

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

Sintesi di polialchilmetacrilati
ad alto peso molecolare

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Rita Censoni

RELATORE

Prof.ssa Tiziana Benelli

CORRELATORE

Dott.ssa Cristina Fiorenza

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 POLIMERI AD ALTO PESO MOLECOLARE	1
1.1.1 Proprietà dei polimeri ad alto peso molecolare	1
1.1.2 Cenni di cinetica di polimerizzazione	6
1.1.3 Metodi per ottenere polimeri ad alto peso molecolare.....	7
1.2 POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE	11
1.2.1 Iniziatori: cosa sono e diverse tipologie ¹⁶	14
1.2.2 Tensioattivi: cosa sono, tipologie e proprietà	19
1.2.3 Principali monomeri polimerizzabili in emulsione	25
1.3 POLIMETACRILATI	27
1.3.1 Produzione industriale	28
1.3.2 Proprietà dei metacrilati	29
1.3.3 Applicazioni tipiche dei metacrilati	31
2. SCOPO DELLA TESI	33
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	34
3.1 SINTESI DEL POLIMETILMETACRILATO (PMMA)	34
3.1.1 Caratterizzazione spettroscopica FT-IR in modalità ATR e ¹ H-NMR.....	36
3.1.2 Caratterizzazione termica	38
3.1.3 Analisi GPC	40
3.2 SINTESI DEL POLIESILMETACRILATO (PHMA).....	51
3.2.1 Caratterizzazione spettroscopica FT-IR in modalità ATR e ¹ H-NMR.....	51
3.2.2 Caratterizzazione termica	53
3.2.3 Analisi GPC	55
3.3 SINTESI DEL COPOLIMETO STATISTICO POLI(METILMETACRILATO- <i>co</i> - ESILMETACRILATO) POLI(MMA- <i>co</i> -HMA).....	57
3.3.1 Caratterizzazione spettroscopica FT-IR in modalità ATR e ¹ H-NMR.....	58
3.3.2 Caratterizzazione termica	59
3.3.3 Analisi GPC	61
3.4 SINTESI DEL COPOLIMERO STATISTICO POLI(METILMETACRILATO- <i>co</i> - LAURILMETACRILATO) [POLI(MMA- <i>co</i> -LMA)]......	62
3.4.1 Caratterizzazione spettroscopica FT-IR in modalità ATR e NMR.....	63
3.4.2 Analisi GPC	65
4. CONCLUSIONE	68

5. PARTE SPERIMENTALE	69
5.1 SOLVENTI E MONOMERI UTILIZZATI	69
5.2 SINTESI DEI POLIMERI MEDIANTE POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE	69
5.2.1 Sintesi del polimetilmetacrilato (PMMA).....	69
5.2.2 Sintesi del poliesilmetacrilato (PHMA)	72
5.2.3 Sintesi del copolimero statistico poli(metilmetacrilato-co-esilmetacrilato) [Poli(MMA-co-HMA)].....	73
5.2.4 Sintesi del copolimero statistico poli(metilmetacrilato-co-laurilmetacrilato) [Poli(MMA-co-LMA)]	74
5.3 CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI	75
BIBLIOGRAFIA.....	76

1. INTRODUZIONE

1.1 POLIMERI AD ALTO PESO MOLECOLARE

Le proprietà fisiche e meccaniche dei materiali polimerici dipendono dal peso molecolare delle macromolecole. Sulla base di questo andamento, la possibilità di sintetizzare polimeri con pesi molecolari molto elevati fornisce gli strumenti per sondare il limite superiore delle proprietà associate alle diverse macromolecole polimeriche¹.

La definizione del peso molecolare di un polimero è leggermente diversa rispetto ai normali composti chimici in quanto le macromolecole sono composte da molte unità monomeriche. Durante la polimerizzazione le catene polimeriche non terminano o iniziano tutte nel medesimo istante, questo porta ad avere catene di lunghezza, e quindi peso molecolare, eterogenei. Non è possibile, quindi, identificare un peso molecolare unico ma si definisce un peso molecolare medio delle catene polimeriche presenti. Come detto le proprietà del materiale polimerico dipendono dal peso molecolare delle catene macromolecolari ma bisogna prestare attenzione anche all'indice di polidispersità (PD) che indica la distribuzione dei pesi molecolari delle diverse catene in un polimero. Più questo valore è maggiore di uno più la distribuzione dei pesi molecolari sarà ampia e comporterà la presenza di macromolecole corte che influiranno le proprietà del materiale.

1.1.1 Proprietà dei polimeri ad alto peso molecolare

Generalmente le proprietà meccaniche di un polimero (durezza, flessibilità, resistenza all'impatto e all'abrasione) sono influenzate dal peso molecolare, dalla distribuzione dei pesi molecolari, dalla morfologia e dal numero di reticolazioni chimiche delle macromolecole². L'effetto del peso molecolare si può notare anche dall'aspetto con cui si presenta un materiale polimerico a temperatura ambiente. Un polimero che presenta T_g inferiore alla temperatura ambiente se il peso molecolare è molto basso si presenta come un liquido viscoso, se il peso molecolare è elevato può presentare un aspetto elastomerico poiché, sopra pesi molecolari pari a circa 10^5 , si formano nella sua struttura sufficienti reticolazioni da manifestare un comportamento gommoso^{2,3}. La resistenza a trazione e la capacità di allungamento di un polimero aumentano all'aumentare del peso molecolare fino al raggiungimento di un valore limite,

solitamente raggiunto per pesi molecolari molto elevati, in corrispondenza del quale le proprietà si stabilizzano ad un valore circa costante. Come regola generale, le proprietà fisiche di un polimero prima aumentano rapidamente e poi si stabilizzano quando il peso molecolare aumenta come mostrato in *Figura 1*².

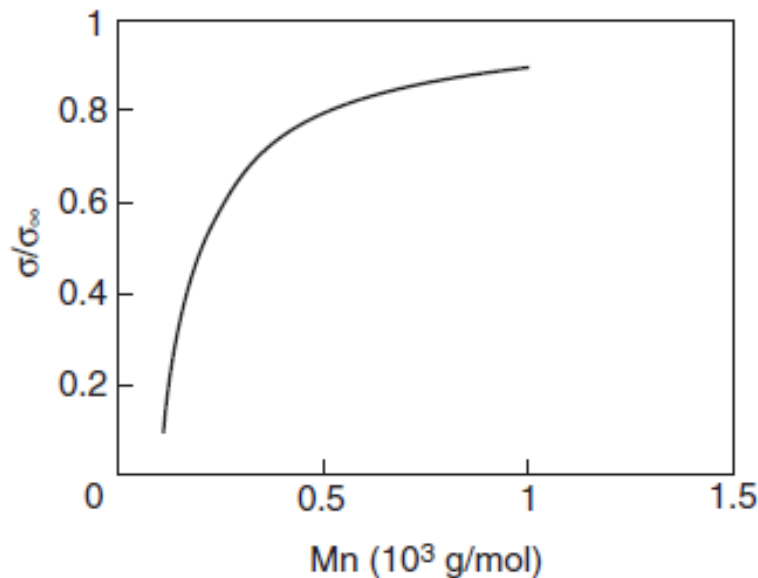


Figura 1: Resistenza allo sforzo adimensionale calcolata (σ/σ_{∞}) di un polimero generico in funzione del peso molecolare (in cui σ è la resistenza a trazione e σ_{∞} è il valore limite della resistenza a trazione di un polimero con catena macromolecolare infinita)²

Un andamento del tutto analogo è stato riscontrato in vari studi su diversi polimeri come quello di Shinozaki *et al.*, che hanno dimostrato come la resistenza massima a trazione aumenti all'aumentare del peso molecolare nel caso specifico del polivinilcloruro (PVC), e Schollenberger e Dinbergs hanno studiato questa correlazione per un poliuretano termoplastico^{3,4}. L'allungamento massimo a trazione aumenta anch'esso rapidamente con il peso molecolare fino ad un livello massimo, dopo il quale non rimane stabile ma ha una leggera diminuzione. Fino ad una determinata lunghezza le catene macromolecolari sono sufficientemente lunghe da poter essere allungate senza formare interazioni intermolecolari (*entanglements*), invece quando si raggiungono pesi molecolari molto alti aumenta il numero degli *entanglements* formati dalle catene al punto tale da inibire la capacità di allungamento³.

Quando il peso molecolare medio del polimero aumenta sopra un certo valore viene definito polimero ad altissimo peso molecolare o *Ultra-High Molecular Weight polymers (UHMWPs)*. Una definizione unica che identifichi il valore soglia per tutte le classi di polimeri ad altissimo peso molecolare ottenibili non è stata trovata in letteratura, ma esistono numerosi studi e ricerche, svolti su diversi *UHMWPs*, che individuano un

valore soglia di peso molecolare necessario per definire che il polimero è ad altissimo peso molecolare. La maggior parte degli studi pone come limite da superare affinché il prodotto sia definibile ad altissimo peso molecolare il valore di circa 1×10^6 g/mol^{1,5,6}. Esistono normative specifiche per alcune categorie di polimeri che hanno utilizzi molto particolari, ma, anche in questo caso, le definizioni non sono uniche e differiscono a seconda dell'ente normativo a cui si fa riferimento. Un esempio è il caso del polietilene per cui esistono due normative con valori di riferimento differenti. La normativa della "International Standard Organization" (ISO) afferma che l'*UHMWPE* deve avere un peso molecolare di almeno 1 milione g/mol e un grado di polimerizzazione pari a 36.000, mentre secondo la "American Society for Testing and Materials" (ASTM) deve avere un peso molecolare superiore a 3,1 milioni g/mol ed un grado di polimerizzazione pari a 110.000^{7,8}.

Raggiungendo pesi molecolari medi molto elevati si ottengono materiali con proprietà avanzate che li rendono adatti a funzioni ed applicazioni che i polimeri tradizionali non sono in grado di svolgere. L'aumento del peso molecolare nel polietilene ad altissimo peso molecolare (*UHMWPE*) comporta un aumento considerevole della cristallinità e degli *entanglements* che si verificano tra le catene polimeriche. Questo permette di utilizzarlo in applicazioni in cui serve notevole resistenza chimica e meccanica come guanti *cut-resistant*, giubbotti anti proiettile, paracadute sportivi ecc⁶. Altre proprietà che migliorano considerevolmente quando il polimero diventa ad altissimo peso molecolare sono la resistenza all'impatto, all'abrasione e l'inerzia chimica che rendono il materiale adatto per molte applicazioni di tipo industriale. L'*UHMWPE*, infatti, viene utilizzato anche per produrre alcune componenti utilizzate nell'industria tessile, rivestimenti per scivoli utilizzati per il trasporto del carbone e per mezzi di trasporto di materiali utilizzati in edilizia, paraurti e raccordi per navi e porti⁹. Questo materiale, grazie alle sue proprietà di resistenza all'usura, duttilità, durabilità, biocompatibilità e resistenza meccanica, migliori rispetto al polimero con peso molecolare convenzionale, è stato utilizzato moltissimo anche per applicazioni biomediche nel caso in cui il paziente necessita di impianti o sostituzione totale di articolazioni, soprattutto di ginocchio o anca, che siano durevoli nel tempo⁷. In *Tabella 1* sono riportati i valori medi di alcune proprietà fisiche per due tipologie di polietilene con pesi molecolari diversi: l'*UHMWPE* e il polietilene ad alta densità (*HDPE*, *high-density polietilene*). Dai dati si nota come la resistenza all'impatto e a trazione risultino molto

maggiori nel polietilene ad altissimo peso molecolare rispetto a quello ad alta densità. Come per il poliuretano termoplastico, citato precedentemente, anche nel caso del polietilene un aumento della resistenza a trazione comporta una leggera diminuzione dell'allungamento massimo a trazione quando il peso molecolare aumenta considerevolmente.

Tabella 1: Tipici valori medi delle proprietà fisiche dell'HDPE e del UHMWPE⁹

Proprietà	HDPE	UHMWPE
Peso molecolare medio (10⁶ g/mol)*	0,05-0,25	3,5-7,5
Temperatura di fusione (°C)	130-137	132-138
Modulo elastico (GPa)*	0,4-4,0	0,5-0,8
Resistenza a trazione (MPa)*	22-31	39-48
Allungamento massimo a trazione (%)*	10-1200	350-525
Resistenza all'impatto, Izod (J/m of notch, 3,175 mm thick specimen)*	21-214	>1070 (non giunge a rottura)
*Test condotti a 23°C		

Oltre al polietilene, in letteratura sono riportati numerosi esempi di altre famiglie di polimeri ad elevatissimo peso molecolare utilizzati come idrogel o copolimeri elastomerici con capacità di allungamento pari a circa il 2000 % e una capacità di resistere a sforzi pari a 3,6 MPa¹⁰. In questo stesso lavoro viene messo in luce che l'aumento del peso molecolare del blocco centrale di un copolimero a tre blocchi porta ad un notevole miglioramento della capacità di allungamento massimo a trazione e della tenacità del materiale che nel caso migliore si è attestata a 28 MJ/m³¹¹.

Anche le proprietà termiche sono influenzate dal peso molecolare delle catene polimeriche e dalla distribuzione di quest'ultimo. Schollenberger e Dinbergs, all'interno dello stesso studio citato in precedenza, hanno riscontrato che la T_g aumenta con l'aumento del peso molecolare fino al raggiungimento di un livello limite, sopra il quale non risulta più influenzata⁴. Un andamento analogo di questa proprietà è mostrato in

Figura 2, in cui si può osservare l'andamento della T_g in funzione del peso molecolare, identificato da Kumler *et al.*, per un campione di polistirene monodisperso. Grazie a questo studio si può vedere come l'aumento del peso molecolare del campione produce un andamento asintotico della T_g attorno al valore di 100 °C. Quando il peso molecolare diminuisce si può notare come la temperatura di transizione vetrosa diminuisce velocemente fino a valori molto bassi, propri del monomero¹².

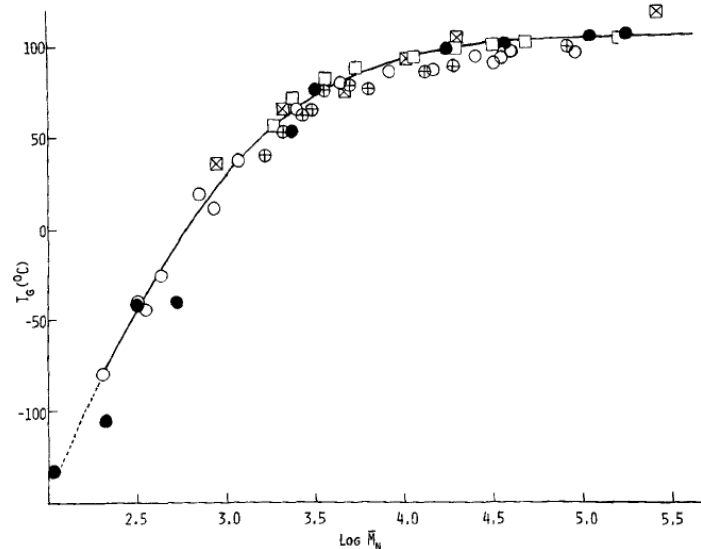


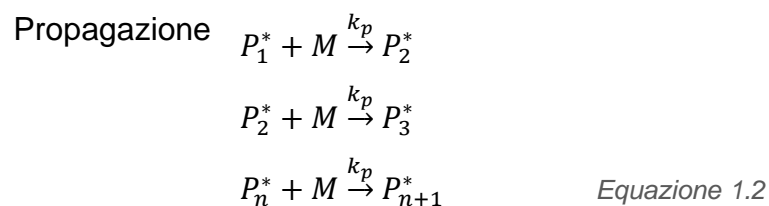
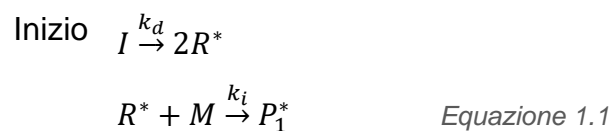
Figura 2: Temperatura di transizione vetrosa (T_g) in funzione del peso molecolare di un campione di polistirene monodisperso

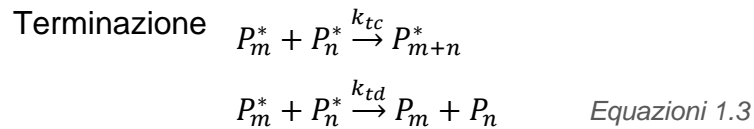
Un ulteriore impiego molto interessante dei polimeri ad alto peso molecolare è come additivi per il trasporto del petrolio dal punto di estrazione fino alla raffineria. Il trasporto del greggio rappresenta uno dei problemi chiave dell'industria petrolifera. Nei paesi continentali questo avviene mediante tubature che attraversano Europa, Asia, USA e Africa. Esso comporta costi elevati in quanto si cerca di mantenere alta la velocità del flusso all'interno di tubature di grande diametro in cui, però, si verificano fenomeni di turbolenza con conseguente perdita di efficienza e aumento di consumo energetico. Allo scopo di diminuire i fenomeni di turbolenza, sono state proposte diverse soluzioni; la più conveniente sembra essere l'aggiunta di piccole quantità di additivi che riducono drasticamente la resistenza idrodinamica del flusso del greggio nella tubazione. Questi additivi aumentano considerevolmente la capacità di flusso degli oleodotti portando ad una diminuzione del consumo energetico specifico necessario per il pompaggio¹³. Generalmente questi agenti, detti *drag reducing agents* (DRA), sono polimeri ad alto peso molecolare solubili negli idrocarburi che hanno la capacità di ridurre l'attrito del greggio sulla parete della tubazione. Sono presenti numerosi studi in merito ai

parametri che influenzano il funzionamento di vari DRAs in diverse tubazioni¹⁴. È stato notato che la quantità di DRA necessaria per avere un sensibile livello di riduzione della resistenza all'avanzamento del fluido diminuisce all'aumentare del peso molecolare del polimero e del numero di Reynolds (Re) fino ad un valore critico oltre il quale non si nota più una riduzione. L'aumento di temperatura e del flusso della corrente che scorre nella tubatura influenza il tasso di riduzione dell'attrito ma è un effetto trascurabile rispetto a quello dato dalla variazione della concentrazione del polimero. Di fatti la riduzione dell'attrito risulta maggiore aumentando la concentrazione del polimero, questo è vero fino ad un valore massimo, al di sopra del quale rimane circa costante. In ultimo è importante tenere in considerazione che il sistema, solitamente oleoso, e il DRA esibiscono una "selettività reciproca" (*mutual selectivity*): data una certa concentrazione di uno specifico DRA la sua efficienza dipende dal sistema oleoso preso in considerazione. Lo stesso vale dato uno specifico sistema oleoso e una determinata concentrazione, la riduzione della resistenza allo scorrimento varia in base al DRA scelto¹⁴. Dunque, l'utilizzo di questi polimeri nella tubatura contenente il greggio che deve essere trasportato fino alla raffineria risulta molto importante in quanto permette di ridurre notevolmente i costi di trasporto rendendo il processo di lavorazione del petrolio più economico.

1.1.2 Cenni di cinetica di polimerizzazione

Generalmente per ottenere polimeri con un elevato peso molecolare viene sfruttato il meccanismo della polimerizzazione radicalica che passa attraverso tre step cinetici detti inizio, propagazione e terminazione mostrati di seguito (*Equazioni 1.1, 1.2, 1.3*).

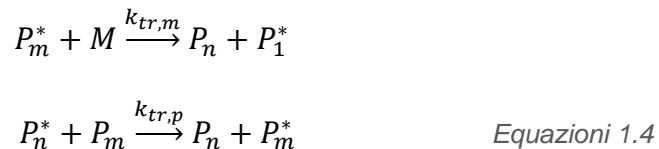




Dove I, R*, M, P_n* (con n=1, 2, 3...) e P_n rappresentano rispettivamente l'iniziatore, il radicale formatosi dalla rottura dell'iniziatore, il monomero, una catena radicalica in accrescimento con n unità monomeriche e una catena polimerica morta con n unità monomeriche. I parametri cinetici sono le costanti cinetiche che fanno riferimento a:

- k_d velocità di decomposizione dell'iniziatore
- k_i velocità di formazione del radicale sull'unità monomerica
- k_p velocità di propagazione relativa alla reazione tra un radicale con n unità monomeriche e una unità monomerica
- k_{tc} velocità di terminazione per accoppiamento di due catene radicali con l'ottenimento di una catena polimerica con n più m unità ripetenti
- k_{td} velocità della reazione di terminazione per disproporzionamento che porta all'ottenimento di due catene polimeriche con n e m unità ripetenti.

Ci possono essere anche fenomeni detti di trasferimento di catena in cui il radicale attivo passa da una catena in crescita ad una unità monomerica, ad un'altra catena o all'iniziatore, come mostrato di seguito (*Equazioni 1.4*):



In questo caso k_{tr,m} e k_{tr,p} sono le costanti cinetiche della reazione di trasferimento di una catena radicalica in crescita rispettivamente ad un monomero ed un polimero. Le due nuove catene radicaliche formate, rispettivamente P₁* e P_m*, possono continuare la polimerizzazione ed accrescere la catena polimerica formata o prendere parte ad una reazione di terminazione².

1.1.3 Metodi per ottenere polimeri ad alto peso molecolare

Per permettere alla polimerizzazione di procedere fino a che le catene macromolecolari abbiano un peso molecolare sufficientemente elevato si devono sviluppare dei meccanismi di reazione che favoriscano le reazioni di propagazione rispetto a quelle di terminazione che porterebbero alla morte della catena polimerica e ad un peso molecolare non sufficientemente alto. Sono state messe a punto varie

strategie che consentono di ottenere l'effetto desiderato, sia che si tratti di una polimerizzazione in condizioni omogenee oppure eterogenee¹.

Nel caso in cui si stia sfruttando una polimerizzazione radicalica, è molto importante riuscire a controllare la fase di propagazione e crescita della catena polimerica generando così pesi molecolari elevati velocemente. Purtroppo, questa tecnica, a causa della presenza di reazioni di trasferimento di catena e terminazione, non consente un buon controllo della crescita della catena, della distribuzione dei pesi molecolari, della struttura e della composizione della catena polimerica^{10,15}. Negli ultimi anni sono state sviluppate diverse tecniche di polimerizzazione, anche viventi, in cui viene minimizzato il contributo delle reazioni di terminazione¹⁰.

L'avvento della polimerizzazione radicalica controllata (CRP), o *reversible deactivation radical polymerization* (RDRP), ha creato la possibilità di sintetizzare polimeri con pesi molecolari elevati, ottenere polidispersità basse ($PD < 1,1$), controllare la composizione e la struttura dei polimeri ottenuti da monomeri vinilici¹⁶ abbassando la concentrazione delle catene attive in accrescimento. Questa tecnica introduce il concetto di equilibrio dinamico che, in condizioni di reazione appropriate, minimizza il contributo delle reazioni di terminazione in modo che non interferiscano con la struttura finale del prodotto¹⁵. Il raggiungimento dell'equilibrio dinamico necessario può avvenire seguendo due differenti vie. Il primo approccio prevede la disattivazione reversibile dei radicali propaganti formando specie dormienti che possono essere riattivate, in modo da continuare la propagazione della catena, attraverso un catalizzatore, solitamente metallico, come nella "*Atom Transfer Radical Polymerization*" (ATRP) oppure spontaneamente come nella "*Stable Radical Mediated Polymerization*" (SRMP)¹⁵. Quest'ultima comprende la "*Nitroxide Mediated Polymerization*" (NMP)¹⁷ che sfrutta un meccanismo di terminazione reversibile del macroradicale propagante per reazione con un nitrossido che diventa l'agente controllante, e la "*Cobalt Mediated Polymerization*" (CMRP) che funziona in maniera analoga ma sfrutta un complesso di cobalto. La seconda via per ottenere l'equilibrio dinamico impiega trasferimenti degenerativi tra le specie propaganti e dormienti (*Degenerative Transfer Radical Polymerization*, DTRP) come succede nel meccanismo della "*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization*" (RAFT) che sfrutta come agente controllante un ditioestere¹⁸.

Affinché una RDRP possa procedere in maniera controllata è necessario effettuare studi cinetici preliminari per individuare le condizioni di sintesi migliori. Sulla base delle

caratteristiche desiderate per il polimero che si vuole ottenere si sceglie il tipo di polimerizzazione e le condizioni di reazione. In particolare, per ottenere pesi molecolari elevati, si è cercato di massimizzare il rapporto $R_p/(R_t+R_{tr})$ in cui il numeratore rappresenta la velocità delle reazioni di propagazione della catena polimerica che sta crescendo, mentre il denominatore corrisponde alla somma delle velocità delle reazioni rispettivamente di terminazione e trasferimento di catena¹. L'aumento del rapporto citato sopra, si ottiene massimizzando le costanti cinetiche delle reazioni di propagazione k_p e riducendo al minimo quelle delle reazioni di terminazione k_t e di trasferimento di catena k_{tr} attraverso la scelta di opportune condizioni di polimerizzazione.

Una elevata concentrazione locale del monomero, un solvente altamente polare, una elevata pressione, l'utilizzo di un mezzo di reazione altamente viscoso e una temperatura bilanciata e controllata in modo che sia favorita solo la reazione voluta, sono alcune delle strategie utilizzate per aumentare il numeratore del rapporto descritto. Per minimizzare il contributo del denominatore si possono implementare accorgimenti ulteriori come sfruttare l'effetto segregazione di alcuni tipi di polimerizzazioni, utilizzare una bassa concentrazione di radicali all'interno del sistema ed altri riassunti nella *Figura 3*^{1,10}.

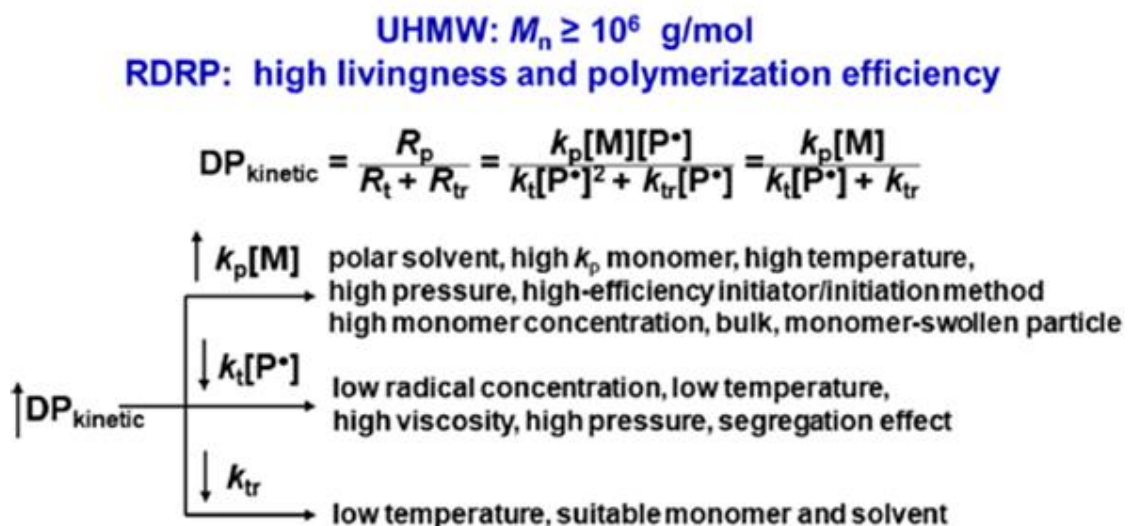


Figura 3: Considerazioni utili per ottenere UHMWPs con polimerizzazioni radicaliche controllate. ($DP_{kinetic}$ è il grado di polimerizzazione, $[M]$ e $[P^\bullet]$ sono rispettivamente la concentrazione del monomero e delle catene radicaliche attive¹⁰)

Utilizzando monomeri che hanno per loro natura k_p elevata, risulta più semplice ottenere macromolecole con alto peso molecolare medio, in quanto la catena riesce a

crescere più velocemente a parità di condizioni di reazione. Invece, per i monomeri con bassa costante di propagazione è più difficile raggiungere pesi molecolari elevati a causa delle reazioni di terminazione¹⁶. Nel caso in cui ci sia la necessità di produrre polimeri ad alto peso molecolare a partire da questi monomeri si prediligono delle tecniche di sintesi eterogenea come la polimerizzazione in emulsione, descritta nel paragrafo 1.2, o in sospensione¹⁰.

Bisogna, però, prestare attenzione alla temperatura di processo in quanto l'energia di attivazione delle reazioni segue un ordine decrescente a partire da reazioni di trasferimento di catena, propagazione e poi terminazione. Se il monomero possiede elevata k_{tr} un aumento di temperatura favorisce maggiormente questo tipo di reazioni piuttosto che quella desiderata di propagazione. In questi casi è quindi consigliabile lavorare ad una temperatura di reazione bassa¹⁰.

1.2 POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE

La polimerizzazione in emulsione è un processo chimico utilizzato per la preparazione di diversi materiali polimerici come ad esempio gomme sintetiche, adesivi, rivestimenti industriali, inchiostri e vernici ecc.²

È una tecnica che è stata utilizzata per la prima volta in grande scala durante la Seconda Guerra Mondiale per produrre la gomma sintetica da 1,3-butadiene e stirene. In America così iniziò a svilupparsi il mercato della gomma sintetica poiché le forze navali giapponesi non permettevano agli americani l'accesso alle fonti di gomma naturale nel sud-est dell'Asia¹⁹.

