

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA**  
*FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI*  
*DOTTORATO IN SCIENZE CHIMICHE XXIII CICLO*  
*DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE*

---

***Dott.ssa Loredana Ferreri***

*Sintesi e caratterizzazione di copolimeri a base di poliaddizionati  
ottenuti mediante polimerizzazione radicalica vivente*

TESI SPERIMENTALE DI DOTTORATO

**Tutor: Prof. Placido G. Mineo**

**Correlatore: Prof. Filippo Samperi**

**Coordinatore: Prof. Corrado Tringali**

---

**ANNO ACCADEMICO 2007/2010**

*A Te,  
Para Mamma,  
così Lontana  
eppur.....  
così Vicina!*

**INDICE****Parte Generale:**

<b>1. Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1. I Polimeri.....	1
1.2. I Copolimeri.....	7
1.3. I Copolimeri a blocchi.....	13
<b>2. Polimerizzazione Radicalica Vivente (LRP).....</b>	<b>24</b>
<b>3. Scopo del lavoro di ricerca.....</b>	<b>40</b>

**Parte Sperimentale:**

<b>4. Studio della superficie polimerica.....</b>	<b>42</b>
4.1. La tecnica di Langmuir-Blodgett.....	42
4.2. Isotherme pressione-aria di monostrati all'interfaccia acqua-aria.....	43
4.3. Film di Langmuir-Blodgett di molecole polimeriche.....	46
4.4. Trasferimento dei film di LB su substrati solidi.....	47
4.5. La microscopia a forza atomica.....	51
4.6. Modalità operative.....	52
a) "Contact mode".....	52
b) "Tapping mode".....	53
<b>5. Miscele polimeriche allo stato fuso.....</b>	<b>55</b>
<b>6. Caratterizzazione Chimico-Fisica e Strutturale.....</b>	<b>59</b>
6.1 Risonanza Magnetica Nucleare (NMR).....	59
6.2 Cromatografia ad Esclusione Sterica (SEC) e calcolo della massa molare.....	61
6.3 Calorimetria Differenziale a Scansione.....	61
6.4 Analisi Termogravimetrica (TGA).....	62
6.5 Spettrometria di massa (MALDI TOF-MS).....	62
6.6 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM).....	70
<b>7. PARTE I.....</b>	<b>71</b>
7.1. Materiali impiegati.....	72
7.2. Sintesi del Polistirene monobromurato mediante ATRP, Polimerizzazione Radicalica Classica e Anionica Vivente.....	72
7.3. Caratterizzazione: Cromatografia ad esclusione Sterica (SEC) e calcolo della massa molare.....	74
7.4. Risultati e discussione.....	75

<b>8. PARTE II.....</b>	<b>80</b>
8.1 . <i>Materiali impiegati.....</i>	80
8.2 . <i>Sintesi del prepolimero PC-2OH (Mn=2500 g/mol).....</i>	81
8.3 . <i>Sintesi del macroiniziatore Policarbonato (PCBr).....</i>	83
8.4 . <i>Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop1).....</i>	84
8.5 <i>Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop2).....</i>	84
8.6 <i>Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop3).....</i>	85
8.7 <i>Amminolisi dei copolimeri PMMA-b-PC-b-PMMA.....</i>	85
8.8 <i>Caratterizzazione di PC-2OH omopolimero (Mn=2500 g/mol).....</i>	86
8.9 <i>Caratterizzazione del macroiniziatore (PCBr).....</i>	91
8.10 <i>Caratterizzazione del Copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop1).....</i>	93
8.11 <i>Caratterizzazione del Copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop2).....</i>	100
8.12 <i>Caratterizzazione del Copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop3).....</i>	104
8.13 <i>Amminolisi dei Copolimeri.....</i>	107
8.14 <i>Immagini AFM dei Copolimeri.....</i>	110
<b>9. PARTE III.....</b>	<b>112</b>
9.1 <i>Materiali impiegati.....</i>	113
9.2 <i>Sintesi del prepolimero PC-2OH (Mn=2500 g/mol).....</i>	113
9.3 <i>Sintesi del macroiniziatore (PCCl).....</i>	114
9.4 <i>Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop1').....</i>	114
9.5 <i>Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop2').....</i>	115
9.6 <i>Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop3').....</i>	115
9.7 <i>Amminolisi dei copolimeri PMMA-b-PC-PMMA.....</i>	116
9.8 <i>Sintesi del prepolimero PC-2OH (Mn=5000 g/mol).....</i>	117
9.9 <i>Caratterizzazione di PC-2OH omopolimero (Mn=2500 g/mol).....</i>	117
9.10 <i>Caratterizzazione di PC-2OH omopolimero (Mn=2500 g/mol).....</i>	117
9.11 <i>Caratterizzazione del macroiniziatore (PCCl).....</i>	120
9.12 <i>Caratterizzazione del Copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop1').....</i>	124
9.13 <i>Caratterizzazione del Copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop2').....</i>	129
9.14 <i>Caratterizzazione del Copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop3').....</i>	132
9.15 <i>Amminolisi dei Copolimeri.....</i>	136
9.16 <i>Immagini AFM dei Copolimeri.....</i>	138
9.17 <i>Immagini SEM delle blend PC/PMMA.....</i>	141
9.18 <i>Immagini SEM dei film del copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop1').....</i>	143
<b>10. Conclusioni.....</b>	<b>146</b>
<b>11. Bibliografia.....</b>	<b>148</b>

## **PARTE GENERALE**

### ***1. Introduzione***

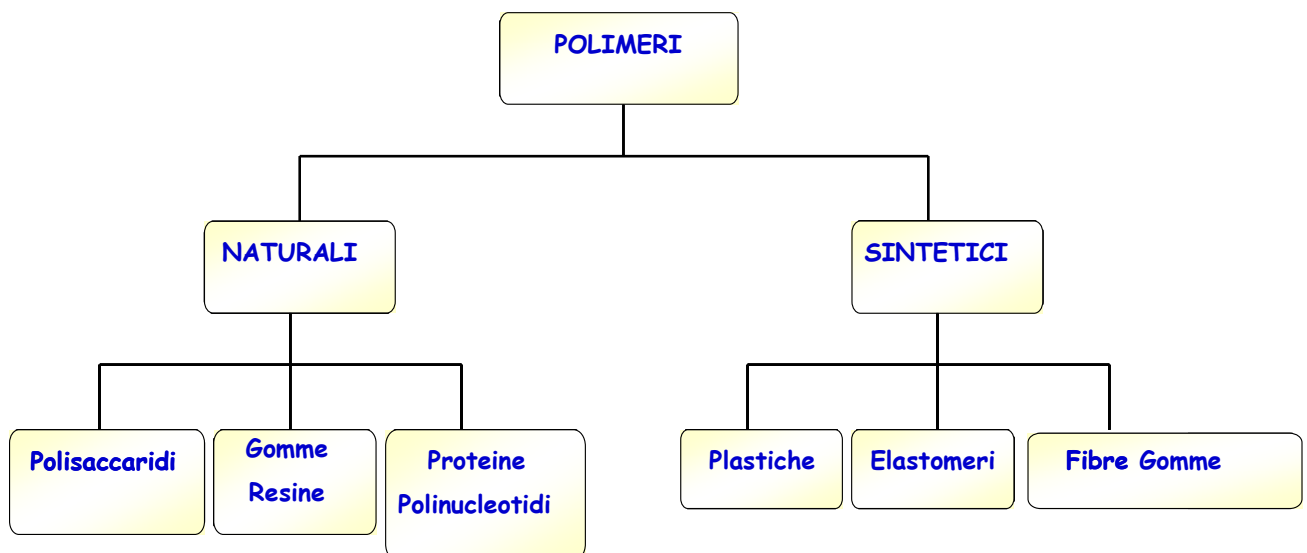
#### ***1.1 I Polimeri***

In poco più di mezzo secolo i materiali polimerici d'origine sintetica hanno invaso il mercato industriale e manifatturiero e tuttora rappresentano un campo in forte espansione. Tra le molteplici motivazioni di tale successo si possono annoverare il basso costo di produzione, la versatilità e l'ottima processabilità, combinata alla resistenza chimica e fisica, e alla loro leggerezza. Il rapido sviluppo delle applicazioni dei materiali polimerici in numerosi settori industriali è sinonimo dell'industrializzazione moderna. Numerose applicazioni sono state rese possibili dall'apprendimento delle relazioni struttura-proprietà-processo esibite dai materiali polimerici. L'attuale trend riguarda la progettazione di nuovi materiali innovativi ad alto contenuto tecnologico e/o la valorizzazione di materiali tradizionali mediante tecnologie innovative di processo. Da non sottovalutare, il problema dell'impatto ambientale e la possibilità di avere materiali che siano progettati in modo tale da renderne meno oneroso lo smaltimento e, ancora più importante, da renderne agevole il riciclo.

Le materie plastiche sono, quindi, ormai parte integrante della nostra vita quotidiana, il loro uso è sempre più diffuso; per dare qualche dato, oggi si producono più di 700 tipi di plastica che rientrano in 18 principali famiglie di polimeri<sup>1</sup>. Prontamente disponibile, versatile ed economica, la plastica viene utilizzata in numerosi settori, quali biomateriali, farmaceutico, automobilistico, edilizia, packaging alimentare, elettronica, etc., da cui si evince l'importanza del loro studio.

Dal punto di vista strutturale le *macromolecole*, o *polimeri*, sono molecole costituite da migliaia di atomi connessi da legami covalenti ed organizzati in uno (omopolimeri) o più (copolimeri) unità strutturali che si ripetono per formare catene lineari, cicliche, ramificate, a stella, dendrimeri, o strutture reticolari. Il tipo di atomi che costituiscono le macromolecole e le relative posizioni all'interno delle catene polimeriche determinano le proprietà chimico-fisiche del materiale, da cui derivano funzioni ed impieghi.

Una classificazione generale dei polimeri come materiali può essere fatta sulla base della loro origine (Schema 1):

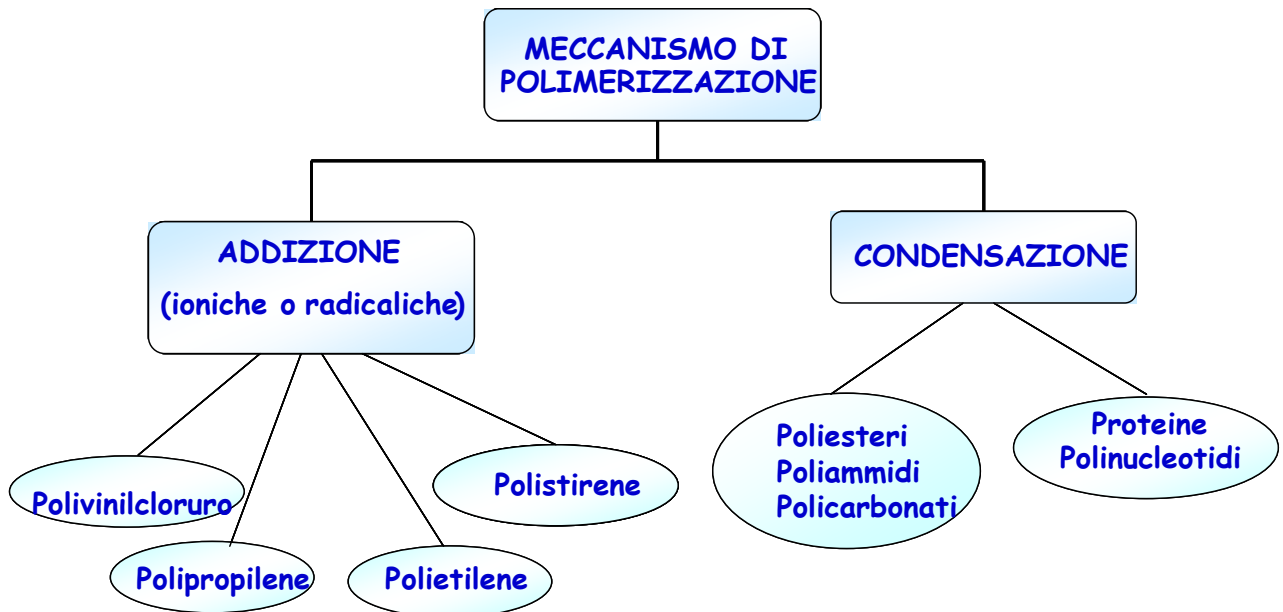


Schema 1: Classificazione dei polimeri sulla base della loro origine.

