polimero sintetizzato di essere impiegato come macroiniziatore per la successiva polimerizzazione di un altro monomero⁴. In questo modo è possibile sintetizzare nuovi materiali, come, ad esempio, copolimeri a blocchi, difficilmente ottenibili mediante RP.

Un primo approccio è basato sul “Persistent Radical Effect” (PRE), una caratteristica cinetica che provvede ad un effetto di autoregolazione in certi sistemi CRP. Come riportato in **Schema 1**, in una CRP i radicali propaganti P_n^* sono rapidamente bloccati (con una costante di disattivazione K_{deact}) in un processo di disattivazione da un specie X, che è tipicamente un radicale stabile. Le specie dormienti così formatesi (P_n-X) sono attivate (con una certa costante di attivazione K_{act}) spontaneamente per via termica, o in presenza di luce o con un opportuno catalizzatore per riformare i centri in crescita. I radicali possono quindi reagire con il monomero dando propagazione della catena (K_p) o anche terminare (K_t). I radicali stabili X non possono terminare con se stessi, ma soltanto reagire reversibilmente con le specie crescenti (K_{deact}). Così, ogni terminazione radicale-radical è accompagnata da un irreversibile accumulo di X la cui concentrazione aumenta progressivamente con il tempo e, conseguentemente, la probabilità di terminazione decresce. Quindi, le catene propaganti reagiscono prevalentemente con X, presente in concentrazione molto più elevata (>1000 volte), piuttosto che con se stessi⁴.



Schema 1: CRP.

Le RDRP possono raggiungere la condizione di equilibrio dinamico attraverso due differenti vie; un primo approccio prevede la disattivazione reversibile dei radicali propaganti formando specie dormienti che possono essere riattivati sia con un catalizzatore, come nell’“Atom Transfer Radical Polymerization” (ATRP), sia spontaneamente, come nella “Stable Radical Mediated Polymerization” (SRMP)². Quest’ultima comprende la “Nitroxide Mediated Polymerization” (NMP) (**Schema 2a**⁵) e la “Cobalt Mediated Radical Polymerization” (CMRP)⁴ (**Schema 2b**⁶). La seconda via impiega trasferimenti degenerativi tra specie propaganti e specie dormienti; tipici esempi di “Degenerative Transfer Radical Polymerization” (DTRP) includono “Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization” (RAFT) (**Schema 2c**⁷) o “Iodine Transfer Radical Polymerization” (ITRP)² (**Schema 2d**).



Schema 2: esempi di RDRP.

La NMP si basa su un meccanismo di terminazione reversibile del (macro)radicale propagante per reazione con un nitrossido, il quale agisce da agente controllante, portando alla formazione della specie dormiente (macro)alchilammina⁵. Nella CMRP la specie che blocca la propagazione della catena è, invece, un complesso di cobalto⁶.

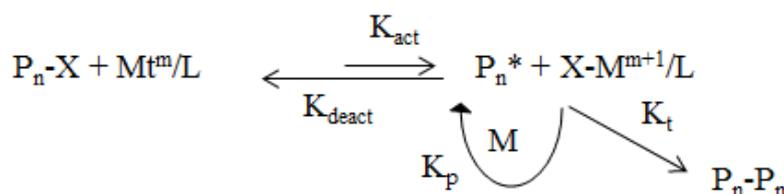
La RAFT utilizza, invece, come agente controllante un ditioestere, dove il gruppo Z viene scelto per conferire all'agente trasferitore appropriata reattività, attraverso i radicali propaganti, e stabilità agli intermedi radicalici⁷. Nella ITRP il meccanismo prevede un'iniziale decomposizione termica dell'iniziatore (AIBN) per generare la specie radicalica, che si va ad aggiungere al monomero nella fase di propagazione; l'agente controllante in questo caso risulta essere lo iodio.

Affinché una RDRP possa procedere in maniera controllata, è necessario effettuare studi cinetici preliminari per stabilire le ottimali condizioni di sintesi, che risultano essere maggiormente complesse rispetto a quelle di una tradizionale RP. Sono necessari accorgimenti che possono comportare l'aumento dei costi produttivi; inoltre, ulteriori problematiche si potrebbero riscontrare anche a livello industriale durante il trasporto e lo stoccaggio, poiché la sensibilità all'aria e all'umidità delle catene viventi potrebbe far sì che quest'ultime vadano incontro a reazioni indesiderate⁸. Tuttavia, nonostante le relative problematiche, le proprietà di materiali sintetizzati mediante RDRP conferiscono loro un valore superiore rispetto a quelli ottenuti mediante la tradizionale RP.

1.1 Atom Transfer Radical Polymerization

L'ATRP è una tecnica di polimerizzazione radicalica controllata e vivente nella quale la riattivazione del centro radicalico avviene mediante l'utilizzo di catalizzatori metallici. Il sistema di reazione è costituito dal monomero (M), dall'iniziatore R-X (X = alogenuro) e dal catalizzatore metallico (Mt) con un legante (L). È una tecnica di sintesi versatile utilizzata per la preparazione di polimeri viventi con composizione e peso molecolare controllati e bassa polidispersità.

L'ATRP è controllata da un equilibrio tra radicali propaganti e specie dormienti, principalmente nella forma di iniziatori macromolecolari/alchil alogenuri (P_nX). Le specie dormienti periodicamente reagiscono con una costante di attivazione (K_{act}) con complessi di metalli di transizione nel loro stato di ossidazione più basso (Mt^m/L), che agiscono da attivatori formando radicali crescenti ($P_n\bullet$)². Questi ultimi reagiscono con una costante di disattivazione (K_{deact}) con complessi di metalli di transizione nel loro stato di ossidazione più alto, coordinati con leganti alogenuri ($X-Mt^{m+1}/L$): i radicali propaganti tornano così nel loro stato di specie dormienti (**Schema 3**²).



Schema 3: meccanismo ATRP.

Tra specie attiva e specie dormiente si instaura un equilibrio e la loro concentrazione dipende dal valore della K_{ATRP} , dato dal rapporto tra K_{act} e K_{deact} (**Equazione 1**²).

$$K_{ATRP} = \frac{K_{act}}{K_{deact}} = \frac{[P_n\bullet][X-Mt^{m+1}/L]}{[P_nX][Mt^m/L]}$$

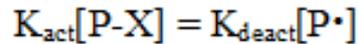
Equazione 1: costante di equilibrio di una ATRP.

K_{ATRP} dipende dalla struttura del catalizzatore e degli alchil alogenuri (ad esempio, il monomero) ed anche dal mezzo di reazione. Generalmente, K_{ATRP} aumenta fortemente con la polarità del solvente, per stabilizzazione delle specie Cu^{II} , più polari, ed anche con la temperatura².

Il valore della K_{deact} deve essere superiore rispetto a quello della K_{act} , in modo tale da spostare l'equilibrio verso le specie dormienti ed avere una bassa concentrazione di radicali liberi nell'ambiente di reazione, diminuendo così la probabilità del fenomeno di

terminazione. Per fare questo si può agire su numerosi fattori, in particolare sulla stabilità del complesso metallo di transizione-legante, sulla stabilità dei due stati di ossidazione del metallo, sul tipo di iniziatore e sulla stabilità del radicale propagante².

Lo stato stazionario della reazione richiede, invece, il seguente equilibrio (**Equazione 2**⁹).



Equazione 2: equazione dello stato stazionario.

Questo è un quasi equilibrio che approssimativamente si avrà quando le velocità di attivazione e disattivazione sono molto più elevate rispetto a quelle delle reazioni di iniziazione e terminazione⁹.

Il radicale che si forma dall'iniziatore può reagire attraverso tre differenti vie:

- si può disattivare formando la specie dormiente P_nX (K_{deact});
- si può accoppiare con altre specie radicaliche portando a terminazione (K_t);
- può reagire con la prima unità monomerica con una costante cinetica K_i .

In base ai valori delle costanti cinetiche il radicale va incontro ad una reazione piuttosto che ad un'altra; la velocità di terminazione deve essere più bassa possibile per evitare che gli iniziatori si accoppino tra di loro e riducano il rapporto $[\text{P-X}]_0/[\text{M}]$. In ogni caso la terminazione avviene comunque ed è importante conoscere quante catene perdono la loro funzionalità e non possono essere ulteriormente estese o funzionalizzate². La frazione di catene morte (DCF, definita come il rapporto tra la concentrazione di catene terminate, T, e la concentrazione iniziale di iniziatore, R-X) dipende dal grado di polimerizzazione desiderato (DP_T), dalla conversione del monomero (p), dalle costanti di velocità di terminazione e propagazione (K_t , K_p) e dal tempo di reazione, t^2 . DCF può essere quindi espressa attraverso la seguente espressione (**Equazione 3**²), dove

- $[\text{T}]$ = concentrazione delle catene morte
- $[\text{R-X}]_0$ = concentrazione iniziale dell'iniziatore
- $[\text{M}]_0$ = concentrazione iniziale del monomero
- DP_T = grado di polimerizzazione teorico = $[\text{M}]_0 / [\text{R-X}]_0$
- p = conversione del monomero.

$$DCF = \frac{[T]}{[R-X]_0} = \frac{2DP_T k_T [\ln(1-p)]^2}{[M]_0 K_p^2 t}$$

Equazione 3: frazione di catene che terminano (DCF).

Da questa equazione si osserva che DCF diminuisce per minori velocità di polimerizzazione (t più lunghi), basse conversioni di monomero (minori p), bassi valori di DP_T , maggiore concentrazione iniziale di monomero ($[M]_0$) e più rapida propagazione dei monomeri (minore valore di K_t/K_p^2).

Quest'ultima viene controllata dal catalizzatore metallico, il quale fa in modo che il radicale in accrescimento venga disattivato in specie dormiente una volta avvenuta la reazione con il monomero. In questo modo, dopo la formazione iniziale di una bassa frazione di catene morte, il sistema si stabilizza in una situazione in cui la concentrazione di radicale in accrescimento in soluzione si mantiene bassa e costante. Quando il complesso catalitico forma la specie dormiente, si ossida in maniera irreversibile; di conseguenza, l'equilibrio della reazione ATRP si sposta verso la specie dormiente fino all'instaurarsi di un nuovo equilibrio: questo fenomeno prende il nome di Persistent Radical Effect, una caratteristica peculiare che prevede un effetto di autoregolazione in determinati sistemi CRP⁴.

Come precedentemente affermato, nelle polimerizzazioni radicaliche la velocità di terminazione è direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione di radicali presenti ($[P\cdot]$), mentre quella di propagazione dipende linearmente da questo parametro. Nelle CRP la concentrazione di radicali può essere assunta come valore costante e, di conseguenza, la velocità di propagazione dipenderà solamente dalla concentrazione di monomero $[M]$ (**Equazione 4**).

$$v_p = K_p[P\cdot][M] = K_{app}[M]$$

Equazione 4: velocità di propagazione in una ATRP.

Integrando l'**Equazione 4** in funzione del tempo, si ottiene l'**Equazione 5**.

$$v_p = \int \frac{d[M]}{dt} = \int K_{app}[M]$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = K_{app} \Delta t$$

Equazione 5: variazione della concentrazione di monomero con il tempo.

M_0 e M sono rispettivamente la concentrazione del monomero ad inizio reazione e ad un generico tempo t .

Questa equazione evidenzia che all'aumentare del tempo di reazione la concentrazione di monomero presente in soluzione diminuisce con un andamento logaritmico e conseguentemente diminuirà anche la velocità dello stadio di propagazione. Le catene polimeriche in accrescimento, inoltre, avranno una sempre minore mobilità, riducendo la possibilità di diffusione del monomero verso il centro radicalico reattivo. In questo caso la polimerizzazione non seguirà più una cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione di monomero, ma non è detto che si perda il controllo sulla struttura finale del prodotto. Riportando quindi in grafico il logaritmo del rapporto delle concentrazioni in funzione del tempo, se la reazione risulta controllata, si ottiene una retta con pendenza K_{app} . Al contrario, se sono avvenute reazioni di terminazione per accoppiamento durante la polimerizzazione, si avrà uno spostamento dalla linearità¹⁰.

Riprendendo l'**Equazione 4**, la concentrazione dei radicali $[P\cdot]$ dipende dalla costante di equilibrio dell'ATRP e dalle concentrazioni di specie dormienti, attivatori e "disattivatori"², come viene mostrato dall'**Equazione 6**.

$$v_p = K_p[P\cdot][M] = K_p K_{ATRP} \left(\frac{[P_n X][Cu^I/L][M]}{[X-Cu^{II}/L]} \right)$$

Equazione 6: dipendenza della velocità di propagazione dalla costante di equilibrio².

Nel caso ideale di veloce iniziazione e assenza di terminazione o trasferimenti di catena l'indice di polidispersità (\bar{M}_w/\bar{M}_n) di polimeri preparati mediante ATRP è influenzata dalle concentrazioni di specie dormienti ($P_n X$) e "disattivatori" (*co*-catalizzatore, $X-Cu^{II}$), dalle costanti di propagazione (K_p) e disattivazione (K_{deact}) e dalla conversione del monomero (p), come mostrato nell'**Equazione 7²**.

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{K_p [P_n X]}{K_{deact} [X-Cu^{II}/L]} \right) \left(\frac{2}{p} \right)$$

Equazione 7: dipendenza della polidispersità dalle condizioni di reazione.

Quindi, per lo stesso monomero un catalizzatore che disattiva più velocemente le catene in accrescimento risulterà avere un minore rapporto K_p/K_{deact} e produrrà polimeri con un più basso valore di \bar{M}_w/\bar{M}_n . Questo valore può essere diminuito aumentando la concentrazione di "disattivatore", riducendo la concentrazione di specie dormienti e raggiungendo più alte conversioni².

In tutte le polimerizzazioni ATRP una piccola percentuale di terminazioni per accoppiamento si verifica nei primi istanti della polimerizzazione, quando in soluzione la concentrazione dei radicali e del catalizzatore ossidato è uguale a zero. Quando si formano i primi radicali, la concentrazione delle diverse specie in soluzione è tale che la velocità di terminazione per accoppiamento dei radicali sia superiore a quella della reazione che porta alla formazione delle specie dormienti. Queste reazioni sono irreversibili e portano all'ossidazione di una piccola parte di catalizzatore. L'aumento della concentrazione di catalizzatore ossidato in soluzione fa abbassare quella dei radicali in accrescimento, portandola ad un valore che rimarrà costante durante tutta la polimerizzazione e tale da rendere trascurabile la velocità delle reazioni di terminazione rispetto a quelle di propagazione. Un limite delle polimerizzazioni ATRP è che ad alte conversioni, in genere superiori al 90%, la velocità delle reazioni di terminazione ritorna ad essere non trascurabile; quindi, se si vuole preservare il carattere vivente delle catene, è necessario fermare la conversione di monomero a valori inferiori al 90%.

La struttura del legante e del monomero/specie dormienti così come le condizioni di reazione (solvente, temperatura, pressione) possono fortemente influenzare i valori delle costanti, K_{act} e K_{deact} e quindi il loro rapporto (K_{ATRP}). La velocità dell'ATRP solitamente aumenta all'aumentare dell'attività del catalizzatore. In alcuni casi, però, si può verificare un rallentamento della polimerizzazione a causa della terminazione dei radicali e quindi di un minore rapporto $[Cu^I/L]/[X-Cu^{II}/L]$, a causa di un accumulo di concentrazione di "disattivatore" dovuto al PRE². Per migliorare il controllo del processo si può aggiungere una certa quantità di catalizzatore allo stato ossidato (*co*-catalizzatore): si ottiene così una maggiore velocità di disattivazione e, conseguentemente, una minore quantità di catene che terminano per accoppiamento.

1.1.1 Struttura polimerica

Con l'ATRP si possono sintetizzare numerosi tipi di copolimeri: a blocchi, a stella, a gradiente, aggraffati, ramificati e con differenti funzionalità reattive (**Figura 1**)².

Per poter ottenere copolimeri con alti pesi molecolari (HMW) è necessario lavorare con bassa velocità di polimerizzazione per rendere trascurabile il contributo della terminazione radicale-radical².

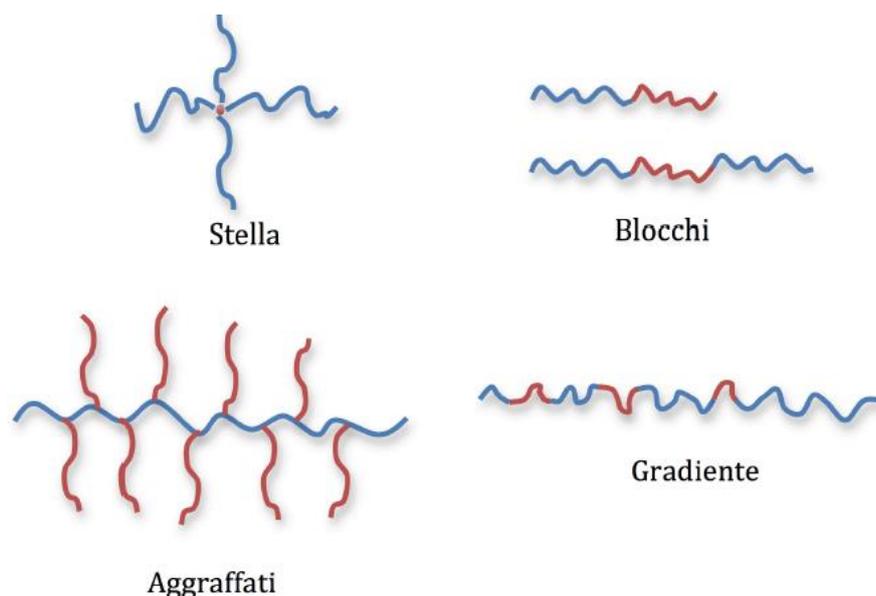


Figura 1: strutture polimeriche sintetizzabili con ATRP.