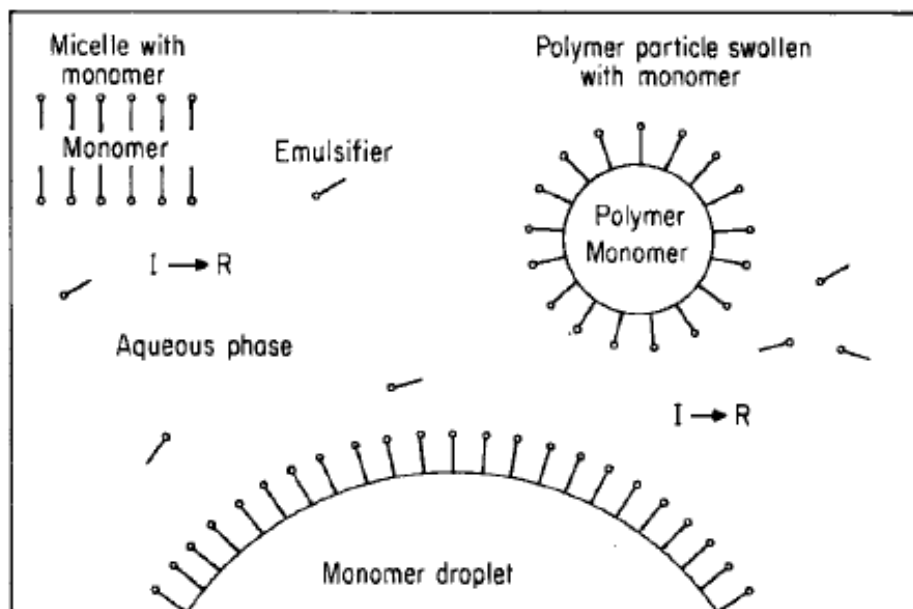
I componenti principali di una polimerizzazione in emulsione sono: monomero (o monomeri nel caso in cui si vogliono produrre copolimeri), tensioattivo, il mezzo disperdente, solitamente acqua, in cui si disperdono i vari componenti, e un iniziatore solubile in esso. Il tensioattivo, anche detto emulsionante o sapone, grazie alla contemporanea presenza di un segmento idrofobo legato ad uno idrofilo, tende a formare micelle che fungeranno da "microreattori" per la reazione di polimerizzazione. Il sistema viene mantenuto sotto costante e vigorosa agitazione per creare e mantenere l'emulsione. Questa tecnica è un processo che sfrutta il meccanismo della polimerizzazione radicalica.

Il monomero, insolubile (o poco solubile) nel mezzo disperdente, risulta per lo più disperso (95%) sotto forma di gocce la cui dimensione dipende dalla velocità di agitazione¹⁹. Una piccola frazione entra nelle micelle, come evidenziato da misure ai raggi-X e light-scattering che mostrano un aumento delle dimensioni di queste ultime. Solo una piccolissima frazione si dissolve nella fase continua: stirene, metilmetacrilato e vinilacetato hanno infatti solubilità in acqua basse rispettivamente pari a 0,07, 16 e 25 g/L a 25°C come la maggior parte dei monomeri¹⁹.

L'iniziatore, solubile nella fase disperdente, è spesso rappresentato da un perossido inorganico e ha il compito di formare i radicali necessari per iniziare la reazione di polimerizzazione che avverrà all'interno delle micelle. La polimerizzazione avviene anche tra le molecole di monomero solubilizzate nel mezzo disperdente, ma questo contributo non è significativo poiché la concentrazione di monomero è molto bassa e si formeranno solo oligomeri che tenderanno a precipitare nella fase continua. Questo meccanismo di nucleazione è detto *homogeneous particle nucleation*. Una volta creata l'emulsione ed iniziata la polimerizzazione da parte dell'iniziatore, si verifica la fase

della propagazione in cui le catene polimeriche crescono e si formano le prime particelle solide, questa fase è detta nucleazione (*micellar particle nucleation* o *heterogeneous particle nucleation*). In base alla quantità di tensioattivo e alla solubilità del monomero nel solvente scelto si verifica un tipo di nucleazione piuttosto che l'altro. Solo quando la concentrazione di tensioattivo è superiore alla *critical micellar concentration* (CMC) il meccanismo principale che si verifica è quello della *micellar nucleation*. Quando la quantità di tensioattivo è molto inferiore alla CMC si può verificare anche il processo di *coagulative nucleation* in cui la crescita delle particelle avviene per coagulazione con altre particelle e non per polimerizzazione del monomero. La forza motrice di questo meccanismo è l'instabilità delle numerose particelle più piccole che non riescono ad essere stabilizzate dalla piccola quantità di surfattante. Quando le particelle per coagulazione diventano abbastanza grandi da essere stabilizzate dalla quantità di tensioattivo presente non si ha più la forza motrice per il processo e avviene solo la polimerizzazione¹⁹.

In *Figura 4* è riportata una rappresentazione schematica del tipico sistema ottenuto dopo la formazione dell'emulsione. Esso risulta formato da gocce di monomero, micelle inattive in cui non si ha la polimerizzazione e micelle attive in cui procede la polimerizzazione che porterà alla formazione del prodotto desiderato¹⁹.



*Figura 4: Rappresentazione schematica di una polimerizzazione in emulsione*¹⁹.

Con il procedere della polimerizzazione, il monomero solubilizzato entra nelle micelle e reagisce portando all'accrescimento della catena macromolecolare. Contemporaneamente il monomero presente sotto forma di gocce passa lentamente in soluzione, mantenendo quindi la concentrazione costante.

Questa tecnica di polimerizzazione sembra avere delle somiglianze superficiali con la polimerizzazione in sospensione poiché prevede anch'essa la dispersione di gocce di monomero nella fase continua. Ci sono, però, una serie di differenze. Le gocce di monomero, disperse grazie all'agitazione, sono di dimensioni maggiori rispetto quelle dell'emulsione arrivando fino a 50-500 μm di diametro e questo comporta che anche le particelle del prodotto ottenuto saranno più grandi. Dopo aver ottenuto l'emulsione il sistema diventa stabile, mentre per mantenere la sospensione è richiesta una agitazione continua. L'iniziatore utilizzato nella polimerizzazione in emulsione è *water-soluble* mentre quello per la polimerizzazione in sospensione è *oil-soluble* e le gocce di monomero, in questo caso, possono essere considerate come sistemi di polimerizzazione bulk in miniatura. Utilizzare la tecnica della polimerizzazione in emulsione facilita il controllo del processo poiché i problemi di viscosità e controllo della temperatura, che si verificano nella polimerizzazione in massa, sono minimizzati. Il prodotto di una polimerizzazione in emulsione è detto lattice e in alcuni casi può essere utilizzato direttamente senza una successiva purificazione del polimero come nel caso di vernici, rivestimenti e finiture per pavimenti. Oltre alle differenze fisiche, l'emulsione ha un notevole vantaggio dal punto di vista della cinetica di reazione. In molti altri processi di polimerizzazione la possibilità di ottenere pesi molecolari elevati è limitata dal fatto che la velocità di polimerizzazione durante il processo risulta bassa. La polimerizzazione in emulsione è l'unico processo in cui si possono ottenere polimeri con pesi molecolari elevati senza assistere ad una diminuzione della velocità di reazione¹⁹. Come già detto precedentemente, l'ottenimento di un peso molecolare medio elevato è da ricondursi all'abbassamento della probabilità di reazioni di terminazione. Infatti, la formazione delle micelle fornisce un effetto di segregazione per i radicali presenti sulla catena in crescita, inibendo la terminazione soprattutto nei casi in cui è presente un solo radicale per particella¹⁰. Nella fase terminale della polimerizzazione, quando la concentrazione dei monomeri è diventata molto bassa all'interno delle micelle, poiché si sono formati i prodotti ad elevato peso molecolare, la viscosità che si risconterà sarà notevolmente maggiore ed anche questo contribuirà ad una inibizione delle terminazioni bimolecolari¹⁰.

Si è visto anche che l'utilizzo dell'acqua come fase disperdente può favorire la fase di propagazione, oltre a possedere una buona capacità di trasferire calore, una bassa viscosità ed è un solvente poco costoso e non dannoso per l'ambiente¹⁰.

1.2.1 Iniziatori: cosa sono e diverse tipologie ¹⁶

Esistono svariate tipologie di iniziatori che possono essere utilizzati durante le polimerizzazioni radicaliche. A volte viene utilizzato il termine "catalizzatore" come sinonimo di iniziatore, ma è da considerarsi non del tutto corretto in quanto l'iniziatore si consuma durante la reazione a differenza del catalizzatore che si riforma al termine del ciclo catalitico. Gli iniziatori possono essere: termici, fotochimici o redox in base a come vengono prodotti i radicali necessari per dare inizio alla reazione. Un sistema iniziatore per funzionare come buona fonte di radicali dovrebbe essere disponibile prontamente, stabile sia a temperatura ambiente che a basse temperature e possedere una buona velocità di generazione dei radicali a temperature facilmente accessibili (solitamente inferiori ai 150°C).

Gli iniziatori di tipo termico generano radicali per dissociazione omolitica, vengono utilizzati sia in polimerizzazioni che sono già a livello commerciale che per studi teorici. Il numero di composti che possono essere utilizzati come iniziatori termici è piuttosto limitato in quanto devono avere una energia di dissociazione di legame compresa tra 100 e 170 kJ/mole corrispondente all'energia di dissociazione dei legami O-O, S-S o N-O ¹⁹. I composti con energia di dissociazione di legame superiore o inferiore dissociano troppo velocemente o troppo lentamente e questo li rende inutilizzabili per dare inizio alla polimerizzazione. I più utilizzati sono i perossidi, le altre classi di composti solitamente non sono abbastanza stabili o non sono semplici da reperire. Alcuni esempi di perossidi utilizzati sono: acilperossido, benzoilperossido (BPO), cumil perossido, t-butilperossido e, in alternativa, possono essere utilizzati anche i corrispondenti idroperossidi. Altri tipi di perossidi utilizzati come iniziatori sono gli alcilsulfonil perossidi e dialchil perossidicarbonati.

Un'altra classe di iniziatori termici molto usata sono gli azocomposti, di cui il più comune è il 2,2'-azobisisobutironitrile (AIBN). Il legame C-N, presente nella struttura, ha energia di dissociazione superiore a quella dei perossidi (circa 290 kJ/mole), ma la rottura omolitica è favorita dalla formazione di una molecola di azoto molto stabile. Altri iniziatori termici che risultano utilizzabili sono i disolfuri e i tetrazeni.

Questi iniziatori vengono utilizzati a diverse temperature a seconda della loro velocità di decomposizione, che varia solitamente tra 10^{-4} - 10^{-9} s⁻¹ 19. La differenza della velocità di decomposizione è dovuta alla diversa struttura dell'iniziatore e del radicale prodotto. Solitamente questa differenza viene espressa in termini di tempo di mezza vita dell'iniziatore ($t_{1/2}$) definito come il tempo necessario affinché la concentrazione dell'iniziatore sia ridotta della metà. L'espressione del tempo di mezza vita deriva dalla manipolazione dell'*Equazione 2* che rappresenta la velocità di scomparsa dell'iniziatore (I).

$$\text{Equazione 2} \quad -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I]$$

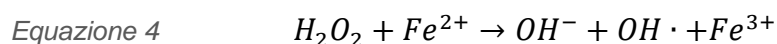
dove [I] è la concentrazione dell'iniziatore al tempo t e k_d è la costante cinetica di dissociazione dell'iniziatore.

Integrando tale equazione, trasformandola in forma logaritmica e sostituendo [I] con $[I_0]/2$ ($[I_0]$ è la concentrazione iniziale dell'iniziatore) si ottiene l'equazione del tempo di mezza vita dell'iniziatore (*Equazione 3*).

$$\text{Equazione 3} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d}$$

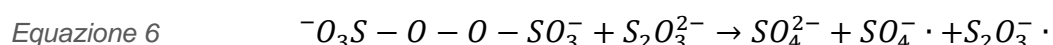
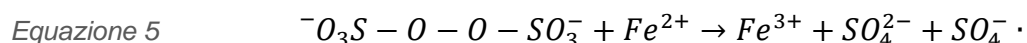
Un'altra categoria di iniziatori è quella definita "iniziatori redox". In questo caso i radicali sono prodotti a seguito di reazioni di ossidoriduzione. Un grande vantaggio di questa categoria di iniziatori è che la produzione delle specie radicaliche avviene ad una velocità sostenuta e in un range di temperature molto ampio a seconda del sistema redox considerato. Questo permette di avere iniziatori redox che funzionano a temperature moderate comprese tra 0 e 50°C o anche più basse. Questa caratteristica consente di avere molta flessibilità nella scelta della temperatura di processo a differenza degli iniziatori termici per cui la scelta della temperatura è limitata al range entro cui avviene la formazione dei radicali. A tale scopo vengono utilizzate svariate reazioni redox che includono componenti sia organiche che inorganiche.

I sistemi redox utilizzati comunemente come fonte di radicali sono formati da perossidi in combinazione di agenti riducenti come, per esempio, la reazione tra il perossido di idrogeno e lo ione ferroso (*Equazione 4*) il quale è anche in grado di promuovere la decomposizione di perossidi organici.



In sostituzione dello ione ferroso si possono utilizzare altri ioni come Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} e Cu^+ sia in sistemi acquosi che in emulsione. Un altro sistema redox molto interessante è formato dal perossido di benzoile e N,N-dialchilanilina. Il vantaggio di questo metodo di generazione di radicali è dato da una maggiore velocità di decomposizione rispetto a quella della termolisi.

In alternativa si può usare una combinazione di riducenti e ossidanti inorganici (*Equazioni 5 e 6*).



I riducenti utilizzati sono: HSO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ in combinazione con ossidanti tipo Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , ClO_3^- e H_2O_2 .

Le coppie redox possono essere anche formate da un componente organico e uno inorganico, solitamente, anche se non sempre, si ha l'ossidazione del componente organico con Ce^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{3+} . In ultimo, ci sono sistemi di iniziatori dove il monomero è parte della coppia redox come il tiosolfato con l'acrilammide o l'acido metacrilico.

Le polimerizzazioni foto-iniziate, invece, avvengono quando i radicali sono prodotti tramite l'irraggiamento da parte di luce ultravioletta o nel visibile. L'assorbimento della radiazione luminosa porta alla formazione di radicali attraverso due diversi meccanismi:

- L'iniziatore assorbe luce, passa al suo stato eccitato e si decompone formando delle specie radicaliche;
- L'iniziatore assorbe luce, passa al suo stato eccitato e interagisce con un altro composto il quale forma i radicali: in questo caso l'iniziatore viene denominato fotosensibilizzatore, anche se attualmente questa distinzione è stata eliminata.

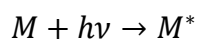
Il meccanismo con cui agisce l'iniziatore non sempre è chiaro e può comprendere uno o entrambi i meccanismi. Con il termine fotosensibilizzatore attualmente ci si riferisce ad una sostanza che aumenta la velocità della reazione di inizio della polimerizzazione o modifica la lunghezza d'onda a cui avviene la polimerizzazione.

Utilizzare un fotoiniziatore in una polimerizzazione permette di avere numerosi vantaggi come la possibilità di attivare e fermare la reazione all'occorrenza in quanto

l'iniziatore funziona solo in presenza della radiazione elettromagnetica. Per questo motivo la polimerizzazione avviene in maniera controllata e limitata alla regione che viene irradiata. L'elevata velocità della reazione che forma il radicale è dovuta alla combinazione di fattori quali temperatura, intensità della luce e fonte dei radicali. Solitamente a livello industriale le polimerizzazioni che utilizzano iniziatori fotochimici vengono realizzate in assenza di solvente ("solvent-free"), comportando vantaggi sia dal punto di vista economico che ambientale. Il problema principale di questa tecnica, che rappresenta anche un limite, è la penetrazione della luce attraverso lo spessore del materiale; sopra un certo spessore la luce non riesce a raggiungere l'iniziatore e dare inizio alla polimerizzazione.

Grazie alle diverse proprietà questa tecnica di polimerizzazione viene sfruttata per una serie di applicazioni come vernici ad asciugatura molto rapida, inchiostri per stampa, coating sia di tipo decorativo che di tipo protettivo per vari materiali come metallo, carta, legno e plastica. Questi foto-iniziatori sono utilizzati in fotolitografia per produrre circuiti integrati e stampati, per polimerizzare impianti e cure dentali e nella formulazione di alcuni adesivi. Nell'industria del *photoimaging* vengono prodotti i *photoreist* che rivestono un substrato laminato di rame. Per incidere il circuito desiderato si utilizza una radiazione luminosa che colpisce lo strato di *photoreist* solo nei punti non coperti da una maschera. Con un solvente si eliminano le parti indesiderate ottenendo così il circuito di rame inciso selettivamente nei punti desiderati.

In alcuni casi la fotopolimerizzazione può partire irradiando direttamente alcuni monomeri, in fase *bulk* in assenza di iniziatore. Formano uno stato eccitato M^* dovuto all'assorbimento dei fotoni dalla radiazione luminosa, a questo punto M^* , attraverso una dissociazione omolitica, forma i radicali che possono dare inizio alla polimerizzazione (*Equazioni 7*).



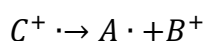
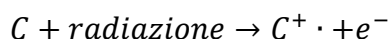
Equazione 7



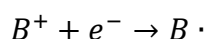
L'inizio tramite fotolisi del monomero è limitato ai monomeri in cui il doppio legame è coniugato ad altri gruppi (come metilmetacrilato o stirene) in modo che l'assorbimento avvenga sempre sopra i 200 nm, corrispondenti alla regione UV nel vuoto, e siano disponibili sorgenti luminose adatte a fornire queste lunghezze d'onda¹⁹.

In alcuni casi gli iniziatori redox o termici possono essere usati anche come fotoiniziatori in quanto, se irradiati, possono produrre radicali. Il loro utilizzo però è limitato dal range di assorbimento del composto utilizzato.

Alcune polimerizzazioni possono essere iniziate attraverso l'uso di radiazioni ionizzanti che possono essere costituite da particelle come elettroni, neutroni e particelle- α (particelle di He^{2+}), oppure da radiazioni elettromagnetiche come le radiazioni gamma e raggi-X. L'effetto che i diversi tipi di radiazioni hanno sulle molecole sono qualitativamente gli stessi ma non quantitativamente. Dopo che la molecola viene eccitata si possono formare radicali per fotolisi ma è più probabile che avvenga la ionizzazione del composto per eliminazione di un elettrone a causa dell'energia delle radiazioni utilizzate che è superiore rispetto quelle della luce nel visibile e ultravioletta. Si viene a formare un radicale catione $C^{\cdot+}$ per perdita di un elettrone- π , dal composto C, che avrà sia la funzionalità radicalica che positiva e, a seconda delle condizioni di reazione, reagirà una piuttosto che l'altra. Il radical-catione può dissociare formando un radicale e un catione separati come mostrato nelle equazioni seguenti (*Equazioni 8*). L'elettrone emesso nel primo step può interagire con il catione appena formato portando alla generazione di un ulteriore radicale. Se il composto iniziale non emette un elettrone ma lo acquista si va incontro ad un processo analogo ma con carica negativa.



Equazione 8



Gli anioni, cationi o radicali ottenuti possono dare inizio alla polimerizzazione e in base alle condizioni operative scelte reagirà uno piuttosto che un altro. Per esempio, si può avere la polimerizzazione cationica di isobutene, vinil etere e stirene mentre l'acrilonitrile segue una polimerizzazione anionica. Le polimerizzazioni ioniche avvengono principalmente a basse temperature per evitare l'aumento del contributo radicalico.

Oltre ai metodi descritti finora per dare inizio ad una polimerizzazione si possono usare altre tecniche. Si può pensare di formare ioni o radicali tramite elettrolisi di una soluzione di monomero in solvente acquoso o organico in presenza di composti inorganici, i quali aiutano la conduzione della corrente o partecipano attivamente alla formazione dei radicali.

In alternativa si può pensare di utilizzare la sonicazione per cui si applicano degli ultrasuoni ad alta intensità (oltre il range percepito dall'orecchio umano). La formazione e il collasso di bolle nel liquido porta alla formazione dei radicali per l'elevata pressione e temperatura che si generano nella soluzione. La conseguenza è la formazione di stati eccitati che portano alla rottura dei legami.

Sono state elencate svariate tipologie di iniziatori ognuna delle quali ha dei vantaggi specifici per il tipo di polimerizzazione per cui viene utilizzato. Non tutti sono adatti per la polimerizzazione in emulsione in quanto, in questo caso specifico, gli iniziatori utilizzati devono essere solubili nel solvente scelto per creare l'emulsione. Alcuni tra i più usati sono potassio o ammonio persolfato, perossido di idrogeno e 2,2'-azobis(2-amidinopropano)diidrocloreuro, solubili in acqua (Figura 5). Sono utilizzati anche composti parzialmente solubili in acqua come t-butil idroperossido e azo composti come 4,4'-azobis(4-acido ciano pentanoico) (Figura 5). I sistemi redox utilizzati sono principalmente quelli formati da persolfati e ioni ferrosi che vengono impiegati in quanto sono attivi anche a temperature basse. Altri sistemi redox sfruttati per questo tipo di polimerizzazione sono formati da perossido di idrogeno o cumil idroperossido con ioni ferrosi, solfiti o bisolfiti¹⁹.

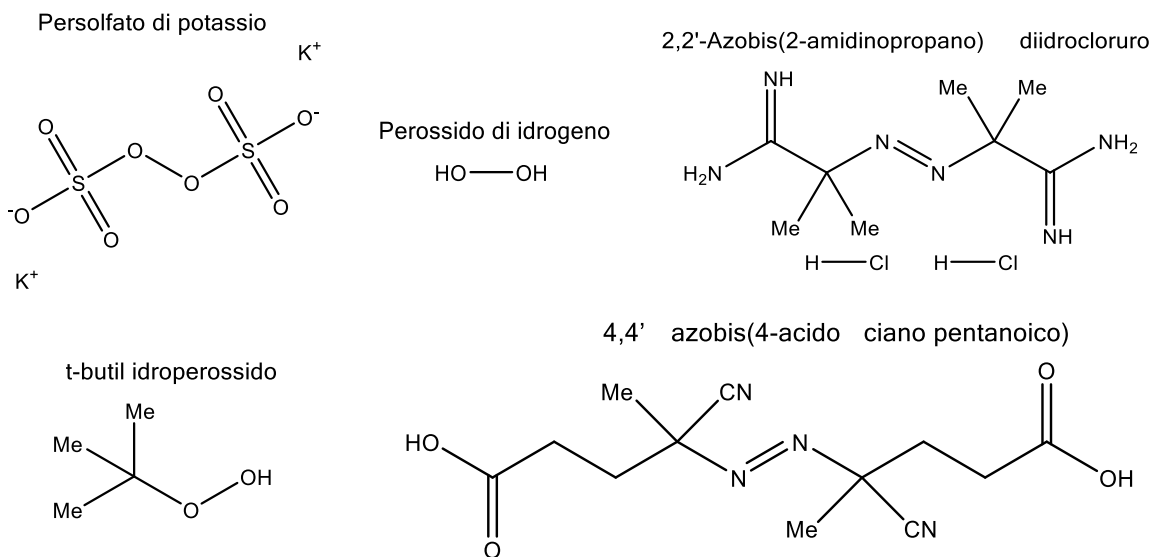


Figura 5: esempi di strutture di alcuni degli iniziatori più comuni nella polimerizzazione in emulsione

1.2.2 Tensioattivi: cosa sono, tipologie e proprietà

I tensioattivi, o surfattanti, sono molecole anfifiliche, cioè che comprendono contemporaneamente nella loro struttura una parte idrofila e una idrofoba²⁰. I gruppi idrofobi possono essere ionici come per esempio $-SO_4^-$, $-SO_3^-$, $-COOH$ e $-N(CH_3)_3^+$,

oppure non ionici come $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ o gruppi arilici sostituiti $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-$. Queste specie tendono a diffondere fino all'interfaccia tra la fase dispersa e quella continua permettendo la creazione di una emulsione².

La funzione principale dei tensioattivi è quella di stabilizzare le prime particelle di polimero in accrescimento che si formano durante la fase iniziale della polimerizzazione. I surfattanti, in base al tipo utilizzato nel processo, possono essere fisicamente adsorbiti o chimicamente incorporati sulla superficie della particella permettendole di crescere durante la reazione evitandone la coagulazione. Durante un processo produttivo industriale si cerca di mantenere il livello di tensioattivo il più basso possibile nonostante il ruolo del surfattante sia fondamentale per permettere la nucleazione e la crescita delle particelle². I tensioattivi anionici solitamente sono utilizzati in quantità pari allo 0,2-3% in massa rispetto alla quantità di acqua utilizzata; di quelli non ionici se ne utilizza una quantità leggermente superiore, pari al 2-10%. Quelli cationici invece sono i meno utilizzati perché sono meno efficienti nel creare l'emulsione e sono più costosi¹⁹. L'aumento della quantità del tensioattivo utilizzato in un processo porta ad un aumento del numero delle particelle formate e ad una diminuzione della loro dimensione. Per evitare di compromettere il numero, la dimensione e la distribuzione dimensionale in alcuni casi si può pensare di aggiungere il tensioattivo solo dopo che è avvenuta la fase di nucleazione delle particelle¹⁹.

Come anticipato in precedenza ci sono diverse tipologie di tensioattivi che possono essere divisi in quattro categorie:

- Anionici: il gruppo idrofilo del surfattante ha una carica negativa come il sodio dodecil solfato (SDS), il sodio dodecil benzene sulfonato (SDBS) o il sodio stearato.
- Cationici: la parte idrofila della molecola presenta una carica positiva come nel caso del dodecil trimetilammonio bromuro ($\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) e l'esadecil trimetilammonio bromuro ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$).
- Non ionici: non presentano cariche ma la parte idrofila è dovuta a gruppi polari come l'ossido di polietilene presente nella struttura del Triton X-100 o l'i-octofenolpolietossilato.
- Anfoteri o Zwitterioni: sono molecole che contengono cariche di segno opposto localizzate nella struttura ma che complessivamente risultano neutre^{2,20}.

In *Figura 6* vengono riportati alcuni esempi di strutture utilizzati come tensioattivi nella polimerizzazione in emulsione.

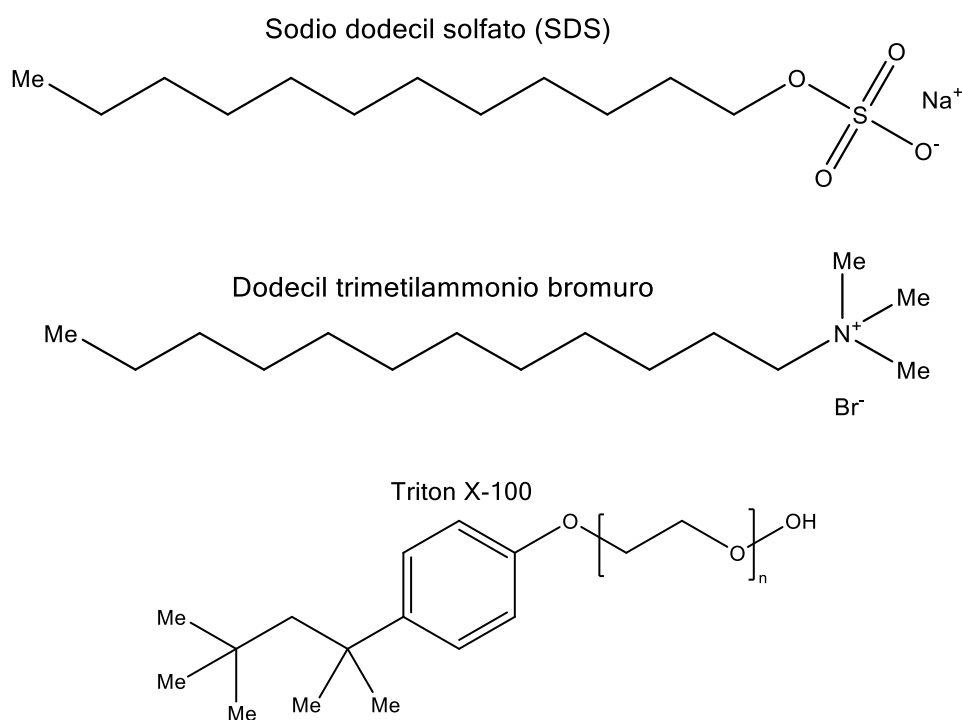


Figura 6: esempi di tensioattivi

Quando vengono miscelati nella soluzione, formano degli agglomerati di qualche decina di nanometri detti micelle ottenuti dall'associazione spontanea delle molecole. In base all'ambiente in cui si disperde il tensioattivo la molecola si disporrà in modo diverso. Se il solvente è polare, tipo acqua, si otterrà una micella con il gruppo idrofilo della molecola di tensioattivo verso l'esterno e quella idrofoba verso l'interno, se il solvente è organico si disporrà in maniera opposta^{19,20} (*Figura 7*).