I Polimeri naturali sono quelli esistenti in natura ed utilizzabili dopo essere stati sottoposti a semplici processi di lavorazione (lana, cotone, seta, etc.).

I Polimeri sintetici sono inesistenti in natura e vengono ottenuti a partire da strutture semplici, i monomeri, tramite opportuni processi chimici.

I polimeri di sintesi possono essere suddivisi, a loro volta, in due classi sulla base del meccanismo di polimerizzazione (Schema 2):



Schema 2: Classificazione dei polimeri sulla base del meccanismo di polimerizzazione.

I Polimeri di Addizione si ottengono, in generale, per addizione di monomeri insaturi, contenenti in genere un doppio legame (C=C), attraverso meccanismi radicalici o ionici di diverso tipo. La Polimerizzazione per addizione è caratterizzata da un veloce aumento del peso molecolare delle catene in accrescimento e dalla progressiva diminuzione del monomero insaturo dal quale è iniziata la reazione. Al termine della reazione di polimerizzazione si otterranno delle catene polimeriche aventi peso molecolare appropriato, dipendente dal rapporto monomero\iniziatore.

Appartengono a questo tipo di polimeri le Poliolefine quali polietilene, polipropilene, polibutadiene, polistirene, etc.

I Polimeri di Condensazione si ottengono con reazioni attraverso le quali, da due o più monomeri a basso peso molecolare contenenti ciascuno almeno due gruppi funzionali, si arriva a conversione unitaria, a polimeri ad elevato peso molecolare. Il processo è, in genere, accompagnato da eliminazione di piccole molecole (acqua, metanolo, acido cloridrico).

Una più corretta classificazione, tuttavia, si basa sul meccanismo cinetico della reazione di formazione dei polimeri, che consente di distinguere la reazione di polimerizzazione a stadi e a catena.

#### Polimerizzazione a Stadi.

La polimerizzazione a stadi è un processo che all'inizio coinvolge uno o più reagenti (monomeri), ciascuno dei quali presenta almeno due siti reattivi che sono generalmente gruppi funzionali ma che possono anche essere ioni o radicali. I siti reattivi possono trovarsi sulla stessa molecola o su molecole diverse.

Questo meccanismo è caratterizzato da una veloce conversione dei monomeri in dimeri, trimeri, etc. L'aumento della massa molecolare dei polimeri è comunque graduale e solo nella fase terminale della polimerizzazione, a conversioni prossime a 1 si ha un repentino e significativo aumento del suo valore. La velocità di polimerizzazione,  $V_p$ , corrisponde alla velocità di scomparsa dei gruppi funzionali.

#### Polimerizzazione a Catena.

Le Polimerizzazioni a catena sono le più conosciute e le più applicate industrialmente. Sono caratterizzate dalla presenza di una specie attiva a cui si legano le molecole di monomero con trasferimento della specie attiva su quest'ultimo. A seconda della natura chimica della specie attiva, il processo può essere di natura radicalico o ionico; a loro volta i processi ionici possono essere anionici, cationici o di tipo coordinativo (pseudo-anionico).

In tutti i casi il meccanismo è caratterizzato da tre fasi:

- 1) Inizio
- 2) Propagazione
- 3) Terminazione



La scelta tra i diversi meccanismi dipende da vari fattori, legati all'economicità del processo, alle proprietà chimico-fisiche dei monomeri, agli aspetti termodinamici della reazione ed alle caratteristiche del monomero e del materiale finale che si vuole ottenere.

Ad esempio, con il metodo radicalico si ottiene un PE ramificato a basso grado di cristallinità (60-70%), con il metodo coordinativo si ottiene un PE lineare ad altissimo grado di cristallinità (99%); ovviamente la differente struttura dei due materiali si traduce in differenti proprietà fisiche.

Da un punto di vista applicativo, un omopolimero di per sé non è sempre in grado di soddisfare un'ampia gamma di esigenze tecnologiche; ad esempio, non sempre un omopolimero, caratterizzato da buone proprietà meccaniche, risulta facilmente lavorabile oppure mostra una buona resistenza agli agenti chimici e fisici. Inoltre, ogni sforzo diretto verso il miglioramento di una determinata proprietà, in fase di sintesi o di lavorazione, può pregiudicare l'ottimizzazione di altre caratteristiche, con conseguenti limitazioni d'impiego del prodotto stesso.

In quest'ottica la copolimerizzazione si rivela particolarmente efficace in quanto consente di non alterare sensibilmente le proprietà già buone dell'omopolimero di partenza, e nel contempo di migliorarne quelle non soddisfacenti. Un ulteriore vantaggio consiste nella possibilità di produrre una gamma di materiali con proprietà anche completamente differenti da quelle degli omopolimeri di partenza; inoltre, dato che le proprietà dei copolimeri variano al variare della composizione, esse possono essere facilmente e rapidamente modificate per soddisfare le esigenze imposte dal tipo di utilizzazione.

I metodi di polimerizzazione utilizzati finora hanno permesso la sintesi di una vasta gamma di copolimeri aventi comonomeri appartenenti alla stessa classe chimica, invece l'ottenimento di copolimeri aventi unità strutturali di classe chimica differente (ad esempio vinilici e diisocianati) non può essere

attuato con le normali strategie di sintesi. In generale si ricorre a metodiche differenti che permettono l'innesto di segmenti omopolimerici con opportuni gruppi funzionali terminali.

Ad oggi, per polimeri da monomeri vinilici, tali gruppi funzionali, sono stati ottenuti mediante tecniche di sintesi particolarmente delicate, come la polimerizzazione anionica vivente. Uno dei limiti di questa polimerizzazione è la necessità di utilizzare monomeri e solventi perfettamente puri e/o anidri. Per superare questa difficoltà negli ultimi anni è stata sviluppata una nuova strategia di sintesi che vede la modifica della polimerizzazione radicalica classica con una metodica che prende il nome di "Polimerizzazione Radicalica Vivente" (LRP). La polimerizzazione radicalica "vivente" è considerata una delle vie sintetiche più efficaci che, a partire da un'ampia serie di monomeri, tra cui stireni, acrilati e metacrilati, permette di ottenere macromolecole aventi una ben definita composizione, architettura e funzionalità. Lo sviluppo della polimerizzazione radicalica "vivente" ha rappresentato una vera e propria svolta nella chimica dei materiali polimerici in quanto, rispetto alla classica polimerizzazione radicalica, è applicabile ad una grande varietà di monomeri e consente una maggiore tolleranza verso un gran numero di gruppi funzionali polari e un controllo ottimale dei pesi molecolari e della polidispersità senza richiedere l'utilizzo di particolari condizioni sperimentali, in quanto è insensibile alla presenza di impurezze nel solvente e nei reagenti, inclusa l'acqua. Inoltre, permettendo un accurato controllo della composizione e della sequenza dei copolimeri, porta alla sintesi di nuovi materiali per applicazioni avanzate. I polimeri ottenuti mediante questo tipo di polimerizzazione offrono prospettive molto interessanti nel settore dei materiali polimerici funzionali ad alto valore aggiunto quali quello della microelettronica, in tale campo tecnologico varie aziende hanno già prodotto dei materiali che sono in fase avanzata di sviluppo applicativo.

## *1.2 I Copolimeri*

Gran parte dei materiali polimerici di uso comune hanno natura copolimérica. I copolimeri (Figura 1) sono quelle macromolecole che contengono due o più unità monomeriche strutturalmente distinte<sup>2</sup>.

La disposizione del secondo monomero rispetto al primo, la sua concentrazione relativa, l'influenza del secondo monomero sul processo di sintesi e sulla struttura finale della macromolecola, sono aspetti che hanno grosse implicazioni a livello del meccanismo di reazione, influenzando l'assetto delle catene nello stato solido e quindi, le proprietà fisiche e chimiche del copolimero.

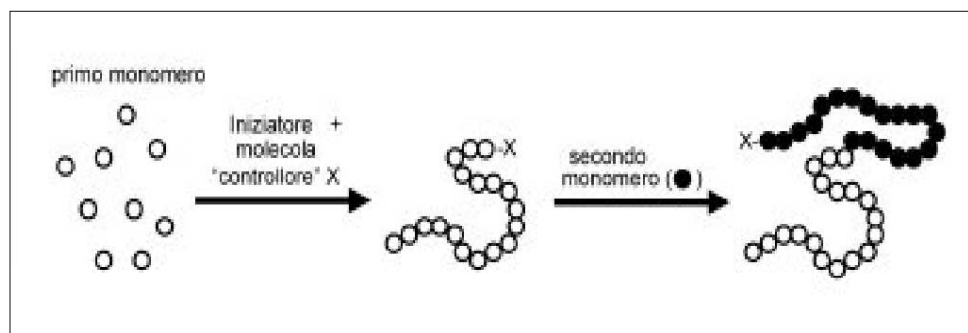


Figura 1: Formazione di copolimeri a blocchi.

In tutti questi casi, un ruolo decisivo è giocato dal centro attivo di polimerizzazione e dalle condizioni operative impiegate: tipo di comonomero, polarità del solvente, temperatura, tempo, etc.

La descrizione completa della struttura di un copolimero richiede la determinazione di diversi parametri costitutivi e la possibilità di poterli calcolare sulla base di modelli cinetici o statistici che consentono di descrivere i processi di concatenamento delle unità monomeriche e la loro distribuzione nelle catene.

Occorre conoscere:

- 1) la composizione, cioè il rapporto molare delle unità strutturali (ripetitive) A e B e la distribuzione delle composizioni nella catena copolimerica;
- 2) la costituzione, ovvero la tipologia delle unità ripetitive derivanti dai monomeri A e B nella catena, rispetto alle caratteristiche intrinseche derivanti dal tipo di connessione del monomero (testa-coda o testa-testa, possibili strutture isomeriche nei monomeri polifunzionali ed eventuali riarrangiamenti);
- 3) l'ordine d'incorporazione di A relativamente a B che implica la formazione di sequenze monomeriche di diversa lunghezza e variamente distribuite;
- 4) la dimensione delle catene e la loro distribuzione;
- 5) la misura diretta delle costanti di velocità di propagazione e di terminazione;
- 6) la presenza di ramificazioni, ciclizzazioni o reticolazioni, risultanti da processi non controllati.

I copolimeri vengono classificati in quattro grandi classi:

1) *Copolimeri statistici*, aventi una distribuzione casuale, *random*, delle co-unità ripetitive.



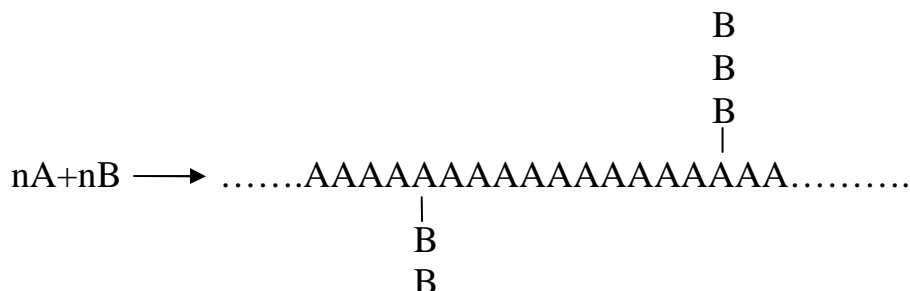
2) *Copolimeri a blocchi*, in cui esistono lunghe sequenze lineari di un monomero o di entrambi.



3) *Copolimeri alternati*, con distribuzione regolarmente alternata dei comonomeri, di entrambi o di almeno uno dei due.