I polimeri a stella possono essere formati attraverso diverse vie. L'approccio "first core", che parte da un cuore multifunzionale e da una progressiva crescita delle braccia, è in grado di generare polimeri a stella ben definiti e a blocchi². Il numero di braccia è determinato dal numero di funzionalità presenti nell'iniziatore¹¹. In alternativa, l'approccio "arm-first" prevede inizialmente la sintesi di braccia lineari e può poi procedere attraverso due diverse vie: la prima prevede l'accoppiamento di catene lineari con terminatori multifunzionali, mentre la seconda procede con l'estensione della catena con agenti reticolanti multivinilici¹¹. Un esempio di polimero a stella sintetizzato mediante il metodo "arm-first" è il $(\text{PolytBA})_n\text{-poly(DVB-co-tBA)}$, dove il poli(divinilbenzene-co-*tert*-butil acrilato) (poly(DVB-co-tBA)) rappresenta il cuore del polimero a stella¹¹.

L'ATRP è utilizzata con successo anche per la sintesi di polimeri ramificati mediante iniziatori multifunzionali, ma talvolta può essere impiegata per ridurre la frazione delle ramificazioni rispetto ai polimeri sintetizzati con una tradizionale RP². Il grado di ramificazione dipende, infatti, dalle attività dell'alchil alogenuro (iniziatore) e del monomero.

Un'altra applicazione della tecnica ATRP consiste nella sintesi di materiali ibridi, costituiti da due o più segmenti preparati con differenti metodi e connessi a livello molecolare generalmente da legami covalenti. Tra questi, ad esempio, ci sono polimeri organici legati a substrati inorganici o polimeri sintetici attaccati a prodotti naturali, ma sono anche compresi copolimeri costituiti da segmenti preparati con diversi meccanismi

di polimerizzazione². La conseguenza è l'ottenimento di un range vastissimo di nuovi prodotti con proprietà diverse l'uno dall'altro, in base all'aggiunta di un pigmento piuttosto che di una nanoparticella. Altri materiali ibridi possono essere preparati posizionando sul polimero uno o più gruppi funzionali noti e capaci di reagire sia con i polimeri ottenuti per condensazione (poliesteri, poliammidi, policarbonati, ecc) sia con i monomeri da cui derivano (il polimero agisce in questo caso da macromonomero).

Questi materiali trovano diverse applicazioni in campo industriale; possono essere utilizzati, ad esempio, come lubrificanti, per prevenire fenomeni di corrosione o facilitare l'aggraffaggio su superfici e molto altro⁴. I materiali basati su silice mesoporosa ordinata, ad esempio, offrono nuove potenziali applicazioni nel campo biomedicale, come biocatalizzatori, tessuti ossei ingegnerizzati, nanovalvole reattive agli stimoli o per il rilascio controllato di farmaci¹².

1.1.2 Condizioni di reazione

In una RDRP ideale le catene attivate nella fase di inizio rimangono viventi, crescendo con bassa velocità senza la formazione di catene morte fino al termine del processo; la concentrazione dei radicali in soluzione viene mantenuta bassa, pochi monomeri reagiscono nello stadio di attivazione e le catene crescono quindi lentamente ed in maniera uniforme. Per ottenere una polimerizzazione controllata dal punto di vista della polidispersità e della distribuzione dei pesi molecolari, la velocità di disattivazione deve essere la più elevata possibile, mentre quella della fase di inizio deve essere superiore a quella del processo di propagazione.

Bisogna quindi andare ad analizzare la K_{ATRP} , che viene influenzata da diversi fattori, quali monomero, iniziatore, catalizzatore, legante, solvente e temperatura.

Monomero: l'ATRP di ogni monomero richiede uno specifico set di condizioni; ogni monomero possiede un'intrinseca velocità di propagazione e quindi la concentrazione dei radicali propaganti e la velocità di disattivazione dei radicali dovrebbero essere regolate per mantenere il controllo sulla polimerizzazione¹³. I monomeri devono presentare un gruppo funzionale in grado di reagire con l'iniziatore e successivamente propagare, ma che non complessi il centro metallico del catalizzatore, il quale deve andare in soluzione per instaurare l'equilibrio. Se il monomero possiede delle proprietà complessanti nei confronti del metallo, è necessario utilizzare un legante che sia in grado di formare un

complesso più stabile di quello catalizzatore-monomero. La struttura monomerica deve, inoltre, essere tale da permettere la formazione di un radicale stabile.

Mediante ATRP può essere polimerizzata una grande varietà di monomeri vinilici, come stirene, acrilati, metacrilati, acrilonitrile e dieni¹³.

In presenza dello stesso centro metallico e delle medesime condizioni di reazione ogni gruppo funzionale esibisce differenti K_{ATRP} , K_{deact} e conseguentemente anche delle diverse concentrazioni di radicali propaganti¹⁴. Dall'**Equazione 1** ($K_{ATRP} = K_{act}/K_{deact}$), se $K_{act} \gg K_{deact}$, la K_{ATRP} è molto grande e prevale il fenomeno della terminazione, causato dall'elevata concentrazione di radicali; in questo caso l'equilibrio può essere controllato mediante l'aggiunta di una determinata quantità di metallo nello stato di ossidazione più alto così da favorire la disattivazione e spostare l'equilibrio verso la specie dormiente¹⁴.

Se, invece, $K_{deact} \gg K_{act}$, la K_{ATRP} risulta essere troppo bassa e la polimerizzazione potrebbe avvenire troppo lentamente oppure non avvenire affatto; sono esempi di monomeri meno reattivi l'etilene, le α -olefine, il vinil cloruro ed il vinil acetato, i quali producono radicali non stabilizzati altamente reattivi¹³. In questo caso si può aumentare la K_{act} con la temperatura o utilizzando un legante o un catalizzatore più attivi.

Per ottenere una RDRP e non una RP tradizionale la K_{deact} deve essere maggiore rispetto alla K_p . Ogni monomero, avendo una caratteristica K_{ATRP} , richiederà differenti condizioni ideali di polimerizzazione.

Iniziatore: gli iniziatori radicalici maggiormente utilizzati in ATRP sono alogenuri alchilici (R-X) con un sostituente che funge da attivatore sul carbonio α , ad esempio un carbonile o un arile. È presente un atomo di alogeno X facilmente estraibile, che migra velocemente e selettivamente tra la catena in crescita ed il complesso metallo-legante, creando così la specie attiva dalla quale inizierà la propagazione; in questo modo si ottengono polimeri con bassa polidispersità. Al termine della polimerizzazione l'iniziatore costituisce uno dei due gruppi terminali della molecola, mentre l'altro sarà l'alogeno.

Per un determinato monomero è importante selezionare una specie sufficientemente reattiva per un'efficiente iniziazione ATRP. La reattività degli alchil alogenuri varia in accordo con l'energia di dissociazione del legame necessaria per una rottura omolitica². Per questo motivo i più utilizzati sono cloruri e bromuri, perché il fluoro crea legami troppo forti con il carbonio, mentre lo iodio funziona bene solo in opportune condizioni¹⁵. La reattività degli alogenuri alchilici segue il seguente ordine: $I > Cl > Br$,

umentando con la stabilità del radicale che si forma²; quest'ultima è maggiore per radicali terziari ed aumenta in presenza di un α -ciano gruppo, che è più attivante rispetto ad un α -fenile o ad un gruppo estereo ($-\text{CN} \gg -\text{Ph} \approx -\text{COOR}$)². In ordine di efficienza sono riportati in **Figura 2** alcuni iniziatori comunemente utilizzati.

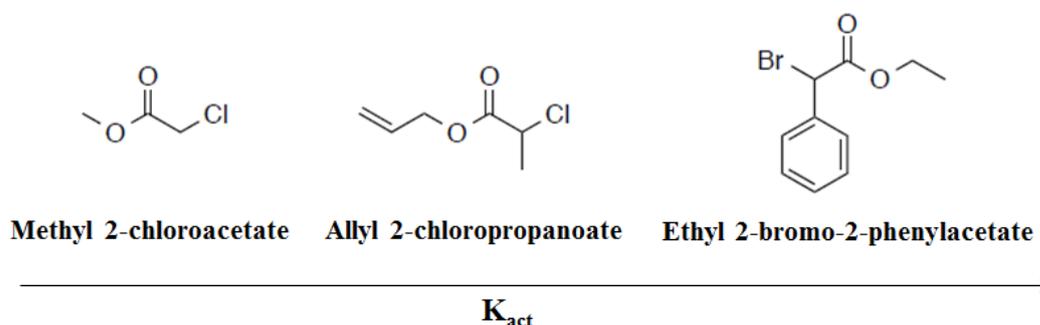


Figura 2: tipici iniziatori radicalici utilizzati in ATRP.

Gli iniziatori multifunzionali possono essere sintetizzati da molecole con numerosi siti reattivi che sono efficientemente convertiti a siti di iniziazione³, permettendo così la sintesi di polimeri a stella o ramificati. Si possono anche utilizzare dei macroiniziatori: si tratta di catene polimeriche con alogeni come gruppi finali che possono essere riattivati da un sistema catalitico-ATRP³. Gli iniziatori possono essere anche scelti con lo scopo di funzionalizzare il polimero con un gruppo reattivo specifico (carbossilico, epossidico, alchilico o amminico) così da renderlo utilizzabile in reazioni successive.

La principale funzione dell'iniziatore è la determinazione del numero di catene in accrescimento, il quale risulta essere predeterminabile e costante per tutta la reazione se la fase di iniziazione avviene con la corretta velocità e quella di terminazione è, invece, trascurabile.

Altra caratteristica fondamentale è la sua rapida attivazione: deve permettere, infatti, una reazione d'inizio istantanea, in modo tale che tutte le catene possano propagare contemporaneamente ed avere circa lo stesso numero di unità ripetenti. Se l'iniziatore è troppo reattivo, invece, si forma un numero troppo elevato di radicali, favorendo il fenomeno della terminazione per accoppiamento. Si controlla in questo modo il grado di polimerizzazione DP_n (**Equazione 8**²), inversamente proporzionale alla concentrazione di iniziatore.

$$DP_n = \frac{[M]_0}{[R-X]_0}$$

Equazione 8: grado di polimerizzazione.

Catalizzatore: i catalizzatori ATRP sono complessi di metalli di transizione solubili nel mezzo di reazione¹⁶; la loro funzione è quella di mantenere l'equilibrio dinamico tra le specie attiva e dormiente. Sono costituiti tipicamente da un metallo di transizione al centro e da un legante complessante ed un contro-ione, che può formare un legame covalente o ionico con il metallo centrale¹⁷.

Il metallo di transizione deve presentare le seguenti caratteristiche:

- due stati di ossidazione che differiscono di un solo elettrone;
- possibilità di espandere la sfera di coordinazione per estrazione dell'alogeno dall'alchil alogenuro o dalla specie dormiente;
- formazione di complessi stabili con il legante.

Le caratteristiche steriche, elettroniche e di solubilità del legante influenzano significativamente l'attività del catalizzatore ed il controllo sulla polimerizzazione.

Il catalizzatore non dovrebbe partecipare ad alcuna reazione secondaria, che potrebbe avvenire durante il processo di polimerizzazione mediante:

- coordinazione di monomero, solvente o radicale;
- ossidazione/riduzione di radicali rispettivamente a radicali cationi/anioni;
- β -idrogeno estrazione;
- disproporzionamento¹⁷.

Sono stati studiati numerosi catalizzatori a base di Cu(I), Ni(II), Ru(II), Fe(II), Rh(II) e Te, ma Cu(I) e Ru(II) sono quelli più utilizzati¹⁶. Molto utilizzati in sintesi ATRP sono quindi complessi di Cu(I) e Cu(II) con leganti a base di azoto, come, ad esempio, dietilentriammina (DETA), 2,2'-bipiridina (bpy) e 1,4,8,11-tetraazociclodecano (CYCLAM)¹⁷.

Il Cu(I), una volta complessato con un legante tetradentato o con due leganti bidentati, presenta una configurazione tetraedrica o planare quadrata, mentre il Cu(II) si organizza in una struttura trigonale bipyramidale¹⁵. Nel caso di ATRP catalizzate dal rame il ruolo del complesso di Cu(I) è la generazione di radicali via atom transfer, mentre il compito del complesso di Cu(II) è disattivare i radicali attivi¹³.

Si possono utilizzare catalizzatori omogenei o eterogenei; i primi sono in grado di produrre polimeri con bassa polidispersità, ma sono più difficili da separare dai loro prodotti¹⁶ rispetto ai secondi. La quantità di catalizzatore utilizzata, tipicamente dell'ordine 0,1-1% molare rispetto al monomero, è ridotta al minimo per evitare fenomeni di contaminazione in reazioni di post-polimerizzazione.

Ulteriore motivo per rimuovere il catalizzatore è la sua pericolosità per la salute nel caso in cui l'utilizzo del polimero preveda contatti con l'uomo¹⁸. La purificazione può avvenire con metodi differenti, che includono il lavaggio o l'estrazione con soluzione acquosa o agenti complessanti, precipitazione ripetuta in solventi che possono dissolvere il complesso metallico, filtrazione di soluzioni di polimero attraverso colonne di ossido di alluminio o gel di silice con catalizzatori assorbiti sulle particelle¹⁶.

I complessi di Cu, specialmente Cu(II), sono altamente solubili in solventi polari come metanolo ed acqua. Con l'aggiunta di questi non-solventi alle soluzioni polimeriche contenenti i catalizzatori i polimeri precipitano, ma gran parte del catalizzatore rimane in soluzione. Numerosi cicli di dissoluzione-precipitazione sono necessari per ridurre la concentrazione del catalizzatore ad un basso livello. I complessi di Cu sono anche estremamente affini al gel di silice ed all'allumina per la possibilità di formare legami idrogeno. L'efficienza di rimozione del catalizzatore dipende dalla polarità del polimero e del solvente eluente. Gli svantaggi di queste tecniche includono gli alti costi, a causa dell'elevato consumo di solventi, gel di silice, allumina o resine, diminuzione della resa e difficoltà nel separare il catalizzatore¹⁶.

Alcune tecniche ATRP prevedono la rigenerazione del catalizzatore. Nell'"Activators generated by electron transfer" (AGET) gli agenti riducenti che non sono in grado di iniziare nuove catene sono utilizzati per ridurre lo stato di ossidazione più alto del complesso del metallo di transizione; ad esempio, Cu (0) potrebbe essere utilizzato come agente riducente per reagire con Cu(II). Nell'"Initiators for continuous activator regeneration" (ICAR) radicali liberi sono lentamente generati da convenzionali iniziatori radicalici per ridurre costantemente e rigenerare Cu come radicale persistente⁴.

Legante: la funzione principale del legante è la solubilizzazione del catalizzatore nel solvente organico e l'ottimizzazione del potenziale redox del metallo per avere la giusta reattività ed un rapido scambio dell'alogenuro. Il legante influenza quindi i valori di K_{act} e K_{deact} ; se presenta un elevato valore di K_{ATRP} , riesce ad attivare l'iniziazione di tutte le catene contemporaneamente. Deve anche avere un alto valore della K_{deact} per rendere trascurabile il fenomeno della terminazione ed ottenere una bassa polidispersità. Il legante, oltre ad aumentare la selettività e l'attività del catalizzatore, può facilitare anche la sua rimozione dal sistema di reazione¹⁵. In sistemi catalizzati da metalli come Ni, Pd, Ru, si utilizzano solitamente leganti fosfonici¹⁹, mentre per Cu e Fe è stato dimostrato sperimentalmente che funzionano bene quelli azotati²⁰, soprattutto se tetradentati o alifatici, in quanto più nucleofili degli aromatici. Quando il legante è stericamente

impedito o ha sostituenti elettron-attrattori, l'attività del complesso catalitico diminuisce¹⁵, mentre i leganti più attivi consentono velocità di polimerizzazioni maggiori poiché stabilizzano meglio la specie ossidata del metallo, spostando quindi l'equilibrio verso la formazione della specie attiva.

L'ordine generale dell'attività dei complessi di Cu in ATRP per quanto riguarda i leganti è tetradentato (*cyclic-bridged*) > tetradentato (*branched*) > tetradentato (*cyclic*) > tridentato > tetradentato (*linear*) > bidentato². L'attività del complesso catalitico aumenta con il numero di atomi azoto presenti sul legante sui quali è coordinato il metallo (N4 > N3 > N2 >> N1), mentre diminuisce con gli atomi di carbonio a ponte tra gli atomi di azoto (C2 > C3 >> C4)².

Solvente: il solvente utilizzato e la sua quantità sono estremamente importanti per controllare la polimerizzazione, soprattutto nel caso in cui il polimero non è solubile nel suo monomero. I solventi hanno un'influenza molto minore sulle polimerizzazioni radicaliche rispetto a quelle ioniche; tuttavia, la scelta del mezzo di polimerizzazione dovrebbe esercitare un notevole effetto sull'equilibrio ATRP e sulle costanti di velocità. La ragione principale è il carattere meno polare dei complessi di Cu(I) (con alogenuri debolmente coordinati che possono essere considerati come complessi neutri) rispetto ai complessi cationici di Cu(II) che sono fortemente stabilizzati in solventi polari². Stabilizzare la specie ossidata del metallo significa favorire lo spostamento dell'equilibrio verso la specie attiva in accrescimento con il conseguente rischio di perdere il controllo sulla polimerizzazione. Utilizzare un'elevata quantità di solvente è utile soprattutto quando si lavora ad alte conversioni: con poco solvente il sistema diventerebbe troppo viscoso, diminuendo la diffusione dei reagenti. Bisogna fare attenzione al solvente scelto perché questo può portare al trasferimento di catena e dare reazioni di terminazione; inoltre il solvente non deve avvelenare il catalizzatore o favorire reazioni secondarie¹⁵. I solventi più frequentemente utilizzati sono toluene, THF, anisolo, acetone, difenil etero, acqua e dimetilformammide.