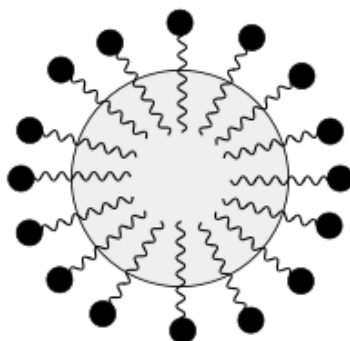


Figura 7: Rappresentazione schematica di una micella con gruppo idrofilo verso l'esterno e gruppo idrofobo verso l'interno².

Tipicamente la dimensione di una micella si aggira attorno i 2-10 nm e ognuna contiene 50-150 molecole di tensioattivo. Spesso le micelle vengono rappresentate come delle sfere, ma la loro forma può variare a seconda della quantità e dalla tipologia di tensioattivo usato¹⁹.

Durante lo svolgimento di una polimerizzazione in emulsione si ottiene una dispersione colloidale contenente una vasta popolazione di particelle polimeriche di dimensione submicrometrica disperse in fase acquosa continua. Questa dispersione non forma un sistema termodinamicamente stabile a causa della scarsa compatibilità tra l'acqua e le particelle di polimero insolubili. Per questo motivo il sistema tende verso la coagulazione delle particelle di polimero cercando di minimizzare la superficie interfacciale tra il polimero e l'acqua. Anche le gocce di monomero perdono la loro stabilità nel corso della reazione e tendono a flocculare. Come anticipato il livello di tensioattivo viene tenuto al minimo ma si deve cercare la quantità ottimale necessaria per stabilizzare l'emulsione evitando che nel tempo si possa andare incontro alla coagulazione che può portare a problematiche molto rilevanti nel corso della reazione in quanto si possono formare particelle solide che aderiscono all'agitatore o alle pareti del reattore. Queste problematiche portano ad un aumento dei costi e rendono più complicata la fase di controllo qualità del processo.

È molto importante, nel corso della reazione di polimerizzazione, mantenere la stabilità del sistema colloidale che è il risultato dei contributi di tre diversi meccanismi di stabilizzazione²:

- Interazioni elettrostatiche²

Adsorbendo molecole di tensioattivo sulla superficie delle particelle di prodotto ottenuto durante la fase di polimerizzazione, si può favorire la stabilità del sistema. Adsorbendo, per esempio, un tensioattivo anionico l'interazione totale sarà data dalla repulsione elettrostatica tra due molecole cariche negativamente e dalle forze di Van Der Waals attrattive che porterebbero alla coagulazione. In base alla energia potenziale totale che si avrà nel sistema, si verificherà attrazione o repulsione tra le particelle. L'energia potenziale totale dipende dalla distanza tra le due particelle, quando quest'ultima è molto grande l'energia potenziale totale diventa prossima a zero poiché diminuisce il contributo attrattivo delle forze di Van Der Waals e quello repulsivo delle molecole di tensioattivo. Diminuendo la distanza l'energia potenziale totale tende ad

umentare in quanto le forze attrattive portano le due particelle ad avvicinarsi. Nel momento in cui la distanza tra le particelle diventa molto piccola inizia ad essere rilevante anche l'effetto della repulsione elettrostatica portando alla formazione di un massimo nell'andamento dell'energia potenziale totale il quale rappresenta l'energia di attivazione che è necessario superare per avere la coagulazione (*Figura 8*). Questa energia dipende da una serie di fattori come il materiale che costituisce la fase dispersa, la densità di carica presente sulle particelle, la valenza dei controioni e la concentrazione degli elettroliti.

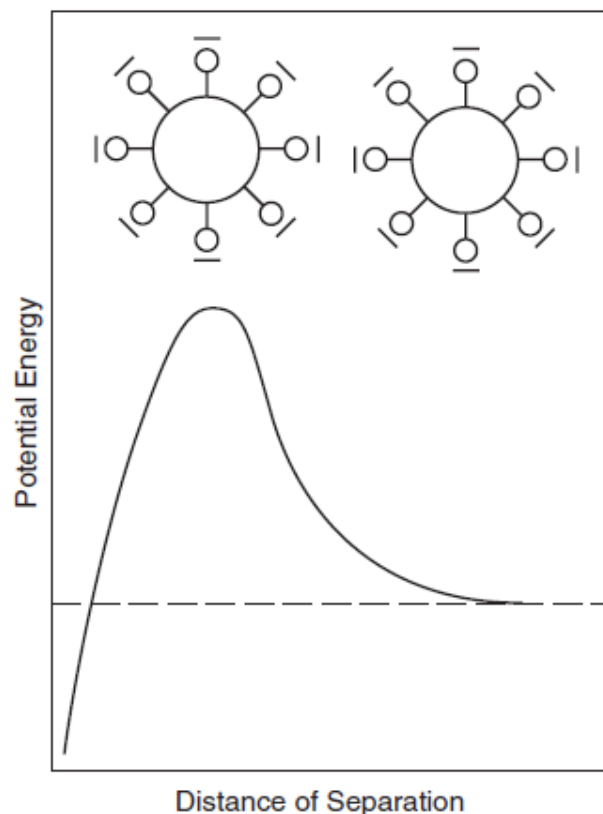


Figura 8: Interazione tra due particelle colloidali cariche negativamente. Energia potenziale totale in funzione della distanza tra le particelle. L'energia potenziale è il risultato delle forze di van Der Waals e quelle elettrostatiche².

- Interazioni steriche²

Le particelle colloidali possono essere stabilizzate anche grazie all'adsorbimento o aggraffaggio chimico di catene polimeriche idrofile sulla superficie delle particelle. Queste catene circondano la particella colloidale, si estendono nella fase acquosa continua funzionando da barriera sterica, impedendo così il fenomeno della coagulazione (*Figura 9*). Questo effetto di stabilizzazione è tipico dei tensioattivi non ionici. Quando le due particelle sono abbastanza distanti non si riscontra alcun tipo di interazione tra le catene

adsorbite sulle particelle che possono assumere un numero molto elevato di conformazioni corrispondenti ad una elevata entropia del sistema. Nel momento in cui le particelle si avvicinano il numero di conformazioni che le catene polimeriche possono assumere diminuisce notevolmente, così come il livello di entropia associata. Calcolando la variazione dell'entropia come la differenza tra il valore che assume allo stato finale e quello assunto allo stato iniziale si ottiene un valore negativo indicativo del fatto che il sistema non è termodinamicamente stabile. Questa instabilità comporta l'instaurarsi di interazioni steriche repulsive. Questo meccanismo di stabilizzazione è influenzato dalla concentrazione delle catene idrofobe sulla superficie della particella polimerica, dalla lunghezza della catena stessa e dalla temperatura che aumentando aumentano il grado di interazione.

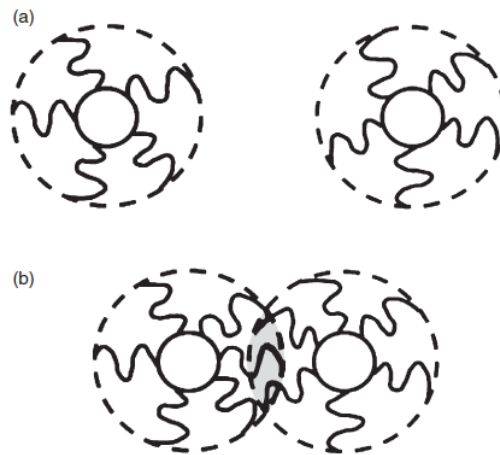


Figura 9: Interazione tra due particelle colloidali².

- **Stabilità meccanica²**

Per mantenere stabile il sistema colloidale è necessario un sistema di agitazione e di trasferimento del calore efficiente. L'emulsione durante l'agitazione è sottoposta a sforzo di taglio che è linearmente proporzionale alla velocità di agitazione, alla viscosità della fase continua e al quadrato della dimensione delle particelle. Considerando queste tre variabili si può individuare e valutare la stabilità del sistema.

1.2.2.1 Critical Micellar Concentration (CMC)

La formazione delle micelle è possibile grazie ad una serie di interazioni che si verificano con il solvente. In particolare si ha l'interazione tra il gruppo idrofobico del tensioattivo e l'acqua, forze attrattive dovute alla presenza di gruppi idrofobici delle molecole di tensioattivo vicine, la solvatazione della molecola di tensioattivo da parte

dell'acqua, l'interazione tra i gruppi idrofili appartenenti a molecole di tensioattivo vicine, l'interazione tra i gruppi ionici del tensioattivo e altri ioni in soluzione e i vincoli dettati dalla geometria dovuta alla struttura molecolare del surfattante.

Quando la concentrazione di tensioattivo è molto bassa le molecole di quest'ultimo vengono disperse in fase continua e si dispongono all'interfaccia aria-acqua o sulla parete interna del reattore. Quando la concentrazione inizia ad aumentare l'interfaccia aria-acqua inizia a saturarsi fino a quando non si raggiunge una concentrazione critica detta "*Critical Micellar Concentration*" (CMC). A questa concentrazione l'interfaccia aria-acqua si satura e il tensioattivo inizia a formare degli aggregati detti micelle per l'instaurarsi delle interazioni elencate precedentemente².

1.2.3 Principali monomeri polimerizzabili in emulsione

La tecnica di polimerizzazione in emulsione viene utilizzata a livello industriale per la produzione di svariati polimeri commerciali, soprattutto a partire da monomeri vinilici contenenti un doppio legame carbonio-carboni (*Figura 10*) come: polietilene a bassa densità, polistirene, polivinilcloruro, polivinilacetato, polimeri acrilici, gomme sintetiche. I monomeri polimerizzabili con questo metodo necessitano di un doppio legame carbonio-carbonio nella loro struttura perché, durante la fase di inizio della polimerizzazione, il radicale, formato dalla decomposizione dell'iniziatore, interagisce con il doppio legame, legandosi ad uno dei due carboni da cui è formato. Si forma così un legame singolo tra i due carboni e su quello a cui non si è attaccato l'iniziatore si forma un radicale che permette la crescita della catena macromolecolare, per l'aggiunta di nuove molecole di monomero, durante le fasi successive della reazione. Attualmente è il processo predominante per la polimerizzazione a livello commerciale di: etilene e tetrafluoroetilene, cloroprene, butadiene copolimerizzato con stirene e acrilonitrile, acrilammide, esteri di acrilati e metacrilati anche come copolimeri, vinilacetato e vinilcloruro¹⁹ (*Figura 10*).

Gruppo vinilico

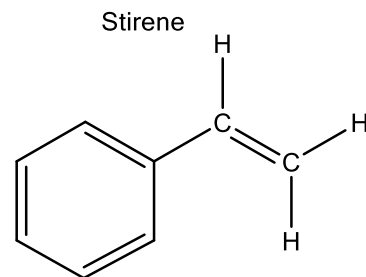
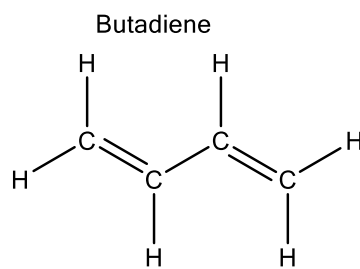
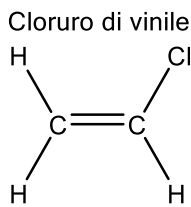
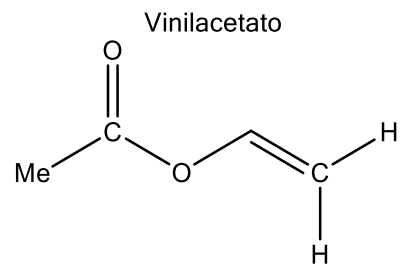
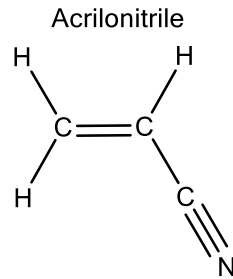
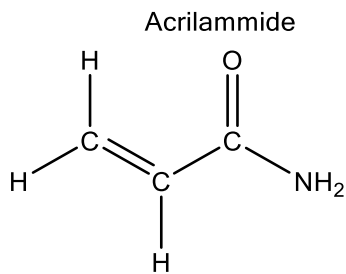
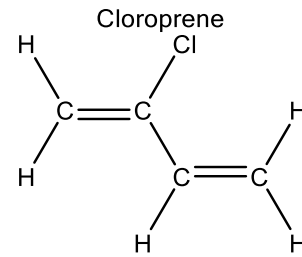
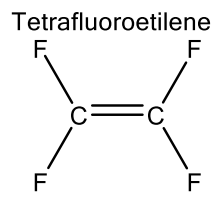
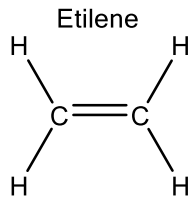
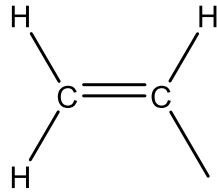


Figura 10: Gruppo vinilico e principali monomeri polimerizzati in emulsione

1.3 POLIMETACRILATI

I polimetacrilati fanno parte della famiglia dei polimeri acrilici, che comprende polimeri e copolimeri di acidi ed esteri acrilici e metacrilici, ma anche di acrilonitrili e acrilammidi. Gli esteri acrilici e metacrilici sono prodotti industrialmente in grandissime quantità, il resto della famiglia dei polimeri acrilici vengono utilizzati principalmente per creare prodotti appartenenti alla categoria delle *specialties*, per questo hanno volumi di produzione molto inferiori rispetto poliaccrilati e polimetacrilati. Questo è il caso di polimeri come: poliaccrilammidi, acido poliaccrilico, acido polimetacrilico (*Figura 11*) e alcuni dei loro copolimeri. Questi polimeri vengono impiegati per utilizzi particolari come: disperdenti per pigmenti inorganici nelle vernici, adesivi, flocculanti in processi di chiarificazione delle acque, resine a scambio ionico¹⁹.

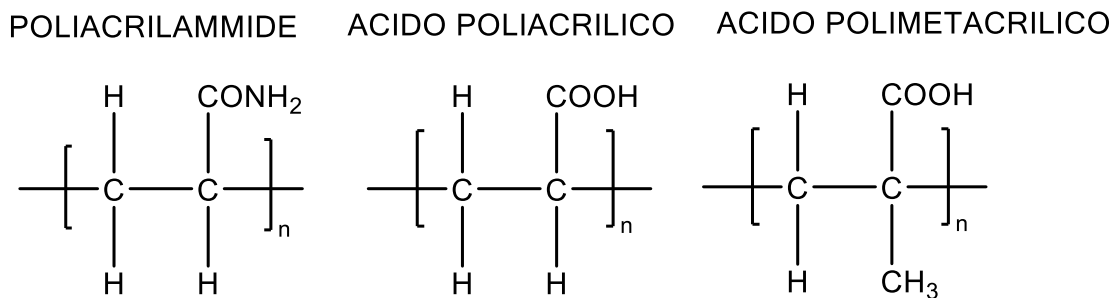


Figura 11: Struttura del poliaccrilammide (sinistra), acido poliaccrilico (centro) e acido polimetacrilico (destra)

I polimetacrilati sono derivati dei poliaccrilati ottenuti dalla polimerizzazione di monomeri acrilati che sono esteri contenenti un gruppo vinilico. Legato direttamente ad uno dei carboni vinilici è presente un gruppo estereo (-COOR) che può essere più o meno ingombrante stericamente a seconda del gruppo funzionale R contenuto. Se invece di un gruppo estereo è presente un gruppo carbossilico (-COOH) al posto di un acrilato si avrà un acido acrilico. Alcuni acrilati hanno un altro gruppo metilico legato al carbonio in posizione alfa rispetto al carbonio carbonilico, quello su cui è presente anche il doppio legame, e per questo motivo vengono detti metacrilati (*Figura 12*).

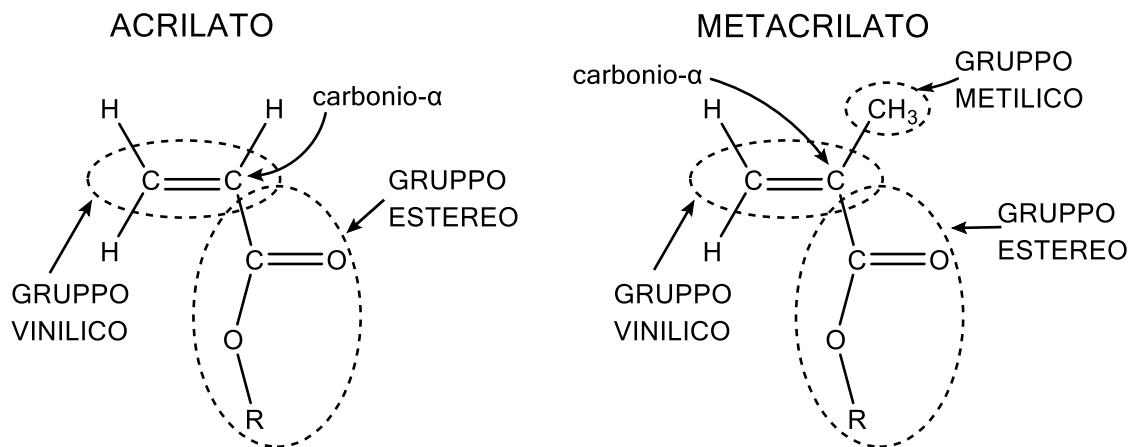


Figura 12: Struttura di un acrilato (sinistra) e un metacrilato (destra) generici

1.3.1 Produzione industriale

Solo negli Stati Uniti la produzione annua di prodotti polimerici a base di esteri acrilici e metacrilici è di poco inferiore a 1 miliardo di chilogrammi. Una buona parte dei prodotti a base di metacrilati sono copolimeri formati dalla combinazione di due metacrilati diversi o anche in combinazione con degli acrilati, sia nella forma di esteri che di acidi. Il monomero più utilizzato è il metilmetacrilato (MMA) e rappresenta circa il 90% in volume di tutti gli esteri metacrilici¹⁹. Il primo polimero metacrilato sintetizzato reso noto è stato l'acido polimetacrilico nel 1880. Successivamente fu sviluppato il polimetilmetacrilato (PMMA), commercializzato a partire dal 1933, che attualmente è il polimetacrilato più largamente prodotto.

I polimetacrilati vengono prodotti sfruttando il meccanismo della polimerizzazione radicalica, uno dei metodi più diffusi per la produzione di polimeri ad alto peso molecolare. Oltre ad essere economica e semplice da implementare, ha il vantaggio di funzionare per una ampia classe di monomeri e gruppi funzionali. La polimerizzazione può essere svolta in diversi modi: in massa, in soluzione, in sospensione e in emulsione in base all'utilizzo successivo del polimero e alle proprietà desiderate^{21,22}.

Il processo di polimerizzazione viene eseguito in più passaggi per permettere una migliore dissipazione del calore e un miglior controllo delle dimensioni del prodotto finale monitorando la contrazione del volume che il prodotto subisce durante la fase di polimerizzazione. Il monomero parzialmente polimerizzato (circa al 20% di conversione) viene ottenuto riscaldando la miscela di reazione a 90°C per 10 minuti in presenza di un perossido che funge da iniziatore. La miscela viene raffreddata fino temperatura ambiente e colata in uno stampo dove viene riscaldata a temperature

progressivamente più elevate. Si raggiunge una temperatura massima di 90°C in modo da evitare la formazione di bolle nel prodotto in quanto la temperatura di ebollizione del metilmetacrilato è 100,5°C. Lo stampo spesso prevede unità spaziatrici che insieme a dei morsetti esercitano una pressione sul sistema per assecondare la contrazione (*shrinkage*) del materiale durante la polimerizzazione¹⁹.

1.3.2 Proprietà dei metacrilati

Esiste una grande varietà di gruppi esterei che può essere incorporato nell'unità ripetente del polimetacrilato. Cambiando il gruppo "R" si modificano anche le proprietà del polimero ottenuto. Si può prendere in considerazione qualsiasi gruppo funzionale: alchilico, arilico, acilico, contenente un metallo o un gruppo insaturo. Per ottenere le proprietà desiderate si possono formare, oltre agli omopolimeri, dei copolimeri o dei terpolimeri che combinano le proprietà delle diverse unità ripetenti²¹.

I polialchilmetacrilati sono una grande famiglia di composti polimerici la cui struttura si differenzia in base al gruppo estereo scelto nell'unità ripetente. Questi materiali possiedono eccellenti proprietà come: elevata trasparenza, basso peso, buone proprietà meccaniche, buona resistenza alle alte temperature, all'invecchiamento e agli agenti chimici oltre ad una semplice formatura. Queste proprietà permettono ai polimeri di essere sfruttati in campi applicativi molto diversi dall'architettura, all'industria all'automotive²³.

Ad esempio, il polimetilmetacrilato (PMMA) è un polimero completamente amorfo, perciò non ha temperatura di fusione. La rigidità della catena polimerica gli permette di avere una temperatura di transizione vetrosa (T_g) pari a 105°C ed una buona resistenza e stabilità dimensionale^{19,23}. La sua struttura gli permette di avere una buona resistenza agli agenti atmosferici, una buona resistenza all'impatto che può essere aumentata in base alle necessità e risulta essere resistente a molti prodotti chimici e solventi organici¹⁹. Altre proprietà degne di nota di questo polimero sono: la capacità di trasmettere la luce superiore a quella del vetro (92% della luce nel visibile) ed una densità molto bassa (1,18g/cm³) pari a circa metà di quella del vetro²².

Con l'aumentare della lunghezza della catena laterale esterea i polialchilmetacrilati tendono a diventare più flessibili e meno rigidi in quanto la temperatura di transizione vetrosa diminuisce, alcuni esempi sono riportati in *Figura 13*. Il PMMA, avendo una T_g superiore e ben lontana dalla temperatura ambiente, normalmente si presenta come un polimero vetroso, così come il polietilmetacrilato (PEMA) che presenta una

temperatura di transizione vetrosa di circa 65°C che, seppur inferiore a quella del PMMA, rimane superiore alla temperatura ambiente. Quando la catena laterale aumenta in lunghezza i polimeri a temperatura ambiente hanno un aspetto più gommoso, come nel caso del polibutilmetacrilato (PBMA), che presenta una T_g di circa 20°C, e del poliesilmetacrilato (PHMA) la cui temperatura di transizione vetrosa è notevolmente inferiore alla temperatura ambiente, attestandosi all'incirca a -5°C. Questo avviene poiché la catena macromolecolare diventa più mobile e flessibile in quanto le catene laterali lunghe portano ad un aumento del volume libero tra le catene principali^{23,24}. Se consideriamo il polilaurilmetacrilato (PLMA), anche detto polidodecilmatcrlato, il gruppo estereo risulta formato da dodici atomi di carbonio e la sua T_g scende fino circa -48°C²⁵.

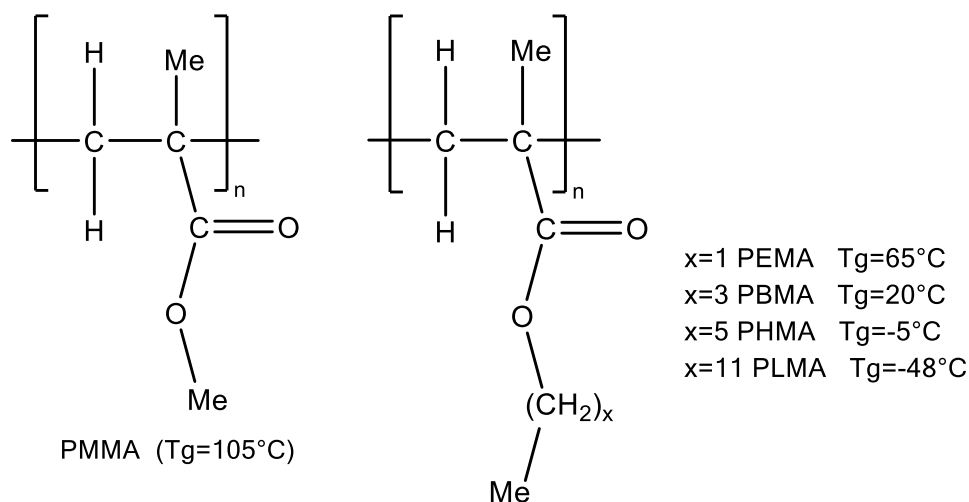


Figura 13: Struttura PMMA (a sinistra) e polialchilmatcrlati derivati (a destra)

La struttura delle molecole che formano la catena macromolecolare influenza anche la stabilità termica e quindi la temperatura di degradazione. Il polimetilmatcrlato inizia a degradare circa a 175°C poiché iniziano a degradare i legami stericamente impediti che si sono formati per accoppiamenti testa-testa durante la polimerizzazione. I gruppi terminali di una catena macromolecolare, a seconda della reazione di terminazione che ha portato alla loro formazione, possono essere insaturi o saturi; nel primo caso la degradazione avverrà attorno ai 225°C mentre nel secondo caso la stabilità termica viene mantenuta anche fino 300°C (tutte le temperature sono valutate in atmosfera di azoto)²⁶. Un PMMA sindiotattico conterrà solo gruppi terminali saturi che permettono al polimero di rimanere stabile a temperature molto elevate e solitamente viene preparato tramite una polimerizzazione vivente. Al contrario, se il polimero è ottenuto

da una polimerizzazione radicalica il prodotto ottenuto è meno regolare e la temperatura di onset (T_{onset} = temperatura di inizio degradazione) è molto inferiore. Inoltre, anche il gruppo estereo influenza la stabilità termica del polimero. Inserendo nella catena laterale dei gruppi esterei ramificati la temperatura di degradazione diminuisce poiché la presenza di idrogeni beta rispetto al gruppo estereo fanno in modo che si possa avere eliminazione del gruppo laterale. Il politerbutilmetacrilato (PtBMA), ad esempio, presenta una perdita di quasi metà del suo peso prima della degradazione della catena macromolecolare principale che si degrada invece a temperature superiori. La temperatura di inizio degradazione del poliisopropilmetacrilato, invece, scende fino a 100°C, corrispondente alla temperatura di inizio degradazione anche del PtBMA²⁶. Le proprietà sopra descritte sono relative a polimeri ottenuti da una sola unità ripetente, nel caso di copolimeri in cui le unità ripetenti sono diverse le proprietà saranno legate all'influenza dei diversi monomeri sulla base della quantità di ogni unità ripetente presente nel copolimero.

I poliacrilati hanno una struttura leggermente diversa dai polimetacrilati che li porta ad avere proprietà molto differenti: sono meno rigidi poiché anche la catena macromolecolare è meno rigida vista l'assenza del gruppo metilico che si alterna sui carboni della catena principale dei metacrilati. La temperatura di transizione vetrosa per questo si abbassa notevolmente, quella del polietilacrilato, per esempio, risulta pari a -24°C¹⁹.

1.3.3 Applicazioni tipiche dei metacrilati

Il più comune e conosciuto tra i polimetacrilati è il polimetilmetacrilato (PMMA), conosciuto commercialmente con il marchio Plexiglas®, che fu inventato come sostituto sintetico e infrangibile del vetro. Dopo poco fu notata la sua eccezionale biocompatibilità portandolo a diventare un materiale molto utilizzato anche in campo medico e dentistico poiché è un polimero ben tollerato dalla pelle e dalle mucose; il polimero utilizzato per questi scopi viene venduto con il nome commerciale Eupergit®. Grazie a queste proprietà, protesi dentali, lenti a contatto di diversa durezza e strumenti medici che devono entrare a diretto contatto con il sangue sono prodotti in PMMA o suoi derivati nella forma di omopolimeri o di copolimeri²⁷.

Viste le proprietà elencate in precedenza i polimetacrilati tendenzialmente sono utilizzati per oggetti sagomati mentre i poliacrilati vengono utilizzati per oggetti che necessitano di flessibilità ed estensibilità. Il PMMA viene utilizzato per vari oggetti

rigidi; tramite un processo di *casting* con polimerizzazione in massa vengono prodotti oggetti tipo lastre, barre e tubi. I polimetacrilati vengono utilizzati per la produzione di oggetti molto diversi come insegne, sostituti per vetri per prevenire atti vandalici (utilizzati in finestre nelle scuole, finestrini e tettoie per aerei, pannelli utilizzati attorno alle piste da hockey, pannelli protettivi per i cassieri delle banche, box doccia), illuminazione interna ed esterna, lenti e strutture architettoniche (cupole su piscine e stadi, archi tra gli edifici), vasche da bagno e sanitari, lenti per occhiali, otturazioni dentali e vernici.

I polimetacrilati non rigidi, prodotti con polimerizzazione in soluzione o emulsione, vengono utilizzati anch'essi in svariati campi di applicazione: vernici per interni o esterni, vernici per l'automotive, finiture tessili per migliorare le proprietà delle fibre, additivi per oli e fluidi per il motore, mastici e sigillanti^{19,21,22}.

2. SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi è stato svolto presso il gruppo di Polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale. È stato messo a fuoco dettagliatamente il mondo degli *Ultra High Molecular Weight Polymers (UHMWPS)* che grazie all'elevato peso molecolare presentano proprietà uniche che ne permettono l'utilizzo per applicazioni che i polimeri tradizionali non possono svolgere.

Non essendo disponibile in letteratura un valore soglia di peso molecolare valido per tutti i polimeri, è stato scelto il valore di 1000000 g/mol. Durante il lavoro si sono ricercate le condizioni di reazione migliori per ottimizzare la sintesi di polialchilmetacrilati a peso molecolare elevato.