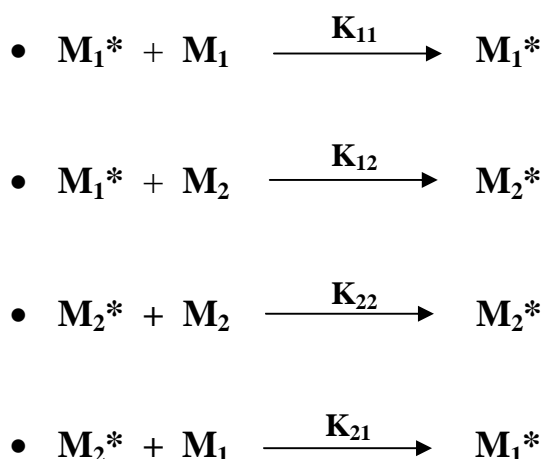
4) *Copolimeri innestati o graffiati*, in caso in cui le catene di un comonomero siano pendenti dalla catena principale dell'altro.



Ognuna di queste classi presenta difficoltà di sintesi, caratterizzazione ed importanza industriale diversa.

È possibile predire la composizione di un copolimero e per facilitarne lo studio si pongono alcune condizioni:

- il centro attivo può essere indifferentemente radicalico o ionico;
- la reattività della catena in accrescimento è funzione della sola unità terminale attiva ( $M_1^*$ ,  $M_2^*$ ) e non dipende né dal tipo di sequenza che la precede, né dalla lunghezza della catena;
- le reazioni che portano alla propagazione della catena sono irreversibili;
- condizione dello stato stazionario, cioè la concentrazione delle specie attive deve essere costante nel tempo.



Schema 3: Possibili reazioni di accrescimento macromolecolare.

Si può assumere che la velocità di entrata dei due monomeri nella catena copolimerica corrisponda alla velocità di scomparsa dei monomeri dal mezzo di reazione:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1][M_1^*] + K_{21}[M_1][M_2^*]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{22}[M_2][M_2^*] + K_{12}[M_2][M_1^*]$$

Nelle condizioni stazionarie deve accadere che la velocità di formazione delle nuove specie radicaliche e di terminazione di quelle in crescita coincidano ( $V_i = V_t$ ) e quindi:

$$K_{21}[M_1][M_2^*] = K_{12}[M_2][M_1^*]$$

da cui si può calcolare  $[M_1^*][M_2^*]$  da sostituire nelle equazioni della velocità. Dal rapporto delle due velocità e dalla sostituzione di  $K_{11}/K_{12}$  e di  $K_{22}/K_{21}$  con  $r_1$  ed  $r_2$  si ottiene l'Equazione di Mayo:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]/[M_2] + 1}{1 + r_2[M_2]/[M_1]}$$

nella quale  $r_1$  e  $r_2$  sono chiamati rapporti di reattività e descrivono la velocità relativa di attacco al centro attivo del monomero dello stesso tipo rispetto all'altro. L'equazione di Mayo può essere espressa anche in funzione delle frazioni molari dei due reagenti; indicando con  $f_1$  ed  $f_2$  le frazioni molari dei due monomeri nella miscela di reazione e con  $F_1$  e  $F_2$  quelle delle corrispondenti unità ripetitive all'interno delle catene si ottiene la seguente equazione:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_2 f_2^2 + r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2}$$

La validità dell'equazione è legata all'esistenza dello stato stazionario limitato solamente a  $C_{\text{onv}} < 15\%$ .

Si riportano, come esempio, alcuni casi che descrivono la composizione del copolimero, in relazione al rapporto di reattività dei comonomeri ed alla natura della specie propagante.

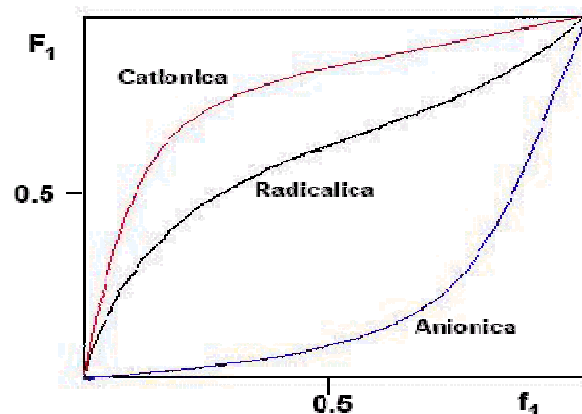


Figura 2: Copolimerizzazione Stirene/Metilmetacrilato.

Indicando lo stirene come monomero 1 ed il metilmetacrilato come monomero 2 si osserva dalla Figura 2 che:

- Nella copolimerizzazione RADICALICA:  $r_1 = 0.5$  e  $r_2 = 0.46$
- In quella ANIONICA:  $r_1 = 0.12$  e  $r_2 = 6.40$
- e in quella CATIONICA:  $r_1 = 10.00$  e  $r_2 = 0.10$

da ciò si rivela che, in generale, le polimerizzazioni ioniche sono molto più selettive delle radicaliche.

#### Casi limite di comportamento copolimerizzante

- Copolimerizzazione ideale:  $r_1 = r_2 = 1$

$$F_1 = f_1$$

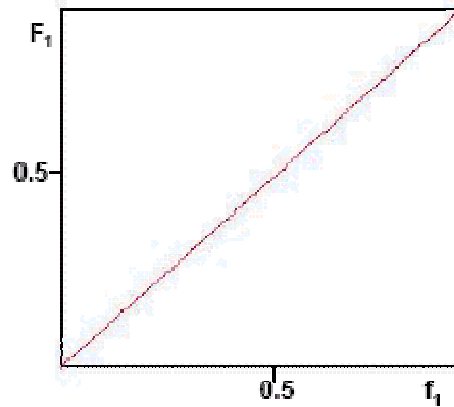


Figura 3: Copolimerizzazione ideale.

Il che significa che la composizione del copolimero è uguale a quella della miscela di alimentazione durante l'intera polimerizzazione (Figura 3).

- Copolimerizzazione pseudo-ideale (Figura 4):  $r_1 \cdot r_2 = 1$

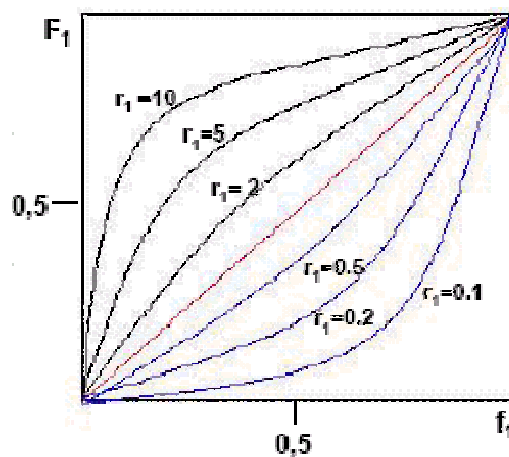


Figura 4: Copolimerizzazione pseudo-ideale.

Dalla Figura 4 risulta che più il valore di  $r_1$  (o di  $r_2$ ) si discosta dall'unità, tanto più la curva che descrive la composizione del copolimero si discosta dalla diagonale.

Nel caso della Copolimerizzazione a blocchi  $r_1 \gg 1; r_2 \gg 1$

La lunghezza dei blocchi sarà tanto maggiore quanto più elevati risulteranno i valori di  $r_1$  ed  $r_2$ .

Nel caso della Omopolimerizzazione:  $r_1 \gg 1; r_2 \ll 1$



### ***1.3 I Copolimeri a blocchi***

Negli ultimi anni i copolimeri a blocchi hanno acquistato sempre maggiore interesse sia da un punto di vista accademico che industriale, costituendo un mercato di un milione di dollari l'anno<sup>3</sup>.

I copolimeri a blocchi sono macromolecole costituite da due o più sequenze relativamente lunghe di unità ripetitive chimicamente distinte. La presenza di legami covalenti fra i blocchi causa severe restrizioni sullo stato locale di segregazione fra essi permettendo la formazione di poche e definite morfologie. Confrontando la separazione di fasi che occorre in un copolimero puro A-B e nella corrispondente miscela di omopolimeri HA/HB e supponendo che in entrambi i casi si formino delle lamelle di fase diversa, parallele alla superficie del sistema, si osserva che nella miscela omopolimerica le dimensioni delle lamelle parallelamente alla superficie e perpendicolarmente ad essa sono entrambe molto maggiori del raggio di girazione ( $R_g$ ) del polimero<sup>4</sup>. Invece nel caso del copolimero a blocchi la presenza del legame fra i blocchi permette la formazione di lamelle le cui dimensioni parallelamente alla superficie sono molto maggiori rispetto al raggio di girazione, ma le dimensioni perpendicolarmente alla superficie hanno dimensioni comparabili al raggio di girazione<sup>5</sup>. Sulla base di questa diversa caratteristica strutturale, i domini a composizione diversa che si formano in una miscela di omopolimeri sono detti macrofasi, mentre nel caso di un copolimero si parla di microfasi.

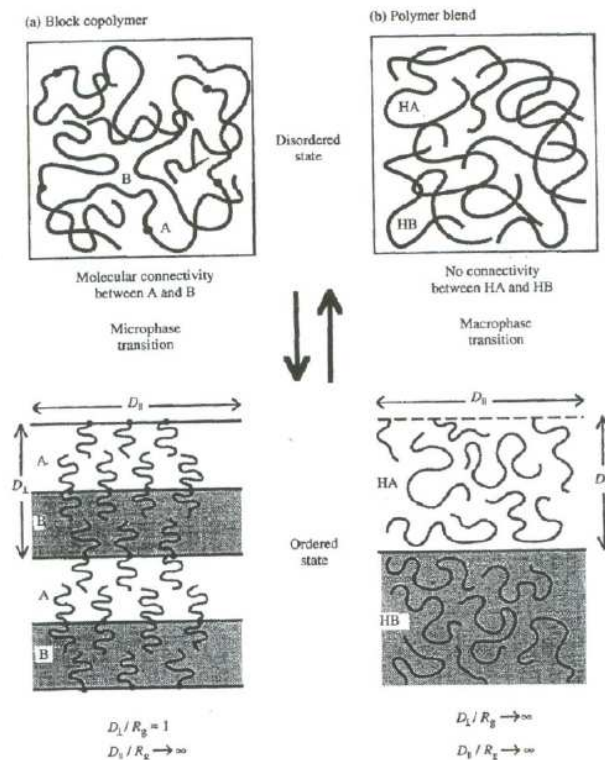


Figura 5: Separazione di fasi in un copolimero a blocchi (a) ed in una miscela di omopolimeri (b).

La morfologia di un copolimero a blocchi può essere analizzata in termini di struttura di microdomini e stato di ordine<sup>6</sup> (Figura 5). I microdomini noti hanno morfologie relativamente semplici e determinate essenzialmente da fattori molecolari includenti le dimensioni relative dei blocchi e l'indice di dispersione del polimero<sup>7</sup>. Il numero di morfologie note è relativamente limitato. In principio, queste strutture possono essere ordinate, cioè caratterizzate da un ordine a lungo raggio, o disordinate. Lo stato di ordine di un copolimero dipende invece da altri fattori, in particolare il grado di polimerizzazione, il parametro d'interazione fra i blocchi di Flory-Huggins e la frazione in volume dei singoli blocchi<sup>8</sup>.

I copolimeri a blocchi possono essere preparati attraverso tre metodi<sup>9</sup>:

1. Aggiunte sequenziali di monomeri, generalmente utilizzate nelle polimerizzazioni viventi e controllate.

2. Utilizzo di macroiniziatori mono o multifunzionali costituiti da un primo monomero che è usato per la polimerizzazione del secondo. Questa metodica viene utilizzata quando i monomeri presentano meccanismi di polimerizzazione diversi.
3. Polimerizzazione a due-step che implica la preparazione separata dei blocchi e la successiva reazione di accoppiamento delle catene. Quest'ultimo metodo è poco vantaggioso a causa della bassa concentrazione di gruppi funzionali coinvolti nella reazione di accoppiamento.

La polimerizzazione controllata rappresenta la migliore metodica per la preparazione di copolimeri con una struttura definita. Tra le polimerizzazioni radicaliche controllate, l'ATRP (Atom transfer radical polymerization) si rivela l'approccio migliore.

Ad oggi, la maggior parte dei copolimeri sintetizzati attraverso ATRP sono stati preparati mediante aggiunte sequenziali di monomeri vinilici, come ad esempio, stirene, acrilati, metacrilati, in queste reazioni è stato utilizzato come macroiniziatore un polimero telechelico (con gruppi terminali alogenati) per l'ATRP di un secondo monomero.