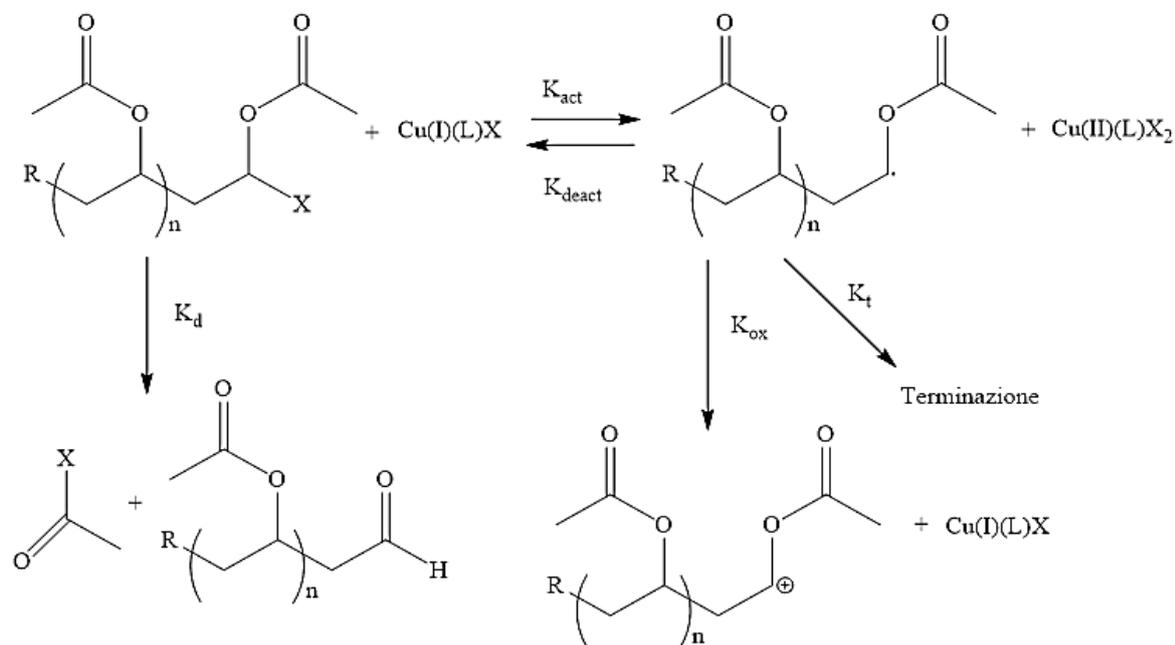
Temperatura: la temperatura influisce su tutte le costanti cinetiche coinvolte nel processo ATRP; in particolare, la velocità di polimerizzazione osservata aumenta con la temperatura a causa dell'incremento sia della costante di propagazione K_p sia di quella di equilibrio K_{ATRP} . L'energia di attivazione per la propagazione dei radicali è sensibilmente più alta rispetto a quella della terminazione per accoppiamento o disproporzionamento. Conseguentemente, a più elevate temperature il rapporto K_p/K_t sarà maggiore e si osserverà un migliore controllo sulla polimerizzazione. Se si considera

soltanto il rapporto tra terminazione e propagazione, il migliore controllo sarà osservato per reazioni più lente a più elevate temperature, anche se in queste condizioni potrebbe aumentare la velocità di trasferimento di catena e di altre reazioni secondarie¹³. Quindi, la temperatura ottimale deve essere scelta attentamente, tenendo in considerazione la struttura del monomero, il tipo di catalizzatore ed il peso molecolare desiderato¹⁵.

1.2 Poli(vinil acetato)

Il Poli(vinil acetato) (PVAc) ed i suoi derivati idrolizzati trovano numerose applicazioni come rivestimenti, fibre, adesivi, industrie tessili, farmaceutiche e fotografiche²¹. Il PVAc viene comunemente sintetizzato mediante polimerizzazione radicalica del corrispondente monomero VAc.

È stato dimostrato²² che le condizioni di una comune ATRP non permettono la polimerizzazione del VAc in maniera controllata e vivente; il processo, infatti risulta ostacolato dall'elevata reattività dei radicali generati che promuovono la terminazione (K_t) ed altre reazioni secondarie, come la decomposizione delle specie dormienti (K_d) e l'ossidazione dei radicali (K_{ox}) (**Schema 4**)²².



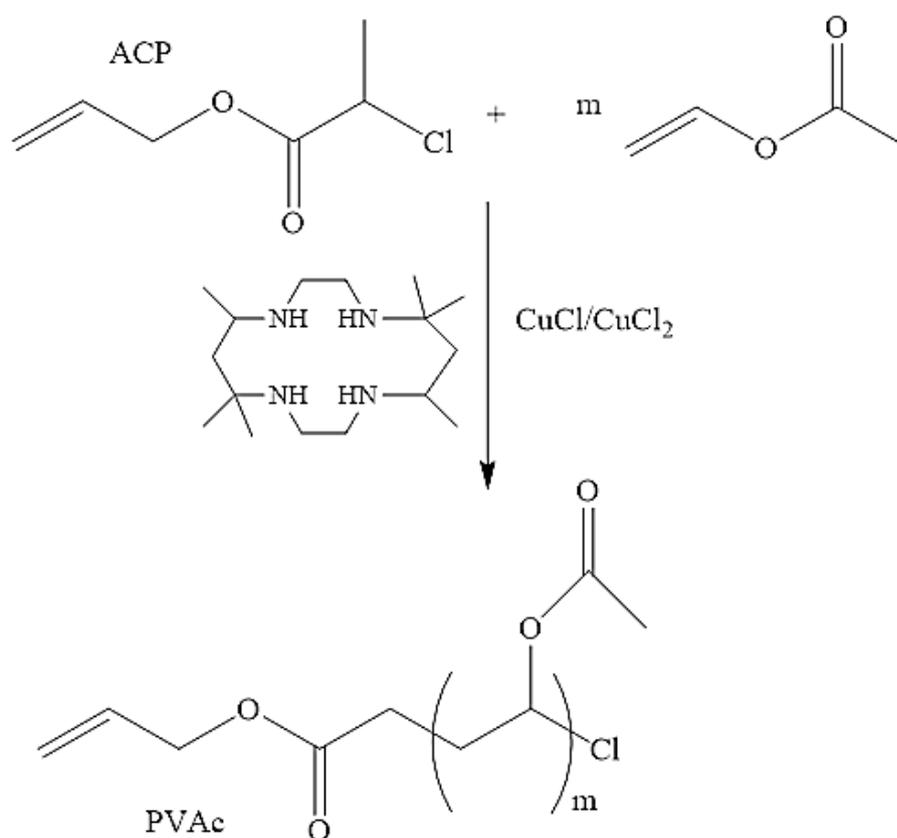
Schema 43: equilibrio ATRP che si instaura durante la sintesi del PVAc.

Per minimizzare le reazioni di terminazione rispetto alla propagazione è necessario stabilire un equilibrio ATRP che mantenga una bassa concentrazione di specie radicaliche propaganti, in accordo con l'equazione della velocità di terminazione (**Equazione 9**).

$$v_t = K_t [P\cdot]^2$$

Equazione 9: velocità della reazione di terminazione.

La polimerizzazione deve quindi essere condotta con un elevato rapporto monomero/iniziatore ed in presenza di un sistema catalitico molto attivo. Ad esempio, in letteratura è riportato che l'ATRP del VAc può essere condotta in presenza di CuCl, CuCl₂ come catalizzatore e del legante 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (Me₆CyClam) (**Schema 5**) con rapporto monomero/iniziatore 300:1²². In queste condizioni la polimerizzazione mostra un carattere vivente fino a raggiungere una conversione del monomero superiore al 90%; un legante così attivo permette, infatti, di mantenere una concentrazione particolarmente bassa di specie propaganti molto reattive.



Schema 5: sintesi del PVAc.

Molto importante per mantenere il controllo sul processo risulta anche il rapporto CuCl/CuCl₂ utilizzato; quest'ultimo, infatti, permette di diminuire la concentrazione di radicali propaganti spostando l'equilibrio ATRP verso le specie dormienti.

Come riportato in letteratura²², utilizzando elevati rapporti molari [CuCl]/[CuCl₂], è stata osservata una dipendenza lineare di ln([M₀]/[M]) con il tempo e quindi una cinetica del

primo ordine per la polimerizzazione nella prima ora di reazione, dopodiché il controllo è stato perso. Questo comportamento potrebbe essere dovuto a reazioni di terminazione che, riducendo la concentrazione delle specie propaganti, diminuiscono il valore della K_{app} e la velocità di propagazione, come mostrato nell'**Equazione 4**. Aumentando la percentuale di $CuCl_2$, l'equilibrio ATRP viene spostato verso le specie dormienti, diminuendo le reazioni di terminazione ed ottenendo una dipendenza lineare di $\ln([M_0]/[M])$ per tempi di reazione più lunghi (**Figura 3**).

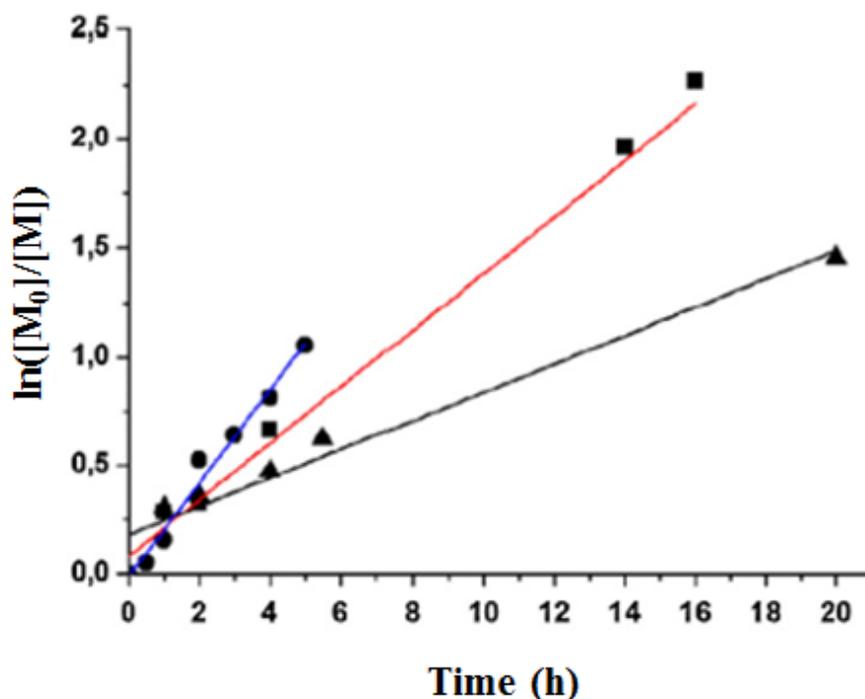


Figura 3: valori ottenuti per l'ATRP di VAc in 1,4-diossano/n-propanolo 98:2 v/v ($[M_0] = 0,98$ mol/L) a 50°C. $[VAc]/[CuCl]/[CuCl_2]/[Me_6CyClam]/[ACP] = 300:1:0,1:1,1:1$ (●), $300:1:0,5:1,5:1$ (▲), $300:1:0,65:1,65:1$ (■).²²

Tuttavia, com'è possibile osservare in **Figura 3** dall'andamento del $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo ottenuto con il rapporto molare 1/0,5, l'intercetta non passa per l'origine. Questo comportamento può essere spiegato assumendo che, nel primo stadio della reazione, quando la concentrazione di radicali propaganti non ha ancora raggiunto un valore costante e sufficientemente basso per permettere il controllo del processo, la terminazione e la propagazione avvengano simultaneamente, diminuendo la velocità della polimerizzazione. Aumentando il rapporto molare $[CuCl]/[CuCl_2]$, la quantità delle reazioni di terminazione nello stadio iniziale della polimerizzazione diminuisce, portando ad una maggiore concentrazione di radicali costante durante il processo e quindi ad un ATRP più veloce e controllata.

Nonostante l'elevata reattività dei radicali generati, è stato dimostrato che, utilizzando CuCl_2 ed un sistema diluito, è possibile sintetizzare PVAc mediante ATRP con un buon controllo sul processo ed un'elevata conversione. La quantità di Cu(II) paragonata a quella di Cu(I) è abbastanza alta, ma è necessario compensare l'elevata attività del legante che promuove la formazione dei radicali propaganti e la loro reattività. L'utilizzo del PVAc così ottenuto come macroiniziatore per la sintesi di diversi copolimeri a blocchi ha inoltre confermato il carattere vivente del sistema macromolecolare²².

1.3 Poli(N-vinilcaprolattame)

Il poli(N-vinilcaprolattame) PNVCL viene ottenuto dal monomero N-vinilcaprolattame (NVCL) (**Figura 4**), che appartiene alla classe dei monomeri vinilici non coniugati polimerizzabili solamente per via radicalica²³.

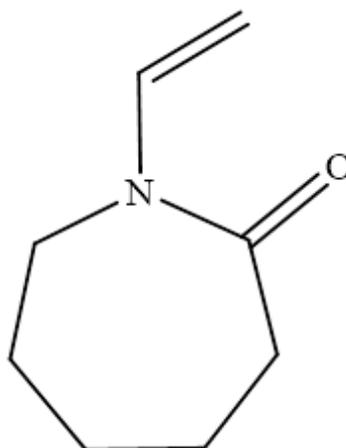


Figura 4: NVCL.

NVCL è una sostanza anfifilica (la parte idrofila è costituita dal gruppo ammidico, quella idrofobica dai restanti 5 atomi di carbonio dell'anello lattamico) solubile in diversi solventi organici, sia polari sia apolari, ma è molto poco solubile in acqua²⁴. Quindi, la polimerizzazione radicalica del NVCL è generalmente condotta in solventi come benzene, isobutanolo, isopropanolo, *p*-diossano e *N,N'*-dimetilformammide²⁵.

Il PNVCL è un polimero non tossico e biocompatibile e l'idrolisi del gruppo ammidico non produce composti amminici a basso peso molecolare e quindi tossici: queste proprietà lo rendono un importante polimero per applicazioni biomedicali²⁶. Può essere utilizzato per la sintesi di numerosi copolimeri, che lo rendono utilizzabile in numerosi settori (**Figura 5**²⁵).

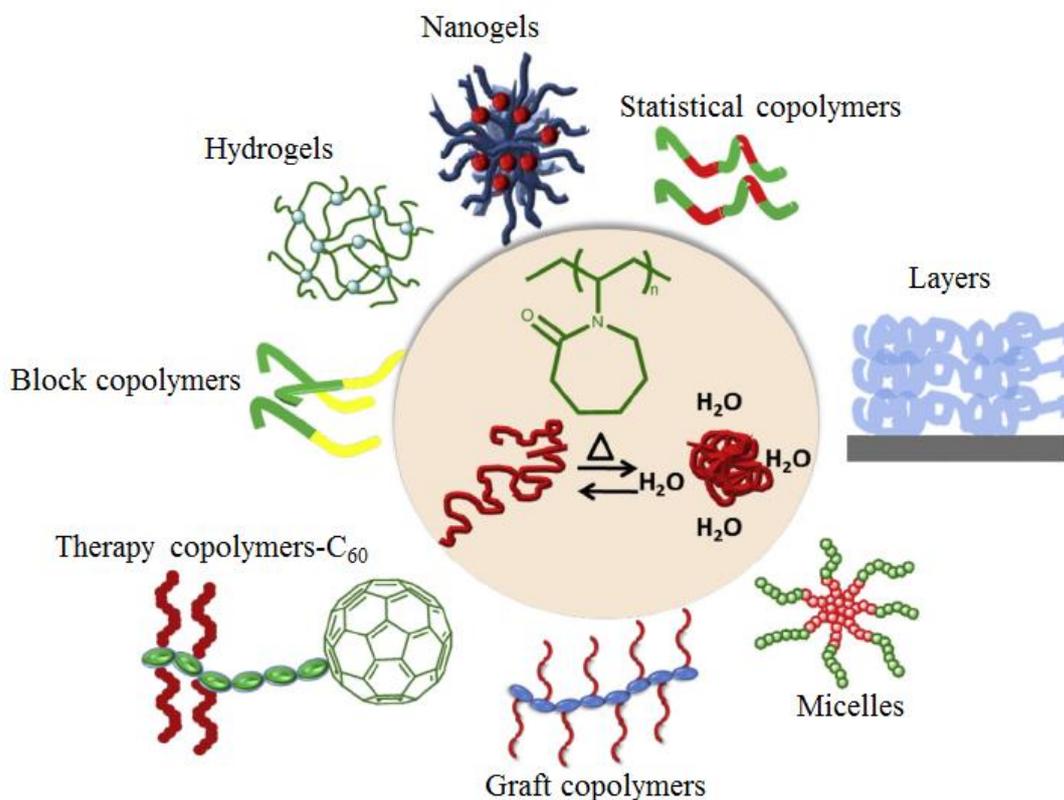


Figura 5: differenti strutture polimeriche ottenibili a partire dal NVCL.

Il PNVCL è uno dei polimeri sintetici termo-sensibili più studiati e conosciuti ed esibisce una transizione dissoluzione/precipitazione in soluzione acquosa a temperatura vicino a quelle fisiologiche²⁶. È, tra i materiali solubili in acqua, quello che possiede la più bassa “lower critical solution temperature” (LCST) in mezzi acquosi. Inoltre, la sua LCST dipende fortemente dal peso molecolare medio delle macromolecole e dalla concentrazione del polimero nella soluzione²⁷.

La polimerizzazione radicalica dell’NVCL può essere condotta in tre differenti modi al variare della composizione della miscela DMSO/acqua²⁴:

- in un sistema omogeneo a 20°C (al di sotto della LCST);
- con precipitazione a 65°C (sopra la LCST);
- criogenicamente (-20°C)²⁴.

La polimerizzazione mediante ATRP dell’NVCL presenta diverse problematiche; si possono, infatti, riscontrare fenomeni di disattivazione del catalizzatore dovuti alla complessazione del metallo da parte del gruppo ammidico del monomero. Inoltre, la reazione di inizio dà luogo ad un radicale primario non stabilizzato per coniugazione e quindi estremamente reattivo, che tende a spostare l’equilibrio verso la specie dormiente e a dare reazione secondarie. Infatti, anche se viene riportata la sintesi ATRP di polimeri

a blocchi dell'NVCL²⁶, questa non procede in maniera strettamente vivente, ma con un basso grado di controllo sul processo.