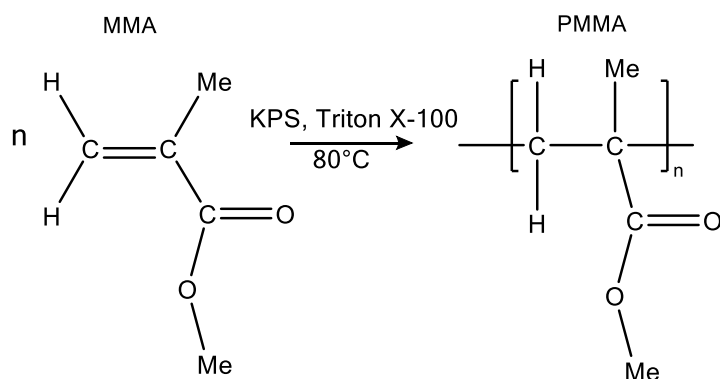
Per ottenere un polimero con queste proprietà è stata scelta la tecnica della polimerizzazione in emulsione in quanto, grazie all'effetto segregazione, viene minimizzato il contributo delle reazioni di terminazione favorendo la crescita delle catene macromolecolari. In particolare, è stato valutato l'effetto della quantità di iniziatore e di tensioattivo impiegati sul peso molecolare medio del materiale finale. Per fare ciò sono state eseguite diverse prove di polimerizzazione utilizzando monomeri metacrilici con catena alifatica laterale di diversa lunghezza.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo lavoro di tesi è stata messa a punto una metodologia per la sintesi di polialchilmetacrilati ad alto peso molecolare sfruttando la tecnica della polimerizzazione in emulsione. Quest'ultima prevede la formazione di micelle che fungono da microreattori in cui avviene la polimerizzazione. Il confinamento delle specie radicaliche all'interno delle micelle permette di minimizzare le reazioni di terminazione e quindi di ottenere catene macromolecolari con grado di polimerizzazione elevato. Per impostare i primi tentativi di sintesi è stato preso come riferimento uno studio riguardante la polimerizzazione in emulsione di polistirene ad altissimo peso molecolare⁵. Seguendo l'impostazione dello studio trovato in letteratura sono state eseguite varie prove di polimerizzazione con diversi monomeri metacrilici variando alcuni dei parametri operativi (rapporto iniziatore:monomero e quantità di tensioattivo) in modo da individuare le condizioni di reazione più adatte. La reazione è stata monitorata prelevando una aliquota dal grezzo di reazione a tempi definiti così da seguire la variazione del peso molecolare nel corso della polimerizzazione. I campioni ottenuti dopo purificazione sono stati caratterizzati con diverse tecniche analitiche.

3.1 SINTESI DEL POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

Le prime prove eseguite sono state effettuate utilizzando il metilmetacrilato (MMA) come monomero di partenza. L'emulsione è stata ottenuta disperdendo in acqua il tensioattivo commerciale Triton X-100 e come iniziatore è stato utilizzato persolfato di potassio (KPS) secondo lo *Schema 1*.



Schema 1: Reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato

In particolare, sono state effettuate diverse polimerizzazioni variando il rapporto molare tra iniziatore e monomero (I:M) o la quantità di tensioattivo presente in soluzione (Tabella 2).

Tabella 2: Prove di sintesi del PMMA

Campioni		Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	Tempo di polimerizzazione (h)
P1_6h	PMMA	5:1000	0,018	6
P1_18h				18
P2_6h	PMMA	4:1000	0,018	6
P2_18h				18
P3_6h	PMMA	3:1000	0,018	6
P3_24h				24
P3_30h				30
P4_6h	PMMA	2:1000	0,018	6
P4_24h				24
P4_30h				30
P5_6h	PMMA	1:1000	0,018	6
P5_24h				24
P5_30h				30
P6_6h	PMMA	1:1000	0,006	6
P6_24h				24
P6_30h				30
P7_6h	PMMA	1:1000	0,024	6
P7_24h				24
P7_30h				30
P8_6h	PMMA	1:1000	0,03	6
P8_24h				24
P8_30h				30
P9_6h	PMMA	1:10000	0,018	6
P9_24h				24
P9_30h				30
P10_6h	PMMA	1:5000	0,018	6
P10_24h				24
P10_30h				30
P11_6h	PMMA	1:5000	0,103	6
P11_24h				24
P11_30h				30

Tutte le prove sono state eseguite a 80°C, effettuando delle aggiunte di una miscela fresca di monomero, tensioattivo e acqua (in assenza di iniziatore) allo scopo di mantenere elevata la quantità di monomero presente per tutta la durata della polimerizzazione e costante il rapporto tensioattivo:monomero scelto per la prova in esame. La velocità di polimerizzazione radicalica, infatti, è proporzionale alla

concentrazione di monomero. Quest'ultima, con l'avanzare della polimerizzazione, diminuisce portando, come conseguenza, ad un rallentamento della reazione. Le aggiunte successive di monomero dovrebbero permettere di mantenere alta la velocità di polimerizzazione lungo tutta la durata della reazione. Non è stato aggiunto altro iniziatore per evitare la formazione di nuovi radicali, e quindi nuove catene, e spingere la crescita delle catene già attive. Prima di ogni aggiunta, una piccola aliquota del grezzo di reazione è stata prelevata e analizzata allo scopo di monitorare la polimerizzazione.

L'avvenuta polimerizzazione è stata verificata tramite analisi FT-IR in modalità ATR e NMR del materiale ottenuto dopo purificazione. I polimeri ottenuti sono stati analizzati anche attraverso Cromatografia a Permeazione di Gel (GPC) allo scopo di valutare l'effetto delle condizioni operative sul peso molecolare medio e sulla polidispersità dei campioni. Le proprietà termiche sono invece state determinate mediante Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) e Analisi Termogravimetrica (TGA).

3.1.1 Caratterizzazione spettroscopica FT-IR in modalità ATR e ¹H-NMR

L'avvenuta polimerizzazione è stata confermata mediante analisi FT-IR in modalità ATR. Negli spettri dei derivati polimerici (*Figura 14*), che risultano tutti simili tra loro, si nota la scomparsa della banda intorno a 1635 cm^{-1} relativa allo stretching del doppio legame metacrilico, presente invece negli spettri del monomero.

Confrontando gli spettri del monomero e del polimero si può inoltre notare uno shift della banda relativa allo stretching del C=O estereo da 1710 cm^{-1} ca. a 1726 cm^{-1} ca. L'incremento del numero d'onda è in accordo con la minore delocalizzazione elettronica del gruppo estereo causata dalla scomparsa del doppio legame metacrilico. Lo spettro del PMMA riportato in *Figura 14* mostra inoltre la presenza di bande tra $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ caratteristiche dello stretching simmetrico e asimmetrico dei C-H alifatici²⁸⁻³⁰. I segnali 1434 cm^{-1} e 1387 cm^{-1} sono invece tipici del bending dei C-H alifatici. Tra 1268 e 1146 e tra 1434 cm^{-1} e 1387 cm^{-1} sono presenti diverse bande dovute alle vibrazioni e allo stretching simmetrico e asimmetrico dei legami del gruppo estereo^{28,31}. A numeri d'onda più bassi, tra 986 e 966 cm^{-1} e tra 840 e 810 cm^{-1} ci sono due bande legate allo stretching rispettivamente dei legami C-C e del sistema C-O-C^{28,31}.

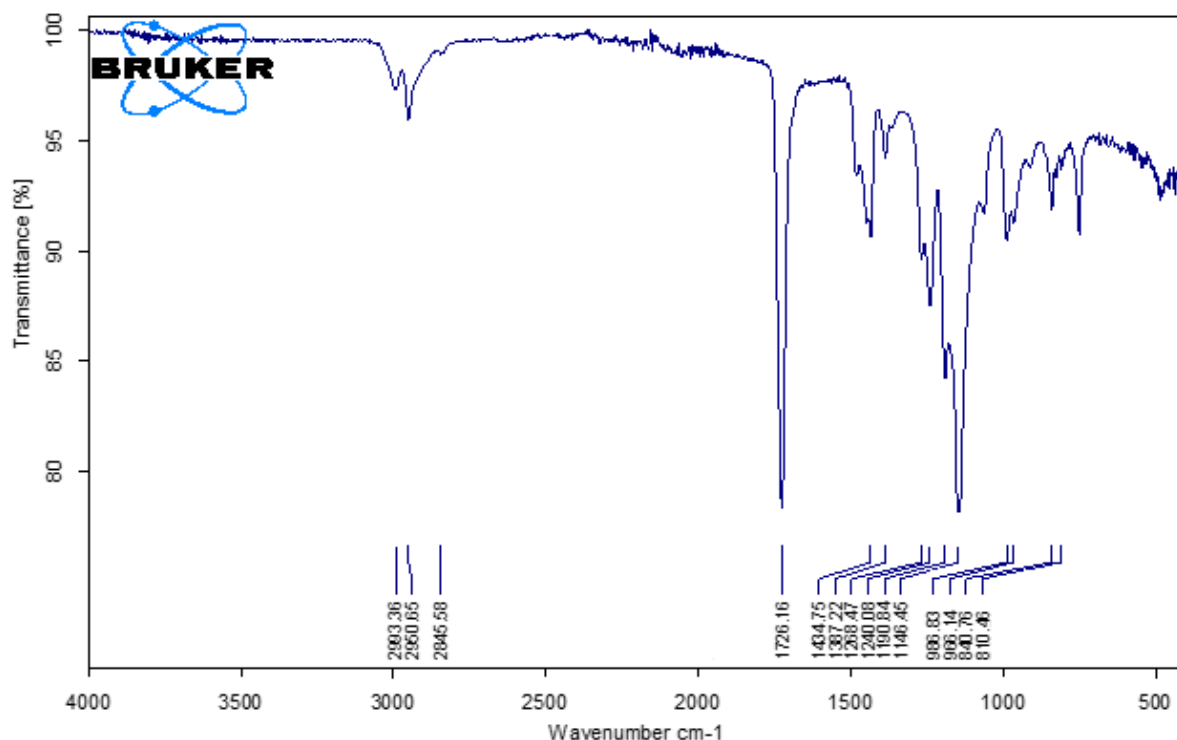


Figura 14: Spettro FT-IR in modalità ATR del PMMA ottenuto utilizzando I/M = 5:1000 e concentrazione del tensioattivo pari a 0,018 g_T/ml_M.

La struttura delle macromolecole ottenute è stata confermata anche dall'analisi ¹H-NMR. Gli spettri dei campioni ottenuti (Figura 15), tutti praticamente sovrapponibili tra loro, mostrano innanzitutto un allargamento dei segnali tipico dei materiali polimerici (effetto *spin-lattice*). Si notano inoltre tutti i segnali tipici del PMMA: tre protoni metossilici a 3,6 ppm, i due protoni metilenici della catena principale a 1,8 ppm e i protoni del CH₃ metacrilico nel range 1.0-0.7 ppm. La completa scomparsa dei segnali a 6,1 e 5,6 ppm³², accompagnata dallo shift dei protoni del CH₃ metacrilico a campi più alti, conferma l'avvenuta polimerizzazione e l'assenza di monomero non reagito^{29,33}.

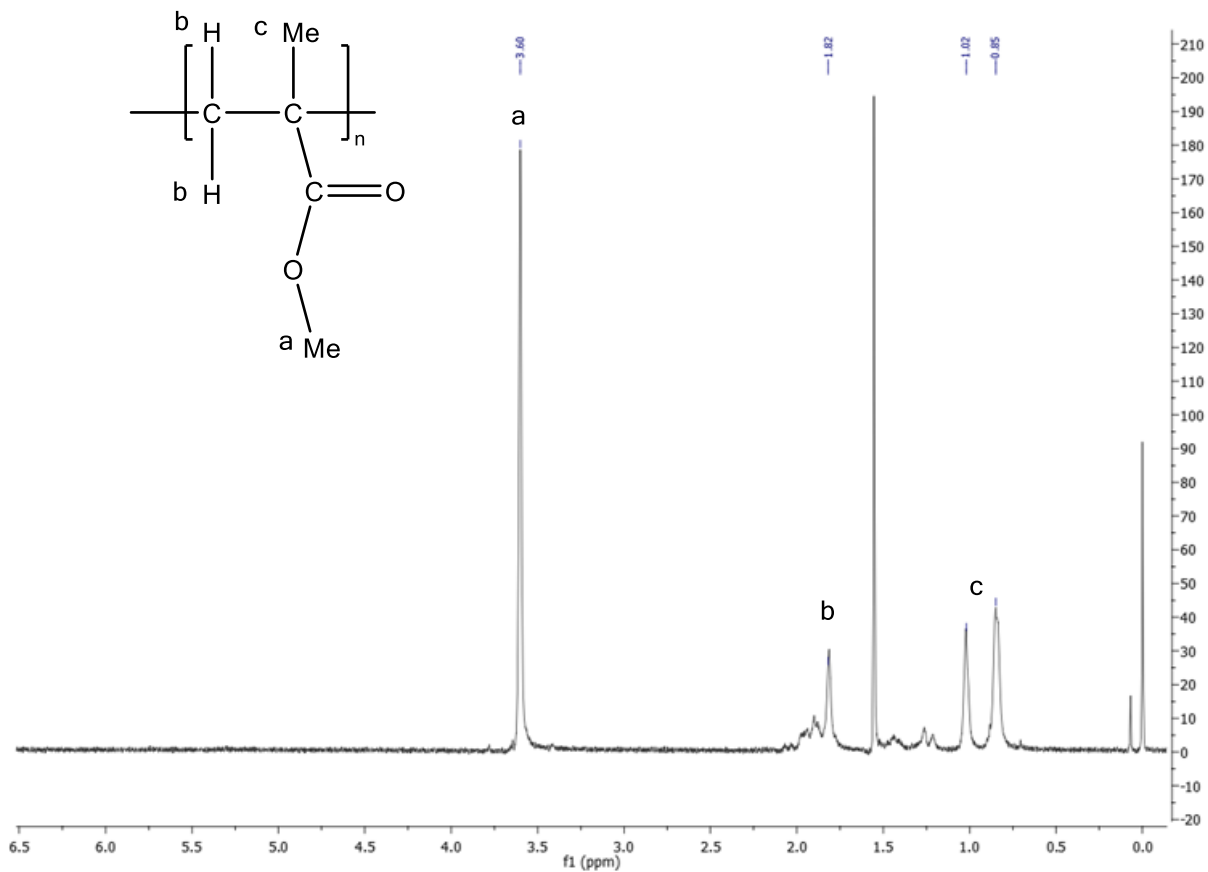


Figura 15: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di un campione di PMMA purificato

3.1.2 Caratterizzazione termica

Le proprietà termiche di tutti i campioni ottenuti sono state studiate tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA). I termogrammi DSC di tutti i campioni polimerici (Figura 16) sono risultati simili tra loro, mostrando solo transizioni del secondo ordine riconducibili alla transizione di fase dallo stato vetroso a quello gommoso del PMMA (T_g intorno ai 120°C in secondo riscaldamento). Le analisi sono state condotte con rampe di riscaldamento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in atmosfera inerte. Non sono visibili picchi riconducibili a fusione in quanto il polimero prodotto è completamente amorfo.

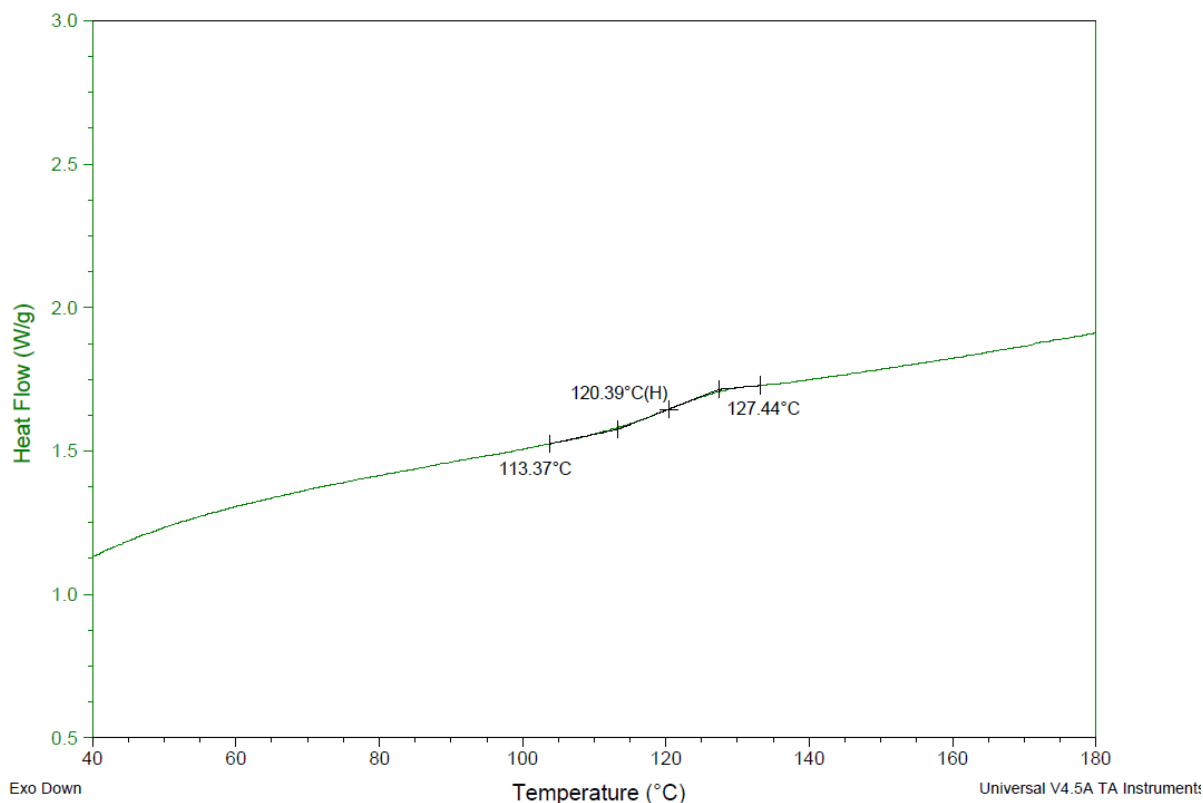


Figura 16: Analisi DSC (Il riscaldamento) del campione P1_24h

Mediante analisi termogravimetrica è stata studiata la stabilità termica del polimero in atmosfera inerte. In *Figura 17* è riportata la curva termogravimetrica ottenuta dall'analisi eseguita sul campione P1_24h come esempio per tutti gli altri campioni di polimetilmetacrilato che mostrano un andamento del tutto analogo. I polimeri ottenuti mostrano una temperatura di degradazione (onset) intorno ai 264°C (T_{d0}) e mostrano due perdite di peso, come evidenziato dalla derivata prima. La prima perdita di peso, che mostra massima velocità a circa 290°C (T_{d1}), è dovuta alla rottura dei legami più deboli e dei gruppi terminali; la seconda [372°C (T_{d2})] è invece attribuita alla rottura dei legami della catena principale (depolimerizzazione)³⁴.

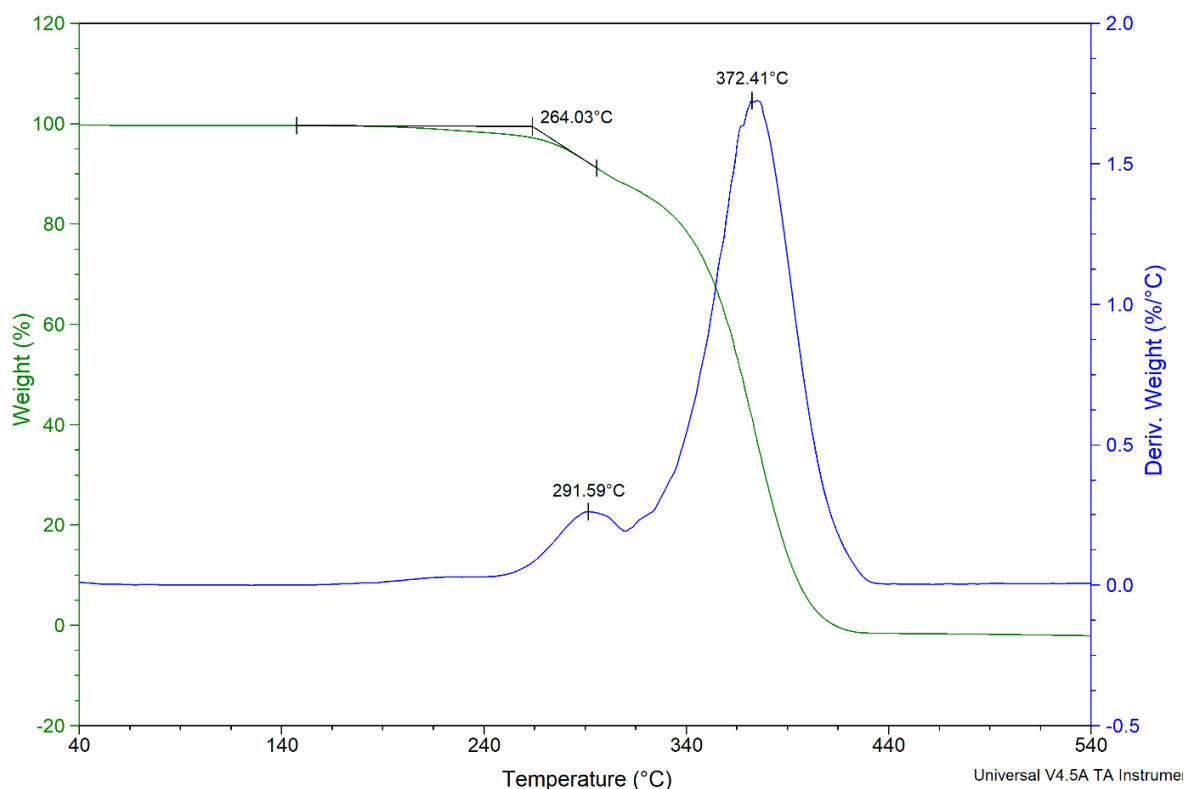


Figura 17: Curva termogravimetrica del campione P1_24h (in verde) e derivata della curva termogravimetrica (in blu)

3.1.3 Analisi GPC

Tutti i campioni sono stati analizzati tramite *Gel Permeation Chromatography* (GPC) per determinarne il peso molecolare medio e la polidispersità. Lo strumento è stato calibrato con standard monodispersi di polistirene a peso noto. L'utilizzo di standard con natura chimica diversa rispetto ai campioni da analizzare può causare l'ottenimento di pesi molecolari medi significativamente diversi rispetto a quelli reali, in quanto la GPC separa le macromolecole sulla base del loro volume idrodinamico. Per ovviare a questo problema, è possibile utilizzare la calibrazione universale introdotta da Benoit (Equazione 9) che prevede di plottare il prodotto della viscosità intrinseca $[\eta]$ e del peso molecolare (M), che è proporzionale al volume idrodinamico, vs il tempo di ritenzione degli standard^{35,36}. Combinando l'equazione di calibrazione universale di Benoit (Equazione 9) con la relazione empirica di Mark-Houwink (Equazione 10) si ottiene l'Equazione 11 che permette di calcolare il peso molecolare medio reale (\overline{M}_x) del polimero x a partire dal peso molecolare apparente determinato con una calibrazione con standard diversi dal polimero in esame³⁵.

Equazione 9 $[\eta]_{std} M_{std} = [\eta]_x \overline{M}_x$

Equazione 10 $[\eta] = K \overline{M}^\alpha$

Equazione 11 $\overline{M}_x = \left(\frac{K_{std}}{K_x} M_{std}^{\alpha_{std}+1} \right)^{\frac{1}{\alpha_x+1}}$

Nelle equazioni sopra descritte $[\eta]$ rappresenta la viscosità intrinseca, \overline{M} è il peso molecolare medio, K e α sono i parametri di Mark-Houwink che per la maggior parte dei polimeri commerciali sono tabulati e i pedici x e std indicano rispettivamente il campione in esame e lo standard utilizzato per la taratura dello strumento.

Le equazioni sopra descritte possono essere utilizzate per il calcolo del peso molecolare medio reale sia numerale (\overline{M}_n) che ponderale (\overline{M}_w)^{35,36}.

I pesi molecolari ottenuti dalle misure GPC sono stati quindi corretti secondo l'Equazione 11, utilizzando i parametri di Mark-Houwink riassunti in Tabella 3.

Tabella 3: Parametri di Mark-Houwink K e α utilizzati per il polistirene e PMMA³⁶

Polimero	Kx10 ⁻⁵ /(dL/g)	α
Polistirene	11,4	0,716
Polimetilmetacrilato	9,44	0,719

Come detto precedentemente sono state svolte numerose prove di polimerizzazione variando il rapporto iniziatore:monomero (I:M) o la concentrazione del tensioattivo impiegato. L'analisi GPC, secondo la modalità appena descritta, ha permesso di valutare l'effetto delle condizioni di polimerizzazione sul peso molecolare medio dei polimeri ottenuti e quindi individuare quelle che favoriscono l'ottenimento di catene più lunghe.

3.1.3.1 Variazione del rapporto I:M

Per prima cosa è stato valutato l'effetto della variazione del rapporto iniziatore:monomero (I:M). Le polimerizzazioni sono state effettuate mantenendo costanti tutti gli altri parametri, tra cui la concentrazione di tensioattivo (0,018 g_T/ml_M calcolata come grammi di tensioattivo/millilitri di monomero), variando solo I:M (Tabella 4). In Tabella 4 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi GPC dei materiali ottenuti e dei campionamenti a tempi intermedi.

Tabella 4: Sintesi di PMMA mediante polimerizzazione in emulsione con $[T]=0,018 \text{ g}_T/\text{ml}_M$ e rapporto iniziatore:monomero variabile

Sample		Rapporto molare I:M	Tempo di reazione (h)	$\overline{M}_n(\text{g/mol})$	$\overline{M}_w(\text{g/mol})$	PD
P1_6h	PMMA	5:1000	6	73000	241000	3,3
P1_18h			18	77000	240000	3,2
P2_6h	PMMA	4:1000	6	98000	338000	3,4
P2_18h			18	106000	381000	3,6
P3_6h	PMMA	3:1000	6	181000	628000	3,5
P3_24h			24	262000	931000	3,6
P3_30h			30	254000	1007000	4,0
P4_6h	PMMA	2:1000	6	158000	641000	4,0
P4_24h			24	222000	900000	4,1
P4_30h			30	466000	1280000	2,8
P5_6h	PMMA	1:1000	6	174000	737000	4,3
P5_24h			24	191000	839000	4,4
P5_30h			30	730000	1660000	2,3

Riportando in grafico i pesi molecolari medi ponderali dei campioni ottenuti dopo 6 ore di polimerizzazione (*Figura 18*), prima dell'aggiunta di miscela fresca, si nota che al diminuire del rapporto I:M si ottengono macromolecole più lunghe, in accordo con quanto riportato da Zhao C. *et al.* per la sintesi del polistirene⁵. Per spiegare questo andamento, bisogna tenere conto che la velocità di una polimerizzazione radicalica è direttamente proporzionale alla concentrazione del monomero, la quale diminuisce col procedere della reazione. Diminuendo la quantità di iniziatore nella miscela di reazione iniziale, e quindi il numero delle catene in accrescimento, il monomero viene consumato più lentamente mantenendo più alta la velocità di polimerizzazione. Di conseguenza si ottengono macromolecole con pesi molecolari più elevati.

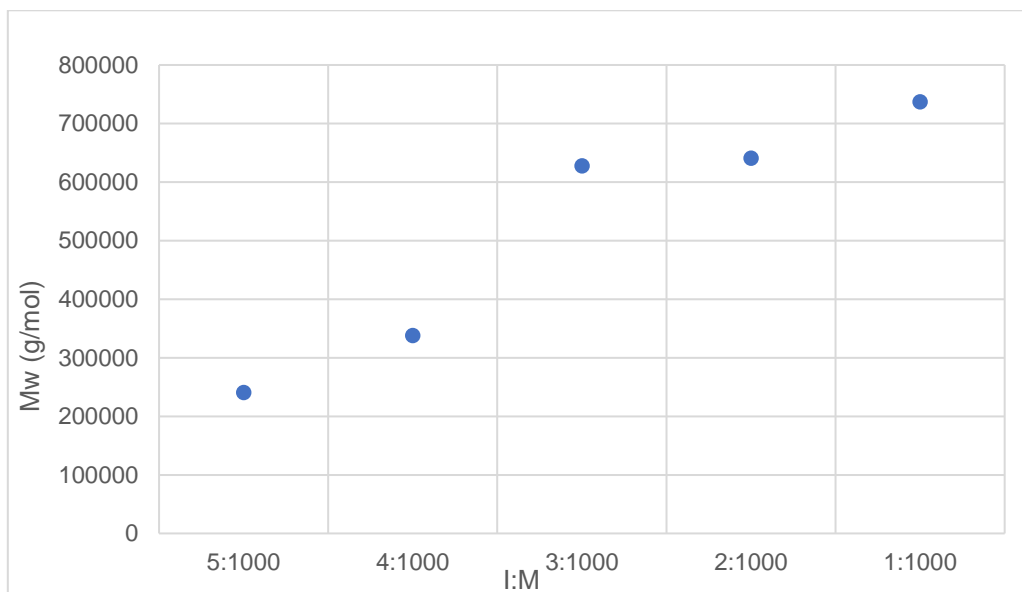


Figura 18: Andamento del peso molecolare medio ponderale in funzione del rapporto I:M dei campioni ottenuti dopo 6 ore di polimerizzazione; $[T] = 0,018 \text{ g}_T/\text{ml}_M$.