Quando si usano macroiniziatori per l' ATRP, la maggiore difficoltà consiste nella determinazione delle condizioni ottimali di reazione, tenendo conto dell'interdipendenza fra monomero, solvente e legante con il centro metallico del catalizzatore. Vari fattori, tra i quali quelli strutturali causati da rigidità, effetti di bulk e fattori elettronici, come la capacità  $\pi$ -accettore del legante influenzano l'equilibrio attivazione/deattivazione di questo tipo di polimerizzazione. La velocità di polimerizzazione dipende sia dal catalizzatore che dal solvente usato che ne influenza la solubilità.

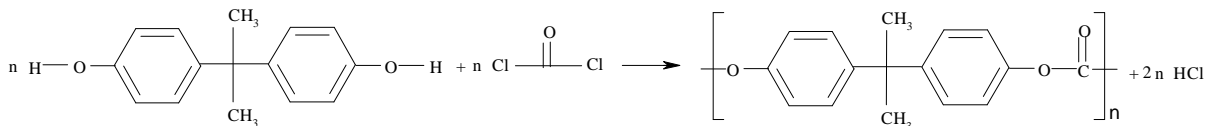
Per l'ATRP dello Stirene o dell'MMA<sup>10</sup> si usano iniziatori a basso peso molecolare che permettono l'utilizzo di una grande varietà di solventi, perché sia i monomeri che la maggior parte degli iniziatori sono solubili in vari solventi.

Tuttavia, la solubilità dei macroiniziatori riduce drasticamente la scelta dei possibili solventi.

Il bisfenolo A policarbonato (PC), il polimetilmetacrilato (PMMA) ed il polistirene (PS) sono tra i più importanti tecnopolimeri, per questo motivo è auspicabile l'ottenimento di copolimeri a blocchi PC/PMMA e PC/PS a struttura definita. Dei primi due polimeri, in particolare, ci si è occupati nel presente lavoro di ricerca.

Una delle possibili applicazioni di questi copolimeri a blocchi è il loro utilizzo come compatibilizzanti<sup>9</sup> nelle corrispondenti blends polimeriche. Variando la lunghezza dei blocchi del PC, del PMMA o del PS la morfologia della fase delle blends può essere modificata. Un'altra applicazione è l'accoppiamento dei copolimeri a blocchi per formare copolimeri multiblock.

Esistono vari tipi di policarbonati, aromatici ed alifatici; tra questi il policarbonato del 2,2-bis-(4-idrossifenil)propano, comunemente noto come policarbonato del bisfenolo A (BPA) indicato come PC, è quello commercialmente più importante (Schema 4):



Schema 4: Sintesi Policarbonato.

Nel 1982 il consumo di PC è stato pari 300000 t, ed è raddoppiato tra il 1982 ed il 1988<sup>11,12</sup>. Le principali ragioni di questo sviluppo risiedono nell'eccellente combinazione di proprietà meccaniche, ottiche e chimiche, nonché nell'ottimo rapporto qualità prezzo offerto dal policarbonato<sup>13</sup>.

Le proprietà che rendono questo polimero di grande interesse, e che non sono contemporaneamente presenti in altri materiali termoplastici sono: buone proprietà meccaniche su un ampio intervallo di temperature (in particolare resistenza all'impatto), buona resistenza all'esposizione prolungata ad alte temperature, buone proprietà elettriche, elevata stabilità dimensionale, perfetta

trasparenza, bassa infiammabilità, buona resistenza agli agenti acquosi, oli, grassi, idrocarburi alifatici, ed alcoli<sup>14</sup>.

### **Caratteristiche del PC:**

➤ **Resistenza ai solventi:** il PC è insolubile in acqua, alcoli e idrocarburi alifatici, ma è invece solubile in idrocarburi clorurati (ad esempio cloroformio, cloruro di metilene, 1,2-dicloroetano, tetracloroetano).

Il cloruro di metilene è il miglior solvente per il PC e per via della sua non elevata tossicità ed infiammabilità è usato come solvente nel processo di polimerizzazione interfacciale.

➤ **Stabilità termica:** il PC risulta termicamente molto stabile, in quanto può essere riscaldato fino a 310°C senza che si abbia una rilevante decomposizione<sup>15</sup>. La degradazione comincia oltre i 320°C e presenta la massima velocità di perdita in peso a circa 480°C ed, in ambiente inerte lascia 28% di residuo carbonioso ad 800°C. L'infiammabilità è bassa e può essere ulteriormente migliorata mediante l'aggiunta di additivi.

➤ **Peso molecolare:** i policarbonati commerciali hanno un peso molecolare medio numerico ( $\bar{M}_n$ ) compreso tra 20000 e 200000 Dalton (Da), a secondo del processo di polimerizzazione usato.

Le proprietà meccaniche mostrano una forte dipendenza da  $\bar{M}_n$  fino a 22000 Da, oltre questo valore crescono molto lentamente; la viscosità in fuso invece, cresce con  $\bar{M}_n$ <sup>11,12</sup> si rende quindi necessario un compromesso al fine di ottenere un polimero con  $\bar{M}_n$  sufficientemente alto, per avere buone proprietà meccaniche e d'altra parte non troppo elevato per mantenere la viscosità in fuso entro valori accettabili.

➤ **Cristallinità e struttura:** il PC è normalmente usato allo stato amorfo (ad esempio per usi ottici).

➤ **Proprietà ottiche:** il PC ha un elevato indice di rifrazione (1.584), a causa della presenza di gruppi aromatici<sup>16</sup>. Ha un'elevata permeabilità alla luce nel campo del visibile (~90%); al contrario la luce UV viene

assorbita, causando ingiallimento e riduzione della resistenza all'impatto per esposizioni prolungate.

- **Proprietà meccaniche:** a 25°C il PC presenta proprietà (tensione di rottura e modulo elastico) simili agli altri polimeri termoplastici, anche se la sua resistenza all'impatto e durezza sono sensibilmente superiori. Il meccanismo di frattura del PC passa da duttile a fragile per temperature inferiori a -10°C. Si tratta di un valore insolito per i termoplastici amorfi, che di solito sono rigidi e vetrosi appena sotto la  $T_g$ . Questo comportamento del policarbonato è dovuto essenzialmente alla possibilità (anche a basse temperature) del legame fenil-carbonato di ruotare su sé stesso, dissipando così l'energia dell'urto.

Il PC presenta una  $T_g$  compresa tra 145-155°C a seconda del peso molecolare. Questo valore risulta molto elevato se confrontato con altri polimeri termoplastici, come il Polibutilentereftalato (PBT) ( $T_g = 40^\circ\text{C}$ ), nylon-6 ( $T_g = 40^\circ\text{C}$ ) e polistirene ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ). Il PC può quindi essere usato fino a temperature dell'ordine di 140°C senza perdere le sue proprietà elettriche e meccaniche. Questo valore così elevato di  $T_g$  dipende dalla struttura ingombrante e dall'impedimento dei movimenti dei vari segmenti della molecola.

- **Effetti dei gruppi terminali:** la struttura chimica dei gruppi terminali consente di ottenere proprietà differenti nel polimero finale. Inoltre, gruppi terminali reattivi possono essere impiegati per aumentare il peso molecolare in trattamenti successivi alla polimerizzazione.

Il policarbonato trova un vasto campo di applicazioni; i principali settori industriali che utilizzano il PC sono:

- **Settore elettronico:** grazie alle sue ottime proprietà come isolante elettrico, resistenza alle alte temperature, scarsa infiammabilità, elevata durezza e stabilità dimensionale.

- **Sistemi ottici per l'immagazzinamento di dati:** il PC è l'unico polimero termoplastico usato per produrre dischi per l'immagazzinamento di informazioni. Il prodotto più conosciuto in questo ramo è il compact disc (CD)<sup>17</sup>.
- **Costruzioni:** il PC è usato principalmente per finestre e rivestimenti, a causa della sua elevata durezza, trasparenza e costo contenuto. Rispetto al vetro i vantaggi offerti sono: resistenza all'impatto (fino a 300 volte superiore), migliore isolamento termico, leggerezza.
- **Settore automobilistico.**
- **Settore ottico:** per la produzione di occhiali, maschere protettive.

Oggi giorno il mercato è interessato al miglioramento dei prodotti esistenti, a tal fine sono state preparate miscele di diversi polimeri in modo da migliorare le proprietà chimiche e meccaniche, mediante la sintesi di copolimeri.

**Co-policarbonati:** in letteratura sono riportati molti esempi di co-policarbonati, statistici o a blocchi, costituiti da bisfenolo A e dai suoi derivati, con lo scopo di ottenere polimeri con transizione vetrosa più elevata. I policarbonati contenenti tetrametilbisfenolo A hanno una temperatura di transizione vetrosa più elevata (207°C), eccellente resistenza all'idrolisi e minore viscosità in fuso, se confrontati con il poli(bisfenolo-A carbonato). Gli aspetti negativi di questi polimeri sono la perdita di resistenza all'impatto e gli alti costi di produzione.

Un altro composto comunemente usato è il tetrabromobisfenolo A; il suo inserimento in catena determina un miglioramento della resistenza al fuoco del policarbonato<sup>18</sup>.

Il poli(bisfenolo-A carbonato) risulta estremamente difficile da cristallizzare ed è normalmente prodotto allo stato amorfo. Non esistono studi completi sul cambiamento delle sue proprietà al variare del grado di cristallinità. Tuttavia è possibile tracciare un quadro generale delle sue proprietà:

- Proprietà ottiche: come in tutti i polimeri la cristallizzazione causa la perdita della trasparenza, e il materiale diventa completamente opaco.
- Resistenza ai solventi: ad elevati gradi di cristallinità il policarbonato risulta meno solubile negli idrocarburi clorurati e riduce la sua tendenza ad assorbire idrocarburi alifatici (ciò causa il rigonfiamento del polimero e la perdita delle proprietà meccaniche).
- Resistenza all'impatto: bassi gradi di cristallinità (fino al 10%) causano un lieve miglioramento di questa caratteristica, per elevati gradi di cristallinità il materiale diventa invece fragile.
- Resistenza a trazione: il PC cristallizzato per via termica esibisce una tensione a rottura leggermente inferiore rispetto a quello amorfo (55 Mpa rispetto a 61 Mpa), e di molto inferiore rispetto a quello cristallizzato con acetone (71 Mpa con 9,4 g di acetone per 100 g di polimero). Ciò è dovuto ai fenomeni di degradazione che si accompagnano alla cristallizzazione termica.

Il policarbonato cristallino non ha attualmente alcuna applicazione, a causa del fatto che non esiste un modo rapido ed economico per produrlo.

Un altro polimero dotato di ottime proprietà chimico-fisiche oggetto d'interesse di questo lavoro di tesi è il polimetilmetacrilato (PMMA) (Figura 6).

Il **polimetilmetacrilato (PMMA)** è il polimero del metacrilato di metile ed è noto anche con i nomi commerciali di **Plexiglas**, **Perspex**, **Lucite**, **Vitroflex**, **Limacryl** e **Resartglass**.

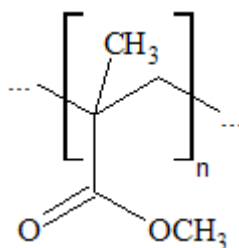


Figura 6: Polimetilmetacrilato.



Questo materiale fu sviluppato nel 1928 in vari laboratori ed immesso sul mercato nel 1933 dall'industria chimica tedesca Röhm. Di norma è molto trasparente, più del vetro al punto che possiede caratteristiche di comportamento assimilabili alla fibra ottica per qualità di trasparenza, e con la proprietà di essere, più o meno in percentuali diverse, infrangibile a seconda della sua "mescola". Per queste caratteristiche è usato nella fabbricazione di vetri di sicurezza e articoli similari, nei presidi antinfortunistici, nell'oggettistica d'arredamento o architettonica in genere.