Altre tecniche di polimerizzazione vivente utilizzate per la sua formazione sono la RAFT, che impiega l'*N,N*-dialkyl dithiocarbamate come agente trasferitore di catena, la MADIX, "Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates"²⁶ e la CMRP, controllata dal *bis*(acetylacetonato)cobalt(II)²³.

1.4 Clatrati idrati

1.4.1 Struttura dei clatrati idrati

I gas idrati sono inclusioni solide cristalline che consistono in un reticolo di acqua che presenta delle cavità formate dai legami idrogeno²⁹, all'interno delle quali rimangono intrappolate molecole di gas. La struttura del reticolo di acqua è determinata dalla dimensione della molecola "ospite" e dalla composizione della miscela di gas²⁸. La struttura solida è mantenuta termodinamicamente stabile attraverso interazioni di Van Der Waals che si instaurano tra le molecole che costituiscono il reticolo esterno e le molecole di gas situate all'interno della cavità: senza la presenza delle molecole 'ospiti' la struttura collasserebbe²⁹. I gas naturali che tendono a formare idrati sono: metano, etano, propano e diossido di carbonio³⁰. È stato addirittura dimostrato che lo stesso idrogeno molecolare può essere contenuto all'interno delle nano-cavità dei clatrati. In particolare, i clatrati idrati possono ospitare una significativa quantità di H₂³¹.

Ci sono tre tipi di strutture di idrati conosciute (**Figura 6**):

- *S-I*: in questa struttura ci sono 8 cavità di due tipi: due cavità piccole con dodici facce pentagonali (5¹²) e sei larghe con dodici facce pentagonali e due esagonali (5¹²6²) per unità di cella. Sono formate da molecole con diametro compreso nel range 4-6 Å. La struttura I minima è costituita da 46 molecole di H₂O ed è formata da componenti leggeri, come metano ed etano.
- *S-II*: è costituita da 24 cavità, delle quali sedici sono piccole con dodici facce pentagonali (5¹²) e otto larghe con dodici facce pentagonali e quattro esagonali (5¹²6⁴). Queste cavità più larghe rispetto alle *S-I* dovrebbero accogliere molecole come propano e butano, aventi diametro compreso nel range 6-7 Å. La struttura minima è costituita da 136 molecole di H₂O.
- *S-H*: sono presenti 6 cavità di tre differenti tipi, di cui tre piccole con dodici facce pentagonali (5¹²), due piccole con tre facce quadrate, sei pentagonali e tre

esagonali ($4^35^66^3$) ed una cavità larga composta da dodici facce pentagonali ed otto esagonali ($5^{12}6^8$). È formata da molecole pesanti come i cicloalcani, ma è richiesto un gas di supporto, come il metano, con lo scopo di stabilizzare il reticolo. La struttura minima è costituita da 34 molecole di H_2O ^{31,29}.

Queste tre differenti strutture e le rispettive tipologie di cavità sono rappresentate in **Figura 6**.

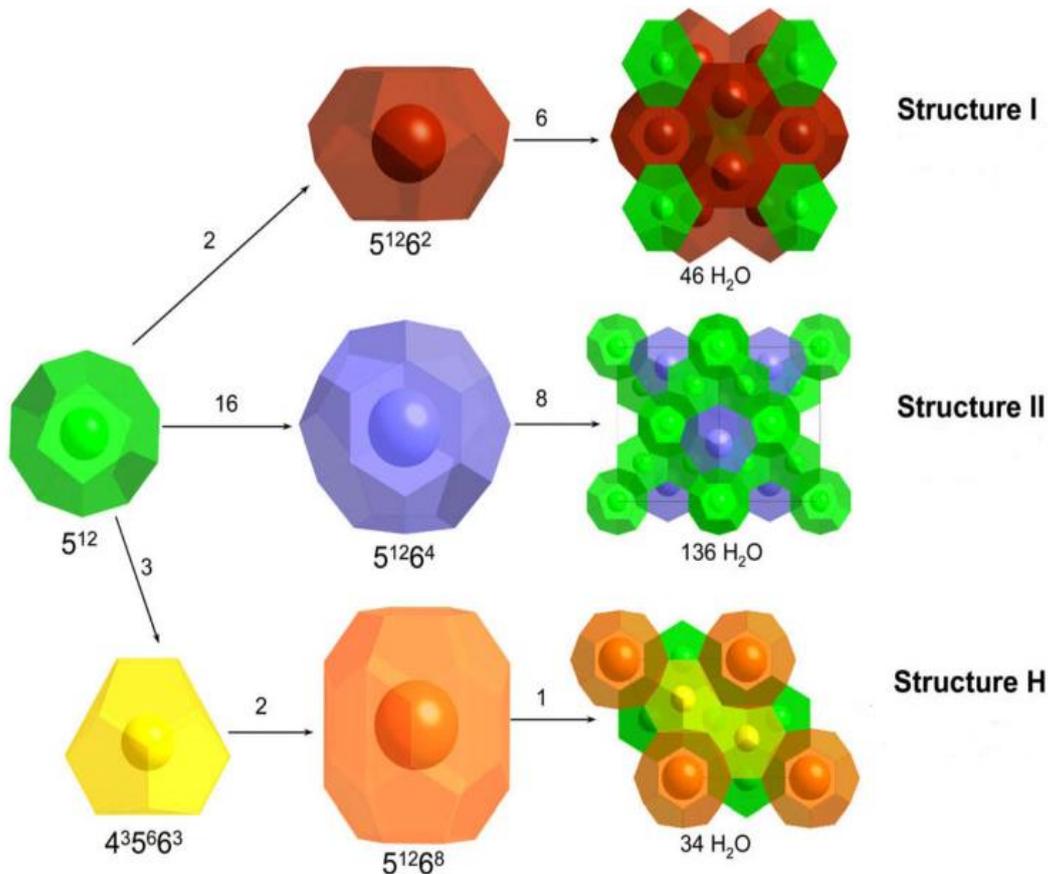


Figura 6: comuni strutture di clatrati idrati³¹.

1.4.2 Meccanismo di formazione dei gas idrati

Anche se l'equilibrio termodinamico e le proprietà strutturali dei gas idrati sono stati ben caratterizzati, rimane ancora la necessità di capire i meccanismi di formazione, decomposizione ed inibizione. La loro comprensione risulta essere fondamentale per lo sviluppo di nuove e migliori tecnologie per controllare la formazione dei gas idrati nelle condutture sottomarine o per l'estrazione controllata del metano da depositi di idrati²⁸.

Nel 1934 fu scoperto che i gas naturali idrati erano responsabili del blocco delle condutture del gas. Più di sei decenni dopo, questo fenomeno è ancora un importante

problema industriale che può portare a pericoli per la sicurezza del personale e delle apparecchiature di produzione ed a sostanziali rischi economici²⁸.

Gli idrati possono essere presenti in natura, fungendo da riserva della molecola ospite, oppure si possono formare quando vengono raggiunti valori di pressione e temperatura idonei nel corso dei processi di trivellazione del sottosuolo o nella movimentazione dei fanghi di perforazione. Questi ultimi sono miscele complesse impiegate per la ricerca di acqua, idrocarburi o vapore in geotermia. Le principali funzioni dei fanghi sono:

- lubrificazione e raffreddamento della trivella di perforazione che, riscaldandosi per attrito con la roccia, arriverebbe altrimenti a rapida rottura;
- convogliamento in superficie dei frammenti di terra e roccia prodotti dall'azione dello scalpello.

Durante la perforazione si potrebbero verificare dei “gas kick”, cioè ingressi accidentali di petrolio o di gas all'interno del pozzo; in questo caso la temperatura del fango potrebbe diminuire, formando degli idrati che modificano le caratteristiche reologiche del fango di trivellazione. Questo può portare al rallentamento del flusso del fluido fino al suo completo blocco²⁹.

I gas idrati si formano quando acqua e gas sono combinati a bassa temperatura e generalmente alta pressione (ad esempio, temperature sotto 25°C e pressioni più elevate di 1,5 MPa)²⁸. È necessario determinare con precisione le condizioni termodinamiche per la formazione di idrati; tali condizioni sono rappresentate da una *hydrate line*, in un grafico pressione contro temperatura, come mostrato in **Figura 7**, per un sistema acqua e metano.

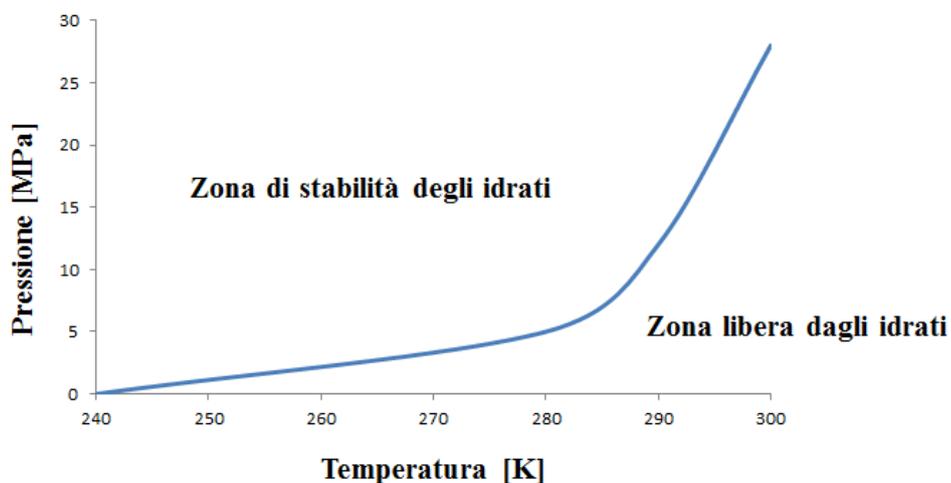


Figura 7: grafico di stabilità degli idrati di metano²⁹.

Il meccanismo di formazione degli idrati comprende due stadi principali: nucleazione e crescita²⁹. Come schematizzato in **Figura 8**, all’inizio del processo il sistema è costituito da acqua liquida e gas (A). In seguito ad un “tempo di induzione”, queste due fasi interagiscono l’una con l’altra e formano clusters larghi o piccoli (B), simili alle gabbie di idrati *S-I* e *S-II*, attorno ad una singola molecola di gas. Queste gabbie sono termicamente labili, ma hanno vita relativamente lunga. Le gabbie possono dissipare o crescere formando le unità di cella degli idrati o gli agglomerati (C), creando nuclei metastabili. In condizioni favorevoli, dopo aver raggiunto la dimensione critica (D), cioè la dimensione necessaria affinché la crescita dei nuclei possa avvenire spontaneamente ed uniformemente, i cristalli crescono rapidamente³². Un importante stadio nella crescita degli idrati è il trasporto delle molecole individuali o dei clusters formati da acqua e molecola ospite dal cuore della fase all’interfaccia acqua-idrato: la velocità di crescita dell’idrato diminuisce all’aumentare del percorso³³.

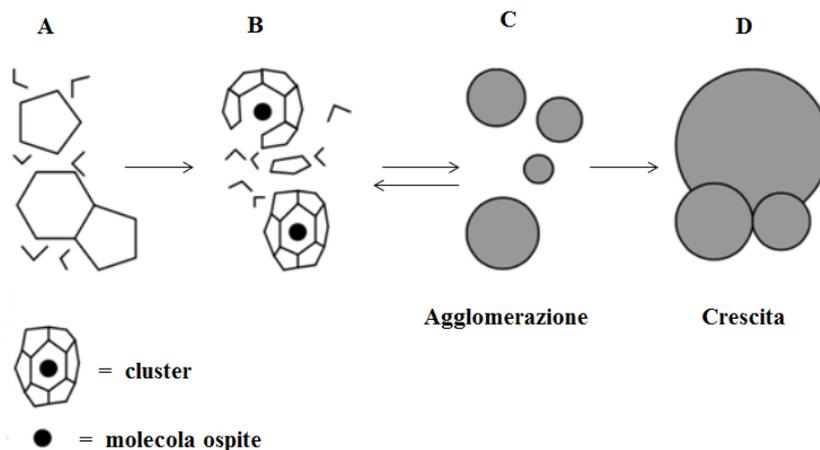


Figura 81: meccanismo di formazione degli idrati³².

Avendo il processo di nucleazione e crescita dell’idrato delle analogie con quello di cristallizzazione, si può considerare la teoria della nucleazione omogenea ed eterogenea per provare a determinare possibili relazioni tra la nucleazione dell’idrato (sistema trifasico) e le nucleazione in un sistema bifasico. La nucleazione omogenea è un processo di solidificazione in assenza di impurezze che avviene difficilmente; numerose molecole collidono simultaneamente, formano cluster di dimensioni crescenti fino al raggiungimento della dimensione critica. La nucleazione eterogenea, invece, avviene in presenza di corpi estranei o di superfici; è necessario un sotto raffreddamento minore rispetto a quello richiesto per la nucleazione omogenea³⁰. La presenza di una superficie estranea, infatti, diminuisce il valore dell’energia libera di Gibbs richiesta affinché si

abbia la crescita spontanea, una volta raggiunta la dimensione critica; di conseguenza, la nucleazione eterogenea avviene più frequentemente rispetto a quella omogenea.

Si assume quindi che la nucleazione eterogenea avvenga a causa della presenza di un promotore di idrati nel sistema. La formazione di idrati avviene all'interfaccia gas-acqua, dove è presente la massima concentrazione possibile di gas, portando ad una condizione di elevata sovrasaturazione³⁴.

La formazione di idrati può quindi avvenire per agglomerazione di clusters instabili oppure mediante nucleazione localizzata all'interfaccia gas-liquido; la seconda ipotesi risulta essere la più probabile, anche se nessuna delle due è stata dimostrata sperimentalmente.

Gli studi sperimentali non hanno chiarito nemmeno la fase di crescita del cristallo; questo stadio è influenzato, oltre che dai trasferimenti di massa e calore, da numerosi parametri:

- agitazione del sistema;
- composizione del gas;
- area superficiale.

A livello molecolare la crescita degli idrati può essere considerata come la combinazione di tre fattori:

- cinetiche di crescita del cristallo sulla superficie dell'idrato;
- trasferimento di massa dei componenti sulla superficie del cristallo in crescita;
- rimozione del calore esotermico dalla superficie del cristallo.

Le principali teorie di crescita dei cristalli di idrati sono:

- crescita del cristallo singolo³⁵;
- crescita del reticolo all'interfaccia acqua-idrocarburo³⁶;
- crescita di cristalli multipli in un sistema agitato³⁰;
- crescita di fasi metastabili³⁰.

1.4.3 Meccanismo di formazione degli idrati in un sistema acqua/ciclopentano

Gli idrati formati da ciclopentano ed acqua presentano strutture *S-II* con una temperatura di fusione a pressione atmosferica compresa tra 7,0 e 7,9°C³⁷. La fase di nucleazione inizia quando l'acqua viene a contatto con il ciclopentano, formando un sottile strato poroso sulla superficie della goccia d'acqua. Questo guscio permette successivamente la diffusione di altre molecole di ciclopentano, che contribuiscono alla fase di crescita dell'idrato, mentre l'acqua all'interno dello strato viene convertita ad idrato³⁸. Il processo di formazione dell'idrato può essere analizzato mediante DSC, in modo tale da

determinare la probabile sequenza di eventi: nucleazione, crescita superficiale, crescita radiale³⁹.

Per ottenere la formazione degli idrati è necessario mantenere il sistema sottoraffreddato per un determinato intervallo di tempo, dal quale dipende anche la dimensione dei cristalli. Lo spessore dell'idrato, inoltre, aumenta con il grado di sotto raffreddamento applicato³⁰.

Confrontando le strutture di idrati che si formano da sistemi con soltanto acqua e ciclopentano con quelle che si ottengono in presenza anche di agenti emulsionanti, nei primi si osserva una morfologia policristallina e sfaccettata con un unico film. Nei secondi, invece, piccoli cristalli crescono lungo l'interfaccia acqua-emulsionante, mescolandosi con l'acqua: si creano così cristalli grandi, aghiformi e con struttura dendritica³⁹.

1.4.4 Dissociazione degli idrati

Il problema del blocco dei canali di flusso da parte degli idrati ha avuto da sempre una grande importanza a partire dalla scoperta stessa degli idrati all'interno delle condutture³². La dissociazione dei gas idrati è quindi un processo fondamentale nel settore petrolifero. È un processo endotermico, poiché è necessario fornire il calore richiesto per la rottura dei legami idrogeno tra le molecole d'acqua componenti il reticolo e delle interazioni di Van der Waals tra l'idrocarburo e le molecole d'acqua. Così facendo l'idrato si decompone in acqua e gas.

Ci sono diversi modi per favorire il processo di dissociazione dei gas idrati³⁰:

- depressurizzazione;
- stimolazione termica;
- iniezione di inibitori;
- combinazione dei precedenti metodi.

Talvolta l'idrato, durante il processo di dissociazione, risulta stabile anche al di fuori della "Zona di stabilità" mostrata in **Figura 7**: questo fenomeno prende il nome di "Self-preservation". Alcuni risultati sperimentali suggeriscono che questo aumento di stabilità potrebbe essere causato dalla barriera costituita dal ghiaccio che si oppone alla diffusione del gas al di fuori del reticolo, dalla tenuta meccanica dello strato di ghiaccio, dalla sua fusione provocata dal calore latente della dissociazione degli idrati o da altre proprietà del sistema idrato-ghiaccio⁴⁰.

Esistono tre diverse tipologie di inibitori⁴¹:

- inibitori termodinamici;
- inibitori anti-agglomeranti;
- inibitori cinetici.