Allo scopo di mantenere alta la concentrazione di monomero nella miscela di reazione, sono state effettuate delle aggiunte successive di una soluzione acquosa contenente monomero, tensioattivo e acqua. Come si vede dai dati riportati in *Tabella 4* e in *Figura 19*, dopo l'aggiunta di monomero fresco, il peso molecolare medio ponderale del campione ottenuto con I:M=5:1000 (P1) risulta costante. Diminuendo I:M (=4:1000, P2), il peso molecolare medio ponderale del polimero finale mostra un aumento del 13% (da 338000 a 381000 g/mol).

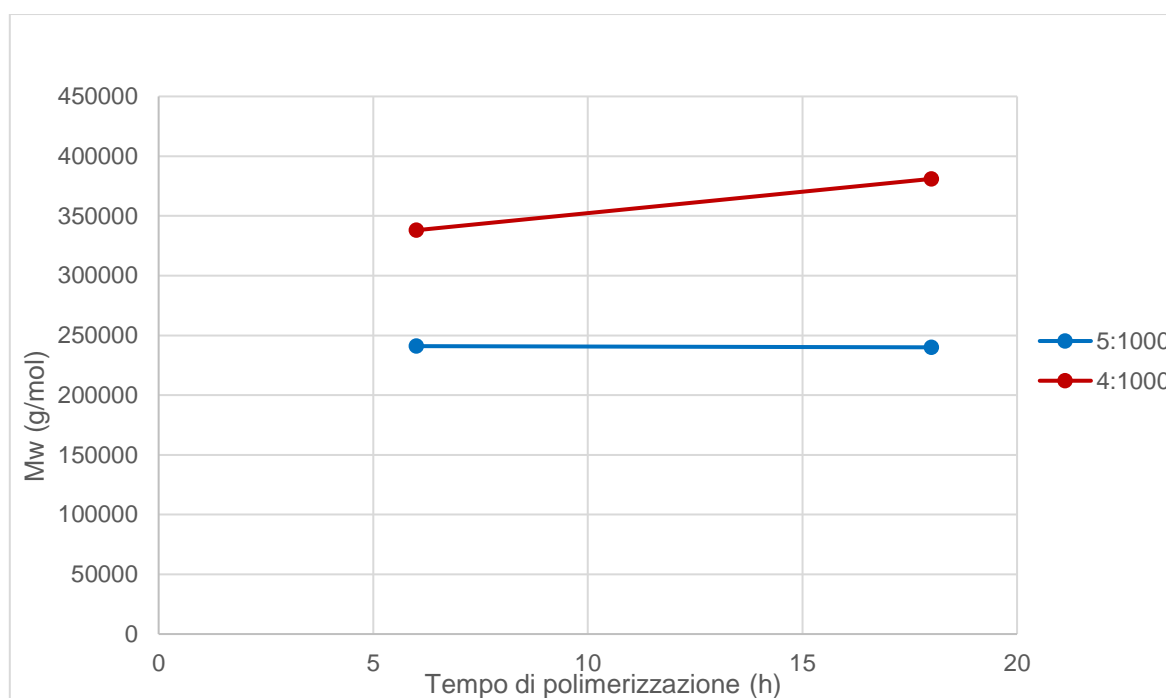


Figura 19: Andamento del peso molecolare medio ponderale in funzione del tempo di polimerizzazione dei campioni P1 e P2 (I:M=5:1000 e 4:1000 rispettivamente); $[T] = 0,018 \text{ g}_T/\text{ml}_M$.

Visti questi primi risultati incoraggianti, si è deciso di fare delle prove con rapporto iniziatore:monomero più basso, in quanto abbiamo visto che abbassandolo si ottengono pesi molecolari medi maggiori (Figura 19). Si è deciso di effettuare due aggiunte successive, a 6 e 24 ore, e portare il tempo di reazione a 30 ore.

Il grafico riportato in Figura 20 mostra che dopo la prima aggiunta, a 24 ore di reazione, il peso molecolare medio ponderale di tutti i campioni è aumentato. Questo aumento risulta essere funzione della quantità di iniziatore usato: all'aumentare di I:M la variazione risulta maggiore. Il campione ottenuto con I:M=1:1000 (P5) mostra un aumento del 14%, I:M=2:1000 (P4) del 40% e I:M=3:1000 (P3) del 48%.

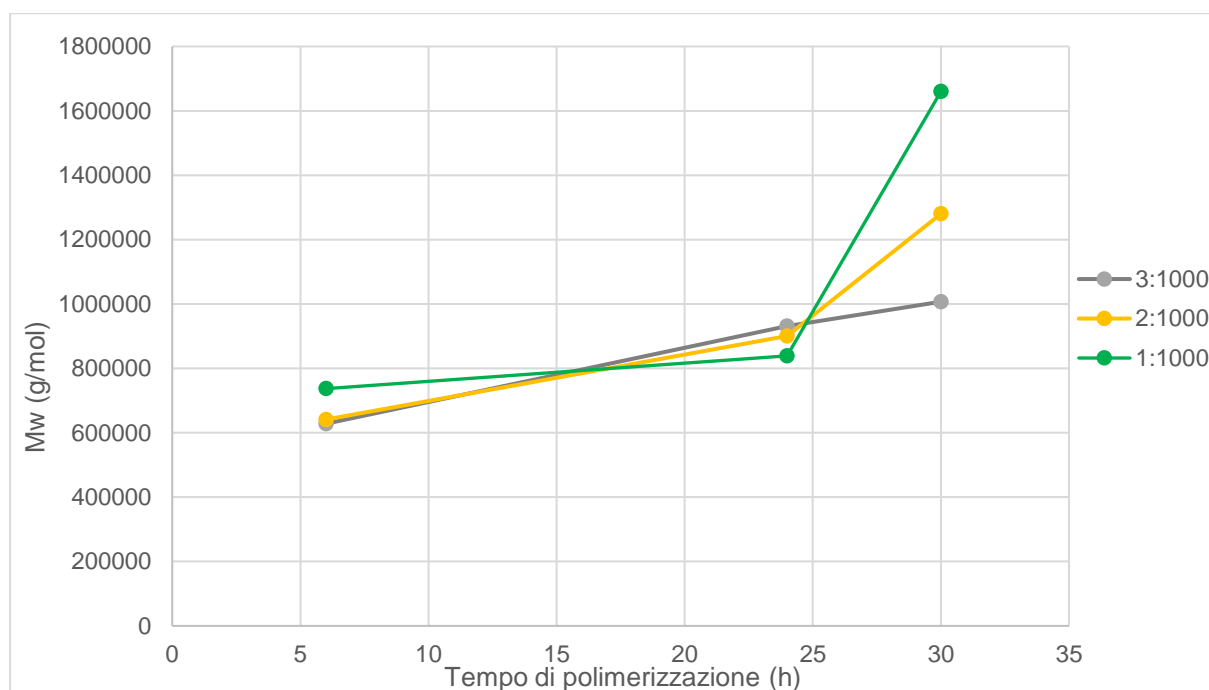


Figura 20: Andamento dei pesi molecolari in funzione del tempo di polimerizzazione dei campioni P3 - P5 (I:M=3:1000, 2:1000 e 1:1000 rispettivamente); $[T]=0,018 \text{ g}_T/\text{ml}_M$.

Effettuando un'ulteriore aggiunta, però, l'andamento si inverte: il campione con minore quantità di iniziatore (I:M=1:1000, P5) dopo altre 6 ore di reazione raddoppia il proprio peso molecolare medio ponderale. La variazione risulta elevata anche con I:M=2:1000 (P4, aumento del 42%), mentre aumentando ancora l'iniziatore (I:M=3:1000, P3) l'incremento è solo dell'8% (Figura 20).

La velocità con cui si consuma il monomero in una polimerizzazione radicalica aumenta aumentando la quantità di iniziatore impiegato. Quando quest'ultimo viene impiegato in grandi quantità si generano numerose specie radicaliche che attivano altrettante catene polimeriche. Questo, però, aumenta la probabilità che avvengano reazioni di terminazione tra i radicali generati e le catene polimeriche in accrescimento

o tra catene attive portando alla formazione di una catena polimerica morta. Il tempo di vita delle specie radicaliche e delle catene attive diminuisce portando a pesi molecolari bassi⁵. I pesi molecolari tendono ad aumentare notevolmente diminuendo il rapporto iniziatore:monomero poiché diminuisce la concentrazione di radicali presenti nelle micelle grazie anche all'effetto segregazione che si verifica con la polimerizzazione in emulsione. Questo porta ad un rallentamento delle reazioni di terminazione e ad un aumento del tempo di vita di radicali e catene polimeriche attive. Con tempi di reazione lunghi il monomero viene consumato e nel corso della reazione il rapporto tra le specie radicaliche (comprese di radicali generati dall'iniziatore e catene in accrescimento) e il monomero aumenta rallentando la polimerizzazione⁵. Al fine di evitare questo problema si sceglie di fare due aggiunte di una soluzione di monomero fresco, tensioattivo e acqua mantenendo il tempo di reazione a 30 ore per dare alle catene attive il tempo di crescere.

La polidispersità (PD) riscontrata si attesta per tutti i campioni in un range compreso tra 3 e 4,5. Questi valori sono tipici della tecnica di polimerizzazione radicalica in emulsione, che non permette di controllare la PD del materiale finale. Si assiste ad un leggero calo nelle due prove con rapporto I:M più basso, solo nel campione a 30 ore di polimerizzazione. Questo fenomeno può essere correlato al fatto che per lunghi tempi di reazioni, le catene hanno la possibilità di crescere più uniformemente.

Le prove effettuate hanno quindi messo in evidenza l'effetto del rapporto iniziatore:monomero sul grado di polimerizzazione del polimero finale. In particolare, nelle condizioni di reazione utilizzate, per ottenere polimeri con alti pesi molecolari medi conviene lavorare con I:M=1:1000.

Visti i risultati ottenuti, nelle prove successive, effettuate allo scopo di valutare l'effetto della concentrazione di tensioattivo, il rapporto molare iniziatore:monomero è stato mantenuto fisso 1:1000.

3.1.3.2 Variazione della concentrazione di tensioattivo

Per rendere più stabili le micelle e permettere alle catene di polimero in accrescimento di raggiungere pesi molecolari ancora più elevati, sono state effettuate delle prove di polimerizzazione del MMA variando la concentrazione di tensioattivo (*Tabella 5*).

Tabella 5: Prove di sintesi di PMMA con I:M=1:1000 variando la concentrazione di tensioattivo

Sample		Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	Tempo di reazione (h)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	PD
P6_6h	PMMA	0,006	6	226000	602000	2,7
P6_24h			24	339000	883000	2,6
P6_30h			30	362000	924000	2,6
P5_6h	PMMA	0,018	6	174000	737000	4,3
P5_24h			24	191000	839000	4,4
P5_30h			30	730000	1660000	2,3
P7_6h	PMMA	0,024	6	278000	840000	3,0
P7_24h			24	348000	984000	2,8
P7_30h			30	361000	1106000	3,1
P8_6h	PMMA	0,03	6	304000	885000	2,9
P8_24h			24	384000	1099000	2,9
P8_30h			30	408000	1099000	2,7

La concentrazione del tensioattivo deve restare all'interno di un intervallo determinato poiché un eccessivo aumento o diminuzione potrebbe rendere le micelle instabili e inibire il trasporto del monomero all'interno delle micelle attive⁵. In questo lavoro è stato studiato l'effetto della variazione della concentrazione di Triton X-100 nel range 0,006-0,03 g_T/ml_M. Il rapporto I:M, invece, è stato mantenuto costante e pari a 1:1000 visti gli alti pesi molecolari medi ottenuti nelle prove precedenti.

In maniera analoga alle prove precedenti sono state prelevate nel corso del tempo di polimerizzazione, durato 30 ore, due aliquote, a 6 e 24 ore, per monitorare la variazione del peso molecolare nel corso della reazione. Riportando in grafico il peso molecolare medio ponderale dei campioni ottenuti dopo 6 ore di reazione all'aumentare della concentrazione di tensioattivo (*Figura 21*) si nota un andamento crescente. Ciò sembra suggerire una stabilizzazione delle micelle e un migliore trasferimento del monomero dalla soluzione alle micelle, dove può reagire velocemente con la catena propagante⁵.

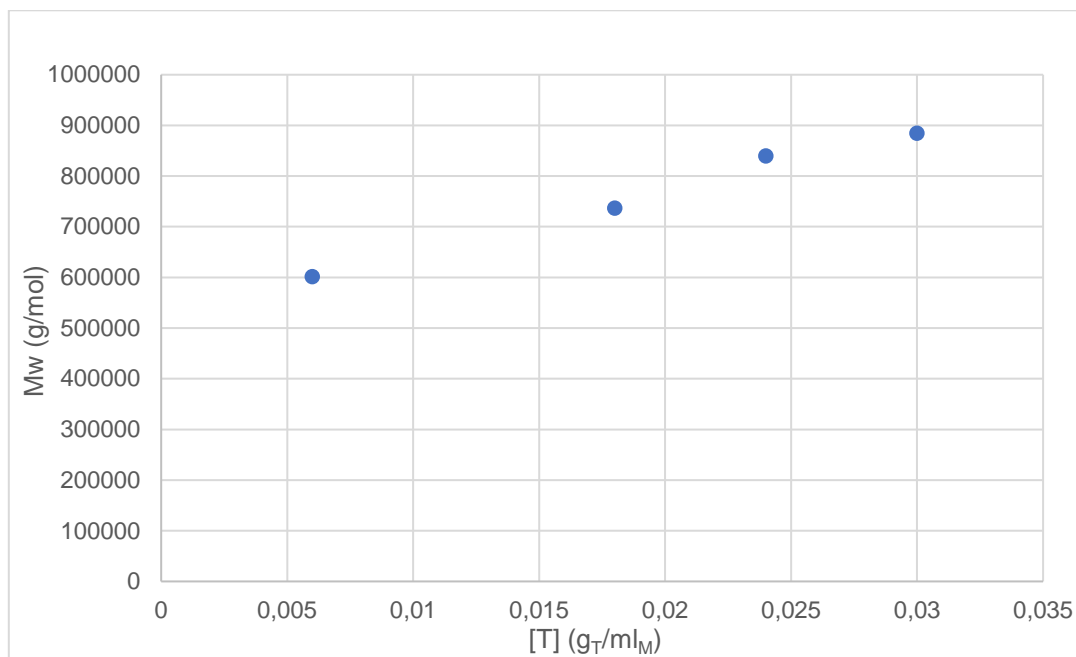


Figura 21: Andamento del peso molecolare medio ponderale in funzione della concentrazione di tensioattivo (dopo 6 ore di polimerizzazione)

Dopo le aggiunte di soluzione contenente monomero e tensioattivo (Figura 22), si nota solo un leggero aumento del peso molecolare medio ponderale per tutte le prove. Solo il campione ottenuto con concentrazione di tensioattivo 0,018 g_T/ml_M mostra un improvviso aumento di grado di polimerizzazione dopo la seconda aggiunta.

Come indicato nello studio di Zhao C. *et al.*⁵ esiste una concentrazione ottimale di tensioattivo che permette contemporaneamente di stabilizzare le micelle contenenti le macromolecole in crescita e a favorire il trasporto del monomero al loro interno. Nel sistema da noi preso in considerazione (I:M=1:1000), questa concentrazione sembra essere circa 0,018 g_T/ml_M che ha permesso di ottenere un PMMA con peso molecolare medio ponderale di 1660000 g/mol (Figura 22).

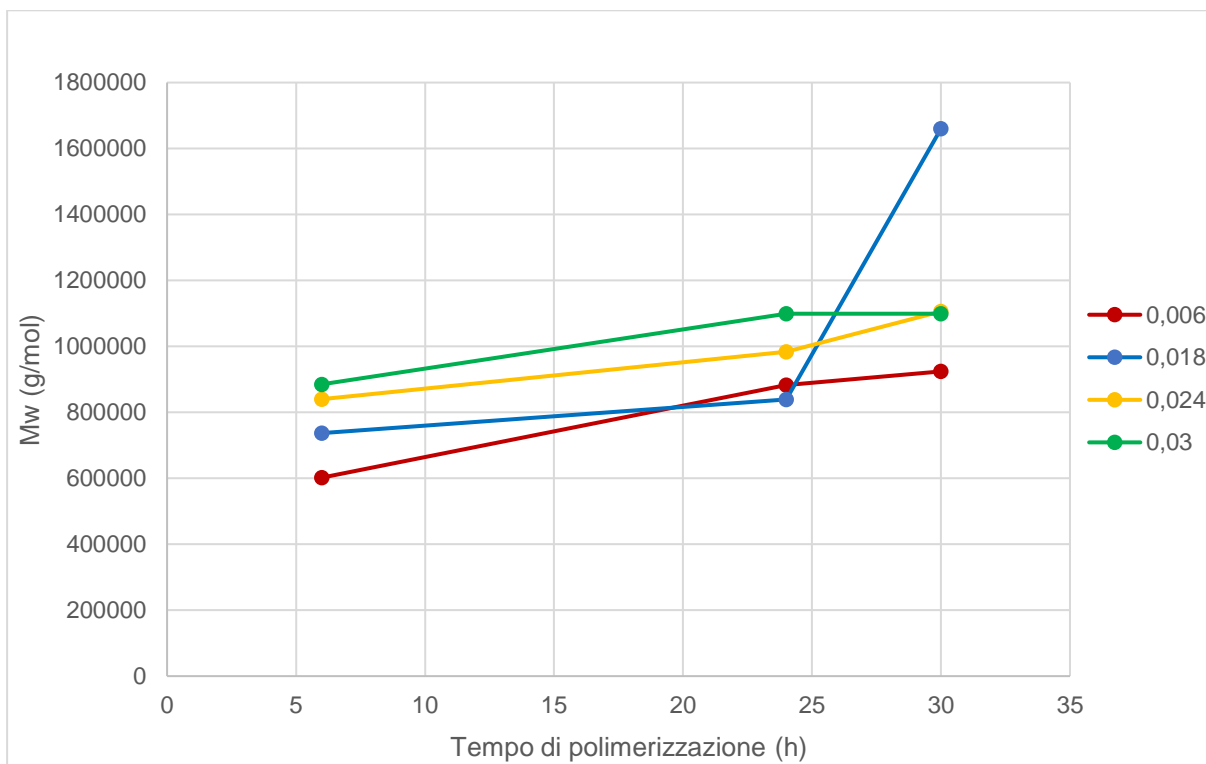


Figura 22: Andamento del peso molecolare medio ponderale in funzione del tempo di polimerizzazione al variare della concentrazione di tensioattivo; (I:M=1:1000)

3.1.3.3 Ottimizzazione rapporto I:M

Per testare se con questo monomero e questa tecnica di polimerizzazione fosse possibile ottenere pesi molecolari medi ancora superiori, sono state eseguite due prove mantenendo fissa la concentrazione di tensioattivo (0,018 g_T/ml_M) ed abbassando notevolmente quella dell'iniziatore spingendosi fino a rapporti molari pari a 1:10000 e 1:5000 (Tabella 6).

Tabella 6: Polimerizzazioni eseguite con concentrazione di [T]=0,018 g_T/ml_M) e rapporto I:M variabile

Sample	Rapporto molare I:M	Tempo di reazione (h)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	PD
P9_6h	1:10000	6	534000	950000	1,8
P9_24h		24	798000	1274000	1,6
P9_30h		30	749000	1369000	1,8
P10_6h	1:5000	6	939000	1643000	1,8
P10_24h		24	1104000	1713000	1,6
P10_30h		30	1134000	1896000	1,7

Durante la polimerizzazione si è notato in entrambi i test la formazione di un solido, che è risultato essere il polimero precipitato. Nelle condizioni utilizzate, quindi, al procedere della reazione le micelle non risultano più stabili e il polimero fuoriesce da esse, precipitando. Ciò può essere dovuto agli alti pesi molecolari raggiunti dalle macromolecole, come dimostrato dai dati GPC riportati in Tabella 6.

Riportando in grafico i dati ottenuti (Figura 21) si può notare che già dopo 6 ore di reazione, lavorando con I:M=1:5000 si ottiene un materiale con peso molecolare medio ponderale molto elevato (1643000 g/mol), superiore a quello mostrato con I:M=1:1000, che cresce ancora dopo le aggiunte, fino a raggiungere quasi 2000000 g/mol. Diminuendo ulteriormente la quantità di iniziatore (I:M=1:10000), però, \overline{M}_w dopo 6 ore risulta più basso, tornando a valori più vicini a quelli ottenuti con I:M=1:1000. Dopo le aggiunte si ha un incremento di peso molecolare, ma più graduale. Ciò può essere dovuto alla bassa quantità di iniziatore che porta alla formazione di un numero limitato di catene propaganti.

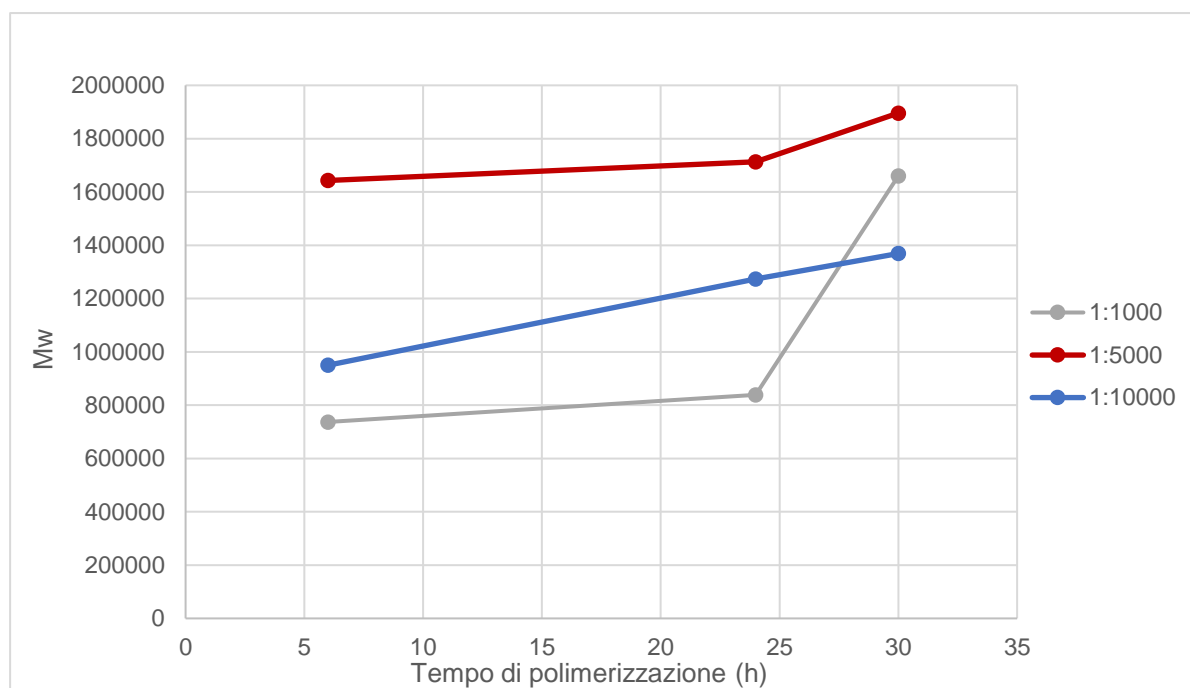


Figura 21: Andamento dei pesi molecolari in funzione del tempo di polimerizzazione con $[T]=0,018$ g_T/ml_M e con I:M=1:10000, 1:5000 e 1:1000

Come si evince dalla Tabella 6 l'indice di polidispersità (PD) risulta essere molto più basso in queste prove, oscillando tra 1,6 e 1,8, mentre nelle prove precedenti rimaneva sempre compreso tra 2,3 e 4,4. Lavorando con basse quantità di iniziatore, la polimerizzazione sembra procedere in modo più controllato. Si deve inoltre tenere conto che ad elevati pesi molecolari le macromolecole tendono a precipitare, favorendo quindi la propagazione delle catene più corte.

Allo scopo di aumentare la stabilità delle micelle e di evitare, o almeno di limitare, la precipitazione delle catene in crescita, è stata condotta una prova di polimerizzazione, P11, con I:M=1:5000, in presenza di maggiore quantità di tensioattivo (0,103 g_T/ml_M).

Tabella 7: Prove di polimerizzazione eseguite con concentrazione di tensioattivo variabile e rapporto $I:M=1:5000$

Campioni		Concentrazione Tensioattivo (g_T/ml_M)	Tempo di reazione (h)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	PD
P10_6h	PMMA	0,018	6	939000	1643000	1,8
P10_24h			24	1104000	1713000	1,6
P10_30h			30	1134000	1896000	1,7
P11_6h	PMMA	0,103	6	809000	1816000	2,3
P11_24h			24	866000	1980000	2,3
P11_30h			30	1189000	2314000	2,0

I dati riportati in *Tabella 7* e *Figura 23* mettono in evidenza, che aumentando la concentrazione di tensioattivo è possibile ottenere materiali con grado di polimerizzazione ancora superiore. Sembra quindi che le micelle in queste condizioni siano più stabili, permettendo una miglior crescita del polimero. Anche la polidispersità è aumentata tornando a valori superiori a 2.

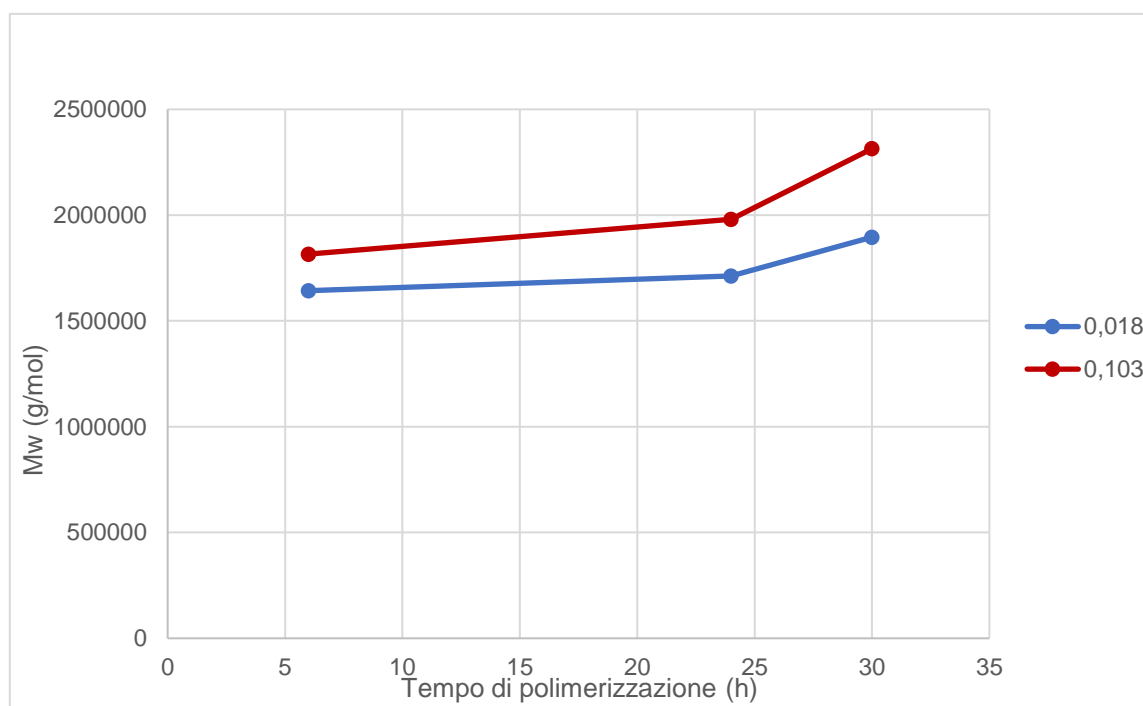
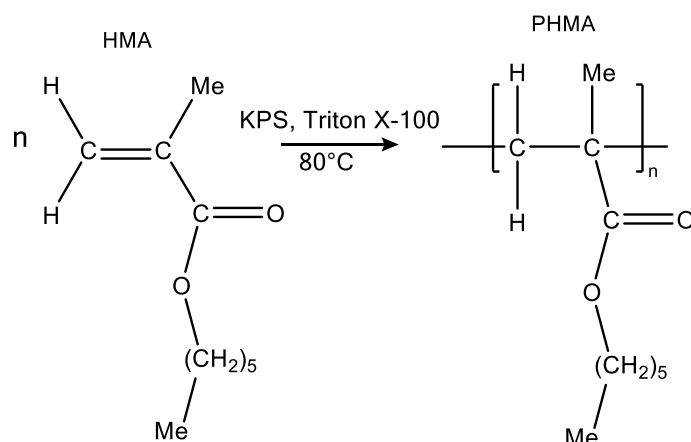


Figura 23: Andamento dei pesi molecolari in funzione del tempo di polimerizzazione con rapporto $I:M=1:5000$ e $[T]$ diversa

3.2 SINTESI DEL POLIESILMETACRILATO (PHMA)

Prove di polimerizzazioni simili a quelle mostrate nei paragrafi precedenti, sono state effettuate utilizzando esilmetacrilato (HMA) come monomero di partenza (*Schema 2*).