Il PMMA è spesso usato in alternativa al vetro; alcune delle differenze tra i due materiali sono le seguenti:

- la densità: quella del PMMA è  $1,19 \text{ g/cm}^3$ , circa la metà di quella del vetro;
- il PMMA è infrangibile;
- il PMMA è più tenero e sensibile ai graffi e alle abrasioni; a questo generalmente si ovvia con un opportuno rivestimento;
- il PMMA può essere modellato per riscaldamento a temperature relativamente basse ( $100^\circ\text{C}$  circa);
- il PMMA è più trasparente del vetro alla luce visibile;
- a differenza del vetro, il PMMA non ferma la luce ultravioletta, quando necessario viene pertanto rivestito con pellicole apposite;
- il PMMA è trasparente alla luce infrarossa fino a  $2800 \text{ nm}$ , mentre la luce di lunghezze d'onda maggiore viene sostanzialmente bloccata. Esistono specifiche formulazioni di PMMA atte a bloccare la luce visibile e a lasciar passare la luce infrarossa di un dato intervallo di frequenze (usate, ad esempio, nei telecomandi e nei sensori rivelatori di fonti di calore).

Pezzi di PMMA possono essere saldati a freddo usando adesivi a base di cianoacrilati oppure sciogliendone gli strati superficiali con un opportuno solvente (diclorometano o cloroformio). La giuntura che si crea è quasi

invisibile. Gli spigoli vivi del PMMA possono inoltre essere facilmente lucidati e resi trasparenti.

Analogo al PMMA, ma con un atomo di idrogeno al posto del gruppo metile ( $\text{CH}_3$ ) che sporge dalla catena principale, è il polimetilacrilato, un polimero che si presenta come una gomma morbida.

Tra gli esempi delle sue applicazioni si annoverano i fanali posteriori delle automobili, le barriere di protezione negli stadi e le grandi finestre degli acquari. Viene usato anche nella produzione dei "laser disc" (videodischi) e occasionalmente nella produzione dei DVD; per questi ultimi (e per i CD) è tuttavia preferito il più costoso policarbonato, per via della sua migliore resistenza all'umidità.

La vernice acrilica consiste essenzialmente di una sospensione di PMMA in acqua, stabilizzata con opportuni composti tensioattivi, dato che il PMMA è idrofobo.

Il PMMA possiede un buon grado di biocompatibilità con i tessuti umani, viene per questo usato nella produzione di lenti intraoculari per la cura della cataratta. Anche le lenti a contatto rigide sono realizzate con questo polimero; alcuni tipi di lenti a contatto morbide sono invece realizzate con polimeri simili, dove però il monomero acrilico ospita sulla sua struttura uno o più gruppi ossidrilici, in modo da rendere il polimero maggiormente idrofilo, HEMA (idrossietilmetacrilato)

In ortopedia il PMMA è usato come "cemento" per fissare impianti, per rimodellare parti di osso perdute o "riparare" vertebre fratturate (Vertebroplastica). Viene commercializzato in forma di polvere da miscelare al momento dell'uso con metacrilato di metile (MMA) liquido per formare una pasta che indurisce gradualmente. Nei pazienti trattati in questo modo, l'odore del metacrilato di metile può essere percepibile nel loro respiro. Benché il PMMA sia biocompatibile, l'MMA è una sostanza irritante. Anche le otturazioni

dentali sono realizzate con un "cemento" analogo. In chirurgia estetica, iniezioni di micro-sfere di PMMA sotto pelle venivano usate per ridurre rughe e cicatrici. Il PMMA è un materiale sensibile alla corrente che lo attraversa e perciò viene utilizzato anche nell'industria microelettronica nei processi di litografia elettronica. Utilizzato pure per l'elevata conducibilità della luce viene impiegato anche per la realizzazione di fibra ottica.

## **2. Polimerizzazione Radicalica Vivente (LRP)**

La cosiddetta *Living Radical Polymerization* (LRP) consiste in una polimerizzazione in cui tutte le catene che vengono iniziate crescono in modo continuo e non c'è una fase di terminazione. Attraverso questa tecnica è possibile ottenere polimeri e copolimeri di addizione con specifici gruppi reattivi.

Negli anni '90<sup>19,20</sup> sono stati sviluppati nuovi processi di polimerizzazione radicalica che per le loro caratteristiche si considerano **processi viventi**, in cui i macroradicali rimangono attivi in una fase di quiescenza, in attesa che il reattore venga alimentato con altro monomero o con terminatori. Sono processi di sintesi di polimeri molto versatili infatti contrariamente alle polimerizzazioni ioniche e metallo-coordinate, l'uso di monomeri e solventi non perfettamente puri e/o anidri non pregiudica l'andamento della reazione.

In effetti, molte polimerizzazioni radicaliche classiche permettono di ottenere polimeri ad alto peso molecolare pur essendo effettuate in mezzo acquoso ed in presenza di piccole tracce di ossigeno.

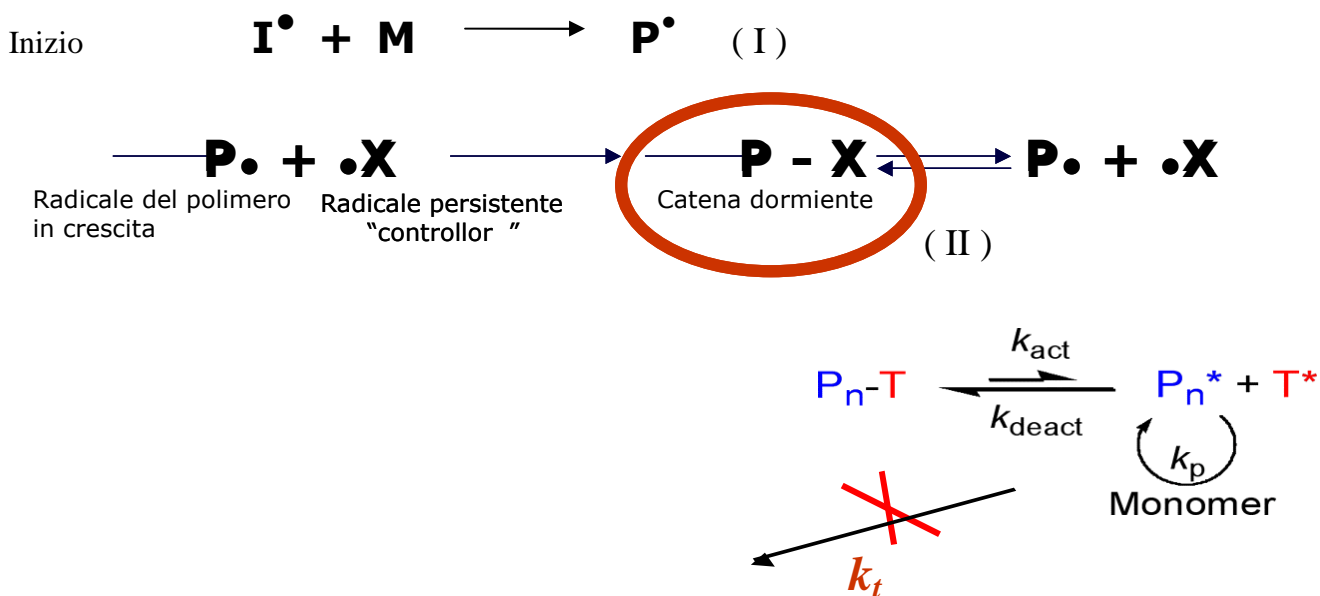
Attraverso la polimerizzazione radicalica classica, contrariamente a quanto avviene con la polimerizzazione anionica, che possiede carattere vivente, non è però possibile ottenere polimeri aventi composizioni, architetture e funzionalità ben definite (per esempio copolimeri a blocchi), essenzialmente a causa dell'elevata reattività del radicale propagante e della forte presenza di reazioni di trasferimento e di terminazione di catena.

Lo sviluppo di una nuova tecnica di polimerizzazione radicalica denominata "Polimerizzazione radicalica vivente" ha aperto un capitolo completamente nuovo nella sintesi dei polimeri<sup>21,22</sup>.

Questa nuova tecnica racchiude in sé molti vantaggi sia della polimerizzazione radicalica che delle polimerizzazioni viventi, ampliando i campi di applicazione

della prima e permettendo di ottenere polimeri a struttura controllata caratteristici della seconda<sup>23,24</sup>.

La LRP è essenzialmente una polimerizzazione radicalica convenzionale effettuata in presenza di specie in grado di reagire in modo reversibile con il radicale della catena crescente (Schema 5).



Schema 5: Meccanismo generale LRP.

Dopo la prima reazione d’inizio, il radicale al termine della catena polimerica  $P^\bullet$  (specie attiva) può reagire con il monomero  $M$  oppure con la specie  $X$  (controllore) e formare la specie dormiente  $P-X$ ; quest’ultima, in determinate condizioni di reazione, può liberare nuovamente il radicale  $P^\bullet$  (si tratta infatti di una reazione di equilibrio) che potrà quindi reagire nuovamente con  $M$  e proseguire quindi la polimerizzazione. In questo modo quello che si ottiene è la “protezione” della specie attiva (la sua concentrazione nell’ambiente di reazione è molto bassa,  $10^{-6}$ ) e quindi la conseguente drastica diminuzione della probabilità che essa possa dare reazioni di trasferimento o terminazione di catena per accoppiamento come avverrebbe invece in una normale polimerizzazione radicalica.

La natura della specie X è ovviamente d'importanza fondamentale per guidare l'andamento della reazione nella direzione voluta, ed è su di essa che verte tutta la ricerca del settore. La Polimerizzazione Radicalica Vivente è un processo semplice, applicabile ad una vasta gamma di monomeri, al contrario delle altre polimerizzazioni viventi, come la Polimerizzazione Cationica, applicabile solo ad alcuni monomeri, o la Polimerizzazione Anionica, che permette un buon controllo dell'architettura ma richiede laboriose procedure di purificazione dei reagenti e non è adatta nel caso di monomeri che presentino gruppi acidi o elettrofilici. Nella LRP la velocità di polimerizzazione è minore rispetto al processo classico; nella polimerizzazione radicalica classica il peso molecolare massimo viene raggiunto già a basse conversioni, stabilizzandosi rapidamente ad un valore limite. L'andamento della curva di distribuzione dei pesi molecolari durante la polimerizzazione (determinabile mediante Size Exclusion Chromatography) sarà quindi sempre costante e crescerà solo in abbondanza di polimero (aumento della conversione). Nella polimerizzazione radicalica vivente, il peso molecolare medio numerale, invece, cresce linearmente con la conversione, come si osserva nella Figura seguente:

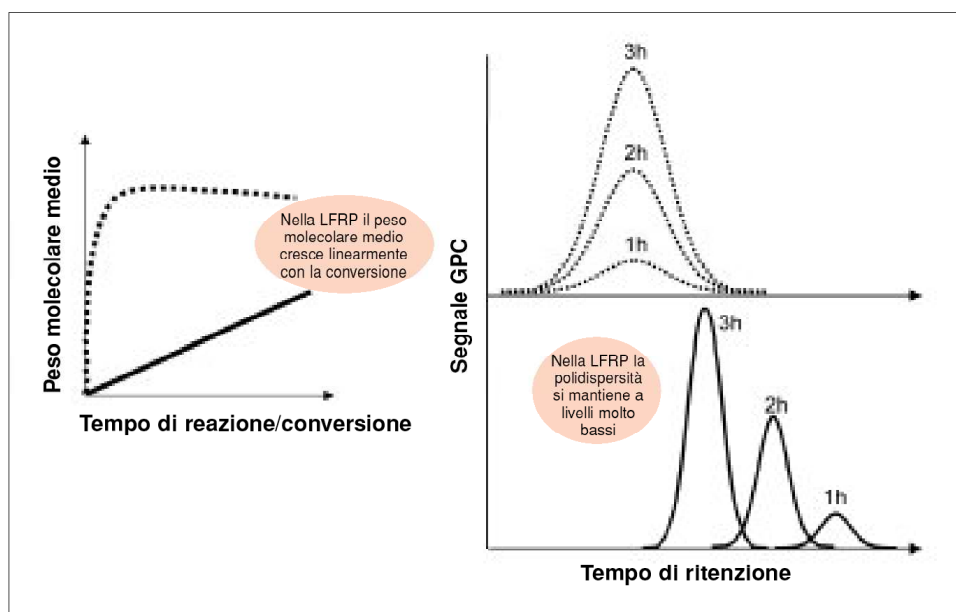


Figura 7: Controllo del peso molecolare nella LRP (tratto continuo) e nella polimerizzazione radicalica classica (tratteggiato).