La tecnologia attuale adottata dalle industrie petrolifere per prevenire la formazione di idrati nelle condutture consiste nell'introduzione di un inibitore "termodinamico". L'aggiunta di una sufficiente quantità di questi composti provoca un cambiamento delle condizioni con una diminuzione della temperatura ed un aumento della pressione richieste per la formazione degli idrati. Tuttavia, più le condizioni richieste sono estreme, più la concentrazione di inibitore richiesta aumenta notevolmente²⁸. Solitamente si utilizzano molecole come alcoli o glicoli che competono con l'acqua nella formazione dei legami idrogeno per la presenza del gruppo ossidrilico. La loro efficienza aumenta con la volatilità, mentre diminuisce con la lunghezza della catena idrocarburica, poiché quest'ultima tende a formare cluster, favorendo l'organizzazione delle molecole d'acqua che si inseriscono facilmente all'interno delle cavità del solido³⁰. Una valida alternativa consiste nell'utilizzo di sali che si legano all'acqua mediante le forze di Coulomb.

L'alcol più utilizzato è il metanolo, sia per la sua efficienza sia per il suo basso costo, mentre per quanto riguarda i glicoli i più diffusi sono quello etilenico, quello dietilenico ed il trietilenico. I glicoli sono più efficienti rispetto agli alcoli perché possiedono due gruppi ossidrilici in grado di formare legami idrogeno. È necessario comunque analizzare la particolare situazione in esame per decidere se utilizzare alcol o glicole.

Una tecnologia alternativa all'inibizione termodinamica è focalizzata sullo sviluppo di inibitori cinetici o anti-agglomeranti, conosciuti anche come "Low dosage hydrate inhibitors" (LDHI)⁴¹. Questi inibitori "a basso dosaggio" possono offrire significativi vantaggi a livello sia ambientale sia economico rispetto ai tradizionali inibitori termodinamici. La logica alla base di questi nuovi metodi è quella di trovare un composto che interferisca con il meccanismo di formazione degli idrati. Da qui l'importanza di comprendere il processo di formazione degli idrati. Questi composti hanno il compito di aumentare i tempi di formazione dell'idrato, fino ad arrivare a tempi più lunghi rispetto a quelli di residenza del gas all'interno della sezione di condotta²⁸.

Gli inibitori cinetici ora in commercio sono costituiti da polimeri o copolimeri a basso peso molecolare solubili in acqua e di solito sono efficienti in concentrazioni intorno all'1%. Nonostante la frazione di cavità aperte coinvolte nell'adsorbimento dell'inibitore aumenti con la concentrazione di quest'ultimo, anche l'impatto dello spessore dello strato

di adsorbimento è importante sull'efficacia del processo di decelerazione. Quest'ultima sarà tanto più grande quanto maggiore sarà lo spessore dello strato adsorbito, poiché l'agglomerazione delle particelle di idrato in acqua risulterà più debole. Quindi, l'esistenza di uno strato di polimero aumenta la resistenza alla diffusione di singole molecole o clusters³³.

Numerosi polimeri sono stati studiati come inibitori cinetici; tra questi ci sono i materiali anfifilici, la cui struttura è costituita da una parte polare ed una apolare. I gruppi polari hanno il compito di entrare in competizione con il gas per formare legami idrogeno con le molecole d'acqua all'inizio della fase di cristallizzazione; quelli apolari, invece, impediscono l'interazione con altre molecole d'acqua³⁸ bloccando così la crescita dei cristalli già formati. Esempi di inibitori cinetici sono polimeri o copolimeri polietilenici con catene laterali di diversa natura (spesso gruppi ammidici legati ad anelli alifatici)⁴¹.

Gli anti-agglomeranti sono surfattanti solubili in acqua o in olio che, agendo da emulsionanti, formano un liquido fangoso che non si attacca alle pareti della tubazione e può essere trasportato dalla fase liquida.

La prima classe di anti-agglomeranti utilizzata è stata quella degli alchil o aril sulfonati; successivamente sono stati introdotti anche alchil glucosidi e surfattanti composti da sali di ammonio o fosfonio quaternari, conosciuti per la loro capacità di disperdere bene le particelle in soluzione. Ciò è dovuto alla presenza di ramificazioni corte (n-butil, n-pentil, isopentil) che permettono all'additivo di entrare nella cavità dell'idrato e solubilizzarsi nella fase acquosa⁴¹. In seguito, sono stati sostituiti uno o due gruppi alchilici a catena corta con lunghe catene idrofobiche (C8-C18), che favoriscono la solubilizzazione nella fase oleosa: questi materiali non sono "anti-nucleators", ma vengono chiamati "hydrate growth inhibitors"⁴¹.

Il PNVCL può essere utilizzato come inibitore cinetico: il componente polare è il gruppo ammidico, mentre quello apolare è costituito dall'anello a 5 atomi di carbonio.

Le proprietà dell'additivo di essere solubile in entrambe le fasi permette all'idrato di organizzarsi in piccole sfere che non si aggregano a causa della repulsione elettrostatica, rimanendo così in sospensione nella fase idrocarburica³⁰.

2. Scopo

La formazione degli idrati dei gas naturali è un problema di rilevante importanza all'interno del settore petrolifero, poiché, durante i processi di estrazione, l'agglomerazione di questi cristalli può ostruire la tubazione con conseguente rallentamento del flusso di gas naturale o bloccarla completamente con pericolo di esplosione.

Per evitare queste problematiche, in commercio esistono diverse tipologie di inibitori: termodinamici e cinetici. Poiché quelli termodinamici richiedono di essere aggiunti in elevate quantità, recentemente è stata sviluppata una nuova classe di inibitori "a basso dosaggio", ottenendo vantaggi a livello sia ambientale sia economico. All'interno di questa classe, si trovano gli inibitori cinetici: polimeri o copolimeri a basso peso molecolare solubili in acqua ed efficienti anche a basse concentrazioni, che agiscono nella fase di nucleazione e/o crescita dell'idrato.

Tra questi, è stato recentemente dimostrato che i copolimeri a blocchi poli(*N*-vinil caprolattame)-*b*-poli(vinil acetato) (PNVCL-*b*-PVAc) risultano essere dei buoni inibitori cinetici⁴². Questi materiali sono stati sintetizzati in scala di laboratorio mediante Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), utilizzando 1,4-diossano come solvente ($T_{eb}=101^{\circ}C$). Quest'ultimo, oltre ad essere ritenuto un sospetto cancerogeno, ha un valore di flash point pari a $12^{\circ}C$ ed è considerato a livello industriale particolarmente pericoloso perché nei suoi vapori in fase gas, in presenza di luce ed ossigeno, si formano perossidi potenzialmente esplosivi in presenza di aria. Per questi motivi non è utilizzabile a livello industriale.

In previsione di una futura produzione di questi materiali polimerici a livello industriale, è stato ritenuto interessante studiare la loro sintesi mediante ATRP utilizzando un solvente con alto valore di flash point. Lavorando a temperature comprese tra 50 e $80^{\circ}C$, sarà possibile asportare contemporaneamente il calore di reazione utilizzando semplicemente acqua come liquido di raffreddamento e quindi ottenere una diminuzione significativa dei costi di processo. In particolare, è stato scelto di utilizzare il polipropilene glicole con peso molecolare medio numerale (M_n) di $1000g/mol$ (PPG-1000) avente flash point di $229^{\circ}C$.

Per ottenere il copolimero a blocchi PNVCL-*b*-PVAc mediante ATRP, per prima cosa è necessario sintetizzare il PNVCL con peso molecolare medio controllato, da utilizzare come macroiniziatore per la successiva polimerizzazione del VAc.

Sono quindi stati effettuati degli studi cinetici sulla sintesi del PNVCL in PPG-1000 a 80°C partendo dalle condizioni di processo (rapporti molari tra i reagenti, sistema catalitico, rapporto monomero-solvente) ottimizzate precedentemente in presenza di diossano. Successivamente è stata studiata la cinetica di polimerizzazione VAc in PPG-1000 a 50°C, in modo da poter esplorare anche la possibilità di effettuare i due step di polimerizzazione in modo consecutivo. Le cinetiche di omopolimerizzazione in PPG-1000 di PVAc e PNVCL sono state intensivamente studiate al fine di ottenere le informazioni utili per la successiva sintesi dei copolimeri a blocchi. Questo lavoro si prefigge quindi di essere uno studio preliminare della sintesi del copolimero PNVCL-*b*-PVAc mediante tecnica ATRP.

Tutti i polimeri sintetizzati sono stati caratterizzati mediante le comuni tecniche spettroscopiche (¹H-NMR e FT-IR/ATR) ed analisi termica [Analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC)].

Infine, è stata valutata l'efficienza di inibizione alla formazione di idrati di metano dei polimeri di PVAc sintetizzati a peso molecolare controllato mediante analisi DSC a pressione atmosferica con emulsioni di ciclopentano ed acqua, sistema che, in condizioni di sotto raffreddamento, forma idrati simili a quelli di metano o altri idrocarburi che si sviluppano nelle condutture ad elevati valori di temperatura e pressione.

3. Risultati e discussione

3.1 Sintesi del poli(*N*-vinilcaprolattame) (PNVCL)

La sintesi ATRP del poli(*N*-vinilcaprolattame) è stata condotta, come già riportato in precedenza⁴², in presenza di allil-2-clopropionato (ACP) come iniziatore, di CuCl/CuCl₂ come sistema catalitico e di 5,5,7,12,12,14-esametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Me₆Cyclam) come legante (**Figura 9**).

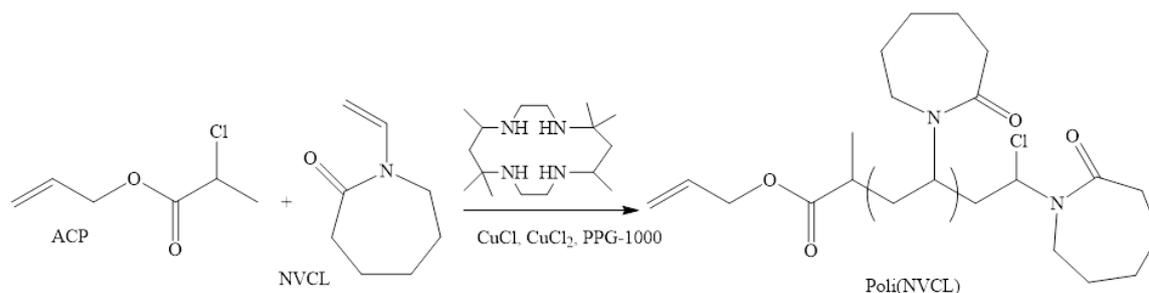


Figura 9: sintesi del PNVCL.

L'utilizzo del legante è necessario per poter portare in soluzione il catalizzatore; in questo caso ne è stato scelto uno particolarmente attivo (Me₆Cyclam) in quanto è in grado di complessare il catalizzatore in modo preferenziale rispetto al monomero. Come riportato in studi precedenti⁴², infatti, il monomero NVCL, per la presenza del gruppo ammidico, tende a complessare il catalizzatore Cu(I) disattivandolo.

L'utilizzo di questo legante, però, porta ad avere un'elevata concentrazione di radicali all'interno della miscela di reazione che può precludere un buon controllo della polimerizzazione. Da qui la necessità di lavorare in presenza anche del catalizzatore nel suo stato di ossidazione maggiore Cu(II) che, come riportato da Matyjaszewski², permette di spostare l'equilibrio verso le specie dormienti.

Precedentemente erano state effettuate alcune prove di polimerizzazione di NVCL mediante ATRP in poli(propilene glicole) $\bar{M}_n = 425$ g/mol (PPG-425)⁴², un solvente con alto flash point, requisito fondamentale per rendere sicuro l'eventuale scale-up del processo. Questi studi cinetici, condotti a 30°C e mantenendo il rapporto solvente/monomero 3/1 (w/w), hanno messo in evidenza che il rapporto ottimale Cu(I)/Cu(II) per avere un buon controllo sul processo, risulta essere 1/0,3. In quelle condizioni, infatti, si ottiene un andamento lineare del $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo per almeno 2 ore di reazione, ma il processo risulta lento, raggiungendo conversioni solo del 28%⁴². Aumentando la temperatura per rendere più veloce la

reazione, purtroppo, si perde completamente il controllo perché vengono favorite le reazioni di terminazione.

In questo lavoro di tesi sperimentale si è quindi pensato di utilizzare come solvente il PPG-1000 che, come il PPG-425, presenta un alto valore di flash point (229°C), ma, essendo meno polare, dovrebbe spostare l'equilibrio ATRP verso le specie dormienti e quindi portare ad un rallentamento e ad un migliore controllo della reazione anche a temperature più elevate (necessarie per evitare l'uso a livello industriale di liquidi costosi per il controllo della temperatura).

Sono stati quindi effettuati diversi studi cinetici utilizzando le stesse condizioni usate precedentemente ($[M_0]/[Cu(I)]/[Cu(II)]/[L]/[I_0] = 100/1/0,3/1,3/2$, rapporto solvente/monomero 3/1 e $T=80^\circ C$) e variando il tempo di polimerizzazione.

I solidi polimerici ottenuti, dopo purificazione, sono stati analizzati mediante 1H -NMR allo scopo di verificare l'avvenuta polimerizzazione. Si evidenzia, infatti, la scomparsa dei segnali a 7.33-7.40 ppm relativi al doppio legame vinilico e si osservano i segnali del residuo dell'iniziatore ACP legato alla catena macromolecolare a 5.9 e 5.2 ppm.

Inoltre, negli spettri FT-IR in modalità ATR si ha la scomparsa del segnale a 1654 cm^{-1} attribuibile al doppio legame del monomero, mentre è ancora visibile il segnale a 1627 cm^{-1} relativo allo stretching del C=O ammidico.

L'analisi 1H -NMR ha permesso, inoltre, di determinare il grado di polimerizzazione medio dei materiali ottenuti (**Tabella 1**), confrontando l'integrale del segnale relativo all'iniziatore radicalico ACP a 5.9 ppm ($CH_2=CH-CH_2-O-$) con quello della banda a 4.90-4.12 ppm, relativa al **CH**-N della catena polimerica principale.

La conversione è stata calcolata mediante analisi 1H -NMR del grezzo di reazione confrontando gli integrali del segnale a 7.30 ppm relativo al **CH** vinilico del monomero e quello a 4.90-4.12 ppm, dovuto alla sovrapposizione dei segnali del **CH**-N della catena principale e del **CH**₂-N del monomero (**Tabella 1**).

Tabella 1: sintesi mediante ATRP del PNVCL in PPG-1000 a 80°C.

Campione	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	\bar{M}_n (g/mol)
PNVCL- 1	1	30	3000
PNVCL- 2	2	41	5700
PNVCL- 3	3	51	11500

Riportando in grafico il $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo (**Figura 10**), è stato ottenuto un andamento lineare dei dati, anche se l'intercetta non passa esattamente per l'origine. Il peso molecolare medio numerale (\bar{M}_n) calcolato mediante NMR aumenta con la conversione, anche se in modo non lineare (**Figura 11**), come invece ci si aspetterebbe per un processo ATRP.

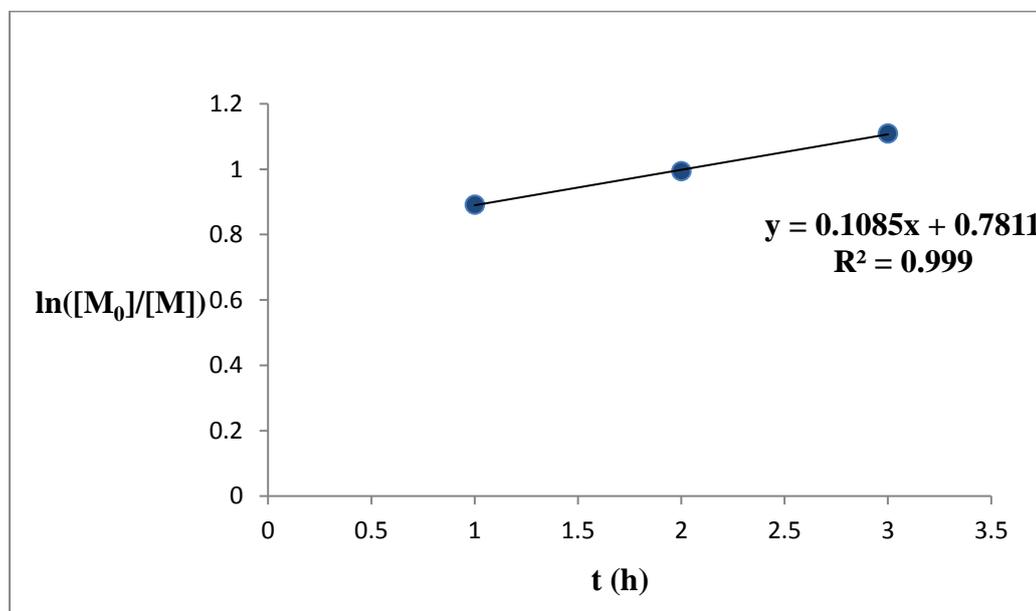


Figura 10: $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo nella sintesi del PNVCL in PPG-1000 a 80°C.

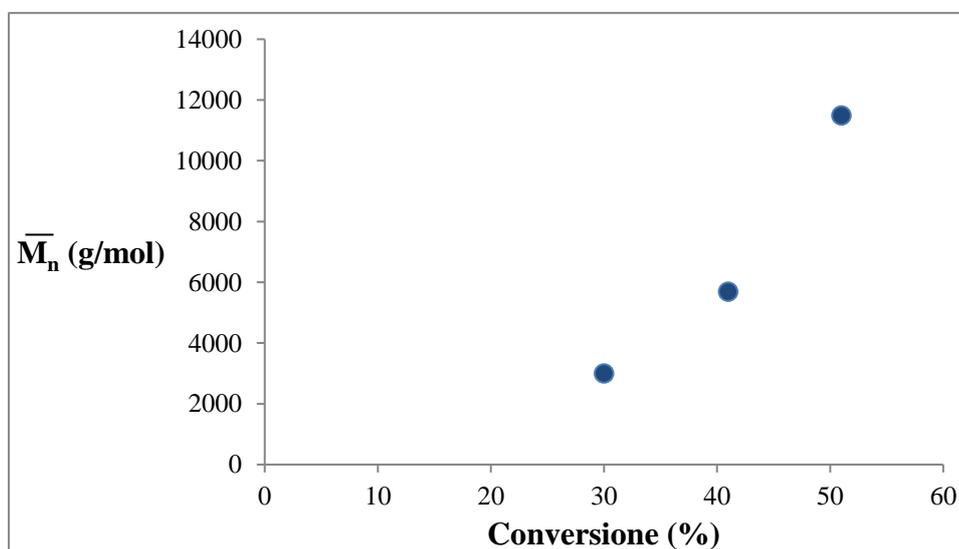


Figura 11: \bar{M}_n in funzione del tempo nella sintesi del PNVCL in PPG-1000 a 80°C.