Schema 2 :Reazione di polimerizzazione dell'HMA

In questo caso la sintesi è stata condotta a 80°C per 24 ore, mantenendo costante la concentrazione di tensioattivo, variando il rapporto I:M (*Tabella 8*). Non sono state effettuate aggiunte né campionamenti intermedi visti i bassissimi livelli di conversione riscontrati. La conversione è stata determinata tramite ¹H-NMR andando a confrontare l'area dei segnali tipici del monomero (=CH₂ a 6,1 e 5.6 ppm) con quelli del polimero (OCH₂ a 3.9 ppm). Come mostrato in *Tabella 9*, la conversione in tutte le prove risulta particolarmente bassa (intorno al 5%). La bassa velocità di polimerizzazione mostrata dall'HMA può essere dovuta in parte alla presenza della catena alifatica laterale e forse alla presenza di tracce di inibitore, nonostante il monomero sia stato distillato prima dell'uso.

Tabella 8: Prove di polimerizzazione del PHMA

Sample	Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	Tempo di polimerizzazione (h)	Conversione %
P12	PHMA 1:1000	0,103	24	6
P13	PHMA 1:2500	0,103	24	5
P14	PHMA 1:5000	0,103	24	5

3.2.1 Caratterizzazione spettroscopica FT-IR in modalità ATR e ¹H-NMR

In *Figura 24* è riportato lo spettro ottenuto dall'analisi FT-IR in modalità ATR di un campione di poliesilmetacrilato sintetizzato, come riferimento per tutti gli altri in quanto mostrano tutti gli stessi segnali. Anche in questo caso la scomparsa negli spettri FT-IR della banda intorno a 1635 cm⁻¹ relativa allo stretching del doppio legame metacrilico,

presente invece negli spettri dei monomeri, ha confermato l'avvenuta polimerizzazione e l'assenza di monomero non reagito. Gli altri segnali sono attribuibili analogamente a quanto visto per il PMMA in quanto le strutture molecolari dei due monomeri sono identiche e presentano gli stessi gruppi funzionali ad eccezione del maggior numero di gruppi metilenici contenuti nella catena laterale esterea dell'esilmetacrilato che intensificano la banda tra 3000 e 2850 cm^{-1} dovuta allo stretching dei legami C-H alifatici.

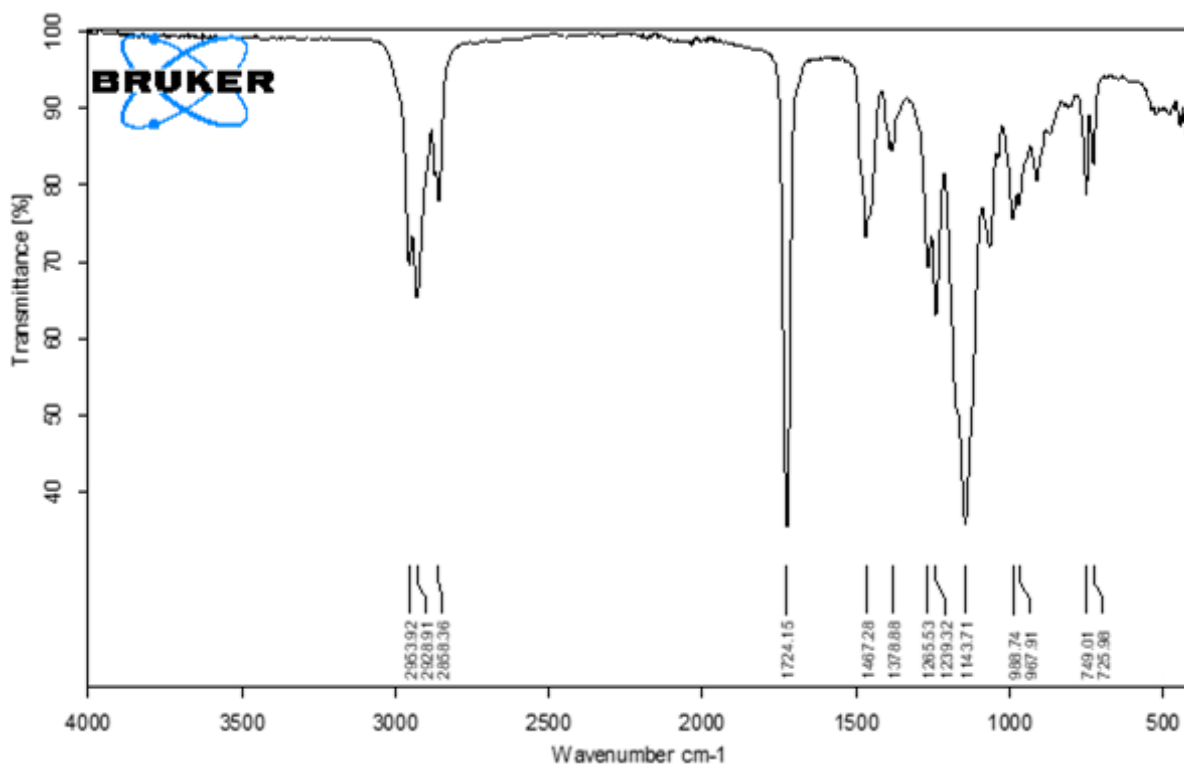


Figura 24: Spettro IR di un campione di PHMA purificato

La struttura delle macromolecole ottenute è stata confermata anche dall'analisi $^1\text{H-NMR}$. Gli spettri dei campioni ottenuti (Figura 25), tutti praticamente sovrapponibili tra loro, mostrano innanzitutto un allargamento dei segnali tipico dei materiali polimerici (effetto spin-lattice). Si notano inoltre tutti i segnali tipici del PHMA: a 3,92 ppm è presente il segnale dei due protoni del gruppo $-\text{OCH}_2$, nella zona tra 2,2 e 0,6 ppm si osservano i segnali sovrapposti dei protoni metilenici e metilici della catena laterale del polimero con quelli dei protoni della catena principale: i metilenici in posizione β e i metilici in posizione α rispetto al carbonile. Tra questi si possono attribuire i segnali a partire dal $-\text{CH}_3$ della catena esterea che cade a 0,91 ppm, a 1,02 ppm è presente il segnale del metile in α al carbonile mentre i segnali compresi tra 1,32 e 1,62 ppm sono dovuti ai diversi gruppi metilenici nella catena laterale. Il gruppo metilenico in catena principale cade tra 1,7 e 2,1 ppm³⁷. Come si nota dallo spettro riportato in Figura 28 si

può affermare che tutto il monomero non reagito è stato eliminato in quanto non sono presenti i segnali del =CH₂ del monomero che cadono a 6,1 e 5,5 ppm, una ulteriore conferma è l'assenza del segnale dell'-OCH₂ della catena laterale del monomero che cade a 4,14 ppm³⁸.

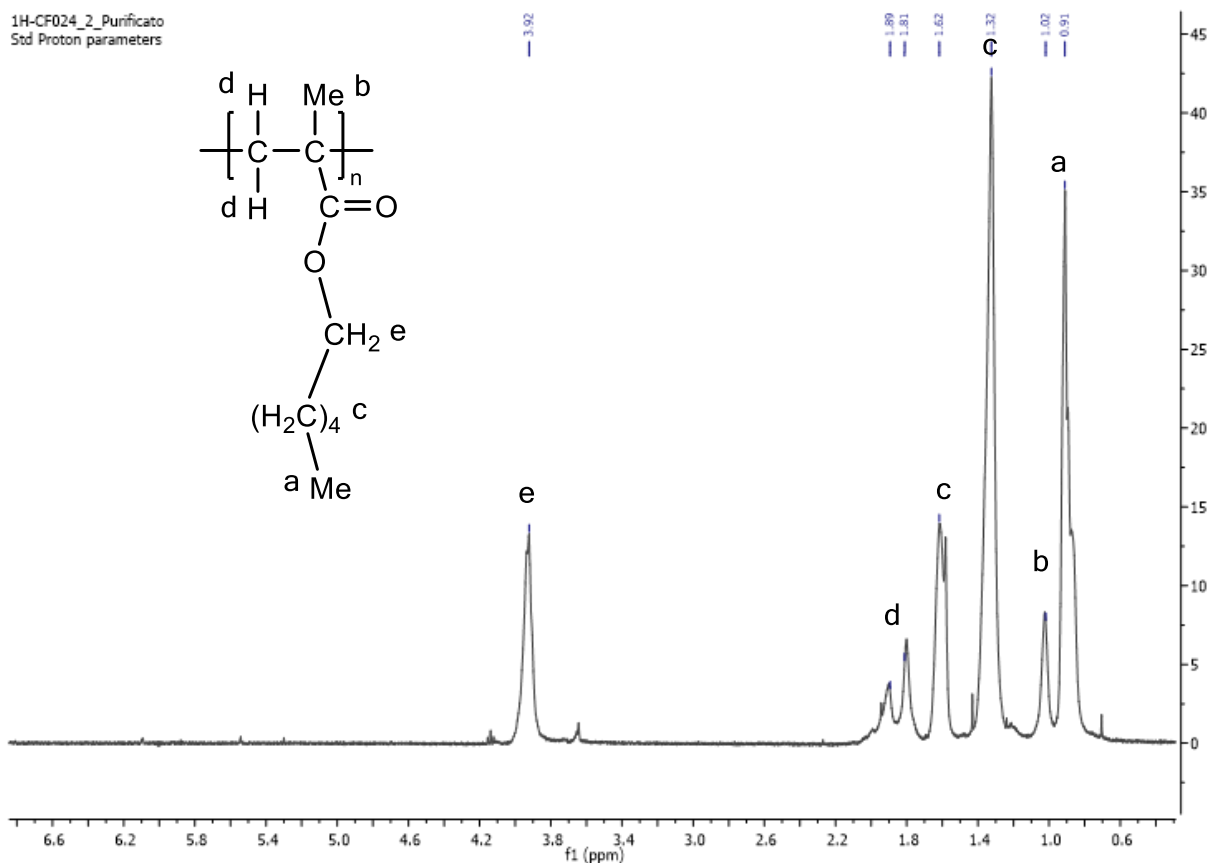


Figura 25: Spettro NMR di un campione di PHMA purificato

3.2.2 Caratterizzazione termica

Tutti i campioni sono stati analizzati mediante TGA e DSC. I termogrammi DSC in secondo riscaldamento sono risultati tutti simili (*Figura 26*) e hanno mostrato solo transizioni del secondo ordine riconducibili alla transizione vetrosa del polimero che risulta essere intorno ai -2°C. Anche in questo caso il polimero risulta completamente amorfo, non essendo presenti transizioni di primo ordine attribuibili a fusione.

Dall'analisi termogravimetrica mostrata in *Figura 27* è possibile identificare la temperatura di degradazione (onset) a circa 282 °C (T_{d0}) e due perdite di peso evidenziate nella derivata prima. La prima perdita di peso è dovuta alla rottura dei legami più deboli e dei gruppi terminali e mostra la massima velocità a 315 °C (T_{d1}), la seconda è dovuta alla depolimerizzazione, cioè la rottura dei legami della catena principale, ed ha velocità massima a 331 °C (T_{d2})³⁴.

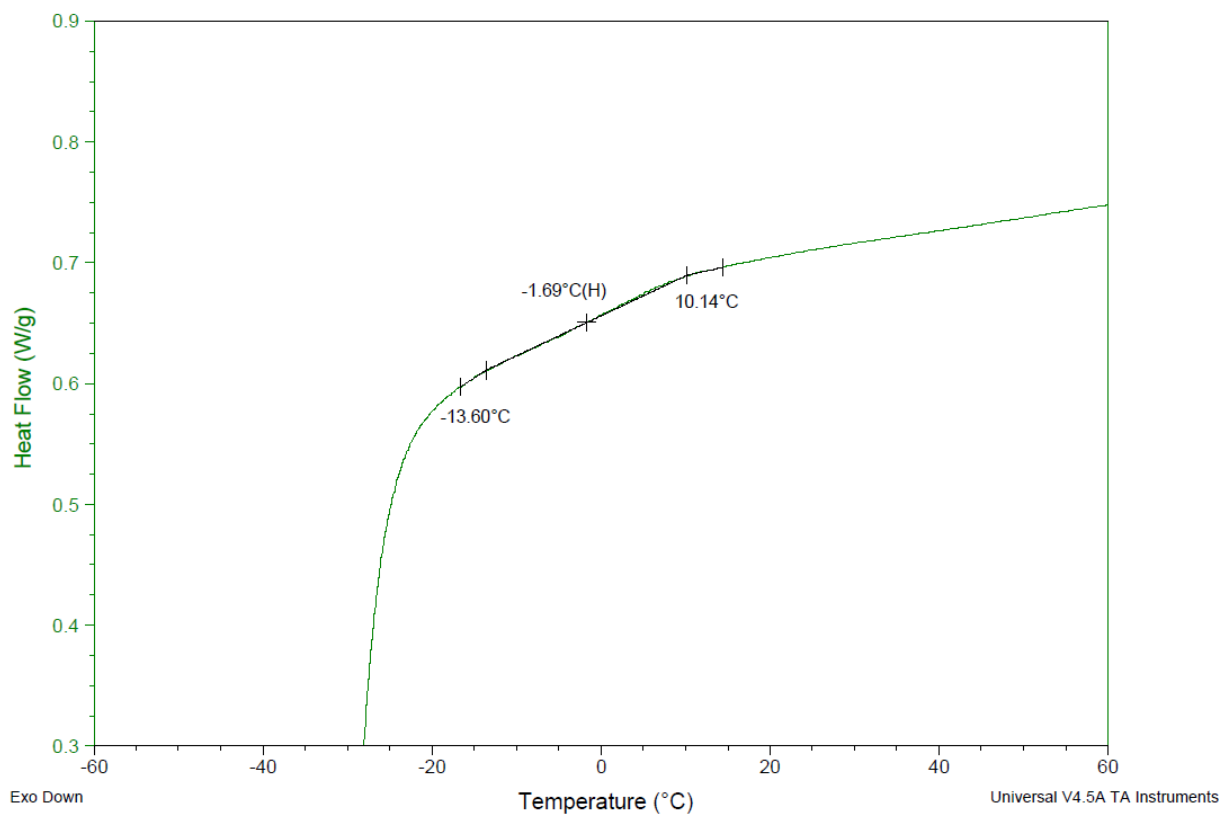


Figura 26: Termogramma DSC (Il riscaldamento) di un campione di PHMA purificato

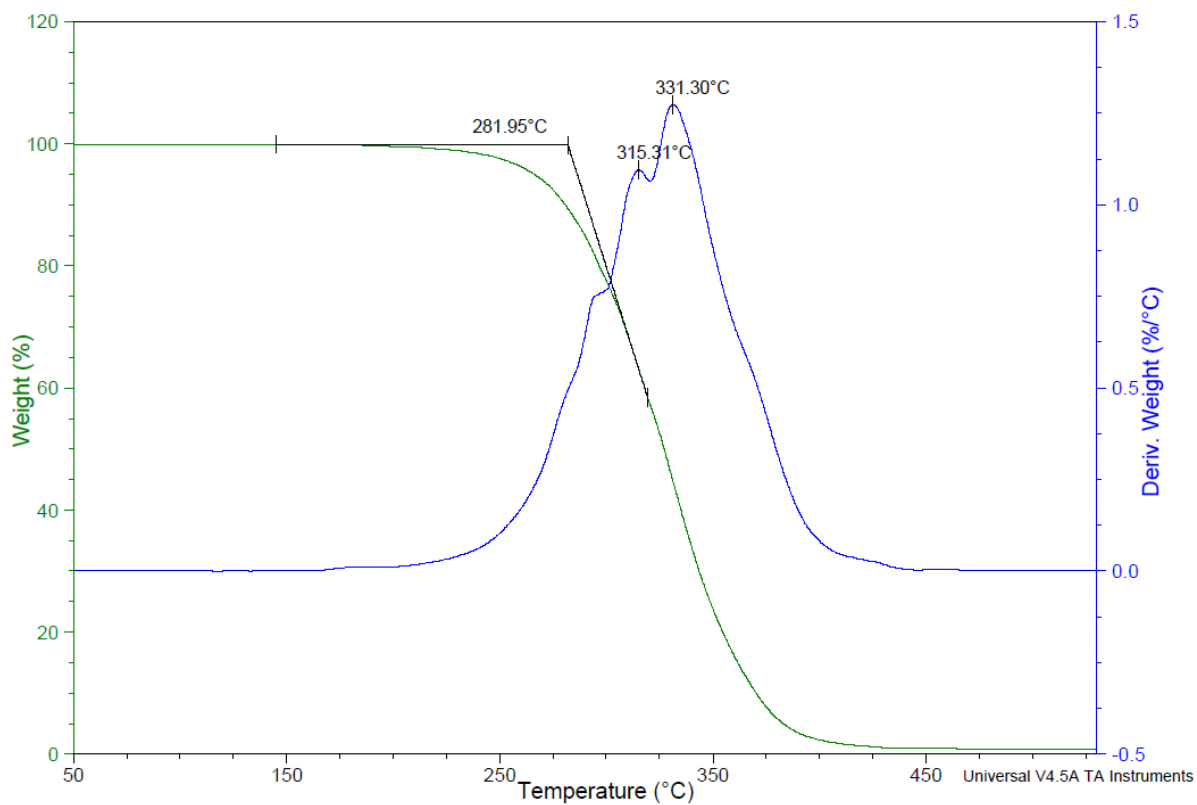


Figura 27: Curva termogravimetrica di un campione di PHMA purificato (in verde) e derivata della curva termogravimetrica (in blu)

3.2.3 Analisi GPC

Dopo aver verificato l'avvenuta polimerizzazione i campioni di tutte le prove di polimerizzazione sono stati analizzati tramite GPC e i dati ottenuti sono stati utilizzati per calcolare i pesi molecolari reali analogamente a quanto già detto per il PMMA. In questo caso sono stati utilizzati i parametri di Mark-Houwink mostrati in *Tabella 9*³⁵.

Tabella 9: Parametri di Mark-Houwink K e α di polistirene e PHMA

Polimero	$K \times 10^{-5}/(dL/g)$	α
Polistirene ³⁶	11,4	0,716
Poliesilmetacrilato ³⁵	1,94	0,76

I dati ottenuti sono riportati *Tabella 10* e mettono in evidenza che aumentando la quantità di iniziatore si ha un aumento del peso molecolare medio ottenuto (*Figura 28*). I dati sono quindi in accordo con quelli illustrati precedentemente per la sintesi del PMMA.

Tabella 10: Prove di polimerizzazione del PHMA a $[T]=0,103 \text{ g}_T/\text{ml}_M$ e $I:M=1:1000, 1:2500$ e $1:5000$

Sample		Rapporto molare I:M	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	PD
P12	PHMA	1:1000	670000	1050000	1,6
P13	PHMA	1:2500	725000	1720000	2,4
P14	PHMA	1:5000	2257000	3860000	1,7

Grazie alla presenza della catena alifatica laterale nel monomero HMA, si ottengono pesi molecolari particolarmente elevati raggiungendo i 3860000 g/mol con $I:M=1:5000$. Non sono state effettuate ulteriori prove con quantità ancora inferiori in quanto già nel caso del PMMA era risultato inefficace. La strategia di sfruttare monomeri con catene laterali più lunghe si è dimostrata efficace per ottenere pesi molecolari medi più elevati.

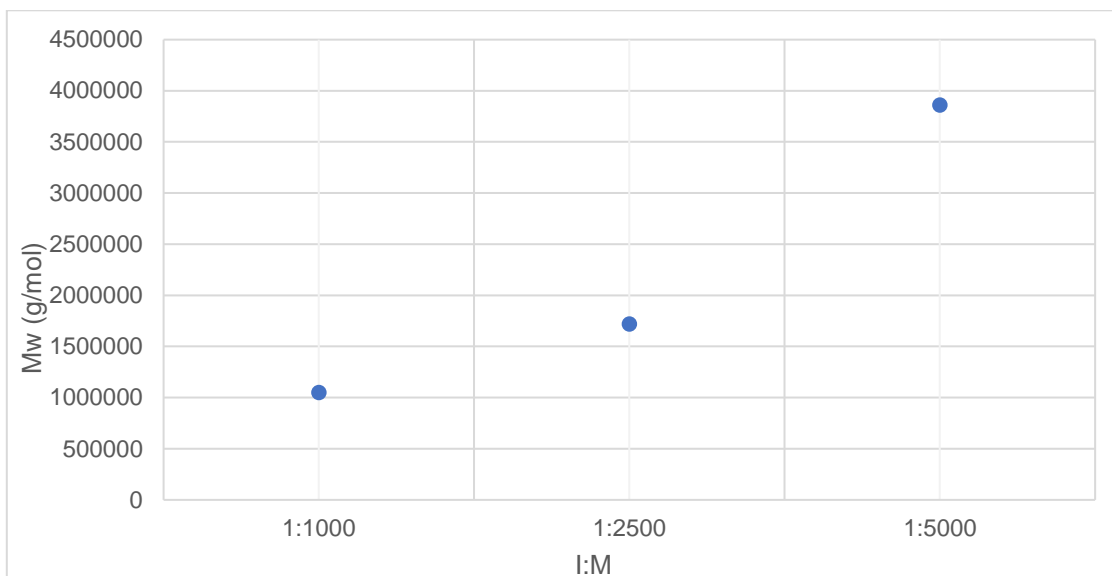


Figura 28: Pesi molecolari ottenuti dopo 24 ore, in funzione del rapporto I:M, $[T]=0,103 \text{ g}_T/\text{ml}_M$

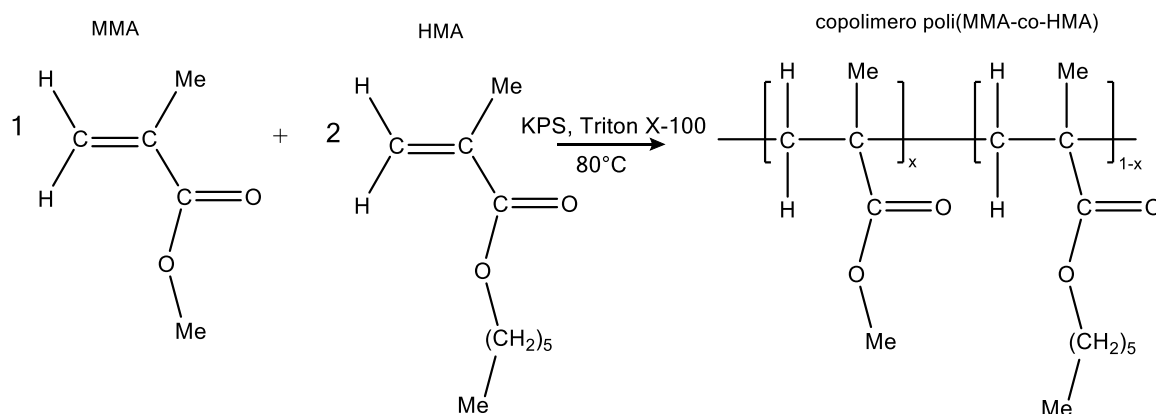
Da queste prove possiamo confermare quanto detto precedentemente per il PMMA, diminuendo la quantità di iniziatore utilizzato nella polimerizzazione aumenta il peso molecolare ottenuto, nel caso in esame, con una concentrazione di Triton X-100 pari a $0,103 \text{ g}_T/\text{ml}_M$, il rapporto molare I:M migliore è 1:5000. Il tensioattivo è stato mantenuto costante poiché durante i test preliminari per le prove di polimerizzazione è stato verificato che mantenendo questa concentrazione il sistema era stabilizzato adeguatamente e permetteva anche la crescita delle catene polimeriche.

3.3 SINTESI DEL COPOLIMETO STATISTICO POLI(METILMETACRILATO-co-ESILMETACRILATO) POLI(MMA-co-HMA)

Visti i livelli molto bassi di conversione ottenuti per la polimerizzazione del PHMA si è optato per copolimerizzare l'esilmetacrilato, che avendo la catena laterale molto lunga favorisce l'aumento del peso molecolare, con il metilmetacrilato che in base ai dati ottenuti precedentemente polimerizza molto facilmente. Questa scelta è stata fatta con l'intento di ottenere un copolimero in cui alcune unità monomeriche di metilmetacrilato, inserite tra quelle di esilmetacrilato, favoriscono la polimerizzazione portando a livelli di conversione superiori. Sempre per spingere la polimerizzazione dell'HMA si è scelto di lavorare in eccesso di quest'ultimo, infatti è stato scelto il rapporto molare esilmetacrilato:metilmetacrilato pari a 2:1 (*Schema 3*). Le prove di polimerizzazione sono state effettuate al variare dei I:M mantenendo fissa la concentrazione del tensioattivo (*Tabella 11*).

Tabella 11: Prove di polimerizzazione del poli(MMA-co-HMA)

Sample	Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	Tempo di polimerizzazione (h)	Conversione %
P15	1:1000	0,203	24	91
P16	1:5000	0,203	24	56



Schema 3: Reazione di copolimerizzazione di MMA e HMA

La conversione è stata determinata mediante analisi ¹H-NMR dei grezzi di reazione confrontando i segnali tipici delle due unità ripetenti del copolimero (-OCH₂ del PHMA a 3,92ppm e -OCH₃ del PMMA a 3,6ppm) con quelli tipici dei monomeri (=CH₂ di MMA e HMA a 6,1 e 5.6 ppm). Come mostrato dai dati riportati in *Tabella 13*, la copolimerizzazione ha permesso un aumento della conversione; infatti, le prove

eseguite mostrano una conversione superiore al 50%, superiore a quella ottenuta per il PHMA.

3.3.1 Caratterizzazione spettroscopica FT-IR in modalità ATR e $^1\text{H-NMR}$

Come in precedenza l'avvenuta polimerizzazione è stata verificata attraverso analisi FT-IR in modalità ATR e mediante NMR. Gli spettri ottenuti per i vari campioni risultano praticamente sovrapponibili e mostrano tutte le bande tipiche dei due monomeri. Anche nello spettro $^1\text{H-NMR}$ è possibile riconoscere la presenza di tutti i segnali delle due unità ripetenti differenti ma i chemical shift molto ravvicinati causano la sovrapposizione di alcuni segnali, soprattutto nella zona tra 0,5 e 2 ppm. Inoltre, è stata verificata l'assenza dei segnali tipici del monomero: la banda a 1635 cm^{-1} relativa al C=C nello spettro FT-IR in modalità ATR (*Figura 29*) e i segnali a 6,1 e 5,6 ppm del =CH₂ nello spettro $^1\text{H-NMR}$ (*Figura 34*).