Il massimo della distribuzione si sposta all'aumentare del tempo di reazione, concordemente con l'aumento costante del peso molecolare, e aumenta in intensità.

La polidispersità, il rapporto tra i pesi molecolari medio ponderale e medio numerale ( $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) si mantiene a valori molto bassi (inferiori a 1.5) come avviene in una polimerizzazione anionica: perciò la distribuzione e quindi la curva cromatografica (GPC) è più stretta rispetto al meccanismo classico.

Una conseguenza molto importante del carattere vivente della reazione è la presenza di terminali termo e/o redox labili che consentono di far reagire ulteriormente la catena con un differente monomero, ottenendo dei copolimeri a blocchi o di isolare il prodotto e farlo reagire successivamente con lo stesso monomero per formare polimeri di peso molecolare maggiore. Inoltre, poiché si possono preparare polimeri di poliaddizione con gruppi funzionali noti e capaci di reagire sia con i polimeri di condensazione (policarbonati, poliesteri, poliammidi, etc...) che con i loro monomeri, *è possibile ottenere nuovi copolimeri, non ottenibili con le classiche procedure di copolimerizzazione.*

Il primo approccio al controllo nella polimerizzazione radicalica fu introdotto nel 1982 da T. Otsu<sup>21</sup> attraverso l'uso dei cosiddetti "iniferter" (initiator-transfer agent-terminator) come iniziatori fotochimici. Essi sono particolari disolfuri in grado, per scissione omolitica del legame C-S, di iniziare la polimerizzazione e contemporaneamente di agire da trasferitori e terminatori di catena.

Nel 1995 sono comparsi in letteratura i primi articoli in cui si riferisce l'uso di complessi metallici nella polimerizzazione radicalica vivente di acrilati.

Dalla razionalizzazione dei risultati ottenuti è derivato un nuovo tipo di polimerizzazione denominato ATRP. L'interesse accademico intorno a questa tecnica è notevole, ma alcuni suoi problemi sono legati oltre che alla complessità del sistema catalitico, anche alla possibilità che l'uso di metalli, come il rame, possa dare problemi di degradazione in sede di trasformazione dei polimeri qualora non vengano eliminati.

La più recente e flessibile tecnica di polimerizzazione “vivente” è la polimerizzazione Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) sviluppata da Rizzardo et al<sup>19</sup>.

Da un punto di vista cinetico la reazione è del 1° ordine e, durante il processo, la formazione di polimero morto è poco probabile (< 10% ).

$$V_p = - \frac{d [M]}{dt} = K_p [P^*] [M]$$

$$X_n = \frac{[M_0]}{[M]} = K_p [P^*] t$$

dove:

$K_p$  è la costante di polimerizzazione;

$P^*$  è la concentrazione della specie attiva;

$M_0$  è la concentrazione del monomero iniziale;

$M$  è la concentrazione del monomero finale.

Le principali tecniche di Polimerizzazione Radicalica Vivente sono<sup>25,26</sup>:

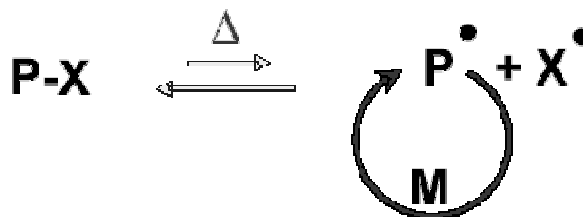
- 1) Polimerizzazione mediante un radicale libero stabile (SFRP)
- 2) Polimerizzazione mediante addizione reversibile (RAFT)
- 3) Polimerizzazione radicalica mediante trasferimento di atomo (ATRP), questa metodica sarà trattata più estesamente in quanto utilizzata nel presente lavoro di ricerca.

#### 1. Polimerizzazione Mediante un Radicale Libero Stabile ( SFRP ) o ( NMP )

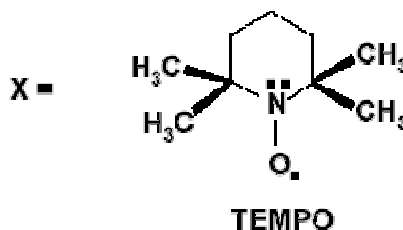
Si basa sull'accoppiamento termo-reversibile del terminale di catena radicalico con una specie radicalica libera e stabile.

L'equilibrio tra la specie accoppiata (dormiente) e la specie libera porta ad una bassa concentrazione di radicali liberi.





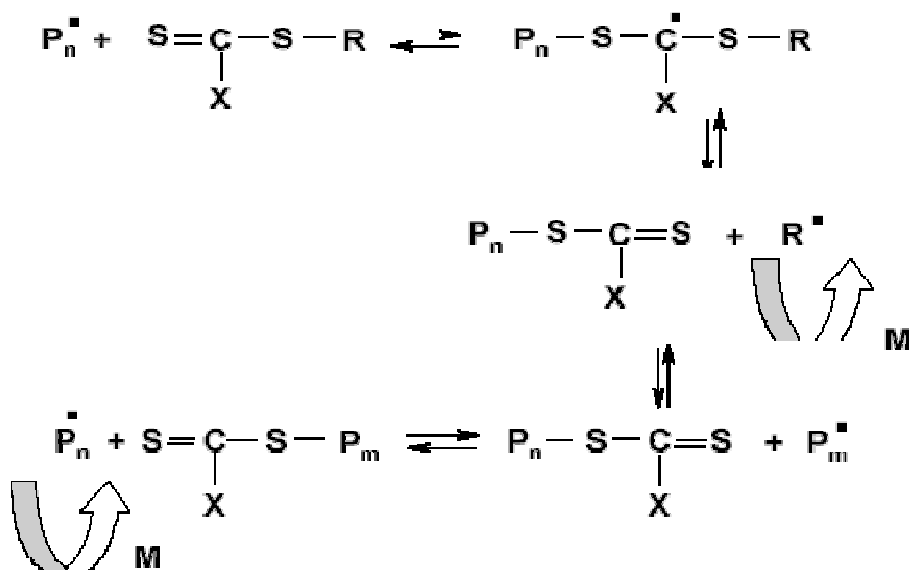
In cui  $X$  è in genere un Nitrossi-radicale, il più usato è il 2,2,6,6-tetrametilPiperidinil-N-ossile (**TEMPO**):



In generale, si utilizzano i normali iniziatori radicalici. Dopo la fase d'inizio e l'avvio della propagazione interviene la reazione con il TEMPO che controlla il resto del processo stimolato dall'assorbimento di calore. È un processo semplice ma limitato a pochi monomeri tra i quali lo stirene e sue miscele con acrilici.

## 2. Polimerizzazione Mediante Addizione Reversibile (RAFT)

Si basa su reazioni che implicano fasi di trasferimento degradative di catena attraverso l'utilizzo di composti tiocarbonilici (ditioesteri) con i tio-gruppi che svolgono il ruolo di controllore.



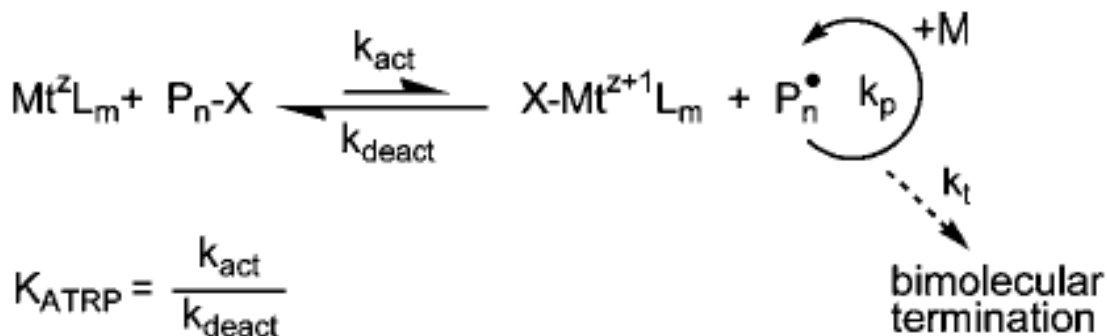
Per reazione dei radicali in crescita (macroradicali) con i gruppi C=S si formano intermedi radicalici stabili (dormienti) che possono tornare a riformare i gruppi tiocarbonilici. I gruppi R e X sono in genere **Ph-** e **-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN**.

### 3. Polimerizzazione Radicalica Mediante Trasferimento di Atomo (ATRP)

L'ATRP è essenzialmente una polimerizzazione radicalica controllata, effettuata in presenza di specie in grado di reagire in modo reversibile con il radicale della catena crescente.

Il meccanismo è illustrato nello Schema 6. Il processo ATRP è basato sulla reazione di addizione radicalica al monomero ed è catalizzato da un complesso di un metallo di transizione (tipicamente il rame): la rottura omolitica del legame carbonio-alogeno avviene attraverso il trasferimento dell'alogeno al complesso metallico accompagnato dall'ossidazione del metallo e riduzione dell'alogeno<sup>28</sup>. Il ciclo catalitico viene chiuso dalla restituzione dell'alogeno al prodotto finale da parte del metallo di transizione riducendosi. È chiaro che, se il radicale prodotto può effettuare alcune reazioni di propagazione prima di dare luogo alla

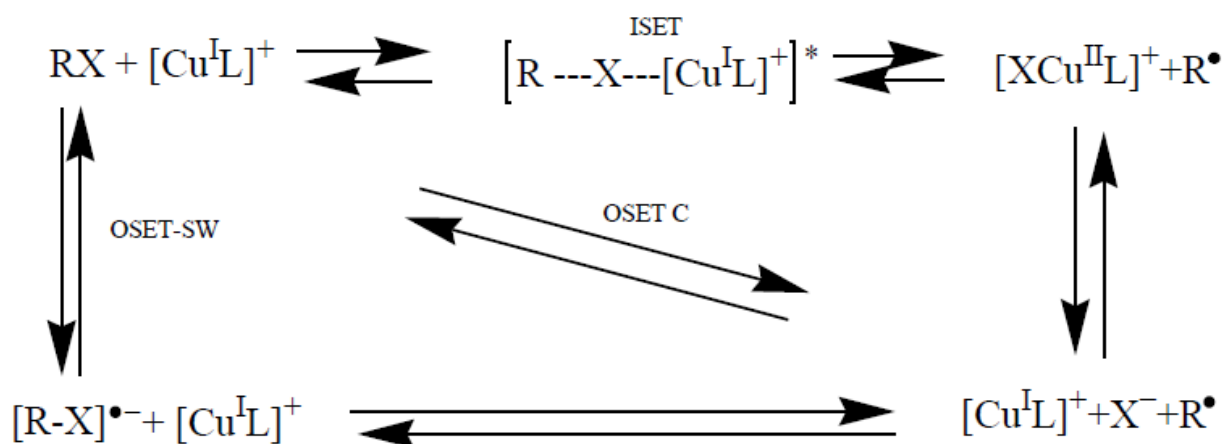
reazione inversa di trasferimento e se questo prodotto è ancora in grado di dare luogo a un ciclo di trasferimento, questa reazione può essere usata per produrre lo stesso scambio tra specie attive e dormienti.



Schema 6: Schema generale di una ATRP.