Questo comportamento potrebbe essere dovuto alla presenza di reazioni di terminazione nello stadio iniziale della polimerizzazione. Per avere un migliore controllo sugli stadi iniziali della sintesi e diminuire il numero di terminazioni si potrebbe pensare di

migliorare il processo, aumentando la quantità di Cu(II) e lavorando a temperature leggermente più basse (60 o 70°C).

Le prove effettuate hanno quindi messo in evidenza la necessità di un'ulteriore ottimizzazione delle condizioni di polimerizzazione, in modo tale da ottenere catene viventi di PNVCL con peso molecolare controllato che possano essere utilizzate come macroiniziatore per la successiva polimerizzazione di un altro monomero.

3.2 Sintesi del poli(vinil acetato) (PVAc)

Una volta ottenuto il macroiniziatore PNVCL, questo dovrà essere utilizzato per la successiva polimerizzazione ATRP del VAc. È stato quindi deciso di condurre anche questo secondo step in PPG-1000, per i motivi di sicurezza già esposti in precedenza e perché l'utilizzo di un solvente comune per l'intero processo di copolimerizzazione risulterebbe conveniente anche dal punto di vista economico.

Sono quindi stati effettuati degli studi cinetici sulla sintesi dell'omopolimero PVAc, partendo dalle condizioni precedentemente riportate in un altro solvente (1,4-diossano)²² e variando poi i parametri a seconda delle necessità.

In particolare la sintesi del poli(vinil acetato) è stata condotta in presenza di allil-2-clopropionato (ACP) come iniziatore, di CuCl/CuCl₂ come sistema catalitico e di 5,5,7,12,12,14-esametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Me₆Cyclam) come legante (**Figura 12**).

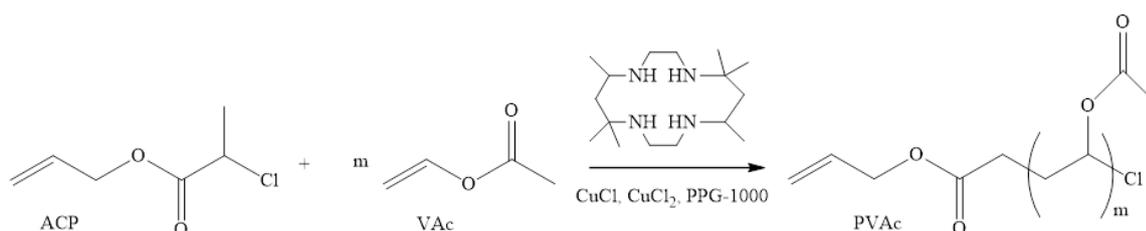


Figura 22: sintesi del PVAc.

Come già evidenziato in precedenza per il PNVCL, è necessario utilizzare un elevato rapporto monomero/iniziatore (250/1) ed un legante estremamente attivo, come il Me₆Cyclam, per minimizzare le reazioni di terminazione rispetto a quelle di propagazione e preservare il carattere vivente della polimerizzazione.

Inoltre, effettuando la polimerizzazione in 1,4-diossano anidro a 50°C con un rapporto solvente/monomero 3/1, per poter mantenere il controllo del processo fino a conversioni elevate, era necessario utilizzare un rapporto Cu(I)/Cu(II) di 1/0.65²².

Gli studi cinetici sono quindi stati effettuati utilizzando le stesse condizioni usate precedentemente ($[M_0]/[Cu(I)]/[Cu(II)]/[L]/[I_0] = 250/1/0,65/1,65/1$, rapporto solvente/monomero 3/1 e $T=50^\circ C$), ma in PPG-1000 e variando il tempo di polimerizzazione.

I solidi polimerici ottenuti, dopo purificazione, sono stati analizzati mediante 1H -NMR allo scopo di verificare l'avvenuta polimerizzazione. Gli spettri NMR mostrano la scomparsa dei segnali a 7.30 ppm relativi al doppio legame vinilico e la presenza dei segnali del residuo dell'iniziatore a 5.9 e 5.2 ppm.

Inoltre, negli spettri FT-IR in modalità ATR, si ha la scomparsa del segnale a 1653 cm^{-1} relativo allo stretching del doppio legame del VAc e lo spostamento del segnale relativo allo stretching del C=O estereo a numeri d'onda più bassi (da 1790 cm^{-1} nel monomero a 1729 cm^{-1} nel polimero).

Anche in questo caso l'analisi 1H -NMR ha permesso di determinare il grado di polimerizzazione medio dei materiali ottenuti confrontando l'integrale del segnale relativo all'iniziatore radicalico ACP a 5.9 ppm ($CH_2=CH-CH_2-O-$) con quello a 5.25-4.75 ppm, relativo al CH-O della catena polimerica principale (**Tabella 2**).

La conversione a diversi tempi di reazione è stata calcolata mediante analisi 1H -NMR dei grezzi di reazione, confrontando gli integrali del segnale a 7.30 ppm relativo al CH vinilico del monomero e quello a 5.25-4.75 ppm, dovuto alla sovrapposizione dei segnali del CH-O della catena principale e del CH_2 del monomero (**Tabella 2**).

Tabella 2: sintesi del PVAc in PPG-1000 a $50^\circ C$ e dopo aver mantenuto la miscela di reazione congelata per una notte (PVAc*).

Campione	Tempo (h)	Conversione (%)	\bar{M}_n (g/mol)
PVAc-2	2	23	2400
PVAc-4	4	36	2700
PVAc-5	5	59	4500
PVAc-6	6	70	4600
PVAc*-6	6	39	2200
PVAc*-7	7	53	3900
PVAc*-8	8	63	4100

La cinetica di polimerizzazione, $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo di reazione, risulta compatibile con una reazione del primo ordine (**Figura 13** ●).

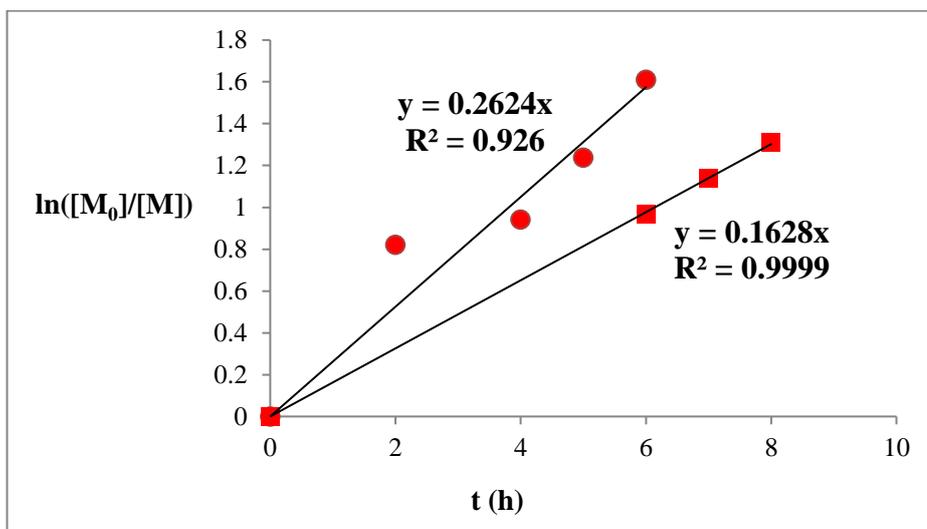


Figura 13: $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo nell'ATRP del VAc in PPG-1000 a 50°C in condizioni normali (●) e dopo aver mantenuto la miscela di reazione congelata per una notte (■).

Inoltre, anche il peso molecolare medio determinato tramite NMR (\bar{M}_n) risulta variare linearmente in funzione della conversione (**Figura 14**). Questi andamenti, tipici di una sintesi ATRP, mettono in evidenza che il processo risulta in questo caso essere vivente e controllato.

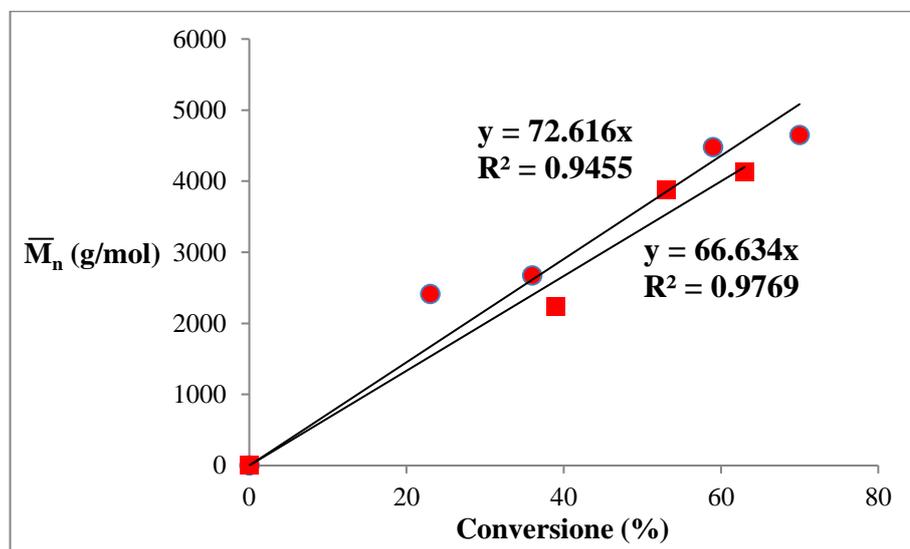


Figura 14: \bar{M}_n in funzione della conversione nell'ATRP del PVAc in PPG-1000 a 50°C in condizioni normali (●) e dopo aver mantenuto la miscela di reazione congelata per una notte (■).

Tuttavia, si nota che a bassi tempi di reazione (2h) il valore di peso molecolare medio ottenuto risulta essere più alto di quello aspettato. Come riportato in letteratura⁴³, questo comportamento potrebbe essere dovuto all'utilizzo di un iniziatore non abbastanza

efficiente, che porta ad avere, nello stadio iniziale della polimerizzazione, una concentrazione di specie attive minore di quella teoricamente prevista. Conseguentemente, il rapporto tra monomero e specie attiva risulta maggiore, portando ad un valore più alto del peso molecolare medio rispetto a quello previsto teoricamente.

Allo scopo di valutare la stabilità del sistema, nelle fasi iniziali della polimerizzazione (prima di far partire il processo ad alta temperatura) e quindi alle basse temperature necessarie per i cicli di degasaggio, alcune fiale, dopo essere state preparate e sottoposte a tre cicli vuoto-azoto, sono state nuovamente congelate, conservate in freezer per una notte e messe a reagire il giorno seguente, dopo aver effettuato un ulteriore ciclo vuoto-azoto. In questo caso le polimerizzazioni sono state condotte per tempi superiori ed i dati ottenuti sono riportati in **Tabella 2** (PVAc*). In **Figura 13** è riportato l'andamento del $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo che risulta essere lineare, così come l'andamento del peso molecolare medio ottenuto mediante NMR in funzione della conversione (**Figura 14**).

Confrontando i dati così ottenuti, si osserva che il processo risulta essere più lento quando la miscela di reazione è stata lasciata congelata per una notte (**Tabella 2**). Paragonando, ad esempio, i materiali ottenuti dopo 6h di reazione, si passa dal 70 al 39% di conversione. Ciò può essere dovuto ad una parziale ossidazione del catalizzatore [Cu(I)] che, spostando l'equilibrio verso la specie dormiente, sembra portare a un maggior controllo della polimerizzazione nel tempo, dovuto probabilmente al miglior controllo in queste condizioni delle prime fasi di inizio (raggiungimento dello stato di equilibrio senza reazioni collaterali). Occorre, però, evidenziare che per tempi lunghi di reazione, si osserva la formazione di un precipitato solido sul fondo delle fiale che da analisi NMR risulta essere PVAc. Quindi, le catene polimeriche in crescita quando raggiungono un certo peso molecolare non sono più solubili a quelle concentrazioni nel solvente PPG-1000. Tale effetto porta alla diminuzione della quantità di specie propaganti in soluzione e, conseguentemente, alla perdita del carattere vivente e del controllo sulla polimerizzazione. Tale precipitato è tanto più evidente quanto più è elevato il tempo di reazione.

Al fine di favorire la solubilità del polimero in PPG-1000 e prevenire quindi la formazione del precipitato, sono state effettuate alcune polimerizzazioni a temperature più alte (70°C), mantenendo inalterate le altre condizioni sperimentali, e alla stessa temperatura (50°C), ma diminuendo la concentrazione di monomero rispetto al solvente (1/5 v/v rispetto a 1/3 v/v). Nonostante ciò, il precipitato si forma comunque per tempi

lunghe di polimerizzazione, anche se in quantità inferiori. Inoltre, con queste due soluzioni sintetiche, il processo di polimerizzazione risulta non essere più controllato (**Figura 15 e 16**). Questo comportamento può essere spiegato assumendo che, nello step iniziale di reazione, quando la concentrazione delle specie radicaliche propaganti non ha ancora raggiunto un valore stabile e sufficientemente basso da permettere il controllo della polimerizzazione, assieme alle reazioni di propagazione, avvengono contemporaneamente anche delle terminazioni, che portano quindi ad una complessiva diminuzione della velocità di polimerizzazione.

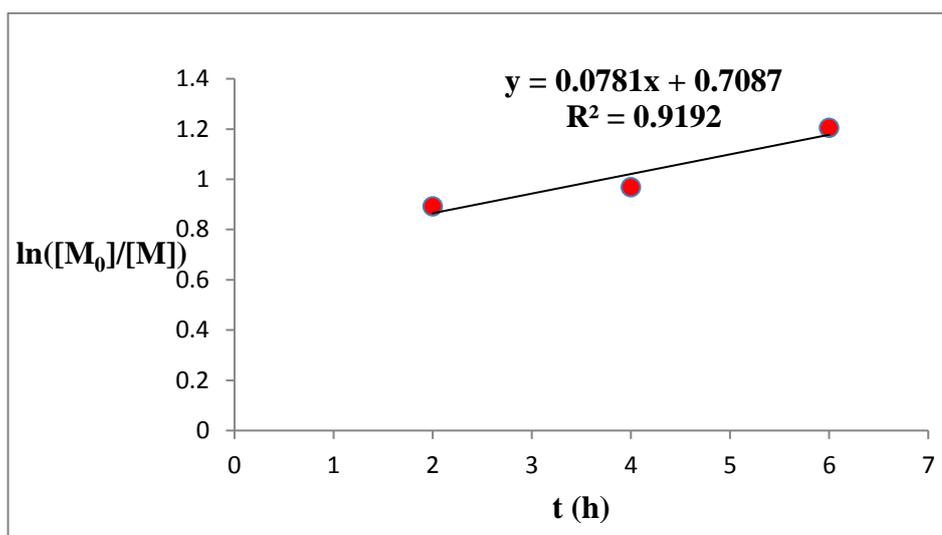


Figura 15: $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo di reazione nella sintesi di PVAc in PPG-1000 a 70°C.

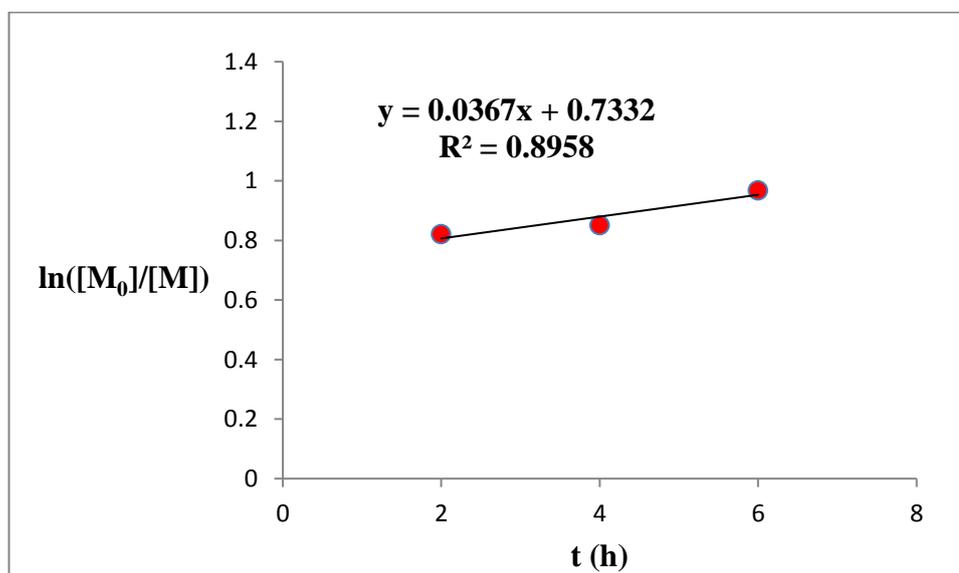


Figura 16: $\ln([M_0]/[M])$ in funzione del tempo di reazione in PPG-1000 a 50°C con rapporto solvente/monomero 5/1.

In futuro sarà quindi necessario effettuare altri studi cinetici, andando ad ottimizzare il rapporto Cu(I)/Cu(II), in modo da spostare l'equilibrio verso le specie dormienti.