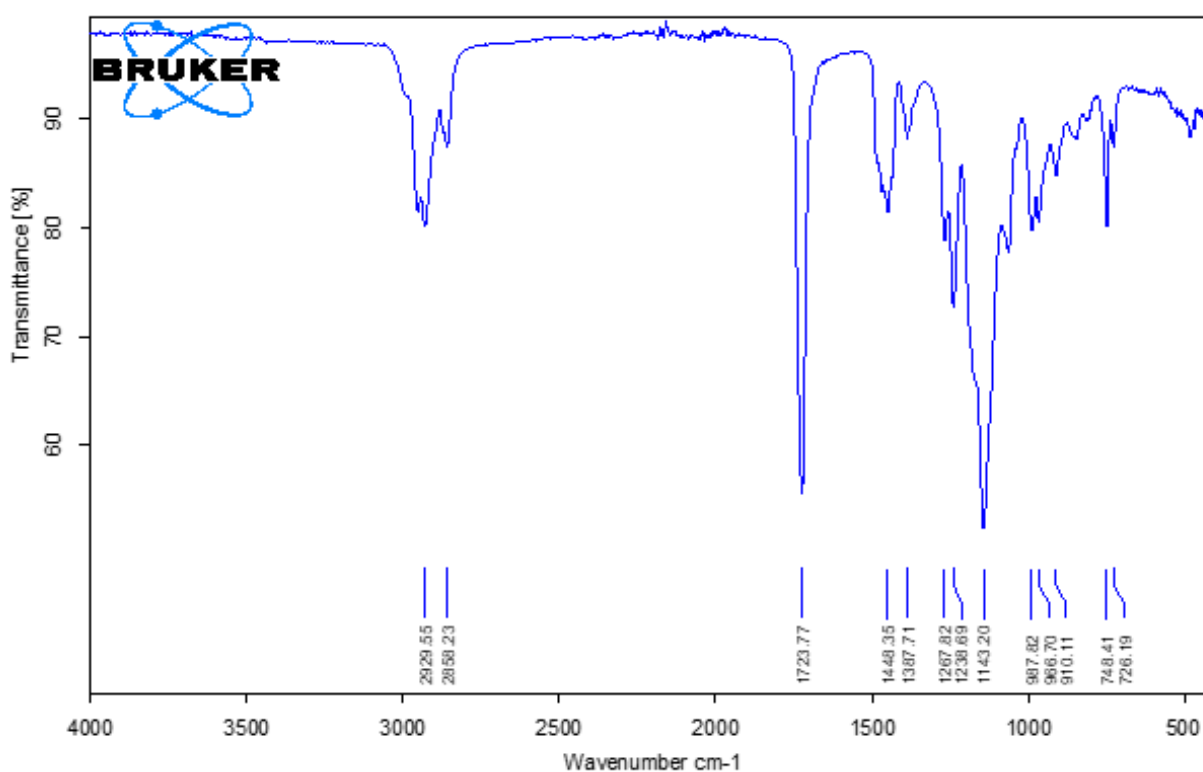


Figura 29: Spettro IR di un campione di poli(MMA-co-HMA) purificato

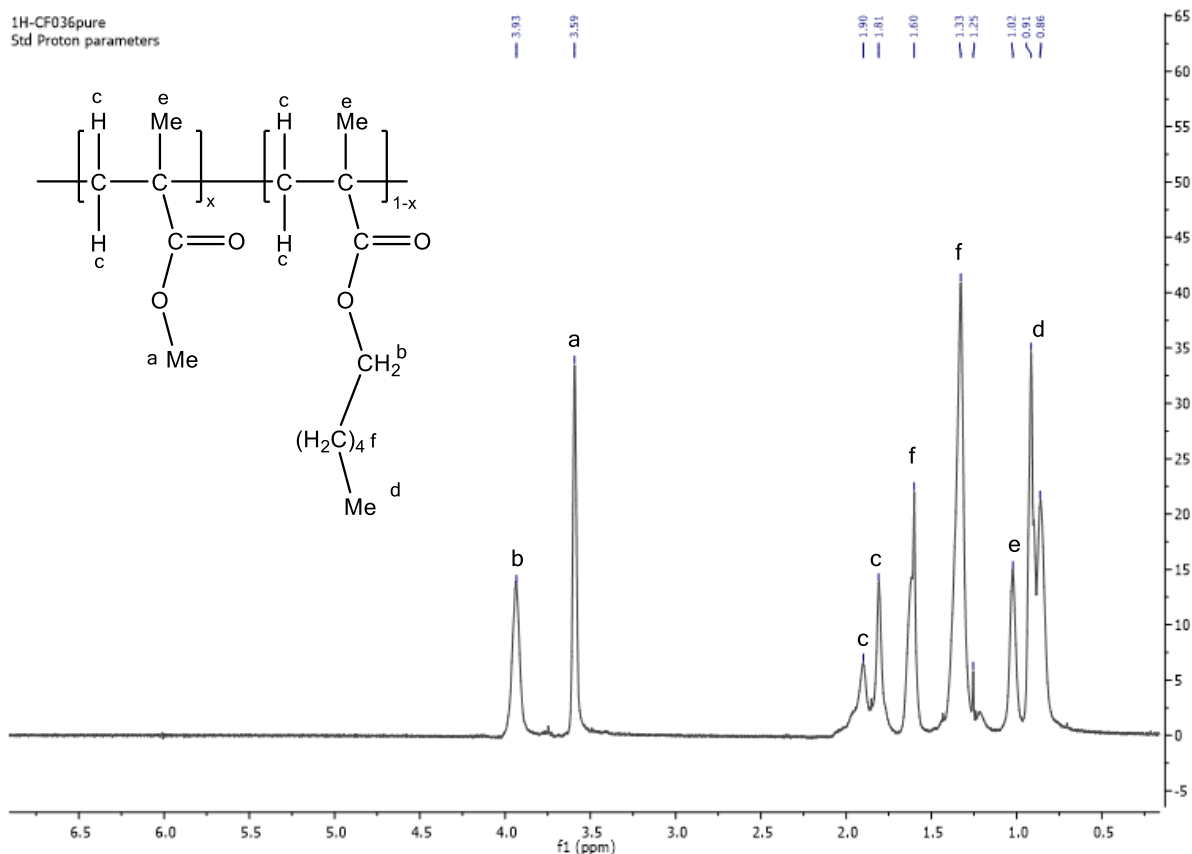


Figura 30: spettro $^1\text{H-NMR}$ di un campione di poli(MMA-co-HMA) purificato

3.3.2 Caratterizzazione termica

I campioni sono stati caratterizzati dal punto di vista termico, come i precedenti, attraverso analisi DSC e TGA. La *Figura 31* mostra il secondo ciclo di riscaldamento di un'analisi DSC di un campione di poli(MMA-co-HMA) eseguita con una rampa di $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in atmosfera inerte; tutti i campioni mostrano un comportamento analogo. I termogrammi mostrano un'unica transizione del secondo ordine, tipica della T_g del copolimero, a circa 50°C . Ciò conferma che è stato ottenuto un copolimero statistico.

L'analisi termogravimetrica eseguita in atmosfera inerte, mostrata in *Figura 32*, mette in evidenza una temperatura di inizio degradazione (T_{d0}) a 260°C , con due perdite di peso successive (T_{d1} a 292°C e T_{d2} a 357°C) analogamente a quanto mostrato dagli omopolimeri corrispondenti e riconducibili alla perdita delle catene laterali e dei gruppi terminali, e alla depolimerizzazione della catena metacrilica.

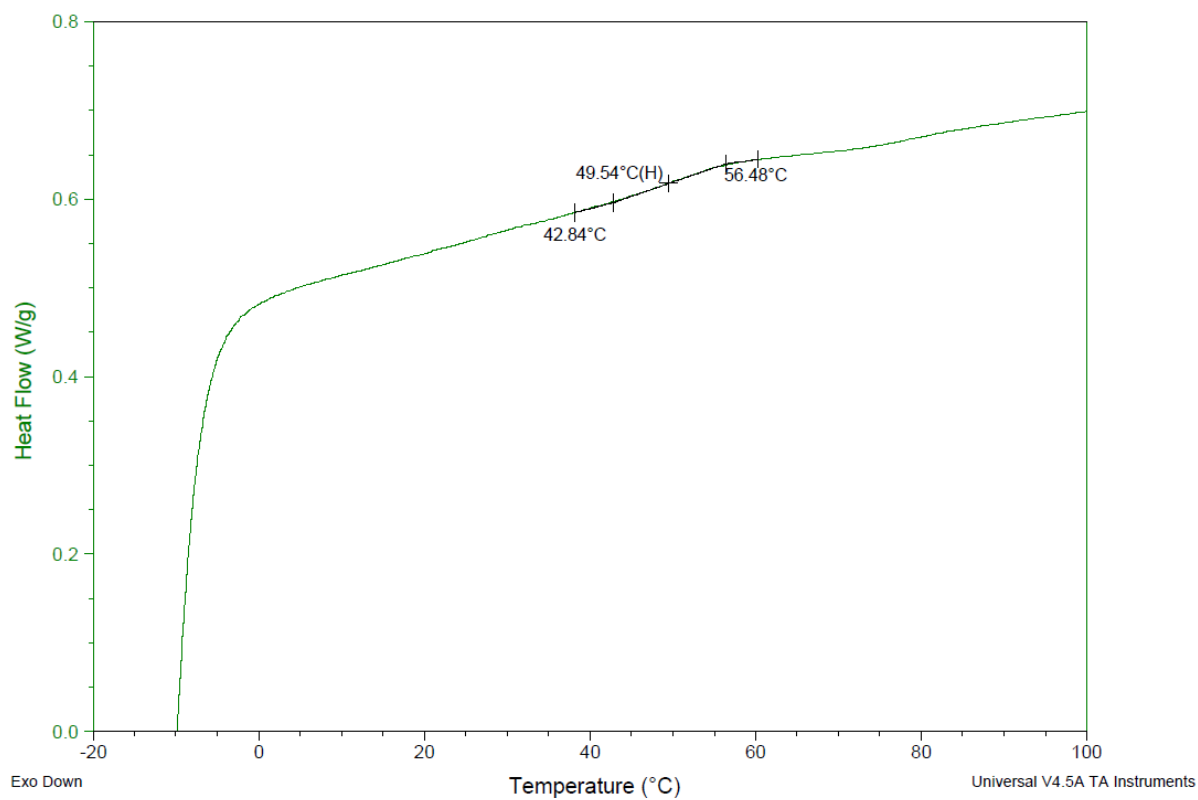


Figura 31: Analisi DSC (Il riscaldamento) di un campione di poli(MMA-co-HMA) purificato

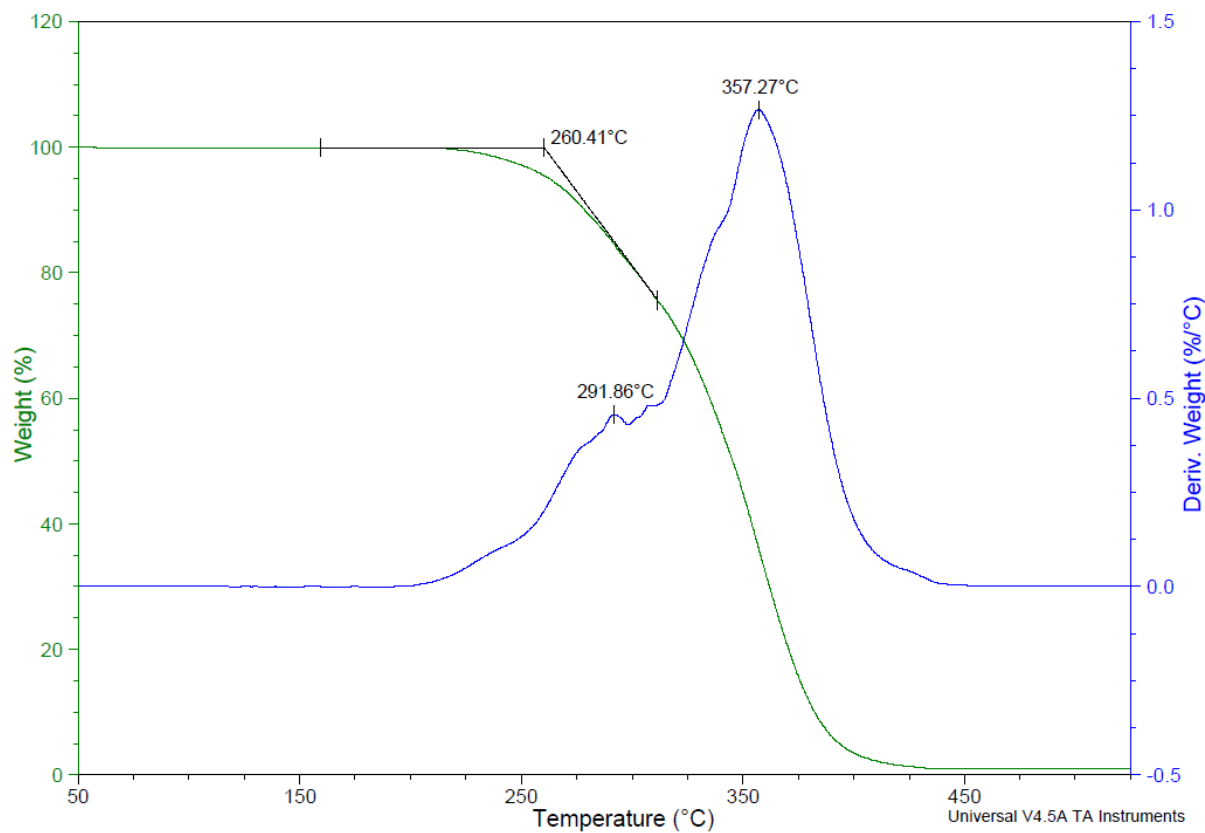


Figura 32: Analisi TGA di un campione di copolimero poli(MMA-co-HMA) purificato

3.3.3 Analisi GPC

I parametri di Mark-Houwink (K e α) per un copolimero non si trovano facilmente in letteratura. Di conseguenza sono stati calcolati tramite l'Equazione 12 e 13 sulla base dei parametri K e α dei corrispondenti omopolimeri.

$$\text{Equazione 12} \quad K_x = \chi_a * K_a + \chi_b * K_b$$

$$\text{Equazione 13} \quad \alpha_x = \chi_a * \alpha_a + \chi_b * \alpha_b$$

K_x e α_x sono i parametri di Mark-Houwink del copolimero, χ_a , χ_b , K_a , K_b , α_a e α_b sono le frazioni e i parametri di Mark-Houwink degli omopolimeri corrispondenti alle due unità ripetenti.

Nel caso del copolimero serve quindi conoscere la composizione del copolimero ottenuto, quindi la percentuale di polimetilmetacrilato e poliesilmetacrilato presente. Quest'ultima è stata calcolata tramite spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ dei campioni purificati. Per ottenere questo dato sono state paragonate le aree dei segnali relativi ai tre protoni dell'- OCH_3 del polimetilmetacrilato, a circa 3,6 ppm, e quello dell'- OCH_2 del poliesilmetacrilato a circa 3,92 ppm relativo a due protoni. La percentuale di uno dei due monomeri è stata calcolata secondo l'Equazione 14, la percentuale dell'altro si ottiene per differenza. I parametri di Mark-Houwink del polistirene, PHMA e PMMA sono elencati in Tabella 3 e 9.

$$\text{Equazione 14} \quad \%_{\text{PMMA}} = \left(\frac{\text{area } -\text{OCH}_3, \text{PMMA}/3}{(\text{area } -\text{OCH}_3, \text{PMMA}/3) + (\text{area } -\text{OCH}_2, \text{PHMA}/2)} \right) \times 100$$

$$\%_{\text{PHMA}} = 100 - \%_{\text{PMMA}}$$

In Tabella 12 sono riassunte le composizioni dei copolimeri ottenuti ed i parametri di Mark-Houwink (K_x e α_x) calcolati per il copolimero.

Tabella 12: Parametri di Mark-Houwink calcolati per il copolimero poli(MMA-co-HMA)

Sample	% _{PMMA}	% _{PHMA}	K_x	α_x
P15	25	75	3,815	0,74975
P16	52	48	5,84	0,73868

I parametri di Mark-Houwink ottenuti in questo modo sono da considerarsi una approssimazione in quanto non dipendono solo dalla frazione dei due monomeri contenuta ma anche dalla sequenzialità e dalla configurazione di essi³⁹ che non sono state approfondite nel lavoro svolto.

Sulla base dei dati ottenuti precedentemente sono state eseguite alcune prove mantenendo costante la concentrazione di Triton X-100 (0,203 g_T/ml_M) e variando I:M (*Tabella 13*). La concentrazione viene calcolata in maniera analoga ai casi precedenti ma in questo caso si considera la somma dei volumi dei due monomeri utilizzati in quanto il tensioattivo deve stabilizzare entrambi.

Tabella 13: Prove di polimerizzazione per ottenere il poli(MMA-co-HMA)

	Sample	Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	PD
P15	Poli(MMA-co-HMA)	1:1000	0,203	1045000	2335000	2,3
P16	Poli(MMA-co-HMA)	1:5000	0,203	876000	1662000	1,9

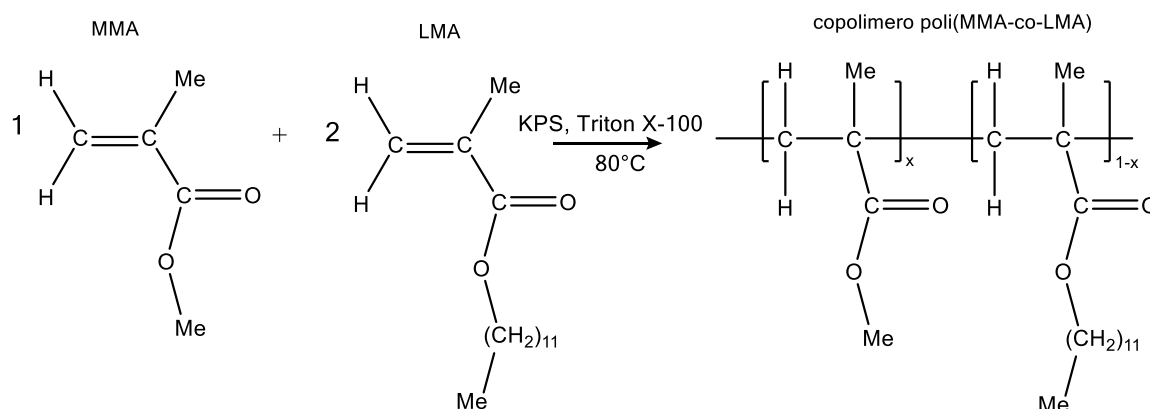
Dai risultati delle prove di copolimerizzazione elencate in *Tabella 13* si può affermare che la prova che ha portato ad un risultato migliore in termini di peso molecolare numerale e ponderale, è quella effettuata con rapporto I:M=1:1000, mantenendo elevata anche la polidispersità (PD=2,3). A differenza di quello che succede per gli omopolimeri, descritti precedentemente, sintetizzando un copolimero non rimane valida la relazione per cui diminuendo I:M aumenta il peso molecolare ottenuto (P15, I:M=1:1000, \overline{M}_w =2235000 g/mol; mentre P16, I:M=1:5000, \overline{M}_w =1662000 g/mol). Per permettere una adeguata stabilizzazione dei due monomeri la concentrazione di tensioattivo è stata portata a 0,203 g_T/ml_M.

3.4 SINTESI DEL COPOLIMERO STATISTICO POLI(METILMETACRILATO-co-LAURILMETACRILATO) [POLI(MMA-co-LMA)]

Il metilmetacrilato (MMA) è stato copolimerizzato anche con il laurilmetacrilato (LMA): monomero che presenta una catena laterale ancora più lunga dell'esilmetacrilato (*Schema 4*). Il rapporto molare tra i due monomeri LMA:MMA è stato mantenuto pari a 2:1 e la metodologia seguita per la sintesi è la medesima utilizzata per il copolimero precedente. Secondo lo schema impostato lungo tutto lo studio sono state eseguite più prove di polimerizzazione riassunte in *Tabella 14* e i campioni ottenuti sono stati analizzati analogamente a tutti i precedenti.

Tabella 14: Prove di sintesi del poli(MMA-co-LMA)

Campioni		Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	Tempo di polimerizzazione (h)	Conversione %
P17	Poli(MMA-co-LMA)	1:1000	0,203	24	81
P18	Poli(MMA-co-LMA)	1:500	0,203	24	91
P19	Poli(MMA-co-LMA)	1:1000	0,3	24	91
P20	Poli(MMA-co-LMA)	1:500	0,3	24	63



Schema 4: Reazione di copolimerizzazione di MMA e LMA

Il calcolo della conversione, come per tutti i polimeri prodotti, è stato eseguito attraverso analisi ¹H-NMR svolte sui grezzi di reazione. Sono stati confrontati i segnali relativi alle unità ripetenti del copolimero con quelli dei monomeri (=CH₂ di MMA e LMA a 6,1 e 5,6ppm). I valori ottenuti in questo caso sono nettamente superiori a quelli ottenuti precedentemente, superano il 63%, indice del fatto che il laurilmetacrilato probabilmente polimerizza più facilmente dell'esilmetacrilato.

3.4.1 Caratterizzazione spettroscopica FT-IR in modalità ATR e NMR

Come prima cosa è stata eseguita l'analisi FT-IR in modalità ATR sui campioni di copolimero prodotti. L'unica differenza tra PMMA e PLMA, costituenti il copolimero, è la presenza di una catena laterale esterea più lunga. Essendo tutti parte della famiglia dei polimetilmetacrilati i polimeri analizzati mostrano tutti segnali analoghi. Sono presenti i segnali tipici dei polialchilmetacrilati elencati per i polimeri precedenti. La principale differenza con gli spettri degli altri polimeri analizzati si presenta nella banda di assorbimento più intensa dei segnali causati dallo *stretching* dei numerosi legami C-H presenti nella catena laterale tra 3000 e 2850 cm⁻¹ che causano anche un segnale a 1466 cm⁻¹ per movimenti di *bending*⁴⁰. L'assenza di segnali relativi al monomero, quello del doppio legame C=C a 1635 cm⁻¹ conferma l'assenza di monomero non

reagito a seguito della purificazione. In *Figura 33* si riporta lo spettro ottenuto dall'analisi di uno dei campioni prodotti, gli altri presentano segnali sovrapponibili.

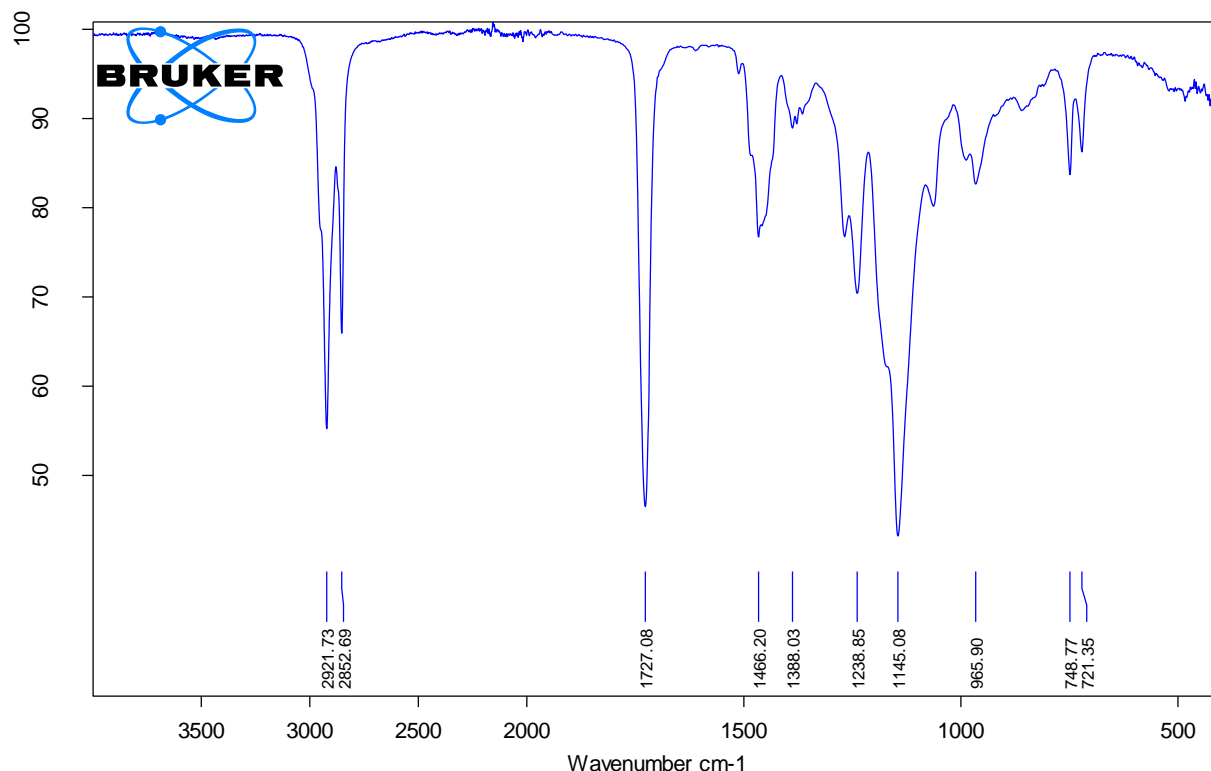


Figura 33: Spettro IR di un campione di copolimero poli(MMA-co-LMA) purificato

La caratterizzazione del polimero avviene anche attraverso analisi $^1\text{H-NMR}$. Nello spettro del copolimero, mostrato in *Figura 34*, sono stati identificati una serie di segnali caratteristici delle due unità ripetenti presenti nella struttura. I segnali dovuti alla presenza di metilmetacrilato cadono a chemical shift analoghi a quelli elencati precedentemente nel paragrafo relativo all'omopolimero corrispondente. I segnali attribuibili alla presenza del polilaurilmetacrilato (PLMA) sono: a 3,92 ppm relativo ai due protoni dell'- OCH_2 della catena laterale del PLMA, a 1,61 ppm cadono i due protoni metilenici della catena principale, i diversi protoni della catena laterale esterea cadono a 1,27 ppm mentre i protoni dei due metili, quello in catena laterale e quello in catena principale, mostrano un unico chemical shift a 0,89 ppm. Come per tutti i polimeri precedenti per verificare l'avvenuta polimerizzazione e la completa eliminazione del monomero non reagito si verifica l'assenza, nello spettro ottenuto sul polimero purificato, dei segnali a 6,1 e 5,5 ppm del $=\text{CH}_2$ e la comparsa dei segnali relativi ai protoni metilenici in catena principale⁴¹ insieme alla comparsa di segnali più allargati, tipici dei polimeri, a campi più alti rispetto ai monomeri.

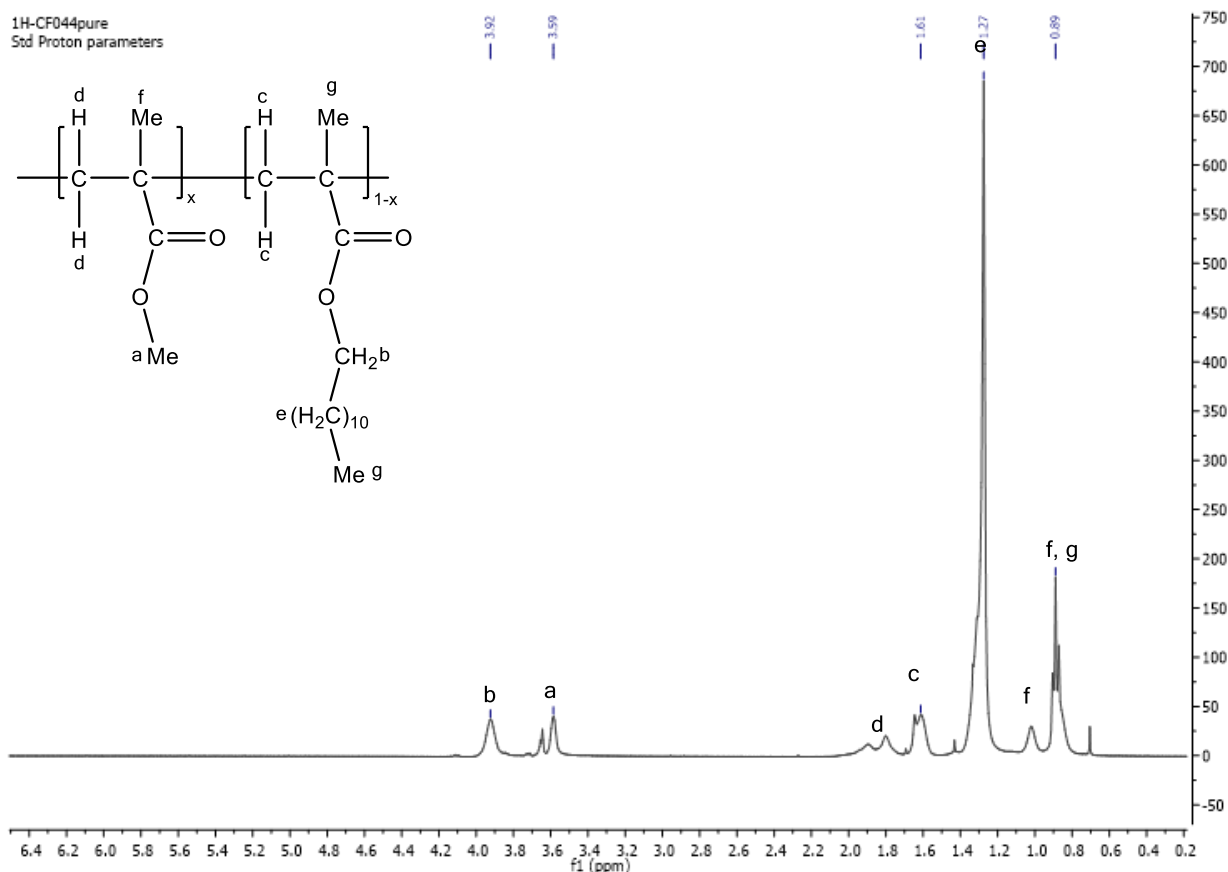


Figura 34: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di un campione di copolimero poli(MMA-co-LMA) purificato

3.4.2 Analisi GPC

Sono state svolte più prove di polimerizzazione per verificare i parametri di reazione migliori per ottenere pesi molecolari elevati. Al termine della sintesi il polimero viene purificato e poi viene misurato il peso molecolare attraverso la GPC. I valori ottenuti vengono corretti con i parametri di Mark-Houwink calcolati per il copolimero in maniera analoga a quanto già detto per il poli(MMA-co-HMA) (*Tabella 15*); i parametri K e α di polistirene e polimetilmetacrilato sono i medesimi riassunti in *Tabella 3* mentre per il polilaurilmetacrilato sono stati utilizzati valori di K pari a $5,18 \times 10^{-5}/(\text{dL/g})$ e di α pari a $0,72^{36}$. La *Tabella 16* riassume le prove di polimerizzazione eseguite e i risultati ottenuti. Sono state testate due concentrazioni di tensioattivo differenti $0,203$ e $0,3$ gT/mL_M e per ogni concentrazione è stato testato il rapporto molare $I:M$ pari a $1:1000$ e a $1:500$ visti i risultati precedenti per cui per il copolimero le condizioni migliori sono parse quelle con quantità di iniziatore e tensioattivo più alte.