Il sistema di reazione è multicomponente ed è costituito dal monomero M, da un iniziatore R-X (X = Cl, Br), da un catalizzatore costituito da un complesso di un metallo di transizione Mt (il rame è uno dei più efficaci) con un opportuno legante L. Inizialmente il radicale, la specie attiva, viene generato attraverso un processo reversibile ossido-riduttivo catalizzato dal metallo di transizione complessato. Dopo la prima reazione di inizio, il radicale terminale della catena polimerica (specie attiva) può reagire con il monomero M oppure con la specie X-Mt<sup>z+1</sup>L<sub>m</sub> e formare la specie dormiente P-X. Quest'ultima può liberare nuovamente il radicale (si tratta infatti di una reazione reversibile) che potrà quindi reagire nuovamente con M e proseguire la polimerizzazione. In questo modo quello che si ottiene è la protezione della specie attiva e quindi la conseguente drastica diminuzione della probabilità che essa possa dare reazioni di trasferimento o terminazione di catena, come avverrebbe invece in una normale polimerizzazione radicalica. La costante di attivazione ( $k_{\text{att}}$ ) è molto più piccola rispetto a quella di deattivazione ( $k_{\text{deatt}}$ ) e questo permette la diminuzione della probabilità che possano verificarsi processi di terminazione. Questo meccanismo di “attivazione-deattivazione” produce dei segmenti di catena della

stessa lunghezza che così danno origine ad un polimero con peso molecolare controllato, con bassa polidispersità, con composizione e architettura controllate. Naturalmente l'equilibrio di attivazione/deattivazione dipende dalle proprietà redox del complesso e dell'alogenuro dormiente, anche se non si tratta di un semplice *outer sphere electron transfer (OSET)*, in cui si avrebbe solo il trasferimento di un elettrone, senza alcuna interazione chimica tra donatore ed accettore, bensì di un *inner sphere electron transfer (ISET)* per il quale lo scambio dell'alogeno X è contestuale al TE<sup>27</sup> come si nota dallo Schema 7. Il meccanismo di tipo OSET può seguire due tipi di cammini possibili: (i) OSET-SW cioè con due step, nel quale prima si forma il radicale anione che poi si decompone a radicale e anione; e (ii) OSET-C, cioè un meccanismo di tipo concertato nel quale si ha la rottura del legame R-X contemporanea al trasferimento elettronico.



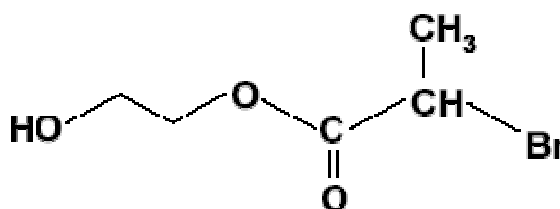
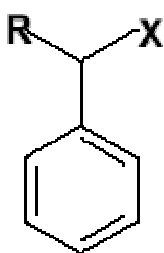
Schema 7: Schema delle ATRP OSET ed ISET.

Il meccanismo ATRP deve il suo successo al fatto di essere applicabile a un'ampia gamma di monomeri, quali per esempio lo stirene, gli acrilati, i metacrilati, le acrilammidi e l'acrilonitrile, che consentono a questa tecnica di produrre vari tipi di polimeri a blocchi di notevole interesse applicativo. Inoltre questa tecnica permette di ottenere polimeri con topologia controllata.

La ATRP dipende da diversi fattori: dal catalizzatore, dal legante e dall'iniziatore; spesso, affinché la reazione abbia successo, devono essere presi

in considerazione altri fattori quali: solvente, temperatura, concentrazione e solubilità di tutti i componenti.

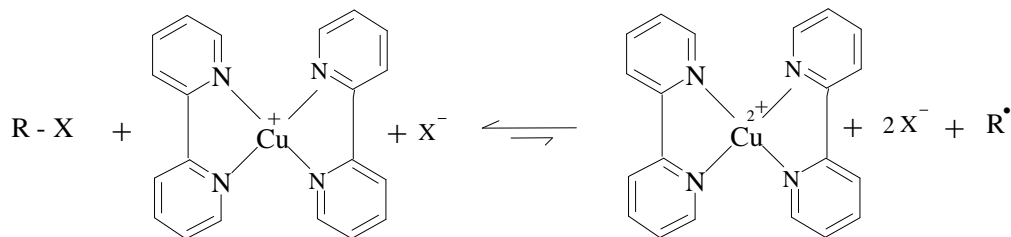
In ATRP gli alogenuri alchilici (RX) sono tipicamente usati come iniziatori. Per ottenere polimeri ben definiti e monodispersi, l'atomo di alogeno X deve migrare selettivamente, rapidamente e reversibilmente tra la catena crescente e il complesso di rame. Gli iniziatori più frequentemente utilizzati sono alchil bromuri e alchil cloruri che mimano la specie dormiente.



Gli alchil bromuri sono in genere più attivi poiché il legame C-Br è più debole rispetto a quello C-Cl. L'ordine di reattività degli alogenuri organici primari, secondari e terziari è il seguente:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ . Questo ordine di reattività dipende dalla stabilità del radicale risultante e dal meccanismo di trasferimento elettronico a sfera interna<sup>29,30</sup>.

Il legante influenza molto l'attività del catalizzatore e la sua scelta deve conferire efficacia al catalizzatore. Il ruolo del legante in ATRP è di solubilizzare il sale del metallo di transizione nel solvente organico e di aggiustare il potenziale redox e l'alogenofilicità del centro metallico. Il legante dovrebbe complessare fortemente il metallo e dovrebbe consentire un'espansione alla sfera di coordinazione per permettere un trasferimento atomico selettivo senza promuovere altre reazioni. In generale leganti multidentati a base di azoto sono i migliori. L'ordine generale di attività dei complessi di rame è influenzato dalla loro struttura e segue il seguente ordine: tetradentati (ciclici a ponte) > tetradentati (ramificati) > tetradentati (ciclici) > tridentati > tetradentati (lineari) > bidentati<sup>30,31</sup>.

Il cuore di una ATRP è il catalizzatore:



esso è la chiave di questo tipo di reazione poiché determina la dinamica dello scambio tra specie dormienti e specie attive. Perciò scegliere un appropriato sistema catalitico diventa estremamente importante per assicurare il controllo del processo.

Un efficiente catalizzatore costituito da un metallo di transizione deve avere alcuni prerequisiti:

1. il centro metallico deve possedere almeno due stati di ossidazione accessibili separati da un elettrone;
2. il centro metallico dovrebbe avere affinità per l'atomo di alogeno;
3. la sfera di coordinazione attorno all'atomo metallico dovrebbe essere espandibile per accomodare selettivamente un alogeno;
4. il legante deve complessare il metallo in maniera abbastanza forte;
5. il catalizzatore dovrebbe avere una  $K_{\text{ATRP}}$  piccola, ma sufficientemente grande da poter essere utilizzato anche a basse concentrazioni e una  $k_{\text{deatt}}$  anch'essa elevata per garantire un buon controllo e generare un polimero con bassa polidispersità.

Uno dei catalizzatori più utilizzati per la sua attività è il rame (I) alogenato (Cu(I)X) complessato da un legante (L) azotato.

Poiché l'equilibrio di una reazione ATRP è governato da processi redox tra gli stati di ossidazione del complesso metallico, le proprietà redox del complesso metallico sono uno dei parametri che controllano la cinetica di una reazione ATRP. D'altra parte la ATRP coinvolge anche il trasferimento di un atomo di alogeno ed è stato riconosciuto che il processo di trasferimento atomico richiede

l'espansione della sfera di coordinazione del complesso metallico, e l'equilibrio non è solo affetto dalla natura della coppia redox  $Mt^{z+1}/Mt^z$ , ma anche dall'energia del legame  $X-Mt^{z+1}$  <sup>32</sup>.

L'ossidazione del Cu(I) complessato può essere descritta dalla seguente reazione:



che può essere anche espressa dalla combinazione delle seguenti reazioni:



Il processo elettrochimico (1.1) si comporta come un trasferimento elettronico lento che comporta una profonda riorganizzazione interna della struttura del complesso. Conoscere il potenziale di riduzione della coppia è importante poiché, in genere, più riducente è il complesso di Cu(I) più veloce è la reazione di polimerizzazione e più attivo risulta il catalizzatore.

Il potenziale redox ( $E_o$  o  $E_{1/2}$ ) del complesso di rame dipende fortemente dalla struttura del legante. Infatti esso può essere correlato alla struttura del legante in diversi modi. Il potere riducente aumenta con il numero di atomi di N del legante: bidentati < tridentati < tripodali. Inoltre, le ammine alifatiche, che sono più nucleofile rispetto alle aromatiche, stabilizzano meglio il Cu(II). Infatti quest'ultimo è un acido di Lewis più forte rispetto al Cu(I) e viene complessato in maniera migliore da forti nucleofili.

Il catalizzatore diventa più attivo quando Cu(II) è stabilizzato dal legante. Questo potrebbe essere relazionata al fatto che il riarrangiamento da Cu(I) a Cu(II) non è molto penalizzato dal punto di vista entropico.

Il potenziale della coppia redox Cu(II)/Cu(I) è influenzato inoltre dal controione, cioè dalla natura dell'atomo di alogeno che insieme al legante complessa il

metallo. La capacità del centro metallico di coordinare un atomo di alogeno è chiamata alogenofilicità.

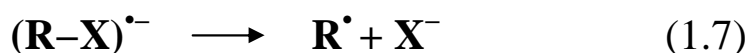


Più grande è l'alogenofilicità che presenta il complesso, maggiormente questo risulterà adatto al processo poiché, non solo aumenta l'attività del catalizzatore, dato che  $K_{\text{ATRP}}$  è proporzionale a  $k_{\text{halo}}$ , ma anche perché aumenta l'efficienza di deattivazione, in accordo con la tendenza di  $X\text{Cu(II)}L_n$  a non dissociare a  $\text{Cu(II)}L_n$  che non è in grado di disattivare i radicali<sup>33</sup>.

Le proprietà redox della coppia metallica sono sensibili al solvente. L'influenza di quest'ultimo è da attribuire al cambiamento di energia libera di solvatazione tra i due stati di ossidazione del metallo, cioè alla diversa stabilità del Cu(I) e del Cu(II) complessati.

E' stata oggetto di numerose indagini e attira tuttora l'interesse di molti studiosi la riduzione elettrochimica di alogenuri organici. Il processo risulta infatti di notevole interesse dal punto di vista meccanicistico, in particolare al fine di testare le più moderne teorie sul Trasferimento Elettronico (TE)<sup>34,35</sup>. Inoltre appare sempre più promettente sul piano applicativo per lo sviluppo di elettrosintesi basate su tali processi. Per capire come possiamo sfruttare dal punto di vista applicativo tale processo, è necessario capire i principali meccanismi che lo governano.

La riduzione di alogenuri organici RX può dar luogo a reazioni caratteristiche della chimica dei radicali, ma a volte è possibile avere reazioni tipiche della chimica dei carbanioni, come si può facilmente comprendere dal seguente schema di reazione:







Il primo stadio consiste nel trasferimento di un elettrone al potenziale  $E_1$ , con la conseguente rottura del legame C-X e la formazione del radicale  $\mathbf{R}^{\bullet}$  e dell'anione alogenuro  $\mathbf{X}^{-}$ . Poi il radicale  $\mathbf{R}^{\bullet}$ , attraverso il trasferimento di un secondo elettrone al potenziale  $E_2$ , viene trasformato in carbanione.

Si hanno due possibili comportamenti che dipendono dai valori di  $E_1$  e  $E_2$  e dal tempo di vita del radicale dopo la sua generazione sulla superficie dell'elettrodo. Nel caso in cui  $E_2 > E_1$  il radicale  $\mathbf{R}^{\bullet}$  viene ridotto velocemente a carbanione  $\mathbf{R}^{-}$  al potenziale elettrodico  $E_1$  di riduzione dell'alogenuro. Questo caso implica una chimica carbanionica. Il comportamento di alcuni alogenuri alchilici dimostra che spesso  $E_2 < E_1$ ; questo implica che al potenziale  $E_1$ , al quale si ha la riduzione di RX e la formazione di  $\mathbf{R}^{\bullet}$ , la sua riduzione, al contrario di prima, è molto lenta poiché il potenziale di riduzione del radicale è più negativo di quello dell'alogenuro.

Questi comportamenti non devono sorprendere, in quanto gli alogenuri primari, secondari e terziari hanno comportamenti diversi, soprattutto se si considera l'ordine di stabilità dei rispettivi radicali (i terziari sono i più stabili) e dei rispettivi carbanioni (i più stabili sono i primari).