3.3 Caratterizzazione termica

Tutti i polimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante DSC e TGA. La loro stabilità termica è stata studiata mediante analisi termogravimetrica (TGA), equilibrando prima lo strumento a 40°C e riscaldando successivamente fino a 600°C con una rampa di 10°C/min in atmosfera di azoto. Come aspettato, entrambi gli omopolimeri risultano stabili fino a circa 300°C (**Tabella 3**).

Tabella 3: caratterizzazione termica dei polimeri sintetizzati

Campione	Tempo di reazione (h)	T _g (°C)	T _d (°C)
PNVCL-2	2	181	302
PVAc-2	2	26	330
PVAc-5	5	18	327
PVAc-6	6	15	329

Mentre il PNVCL mostra un'unica perdita di peso, il PVAc mostra due step degradativi successivi (**Figura 17**): il primo a circa 329°C corrisponde ad una perdita del 73% del peso iniziale, mentre il secondo a circa 439°C porta ad un'ulteriore perdita del 17%. L'analisi IR in continuo dei gas evoluti mostra che la prima perdita di peso (tra 300 e 380°C) è dovuta alla formazione di acido acetico, in accordo con quanto riportato in letteratura²². La seconda perdita di peso è, invece, dovuta alla degradazione della catena polimerica. Il residuo a 600°C, pari a circa il 10% rispetto al peso iniziale del polimero, è attribuibile alla formazione di char.

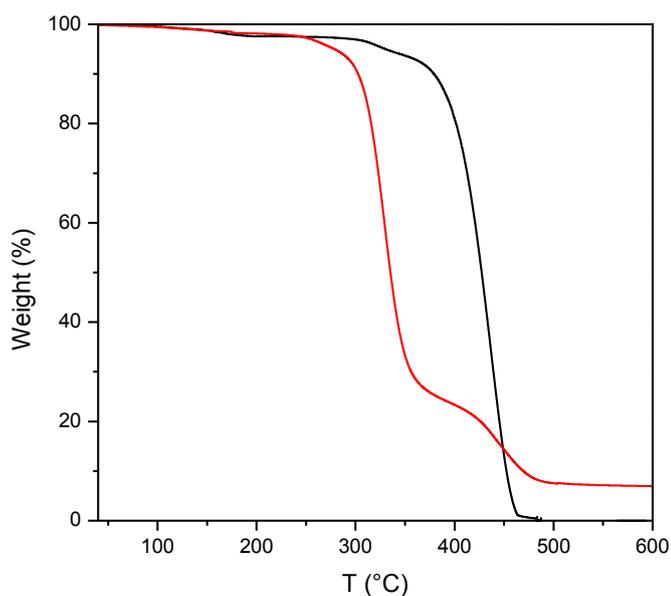


Figura 17: termogrammi TGA ottenuti dall'analisi dei campioni PNVCL-2 (—) e PVAc-2 (—).

Tutti gli omopolimeri sintetizzati, caratterizzati mediante DSC in atmosfera di azoto, mostrano solo transizioni termiche del secondo ordine attribuibili a temperature di transizione vetrosa (T_g) (**Tabella 3**). In **Figura 18** sono riportati i termogrammi DSC del PVAc ottenuti a diversi tempi di reazione.

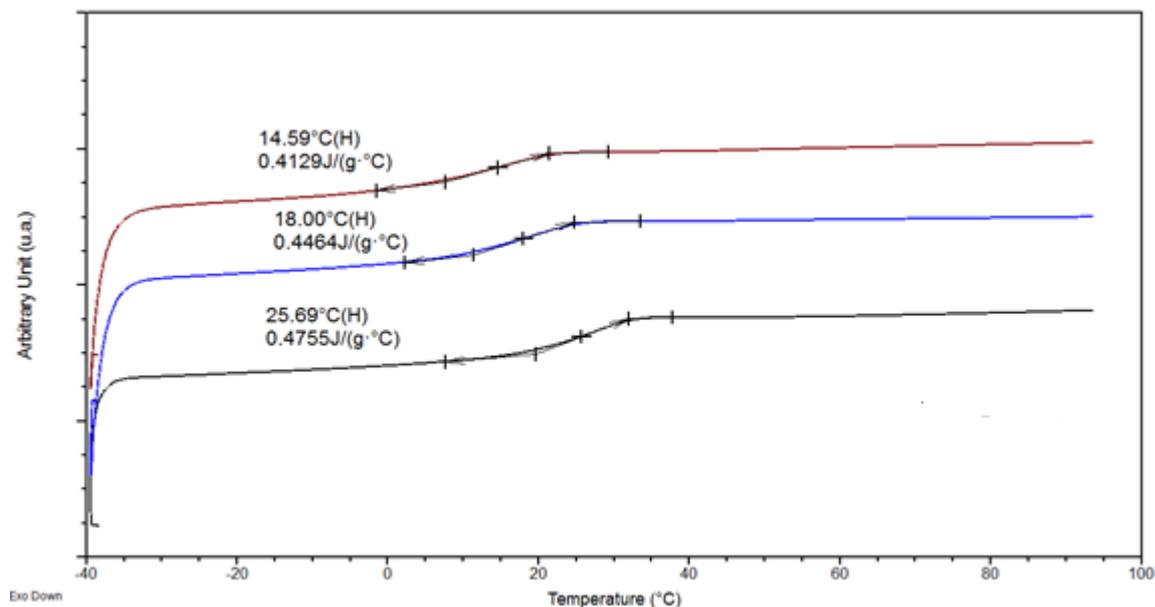


Figura 18: termogrammi DSC dei campioni di PVAc-2 (nero), PVAc-5 (blu) e PVAc-6 (rosso).

Le minime variazioni della temperatura di transizione vetrosa ottenute dall'analisi di questi polimeri potrebbero essere dovute alla presenza di minime quantità di PPG-1000, che plastificano in maniera diversa il PVAc. Infatti, un'accurata analisi degli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei prodotti purificati sembra confermare la presenza di tracce di PPG-1000. La cui quantità risulta crescere leggermente (0.1, 0.3 e 0.6%) all'aumentare del peso molecolare medio del materiale (rispettivamente, PVAc-2, -5 e -6). Questo comportamento suggerisce che, all'aumentare della lunghezza delle macromolecole, queste tendano ad interagire maggiormente con il PPG-1000 e quindi lo trattengono più facilmente.

3.4 Valutazione dell'efficienza di inibizione degli idrati

I gas idrati sono composti cristallini che si formano ad elevate pressioni e basse temperature. Per andare a valutare l'efficienza dell'inibizione degli idrati è necessario riprodurre il loro processo di formazione a pressione atmosferica. Come riportato precedentemente in letteratura⁴⁴, per garantire la riproducibilità dei processi di cristallizzazione e fusione si è scelto di lavorare con emulsioni inverse di acqua e ciclopentano. Questa viene preparata aggiungendo una soluzione al 4% (w/w) di Span83

in ciclopentano ad un uguale volume di una soluzione di acqua al 5% (w/w) di NaCl mediante ultrasonificazione. Le emulsioni che si ottengono risultano stabili nel tempo. La valutazione dell'efficienza di inibizione è stata effettuata mediante analisi DSC dinamica su un campione di circa 15 μ l all'interno di un porta campione in alluminio T0 ermetico. La programmata applicata prevede:

- raffreddamento (20°C/min) da 20°C a -42°C;
- isoterma a -42°C per 18 min;
- riscaldamento (10°C/min) fino a -10°C;
- riscaldamento (1°C/min) fino a 15°C.

In **Figura 19** è riportato il termogramma DSC ottenuto dall'analisi di un campione non additivato con inibitori che funge da bianco.

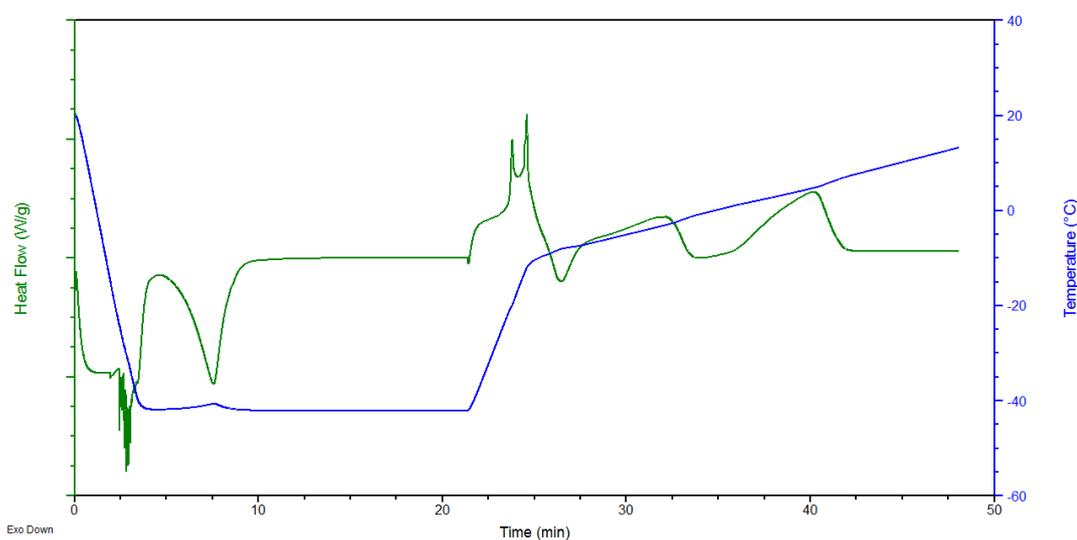


Figura 19: termogramma DSC dell'emulsione inversa acqua/ciclopentano non additivata con inibitori.

Nelle prime due fasi del programma termico (raffreddamento ed isoterma) si osserva un fenomeno esotermico attribuibile alla cristallizzazione del sistema; durante il riscaldamento, alla temperatura di -2°C avviene la fusione dell'acqua, mentre a +4°C si ha la fusione dell'idrato di ciclopentano.

I campioni additivati sono stati preparati sciogliendo l'inibitore polimerico in una soluzione acquosa in modo da ottenere una concentrazione dello 0,52% (w/v); a questa è stato aggiunto poi un uguale volume di soluzione di Span83 in ciclopentano, ottenendo una concentrazione finale di inibitore pari allo 0,26% (w/v) nell'emulsione. La miscela ottenuta è stata quindi ultrasonificata per 10 secondi. I campioni additivati sono stati quindi analizzati mediante DSC, utilizzando lo stesso ciclo termico del bianco (**Figura 20**).

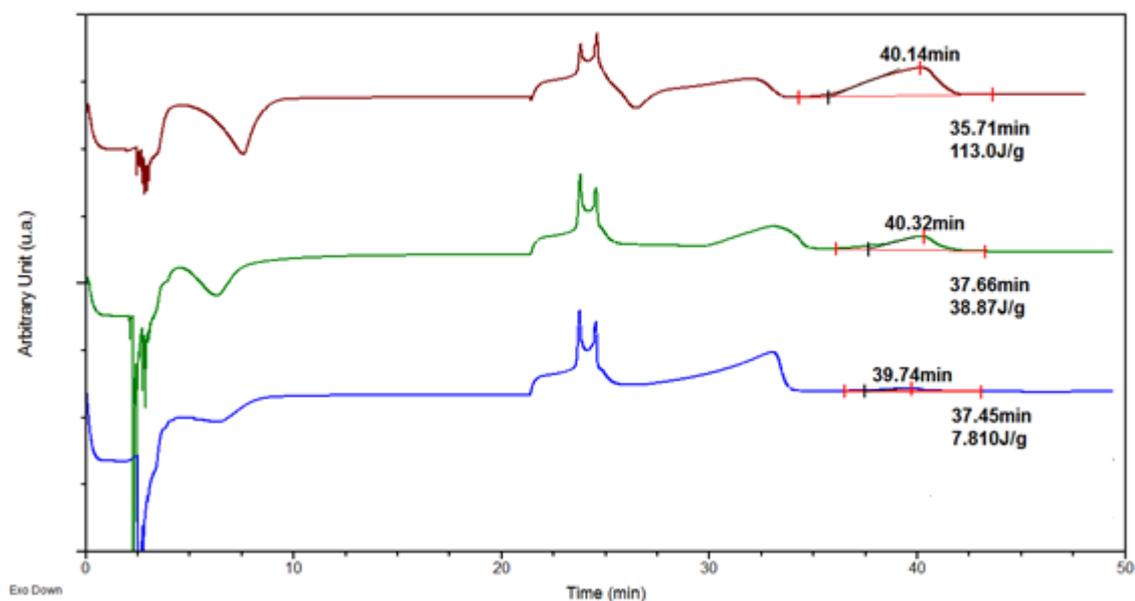


Figura 20: termogrammi DSC dell'emulsione inversa acqua/ciclopentano non additivata (rosso) e additivata con PVAc-2 (verde) e - PVAc-5 (blu).

L'entalpia di fusione, essendo proporzionale alla quantità d'idrati formati nel sistema, è stata utilizzata come parametro per valutare l'efficienza dell'inibizione. In particolare, sono stati confrontati i valori del ΔH di fusione del bianco con quelli registrati nei campioni additivati di PVAc-2 e -5 (**Tabella 4**).

Tabella 4: confronto dei ΔH di fusione dell'emulsione acqua/ciclopentano.

Campione	ΔH fusione (J/g)	\bar{M}_n (g/mol)
Bianco	113,0	
Idrato Poli(VAc)-2	38,9	2410
Idrato Poli(VAc)-5	7,8	4477

Dai valori ottenuti si può osservare che i campioni di poli(vinil acetato) sintetizzati mostrano delle buone proprietà di inibizione nei confronti della formazione di idrati. Il ΔH di fusione, infatti, risulta essere molto più basso di quello del bianco e l'effetto di inibizione risulta maggiore per PVAc-5 rispetto a PVAc-2. Questo comportamento è dovuto al diverso peso molecolare dei due polimeri ed evidenzia che PVAc a bassi pesi molecolari sono efficaci nell'inibizione di idrati.

4. Conclusioni

In questo progetto è stata studiata la possibilità di ottenere il copolimero a blocchi poli(*N*-vinilcaprolattame)-*b*-poli(vinil acetato), molto efficiente nell'inibizione di idrati, mediante ATRP. In particolare, si è cercato di ottimizzare i due step di polimerizzazione necessari per la sua sintesi, utilizzando temperature e solventi compatibili con le stringenti norme di sicurezza che regolano la produzione industriale per un eventuale futuro scale-up.

Sono quindi stati effettuati studi cinetici relativi alla sintesi ATRP dei due omopolimeri PNVCL e PVAc utilizzando come solvente il poli(propilen glicole) $\bar{M}_n=1000$ (PPG-1000) che, avendo un elevato valore di flash point (229°C), rende più sicuro il processo. Al fine di diminuire i costi di produzione, inoltre, si è lavorato a temperature comprese tra 50 e 80°C che permettono di asportare il calore di reazione utilizzando semplicemente acqua non sottoraffreddata.

Gli studi effettuati hanno permesso di ottenere i materiali desiderati, ma il processo non risulta controllato per lunghi tempi di reazione. In particolare, durante la sintesi del PVAc, si osserva la formazione di un precipitato dovuto alla bassa solubilità delle macromolecole nel sistema di reazione. In futuro sarà quindi necessario effettuare ulteriori prove di polimerizzazione, andando a variare il rapporto Cu(I)/Cu(II), in modo da spostare l'equilibrio ATRP verso le specie dormienti.

I campioni di PVAc, ottenuti con diverso peso molecolare, hanno mostrato una buona efficienza inibitoria alla formazione di idrati di acqua e ciclopentano (utilizzati come sistema modello di idrati di metano).

5. Parte sperimentale

5.1 Reagenti

N-vinil caprolattame (NVCL, *Aldrich* 98%), cloruro rameoso (*Aldrich* $\geq 99\%$), cloruro rameico (*Aldrich* 99,999%), dietil etere (*Aldrich* $\geq 99,5\%$), tetraidrofurano (THF, *Aldrich* $\geq 99,5\%$), n-esano (*AnalaR* NORMAPUR 92%), poli(propilen glicole) $\bar{M}_n = 1000$ (PPG-1000, *Aldrich*), n-pentano (*Carlo Erba* 99%) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. 5,5,7,12,12,14-esametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (Me₆Cyclam) è stato precedentemente sintetizzato come riportato in letteratura⁴⁵.

Allil-2-cloropropionato era stato sintetizzato precedentemente tramite esterificazione del 2-cloro propionil cloruro con 2-propen-1-olo²².

L'1,4-diossano (*Aldrich* 99,8%) è stato mantenuto a riflusso sotto flusso d'azoto per almeno 8 ore su potassio metallico in presenza di benzofenone e poi è stato distillato a pressione atmosferica sempre sotto flusso d'azoto subito prima dell'utilizzo⁴⁶.

Il vinil acetato (VAc) è stato distillato sotto vuoto in presenza di idrochinone come inibitore⁴⁶.

5.2 Caratterizzazione

Gli spettri ¹H-NMR sono stati registrati a 25°C in CDCl₃ (5-10% v/w) con uno spettrometro Varian NMR Gemini 400, usando TMS come riferimento interno.

Gli spettri FT-IR sono stati registrati con uno spettrofotometro ATR Bruker Alpha nella zona spettrale da 400 a 4000 cm⁻¹.

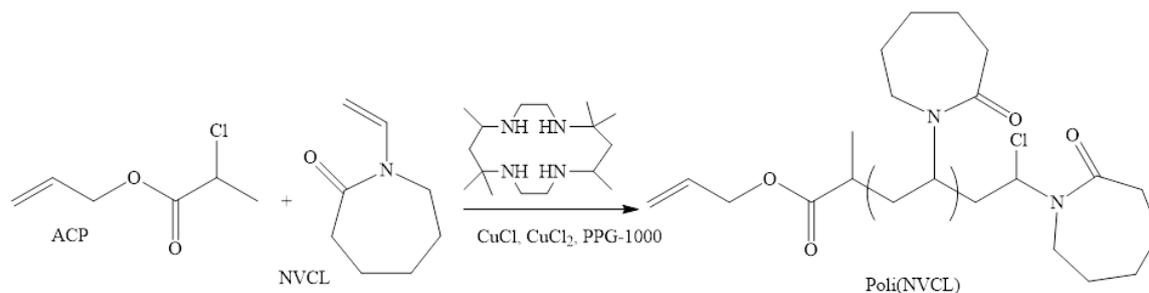
Le temperature di transizione vetrosa (T_g) dei polimeri ed i ΔH di fusione degli idrati sono stati determinati utilizzando un calorimetro TA Instrument DSC Q2000 modulato, dotato di un sistema di raffreddamento RCS, adottando un programma di temperatura consistente in due riscaldamenti in azoto da -40 a 100°C con velocità 20°C/min ed un raffreddamento a 20°C/min.