Tabella 15: Parametri di Mark-Houwink per i campioni di copolimero poli(MMA-co-LMA)

Sample	%PMMA	%PLMA	K_x	α_x
P17	41	59	6,9266	0,71959
P18	28	72	6,3728	0,71972
P19	50	50	7,31	0,71950
P20	17	83	5,9042	0,71983

Sfruttando un monomero con una lunga catena laterale, sono stati ottenuti pesi molecolari elevati raggiungendo nuovamente i 3000000 g/mol (P20) (Tabella 16)

Tabella 16: Prove di polimerizzazione eseguite per il poli(MMA-co-LMA)

Sample		Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g_T/ml_M)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	PD
P17	Poli(MMA-co-LMA)	1:1000	0,203	1321000	2861000	2,2
P18	Poli(MMA-co-LMA)	1:500	0,203	1254000	2608000	2,1
P19	Poli(MMA-co-LMA)	1:1000	0,3	1001000	2167000	2,2
P20	Poli(MMA-co-LMA)	1:500	0,3	1481000	3020000	2,0

Per tutte le prove si attestano pesi molecolari tra 2167000 e 3020000 g/mol, così come la polidispersità in tutti i casi è superiore a 2. Il numero limitato di prove eseguite non consente di individuare un andamento preciso del peso molecolare in funzione della variazione della quantità di tensioattivo o iniziatore, come nel caso del poli(MMA-co-HMA). Si può comunque affermare che tutte le condizioni testate consentano una polimerizzazione fino a pesi molecolari elevati superiori a 2000000 g/mol. La prova che ha portato i migliori risultati è stata la P20 con una concentrazione di tensioattivo pari a 0,3 g_T/ml_M e rapporto molare I:M=1:500. È possibile supporre che l'elevata concentrazione di tensioattivo consenta una migliore stabilizzazione delle micelle, di fatti la concentrazione del tensioattivo è stata sempre aumentata leggermente passando a monomeri con catene più lunghe da stabilizzare durante la reazione. La quantità di iniziatore impiegata (I:M=1:500) probabilmente consente di attivare in maniera adeguata entrambi i monomeri così da favorire la polimerizzazione e l'accrescimento delle catene. La combinazione di queste condizioni di reazione consente di stabilizzare le micelle e favorire la crescita delle catene. Confrontando questo risultato con quello ottenuto nella prova P19 si può confermare quanto anticipato precedentemente per il copolimero poli(MMA-co-HMA); la relazione per cui diminuendo I:M aumenta il peso molecolare non rimane valida nel caso dei copolimeri

ma serve una quantità di iniziatore superiore per attivare adeguatamente entrambi i monomeri e consentire una buona crescita delle catene attive.

4. CONCLUSIONE

Il presente lavoro di tesi ha permesso di sintetizzare diversi polialchilmetacrilati ad alto peso molecolare mediante polimerizzazione in emulsione. A tale scopo sono state eseguite diverse prove di polimerizzazione variando il rapporto iniziatore:monomero (I:M) e la concentrazione di tensioattivo ([T]). I test effettuati hanno messo in evidenza che per ottenere polialchilmetacrilati con peso molecolare medio elevato è necessario condurre la polimerizzazione in presenza di bassa quantità di iniziatore e ad una concentrazione di tensioattivo tale da stabilizzare le micelle e al tempo stesso non inibire il trasporto del monomero. Questa concentrazione varia a seconda del monomero utilizzato. Allo scopo di velocizzare il processo è utile mantenere elevata la quantità di monomero presente nella miscela di reazione mediante aggiunte successive di monomero fresco.

La polimerizzazione in emulsione è stata effettuata in presenza di vari monomeri metacrilici, ma aumentando la lunghezza della catena laterale (da MMA a HMA) si è notato una forte diminuzione della conversione. Allo scopo di spingere la reazione verso conversioni maggiori, HMA e LMA sono stati copolimerizzati con MMA.

Anche per i copolimeri sono stati ottimizzati i parametri di processo allo scopo di ottenere macromolecole con pesi molecolari medi il più elevati possibile. Dalle prove di polimerizzazione dei copolimeri hanno evidenziato che la relazione per cui diminuendo la quantità di iniziatore utilizzato aumenta il peso molecolare ottenuto non è valida per i copolimeri. In questo caso è necessario una quantità più elevata di iniziatore che favorisca l'attivazione delle catene attive permettendone la crescita.

5. PARTE SPERIMENTALE

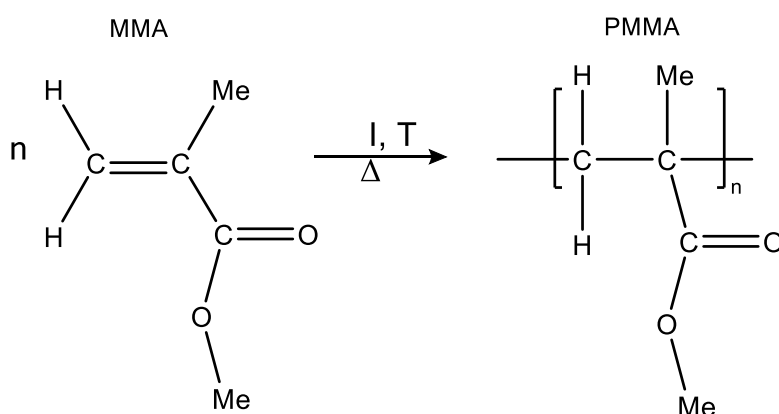
5.1 SOLVENTI E MONOMERI UTILIZZATI

Metilmetacrilato (MMA, Sigma-Aldrich), esilmetacrilato (HMA, Sigma-Aldrich, 98%) e laurilmetacrilato (LMA, Sigma-Aldrich, 96%) sono stati purificati prima dell'utilizzo tramite distillazione sottovuoto, in modo da eliminare la frazione di inibitore presente⁴². Persolfato di potassio $K_2S_2O_8$ (KPS, Riedel-de Haën, purissimo), Triton X-100 (*t-Octylphenoxypolyethoxyethanol* o *Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether*), alluminio solfato idrato $[Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O \text{ } x=14-18]$, Aldrich Chemical Company, 98%, diclorometano (DCM, Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$), tetraidrofurano (THF, Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$ con 250 ppm di BHT come inibitore) e metanolo (Riedel-de Haën, $\geq 99,8\%$) sono stati utilizzati tal quali senza ulteriori purificazioni.

5.2 SINTESI DEI POLIMERI MEDIANTE POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE

5.2.1 Sintesi del polimetilmetacrilato (PMMA)

I polimeri sono stati sintetizzati mediante polimerizzazione in emulsione, utilizzando acqua distillata come mezzo disperdente, persolfato di potassio come iniziatore e Triton X-100 come tensioattivo.



Schema 5: Reazione di sintesi del PMMA

Sono state effettuate diverse prove variando il rapporto iniziatore: monomero (I/M) e la quantità di tensioattivo (Tabella 17).

In un pallone da 50 ml a due colli vengono aggiunti acqua distillata e Triton X-100 in quantità tali da rispettare il rapporto tensioattivo:monomero voluto, calcolato come

g_T/ml_M (grammi di tensioattivo/millilitri di monomero) (vedi *Tabella 17*). La quantità d'acqua utilizzata viene scelta sulla base della quantità di tensioattivo da solubilizzare. Sono state svolte prove di solubilizzazione preliminari da cui è stato visto che per permettere la solubilizzazione ed ottenere le micelle la quantità di tensioattivo deve restare entro il range di concentrazione 0,002-0,147 g_T/ml_{H_2O} (grammi di Triton X-100/millilitri di acqua). La soluzione viene tenuta in bagno ad ultrasuoni per circa 20 minuti, fino a completa solubilizzazione del tensioattivo. Dopo aver dotato il pallone di un condensatore, viene aggiunto il monomero [rapporto iniziatore:monomero (I:M) come da *Tabella 17*]. La soluzione così ottenuta viene portata a 80°C grazie ad un bagno ad olio e mantenuta sotto agitazione. Alla soluzione viene poi aggiunto l'iniziatore (KPS) sciolto in 1 ml di acqua distillata (secondo i rapporti in *Tabella 17*). La reazione viene mantenuta a 80°C, sotto agitazione per 6 ore. Dopo aver prelevato un'aliquota dalla miscela di reazione, nel pallone viene aggiunta una soluzione identica a quella iniziale formata da monomero fresco, tensioattivo e acqua distillata, nelle stesse quantità inserite nel pallone all'inizio della sintesi (senza iniziatore) in modo da mantenere lo stesso rapporto tensioattivo:monomero.

Dopo 24 ore, viene effettuato un altro campionamento e viene aggiunta una soluzione preparata analogamente a quella aggiunta a 6 ore. Dopo 30 ore la soluzione viene raffreddata allo scopo di terminare la reazione di polimerizzazione.

Allo scopo di recuperare il polimero sintetizzato, a tutte le aliquote prelevate (6 e 24 ore) e alla soluzione finale, viene aggiunto solfato di alluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$) che permette di rompere le micelle facendo fuoriuscire il polimero. La soluzione ottenuta viene quindi estratta più volte con diclorometano. La fase organica viene poi anidrificata con solfato di sodio anidro e il solvente viene parzialmente evaporato sottovuoto.

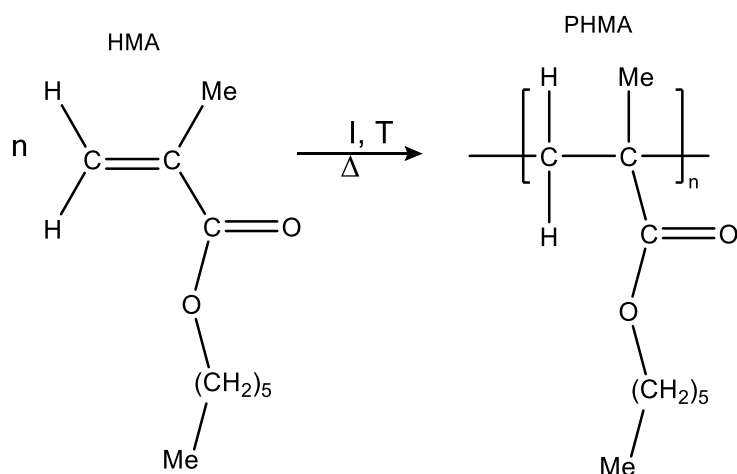
Per eliminare il monomero non reagito e residui di tensioattivo, la soluzione così ottenuta viene precipitata in esano e filtrata per allontanare la fase liquida. Il solido bianco ottenuto viene essiccato sottovuoto fino a peso costante.

Tabella 17: Prove di polimerizzazione eseguite per il PMMA

Sample		Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	tempo di polimerizzazione (h)
P1_6h	PMMA	5:1000	0,018	6
P1_18h				18
P2_6h	PMMA	4:1000	0,018	6
P2_18h				18
P3_6h	PMMA	3:1000	0,018	6
P3_24h				24
P3_30h				30
P4_6h	PMMA	2:1000	0,018	6
P4_24h				24
P4_30h				30
P5_6h	PMMA	1:1000	0,018	6
P5_24h				24
P5_30h				30
P6_6h	PMMA	1:1000	0,006	6
P6_24h				24
P6_30h				30
P7_6h	PMMA	1:1000	0,024	6
P7_24h				24
P7_30h				30
P8_6h	PMMA	1:1000	0,03	6
P8_24h				24
P8_30h				30
P9_6h	PMMA	1:10000	0,018	6
P9_24h				24
P9_30h				30
P10_6h	PMMA	1:5000	0,018	6
P10_24h				24
P10_30h				30
P11_6h	PMMA	1:5000	0,103	6
P11_24h				24
P11_30h				30

5.2.2 Sintesi del poliesilmetacrilato (PHMA)

La sintesi del poliesilmetacrilato viene condotta seguendo una procedura del tutto analoga a quella descritta sopra per il PMMA. Le sintesi effettuate e le quantità di tensioattivo e iniziatore utilizzate sono riportate in *Tabella 18*.



Schema 6. Reazione di sintesi del PHMA

La polimerizzazione viene eseguita in un pallone a due colli dotato di refrigerante e agitatore magnetico, mantenendo la soluzione a 80°C per 24 ore. Non sono stati effettuati campionamenti e aggiunte intermedie.

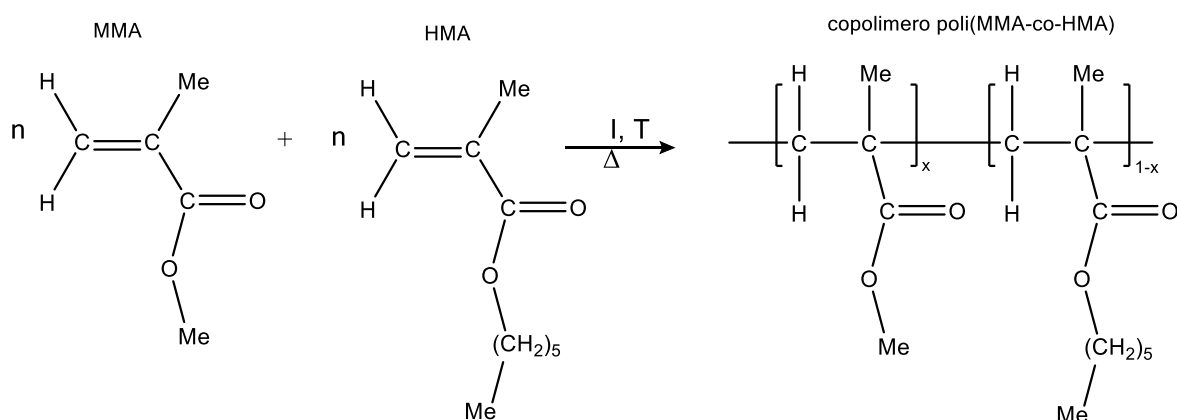
La soluzione ottenuta viene purificata come descritto precedentemente mediante estrazione con diclorometano e ripetute precipitazioni in metanolo freddo.

Tabella 18: Prove di polimerizzazione eseguite per il PHMA

Sample		Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	Tempo di polimerizzazione (h)
P12	PHMA	1:1000	0,103	24
P13	PHMA	1:2500	0,103	24
P14	PHMA	1:5000	0,103	24

5.2.3 Sintesi del copolimero statistico poli(metilmetacrilato-co-esilmetacrilato) [Poli(MMA-co-HMA)]

La reazione di polimerizzazione è stata effettuata seguendo la procedura riportata per la sintesi degli omopolimeri corrispondenti. I monomeri, esilmetacrilato e metilmetacrilato, sono stati fatti inseriti insieme in un pallone in rapporto 2:1 sotto agitazione a 80°C per 24 ore. Il polimero ottenuto viene purificato mediante estrazione in diclorometano e ripetute precipitazioni in metanolo freddo. I componenti dell'emulsione nelle diverse prove sono stati utilizzati nelle quantità determinate in base ai dati riportati in *Tabella 19*.



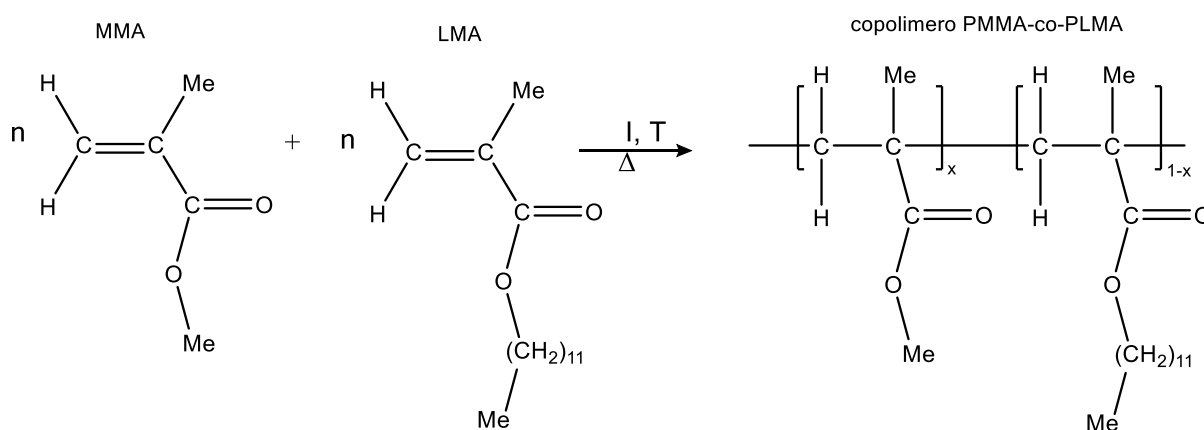
Schema 7: -reazione di sintesi del copolimero poli(MMA-co-HMA)

Tabella 19: Prove di polimerizzazione svolte per il copolimero poli(MMA-co-HMA)

Sample	Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	Tempo di polimerizzazione (h)
P15 Poli(MMA-co-HMA)	1:1000	0,203	24
P16 Poli(MMA-co-HMA)	1:5000	0,203	24

5.2.4 Sintesi del copolimero statistico poli(metilmetacrilato-co-laurilmetacrilato) [Poli(MMA-co-LMA)]

La polimerizzazione è stata effettuata seguendo la procedura esposta precedentemente per la sintesi degli omopolimeri. I monomeri, metilmetacrilato e laurilmetacrilato (LMA), sono stati fatti reagire anche in questo caso in rapporto 1:2 in un pallone a due colli dotato di refrigerante e sotto agitazione a 80°C per 24 ore. Il processo di purificazione è il medesimo del copolimero già descritto: si eseguono estrazioni ripetute in diclorometano e ripetute precipitazioni in metanolo freddo. Le quantità dei componenti dell'emulsione nelle diverse prove sono determinate secondo i rapporti in *Tabella 20*.



Schema 8: Reazione di sintesi del copolimero poli(MMA-co-LMA)

Tabella 20: Prove di sintesi per il copolimero poli(MMA-co-LMA)

Sample	Rapporto molare I:M	Concentrazione Tensioattivo (g _T /ml _M)	Tempo di polimerizzazione (h)	
P17	Poli(MMA-co-LMA)	1:1000	0,203	24
P18	Poli(MMA-co-LMA)	1:500	0,203	24
P19	Poli(MMA-co-LMA)	1:1000	0,3	24
P20	Poli(MMA-co-LMA)	1:500	0,3	24

5.3 CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati registrati a temperatura ambiente su soluzioni di cloroformio deuterato (CDCl_3), usando uno spettrometro Varian Mercury Plus VX 400 (^1H , 399.9MHz). I Chemical shifts sono stati riportati in ppm con tetramethylsilane (TMS) come riferimento interno.

L'analisi Ft-IR in modalità ATR è stata effettuata con uno spettrofotometro Alpha (Bruker, Germania) con cristallo in diamante.

Le analisi DSC sono state effettuate su campioni di polimero precedentemente essiccati sottovuoto, utilizzando un DSC Q2000 (TA Instrument, USA) collegato ad un sistema di raffreddamento RCS. Il programma di temperatura consiste in due riscaldamenti e un raffreddamento con rampa di temperatura a $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le analisi termogravimetriche sono state svolte con TGA modello Q600 (TA Instrument, USA) in crogiolo di platino e in ambiente inerte (N_2) con una rampa di temperatura di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ fino alla temperatura di 550°C a cui segue un'isoterma di 10 minuti a 550°C in ambiente ossidante (N_2/O_2).

L'analisi GPC è stata effettuata sciogliendo il campione in THF utilizzando un apparato HPLC Lab Flow 2000, dotato di un iniettore Rheodyne 7725i, una colonna Phenomenex Phenogel 5 micron 10E6 A e un detector ad indice di rifrazione (RI). La curva di calibrazione dello strumento è stata ottenuta utilizzando degli standard di polistirene monodispersi nel range 94900 - 3150000 g/mol.

BIBLIOGRAFIA

1. Carmean RN, Sims MB, Figg CA, Hurst PJ, Patterson JP, Sumerlin BS. Ultrahigh Molecular Weight Hydrophobic Acrylic and Styrenic Polymers through Organic-Phase Photoiniferter-Mediated Polymerization. *ACS Macro Lett.* 2020;9(4):613-618. doi:10.1021/acsmacrolett.0c00203
2. Chern CS. *Principles and Applications of Emulsion Polymerization.*; 2008. doi:10.1002/9780470377949
3. Cooper AR. The Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers. *J Macromol Sci Part C.* 1972;8(1):57-199. doi:10.1080/15321797208068169
4. Schollenberger CS, Dinbergs K. Thermoplastic Polyurethane Elastomer Molecular Weight-Property Relations, Further Studies. *Adv Urethane Sci Technol.* 1979;7:1-34.
5. Zhao C, Sugimoto R, Naruoka Y. A Simple Method for Synthesizing Ultra-high-molecular-weight Polystyrene through Emulsion Polymerization Using Alkyl-9-BBN as an Initiator. *Chinese J Polym Sci (English Ed.* 2018;36(5):592-597. doi:10.1007/s10118-018-2064-4
6. Zhang L, Ren X, Zhang Y, Zhang K. Step-Growth Polymerization Method for Ultrahigh Molecular Weight Polymers. *ACS Macro Lett.* 2019;8(8):948-954. doi:10.1021/acsmacrolett.9b00475
7. Hussain M, Naqvi RA, Abbas N, et al. Ultra-high-molecular-weight-polyethylene (UHMWPE) as a promising polymer material for biomedical applications: A concise review. *Polymers (Basel).* 2020;12(2):1-28. doi:10.3390/polym12020323
8. Sobieraj MC, Rimnac CM. Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, morphology, and clinical behavior. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2009;2(5):433-443. doi:10.1016/j.jmbbm.2008.12.006
9. Steven M. Kurtz Ph.D. *UHMWPE Biomaterials Handbook (Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint.* second edi. Elsevier Inc.; 2009.

10. An Z. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Achieving Ultrahigh Molecular Weights with Reversible Deactivation Radical Polymerization. *ACS Macro Lett.* 2020;9(3):350-357. doi:10.1021/acsmacrolett.0c00043
11. Hayashi M, Noro A, Matsushita Y. Highly Extensible Supramolecular Elastomers with Large Stress Generation Capability Originating from Multiple Hydrogen Bonds on the Long Soft Network Strands. *Macromol Rapid Commun.* 2016;37(8):678-684. doi:10.1002/marc.201500663
12. Kumler PL, Keinath SE, Boyer RF. ESR Studies of Polymer Transitions. III. Effect of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Tg Values of Polystyrene as Determined by ESR Spin-Probe Studies. *J Macromol Sci Part B.* 1977;13(4):631-646. doi:10.1080/00222347708212213
13. Nesyn G V., Sunagatullin RZ, Shibaev VP, Malkin AY. Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: From fundamentals to engineering applications. *J Pet Sci Eng.* 2018;161(October 2017):715-725. doi:10.1016/j.petrol.2017.10.092
14. Quan Q, Wang S, Wang L, et al. Experimental study on the effect of high-molecular polymer as drag reducer on drag reduction rate of pipe flow. *J Pet Sci Eng.* 2019;178(January):852-856. doi:10.1016/j.petrol.2019.04.013
15. Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives. *Macromolecules.* 2012;45(10):4015-4039. doi:10.1021/ma3001719
16. Parkatzidis K, Wang HS, Truong NP, Anastasaki A. Recent Developments and Future Challenges in Controlled Radical Polymerization: A 2020 Update. *Chem.* 2020;6(7):1575-1588. doi:10.1016/j.chempr.2020.06.014
17. Nicolas J, Guillaneuf Y, Lefay C, Bertin D, Gigmès D, Charleux B. Nitroxide-mediated polymerization. *Prog Polym Sci.* 2013;38(1):63-235. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002
18. Braunecker WA, Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog Polym Sci.* 2007;32(1):93-146. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002

19. Odian G. *Principles of Polymerization.*; 2004. doi:10.1002/047147875X
20. Turrini L. Determinazione della concentrazione micellare critica di micelle ottenute tramite copolimeri a blocchi. *tesi di laurea.*
21. Holmes PF, Bohrer M, Kohn J. Exploration of polymethacrylate structure-property correlations: Advances towards combinatorial and high-throughput methods for biomaterials discovery. *Prog Polym Sci.* 2008;33(8):787-796. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.002
22. Pomes B, Richaud E, Nguyen JF, et al. *Chapitre 7 Polyméthacrylates . Material Selection For Medical Applications : Requirements For Several Kinds of Medical Applications To Cite This Version : HAL Id : Hal-02569450.*; 2020.
23. Kaczmarek H, Kamińska A, Van Herk A. Photooxidative degradation of poly(alkyl methacrylate)s. *Eur Polym J.* 2000;36(4):767-777. doi:10.1016/S0014-3057(99)00125-1
24. Varma IK, Nair MV, Karan VK, Varma DS. Thermal characterization of methyl methacrylate-alkyl methacrylate copolymers. *Thermochim Acta.* 1989;142(2):189-201. doi:10.1016/0040-6031(89)85018-X
25. Floudas G, Placke P, Štěpánek P, Brown W, Fytas G, Ngai KL. Dynamics of the “Strong” Polymer of n-Lauryl Methacrylate below and above the Glass Transition. *Macromolecules.* 1995;28(20):6799-6807. doi:10.1021/ma00124a015
26. Smith SD, Science N, Science F, Adhesives PP. Thermogravimetric Analysis of Poly (alkyl Methacrylates) and Poly (methylmethacrylate-g-dimethyl Siloxane) Graft Copolymers. Published online 1993:1747-1753. doi:https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320917
27. Felton LA. Aqueous polymeric coatings for pharmaceutical dosage forms: Fourth edition. *Aqueous Polym Coatings Pharm Dos Forms Fourth Ed.* 2016;176:1-392. doi:10.1201/9781315369938

28. Sunanda Sain, Dipa Ray, Anirudhha Mukhopadhyay, Suparna Sengupta, Tanusree Kar, Christopher J. Ennis PKSMR. Synthesis and Characterization of PMMA-Cellulose Nanocomposites by In Situ Polymerization Technique Sunanda. *J Appl Polym Sci.* 2010;116(5):2658-2667. doi:10.1002/app.36723
29. Tumnantong D, Poompradub S, Prasassarakich P. Poly(methyl methacrylate)-graphene emulsion prepared via RAFT polymerization and the properties of NR/PMMA-graphene composites. *Eur Polym J.* 2020;139(August):109983. doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109983
30. Wang W, Zhang H, Geng W, et al. Synthesis of poly (methyl methacrylate)-b-polystyrene with high molecular weight by DPE seeded emulsion polymerization and its application in proton exchange membrane. *J Colloid Interface Sci.* 2013;406:154-164. doi:10.1016/j.jcis.2013.05.049
31. Ahmad S, Ahmad S, Agnihotry SA. Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites. *Bull Mater Sci.* 2007;30(1):31-35. doi:10.1007/s12034-007-0006-9
32. Sugumaran D, Juhanni K, Karim A. Removal of Copper (II) Ion Using Chitosan-Graft-Poly (Methyl Methacrylate) as Adsorbent. *eProceedings Chem.* 2017;2(April 2018):1-11. doi:10.13140/RG.2.2.33911.93601
33. Guan X, Ma X, Zhou H, Chen F, Li Z. Synthesis and thermal decomposition kinetics of poly(methyl methacrylate)- b -poly(styrene) block copolymers. *J Thermoplast Compos Mater.* 2017;30(5):691-706. doi:10.1177/0892705715610406
34. Demirelli K, Coşkun M, Kaya E. A detailed study of thermal degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate). *Polym Degrad Stab.* 2001;72(1):75-80. doi:10.1016/S0141-3910(00)00204-4
35. Gaborieau M, Graf R, Spiess HW. Investigation of chain dynamics in poly(n-alkyl methacrylate)s by solid-state NMR: Comparison with poly(n-alkyl acrylate)s. *Macromol Chem Phys.* 2008;209(20):2078-2086. doi:10.1002/macp.200800314

36. Beuermann S, Buback M, Davis TP, et al. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 4: Propagation rate coefficients for methacrylates with cyclic ester groups. *Macromol Chem Phys*. 2003;204(10):1338-1350. doi:10.1002/macp.200390107
37. Brar AS, Dutta K. Reactivity ratios and sequence determination of acrylonitrile/hexyl methacrylate copolymers by one and two dimensional NMR spectroscopy. *Macromol Chem Phys*. 1998;199(9):2005-2015. doi:10.1002/(SICI)1521-3935(19980901)199:9<2005::AID-MACP2005>3.0.CO;2-N
38. Mahajan S, Renker S, Simon PFW, et al. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Poly (ethylene oxide) - block -poly (hexyl methacrylate) Copolymers a. 2003;(8):1047-1055.
39. Podesva J, Bohdanecky M, Kratochvil P. UNPERTURBED DIMENSIONS OF RANDOM AND ALTERNATING STYRENE/n-ALKYL METHACRYLATE COPOLYMERS. *J Polym Sci Polym Phys Ed*. 1977;15(9):1521-1536. doi:10.1002/pol.1977.180150902
40. Chrysostomou V, Pispas S. Stimuli-responsive amphiphilic PDMAEMA-b-PLMA copolymers and their cationic and zwitterionic analogs. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2018;56(6):598-610. doi:10.1002/pola.28931
41. Skandalis A, Pispas S. PLMA-b-POEGMA amphiphilic block copolymers: Synthesis and self-assembly in aqueous media. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2017;55(1):155-163. doi:10.1002/pola.28379
42. Armarego WLF. Purification of laboratory chemicals. *Purif Lab Chem*. Published online 2017:1-1176. doi:10.1016/s0022-328x(00)82974-5