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate tramite una TA Instrument SDT Q600. Lo strumento è stato equilibrato a 40°C e poi riscaldato con una rampa di temperatura (10°C/min) fino a 600°C in atmosfera di azoto. I prodotti di decomposizione dei polimeri sono stati determinati in situ mediante analisi FTIR utilizzando uno spettrofotometro Agilent Technologies Cary 660. Il trasferimento dei gas dalla TGA allo

spettrofotometro utilizza linee di collegamento mantenute a 280°C nelle quali i gas vengono trasferiti con un flusso di 100 ml/min.

5.3 Sintesi del Poli(N-vinil caprolattame) (PNVCL)

La sintesi del PNVCL viene effettuata mediante ATRP in presenza di allil-2-cloropropionato (ACP) come iniziatore, CuCl/CuCl₂ come sistema catalitico e Me₆Cyclam come legante.



Tutta la vetreria necessaria durante la reazione è stata preventivamente anidrificata in stufa a 100°C per 24 ore.

La polimerizzazione del monomero NVCL è stata condotta in fiala chiusa.

Si prenda, ad esempio, come riferimento i rapporti e le quantità utilizzati nella sintesi PNVCL-2.

Si è lavorato con rapporti molari $[M_0]/[Cu^I]/[Cu^{II}]/[L]/[I]$ 100/1/0.3/1.3/2 e con solvente/monomero è 3/1. Nella fiala, dotata di agitatore magnetico, sotto flusso di azoto, sono stati inseriti i reagenti ed il solvente di reazione nel seguente ordine: CuCl (25 mg), CuCl₂ (10,1 mg), Me₆Cyclam (92,5 mg), NVCL (3,5 g), PPG-1000 (5,8 ml). In un'altra fiala, anch'essa mantenuta sotto flusso d'azoto, è stata preparata una soluzione a concentrazione nota dell'iniziatore ACP (270 µl) in una miscela di diossano anidro : PPG-1000 50/50 (8 ml). Entrambe le fiale sono state sottoposte a 3 cicli vuoto-azoto, riportate a temperatura ambiente e, infine, la corretta quantità della soluzione di iniziatore (4,135 ml) è stata aggiunta sotto flusso di azoto alla fiala contenente il monomero. La miscela di reazione è stata quindi mantenuta in bagno d'olio a 80°C sotto agitazione magnetica e sotto vuoto per il tempo desiderato. La polimerizzazione è stata terminata per semplice esposizione della soluzione all'aria e diluendo il sistema con THF, in modo da favorire l'ossidazione irreversibile del catalizzatore.

Un'aliquota della soluzione è stata prelevata, passata su allumina ed analizzata mediante ¹H-NMR per determinare la conversione.

I polimeri sono stati purificati mediante precipitazioni successive in etere etilico; i campioni ottenuti sono stati essiccati sotto vuoto fino al raggiungimento di un peso costante ed analizzati mediante $^1\text{H-NMR}$.

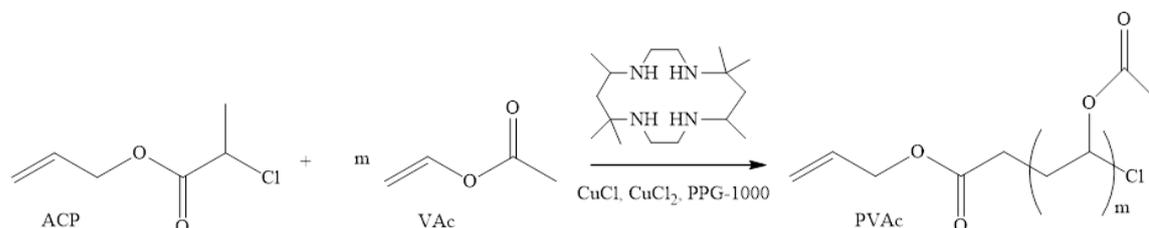
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5.89 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ACP), 5.21 (dd, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ACP), 4.90-4.12 (1H, $-\text{N}-\text{CH}-$ catena principale), 3.70-2.86 (2H, $\text{N}-\text{CH}_2$ NVCL), 2.84-2.20 (2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ NVCL) e 2.12-1.02 (8H, CH_2 catena principale e NVCL) ppm.

FT-IR/ATR: 2924 ($\nu_{\text{as CH CH}_2}$), 2852 ($\nu_{\text{s CH CH}_2}$), 1736 ($\nu_{\text{s C=O ACP}}$), 1627 ($\nu_{\text{s C=O NVCL}}$), 1476, 1441, 1420 ($\delta_{\text{s CH CH}_2}$) e 1193 ($\nu_{\text{s CN}}$) cm^{-1} .

Campione	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	\bar{M}_n (g/mol)
PNVCL-1	1	30	3000
PNVCL-2	2	41	5700
PNVCL-3	3	51	11500

5.4 Sintesi del Poli(vinil acetato) (PVAc)

La sintesi del PVAc è stata effettuata mediante ATRP in presenza di allil-2-cloropropionato (ACP) come iniziatore, CuCl/CuCl₂ come sistema catalitico e Me₆Cyclam come legante.



Tutta la vetreria necessaria durante la reazione è stata preventivamente anidrificata in stufa a 100°C per 24 ore.

La polimerizzazione del monomero VAc è stata condotta in fiala chiusa.

Si prenda, ad esempio, come riferimento i rapporti e le quantità utilizzati nella sintesi di PVAc-2, -5, -6.

Si è lavorato con rapporti molari $[M_0]/[Cu^I]/[Cu^{II}]/[L]/[I]$ 250/1/0.65/1.65/1 e solvente/monomero è 3/1. Nella fiala, dotata di agitatore magnetico, sotto flusso di azoto, sono stati inseriti i reagenti ed il solvente di reazione nel seguente ordine: CuCl (12 mg), CuCl₂ (10,5 mg), Me₆Cyclam (56,3 mg), VAc (2,8 ml), PPG-1000 (3,3 ml). In un'altra fiala, anch'essa mantenuta sotto flusso d'azoto, è stata preparata una soluzione a concentrazione nota dell'iniziatore ACP (65 µl) in una miscela di diossano anidro : PPG-1000 50/50 (8 ml). Entrambe le fiale sono state sottoposte a 3 cicli vuoto-azoto, riportate a temperatura ambiente e, infine, la corretta quantità della soluzione di iniziatore (4,02 ml) è stata aggiunta sotto flusso di azoto alla fiala contenente il monomero. La miscela di reazione è stata quindi mantenuta in bagno d'olio a 50°C sotto agitazione magnetica e sotto vuoto per il tempo desiderato. La polimerizzazione è stata terminata per semplice esposizione della soluzione all'aria e diluendo il sistema con THF, in modo da favorire l'ossidazione irreversibile del catalizzatore.

Un'aliquota della soluzione è stata prelevata, passata su allumina ed analizzata mediante ¹H-NMR per determinare la conversione.

I polimeri sono stati purificati mediante precipitazioni successive in n-esano o n-pentano; i campioni ottenuti sono stati essiccati sotto vuoto fino al raggiungimento di un peso costante ed analizzati mediante ¹H-NMR.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 6.41 (1H, CH-Cl gruppo terminale), 5.93 (m, 1H; CH=ACP), 5.25-4.75 (1H, CH-O), 4.68 (2H, CH₂-O ACP), 2.15-1.95 (3H, C(O)-CH₃), 1.95-1.40 (2H, CH₂) ppm.

FT-IR/ATR: 2981, 2925 (ν_{as} CH CH₃, CH₂), 2850 (ν_s CH CH₂), 1729 (ν_s C=O VAc gruppo estereo), 1433 (δ_s CH CH₂ catena principale), 1370 (δ_s CH CH₃ VAc catena laterale), 1225 (ν_s C-O VAc gruppo estereo), 604 (ν_s C-Cl gruppo terminale) cm⁻¹.

Campione	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	\bar{M}_n (g/mol)
PVAc-2	2	23	2400
PVAc-4	4	36	2700
PVAc-5	5	59	4500
PVAc-6	6	70	4600

5.5 Determinazione del ΔH di fusione degli idrati

La determinazione del ΔH di fusione degli idrati è stata eseguita mediante analisi DSC. Il campione è stato ottenuto, mediante ultrasonicazione della miscela di uguali volumi di acqua al 5% (w/v) di NaCl e di una soluzione al 4% (w/v) di span83 in ciclopentano. In questo modo è stata prodotta un'emulsione inversa. Gli additivi sono stati sciolti nella soluzione acquosa in concentrazione pari allo 0,52% (w/v).

La valutazione dell'efficienza di inibizione degli additivi è stata effettuata mediante analisi DSC dinamica utilizzando un porta campione in alluminio T0 ermetico. Il programma termico prevede:

- raffreddamento (20°C/min) da 20°C a -42°C;
- isoterma a -42°C per 18 min;
- riscaldamento (10°C/min) fino a -10°C;
- riscaldamento (1°C/min) fino a 15°C.

Il ΔH di fusione degli idrati è stato determinato nell'ultima fase di riscaldamento.

6. Bibliografia

1. G. Moad, D. H. Solomon, and 2Nd, *The Chemistry of Radical Polymerization*. Elsevier, 2005.
2. K. Matyjaszewski, “Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives”, *Macromolecules*, vol. 45, pp. 4015–4039, 2012.
3. V. Coessens, T. Pintauer, and K. Matyjaszewski, “Functional polymers by atom transfer radical polymerization”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, pp. 337–377, 2001.
4. W. A. Braunecker, and K. Matyjaszewski, “Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 93–146, 2007.
5. J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, and B. Charleux, “Nitroxide Mediated Polymerization”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 63–235, 2013.
6. A. Debuigne, R. Poli, C. Jérôme, R. Jérôme, and C. Detrembleur, “Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, pp. 211–239, 2009.
7. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, “Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis”, *Polymer*, vol. 49, pp. 1079–1131, 2008.
8. G. Wang, “Synthesis of poly(n-butyl acrylate) homopolymers by activators generated by electron transfer (AGET) ATRP using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Succinic Acid Catalyst”, *Iran. Polym. J.*, vol. 20, pp. 931–938, 2011.
9. A. Goto, and T. Fukuda, “Kinetics of living radical polymerization”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, pp. 329–385, 2004.
10. J. Wang, and K. Matyjaszewski, ““Living”/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator”, *Macromolecules*, vol. 28, no. 22, pp. 7572–7573, 1995.
11. H. Gao, and K. Matyjaszewski, “Structural Control in ATRP Synthesis of Star Polymers Using the Arm-First Method”, *Macromolecules*, vol. 39, pp. 154–3160, 2006.
12. P. Pasetto, H. Blas, F. Audouin, C. Boissière, C. Sanchez, M. Save, and B. Charleux, “Mechanistic Insight into Surface-Initiated Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene via ATRP from Ordered Mesoporous Silica Particles”,

- Macromolecules*, vol. 42, pp. 5983–5995, 2009.
13. T. E. Patten, and K. Matyjaszewski, “Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials”, *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 901–915, 1998.
 14. J. Queffelec, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, “Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/ tris(2-(dimethylamino) ethyl) amine as a catalyst”, *Macromolecules*, vol.33, no. 23, pp. 8629–8639, 2000.
 15. K. Matyjaszewski, and J. Xia, “Atom Transfer Radical Polymerization”, *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 9, pp. 2921-2990, 2001.
 16. Y. Shen, H. Tang, and S. Ding, “Catalyst separation in atom transfer radical polymerization”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, pp. 1053–1078, 2004.
 17. T. Pintauer, and K. Matyjaszewski, “Structural aspects of copper catalyzed atom transfer radical polymerization”, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, pp. 1155–1184, 2005.
 18. N. V Tsarevsky, and K. Matyjaszewski, “Environmentally Benign Atom Transfer Radical Polymerization: towards ‘Green’ Processes and Materials”, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, pp. 5098–5112, 2006.
 19. M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, “Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Discovery and Developments”, *Chem. Rec.*, vol. 4, no. 3, pp. 159–175, 2004.
 20. K. Matyjaszewski, and K. Matyjaszewski, “Radical Nature of Cu-Catalyzed Controlled Radical Polymerizations (Atom Transfer Radical Polymerization)”, *Macromolecules*, vol. 31, no. 98, pp. 4710–4717, 1998.
 21. H. Tang, M. Radosz, and Y. Shen, “Atom Transfer Radical Polymerization and Copolymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by Copper Halide/Terpyridine”, *Wiley InterScience*, vol. 55, pp. 737-746, 2009.
 22. G. Mazzotti, T. Benelli, M. Lanzi, L. Mazzocchetti, and L. Giorgini, “Straightforward synthesis of well-defined poly(vinyl acetate) and its block copolymers by atom transfer radical polymerization”, *Eur. Polym. J.*, vol.77, pp. 75–87, 2016.
 23. K. Nakabayashi, and H. Mori, “Recent progress in controlled radical polymerization of N-vinyl monomers”, *Eur. Polym. J.*, vol.49, pp. 2808–2838, 2013.

24. V. I. Lozinsky, I. a Simenel, E. a Kurskaya, V. K. Kulakova, I. Y. Galaev, and B. Mattiasson, "Synthesis of N -vinylcaprolactam polymers in water-containing media", *Polymer*, vol. 41, pp. 6507-6518, 2000.
25. N. A. Cortez-lemus, and A. Licea-claverie, "Poly (N-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 53, pp. 1–51, 2016.
26. L. Shao, M. Hu, L. Chen, L. Xu, and Y. Bi, "RAFT polymerization of N-vinylcaprolactam and effects of the end group on the thermal response of poly (N-vinylcaprolactam)", *Reactive & Functional Polymers*, vol. 72, pp. 407–413, 2012.
27. Y. Yang, G. Tang, M. Hu, L. Shao, J. Li, and Y. Bi, "High-efficiency synthesis of well-defined cyclic poly(N-vinylcaprolactam) and its solution properties", *Polymer*, vol. 68, pp. 213–220, 2015.
28. C. A. Koh, R. E. Westacott, W. Zhang, K. Hirachand, J. L. Creek, and a. K. Soper, "Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 197, pp. 143–151, 2002.
29. N. R. Kim, P. R. Ribeiro, and E. J. Bonet" Study of hydrates in drilling operations: a review", *Brazilian J. Pet. gas*, vol. 1, no. 2, pp. 116–122, 2007.
30. E. Dendy Sloan, J. C. K., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", E. C. Engineering, F. M. Books, 2008.
31. T. A. Strobel, K. C. Hester, C. A. Koh, A. K. Sum, and E. D. S. Jr, "Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 478, pp. 97–109, 2009.
32. J. P. Lederhos, J. P. Long, A. Sum, R. L. Christiansen, and E. D. Sloan, "Effective kinetic inhibitors for natural gas", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, pp. 1221–1229, 1996.
33. J. S. Zhang, C. Lo, A. Couzis, P. Somasundaran, J. Wu, and J. W. Lee, "Adsorption of Kinetic Inhibitors on Clathrate Hydrates", *J. Phys. Chem.*, vol. 113, pp. 17418–17420, 2009.
34. N. Gnanendran, and R. Amin, "Modelling hydrate formation kinetics of a hydrate promoter–water–natural gas system in a semi-batch spray reactor", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, pp. 3849–3851, 2004.
35. E. A. Smelik, and A. E. K. Jr, "Crystal-growth studies of natural gas clathrate hydrates using a pressurized optical cell", *Am. Mineral*, vol. 82, pp. 88–98, 1997.

36. C. J. Taylor, K. T. Miller, C. A. Koh, and E. D. S. Jr, "Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 23, pp. 6524–6533, 2007.
37. E. G. Dirdal, C. Arulanantham, H. Sefidroodi, and M. A. Kelland, "Can cyclopentane hydrate formation be used to rank the performance of kinetic hydrate inhibitors?", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 82, pp. 177–184, 2012.
38. T. Uchida, T. Ebinuma, J. Kawabata, and H. Narita, "Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide", *J. Cryst. Growth*, vol. 204, pp. 348–356, 1999.
39. P. U. Karanjkar, J. W. Lee, and J. F. Morris, "Calorimetric investigation of cyclopentane hydrate formation in an emulsion", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 68, pp. 481–491, 2012.
40. S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, R. Ohmura, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, and H. Narita, "Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 5, pp. 1383–1387, 2005.
41. M. A. Kelland, "History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors", *American Chemical Society*, vol. 20, pp. 825-847, 2006.
42. E. Fava, Tesi di Laurea in Chimica Industriale, "Sintesi di nuovi copolimeri a struttura controllata per inibire la formazione d'idrati", 2015.
43. P. Krys, and K. Matyjaszewski, "Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization", *Eur. Polym. J.*, 2017.
44. J. G. Delgado-Linares, A. a a Majid, E. D. Sloan, C. A. Koh, and A. K. Sum, "Model Water-in-Oil Emulsions for Gas Hydrate Studies in Oil Continuous Systems", *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 8, pp. 4564-4573, 2013.
45. N. F. Curtis, R. W. Hay, and G. a. Lawrence, "A Convenient Synthesis of the Tetra-aza-macrocyclic Ligands trans-[14]-Diene, Tet *a*, and Tet *b*", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, no. 6, pp. 591, 1975.
46. W. L. F. Armarego, and C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*. Butterworth-Heinemann, 2013.