I meccanismi possibili per il TE dissociativo ad RX sono due: il TE e la rottura del legame possono avvenire con un meccanismo a stadi, con formazione intermedia di un radicale anione (reazioni 1.6 e 1.7)<sup>36</sup>, oppure possono avvenire in modo concertato per cui i due frammenti,  $\mathbf{R}^{\bullet}$  ed  $\mathbf{X}^{-}$ , si formano in un unico stadio secondo la seguente reazione<sup>37</sup>:



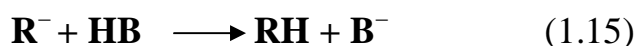
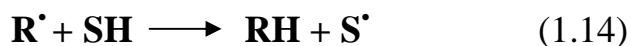
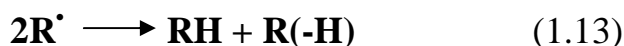
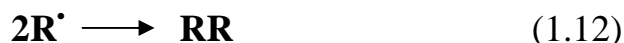
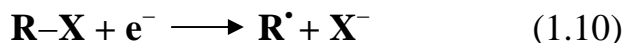
In un meccanismo a stadi la rottura del legame C-X nell'accettore avviene in uno stadio successivo al TE primario: ciò comporta che il radicale-anione sia

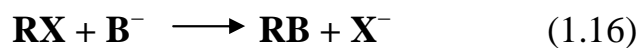
energeticamente accessibile e che il suo tempo di vita sia maggiore del tempo di vibrazione del legame molecolare; esso risulta quindi una specie chimicamente definita e in alcuni casi rilevabile tramite tecniche spettroscopiche o elettrochimiche. Nel secondo tipo di meccanismo, invece, la rottura del legame C-X è concertata con il TE: viene preferito tale percorso dato che l'energia del radicale-anione risulta eccessivamente elevata.

In generale si è riscontrato che gli alogenuri aromatici seguono il meccanismo a stadi, mentre per gli alogenuri alchilici prevale il meccanismo concertato.

Il tipo di alogeno ha un effetto molto forte sul potenziale di riduzione di RX, con il seguente ordine di facilità di riduzione:  $I > Br > Cl$ . Per tale motivo, nella riduzione degli alogenuri alchilici (RX), specialmente bromuri e ioduri, si produce una miscela di prodotti<sup>38,39</sup>: dimeri RR, alcani RH e olefine R(-H), dato che, in modo del tutto generale, il radicale alchilico ha un potenziale di riduzione più negativo del corrispondente alogenuro per cui non viene ridotto elettrochimicamente e dà luogo ad una chimica radicalica. La distribuzione dei prodotti è fortemente influenzata da diversi fattori quali: il potenziale di elettrolisi (per le considerazioni sopra esposte), il materiale elettrodico, la natura del sistema solvente/elettrolita base (in particolar modo la presenza o meno di impurezze acide) e l'ingombro sterico intorno al legame C-X.

La maggior parte dei risultati ottenuti su elettrodi inerti può essere spiegata con il seguente meccanismo<sup>40</sup>:





in cui SH rappresenta il solvente e HB una specie in grado di donare protoni.

Nel caso dei cloruri, invece, la riduzione dell'alogenuro avviene a potenziali sensibilmente negativi per cui è possibile che  $E_2 > E_1$ . In questo caso prevale la chimica carbanionica da parte di  $R^-$ , con possibili reazioni parassite quali: sostituzione nucleofila su RX da parte dello stesso  $R^-$  (con conseguente consumo di RX e formazione del dimero RR) e la protonazione da parte del solvente o altre specie acide.

### ***3. Scopo del lavoro di ricerca***

Lo scopo di questo lavoro di ricerca è stato quello di preparare copolimeri a blocchi a base di policarbonato, in particolare sono stati preparati copolimeri a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA. L'obiettivo che ci si è proposti di raggiungere è stato quello di produrre nuovi materiali aventi proprietà chimico-fisiche e meccaniche ottimizzabili in base alle caratteristiche ed alla lunghezza dei blocchi dei copolimeri, per possibili applicazioni in vari settori, quali automobilistico, edilizia, packaging alimentare, etc. in cui i materiali esistenti attualmente denunciano i loro limiti applicativi.

Un altro settore in cui i copolimeri a blocchi trovano largo impiego è quello dell'elettronica, in particolare, la necessità di sviluppare moderne metodologie nel campo della sub-micro e nano elettronica e della nanosensoristica ha accresciuto negli ultimi anni l'interesse per la preparazione di superfici "strutturate spazialmente" su scala micrometrica e nanometrica. Superfici opportunamente preparate potrebbero infatti avere punti attivati per scopi specifici (proprietà elettroniche, ottiche, selettività per molecole grazie a particolari gruppi chimici...). Sotto opportune condizioni, infatti, tali molecole sono in grado di auto-organizzarsi in strutture ordinate le cui dimensioni e forme possono essere modificate semplicemente variando le dimensioni relative dei blocchi<sup>41,42,43</sup>. È inoltre possibile, scegliendo opportunamente la composizione dei due blocchi, preparare superfici con precise caratteristiche strutturali e chimiche.

Sono noti vari esempi di "self-assembly" di copolimeri a blocchi mediante "spin coating"<sup>44</sup>, processi di "dewetting"<sup>45</sup>, processi basati sull'effetto orientante di campi elettrici<sup>46</sup> e metodologie basate sulla tecnica Langmuir-Blodgett (LB)<sup>47</sup>. Quest'ultima è in particolare molto vantaggiosa perché permette, variando pochi e semplici parametri quali pressione superficiale, concentrazione della soluzione di partenza e solvente, di ottenere film con struttura e morfologia notevolmente differente<sup>48</sup>. Inoltre dei film di Langmuir-Blodgett è possibile non solo una

caratterizzazione morfologica e composizionale ma anche una determinazione delle proprietà viscoelastiche. La caratterizzazione morfologica è effettuabile mediante la microscopia a forza atomica (AFM)<sup>49</sup> che, grazie al “contact mode”, consente anche di determinare lo spessore dei film. Le proprietà viscoelastiche sono invece caratterizzabili grazie alla tecnica di “oscillating drop”, basata sullo stesso principio della tecnica di Langmuir-Blodgett, ovvero sull’ottenimento di un monostrato molecolare di un composto anfifilico e insolubile all’interfaccia acqua-aria.

## PARTE SPERIMENTALE

### *4. Studio della superficie polimerica*

#### *4.1 La tecnica di Langmuir-Blodgett*

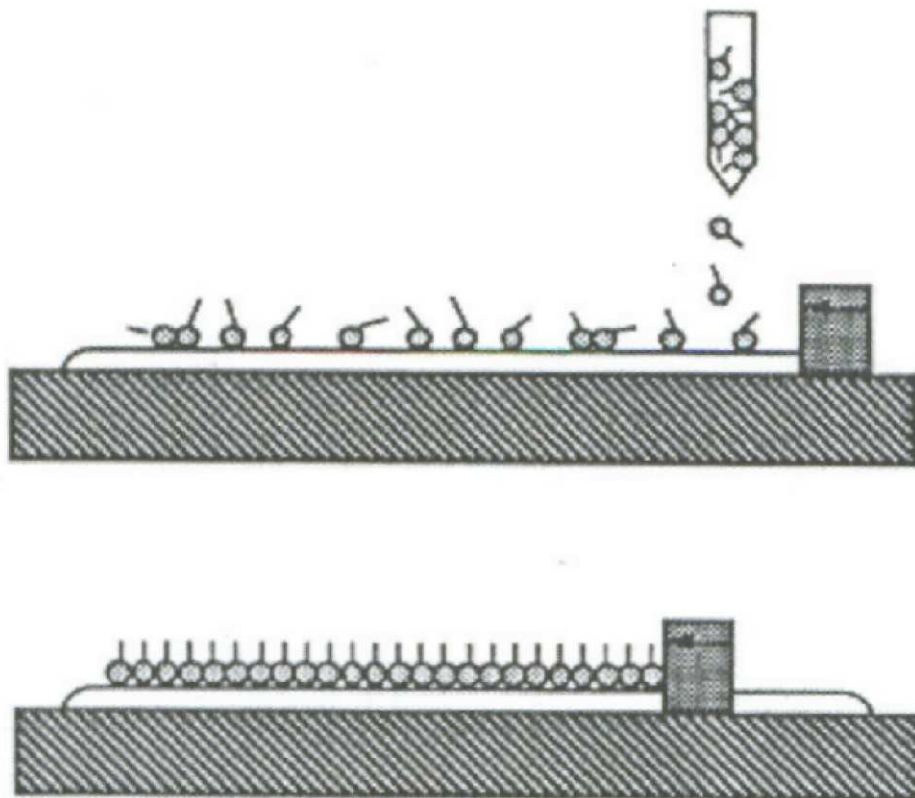
Molti dei fenomeni che coinvolgono interfacce o superfici possono essere interpretati grazie alla tensione superficiale  $\sigma$  che, in termini termodinamici, può essere descritta come il lavoro da compiere a temperatura e volume costante per creare un'interfaccia di dimensioni unitarie. Fenomeni come l'adsorbimento o la segregazione di molecole alla superficie di una miscela di solventi avvengono in modo da minimizzare la suddetta tensione superficiale.

In maniera analoga, se ciò causa un abbassamento della tensione superficiale, può anche avvenire la speciazione di un film alla superficie il cui spessore può corrispondere allo spessore critico di un monostrato di soluto: è il caso dei monostrati di Gibbs. Se invece la speciazione coinvolge molecole insolubili si parla di film di Langmuir-Blodgett (LB). Per la formazione di un film omogeneo è necessario che le molecole coinvolte siano anfifiliche, ovvero che abbiano sia un gruppo idrofilo che uno idrofobo. Poiché infatti ciascuna parte della molecola possiede una propria energia locale di superficie tali molecole si orienteranno in modo da massimizzare l'interazione con la superficie minimizzare la tensione superficiale con l'acqua. In un esperimento LB le molecole di sostanza anfifilica vengono sparse all'interfaccia acqua-aria. Il solvente impiegato deve essere volatile ed immiscibile con l'acqua: è per questo ampiamente usato il cloroformio sebbene presenti lo svantaggio di essere più denso dell'acqua e rischi dunque, se lo spargimento non è condotto in maniera opportuna, di depositarsi sul fondo portando con se le molecole di sostanza anfifilica. Il composto in esame, una volta solubilizzato, viene depositato con una micro siringa che consente l'erogazione di pochi  $\mu\text{l}$  di soluzione. Lo spargimento deve inoltre avvenire goccia a goccia ed in zone diverse della superficie. La subfase è

costituita da acqua Millipore priva di ogni traccia di residui batteriologici. Essa presenta resistività pari a  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  e quantità di sostanze organiche inferiori a 20 ppb. L'esigenza di tali accuratezza deriva dalla estrema sensibilità della tecnica alle impurezze, anche in tracce. La subfase può infatti influenzare la stabilità del monostrato<sup>50</sup>.

#### *4.2 Isotherme pressione-aria di monostrati all'interfaccia acqua-aria*

In seguito all'evaporazione si genera un monostrato di molecole relativamente distanti le une dalle altre (Figura 8). Muovendo però le barriere della bilancia di Langmuir è possibile comprimere il film riducendo l'area a disposizione di ciascuna molecola e costringendole quindi all'interazione fra loro.



**Figura 8:** (a) le molecole anfifiliche vengono sparse all'interfaccia acqua-aria (b) le molecole sono compresse a formare un monostrato.

E' in questo modo possibile ricavare le curve isoterme della pressione superficiale del film ( $\Pi$ ) in funzione dell'area molecolare (A). In particolare la pressione superficiale è pari a

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

dove  $\gamma_0$  è la tensione superficiale dell'acqua pura, pari a 72.8 mN/m, e  $\gamma$  è quella dell'acqua ricoperta da un monostrato di molecole anfifiliche. Dunque  $\pi$  è una pressione bidimensionale esercitata dalle molecole del film sulla superficie ed esprimibile in mN/m. L'area molecolare è invece misurabile in  $\text{nm}^2$  o  $\text{\AA}^2$  ed è facilmente calcolabile noto il numero totale di molecole e l'area totale occupata da film. Da tali isoterme è possibile studiare le interazioni tra le molecole del film in termini di esistenza di fasi diverse e di transizioni di fase in sistemi bidimensionali. Una tipica curva isoterma mostra infatti generalmente tre tratti a diversa pendenza riconducibili a tre differenti fasi (Figura 9): gassosa, liquida espansa e liquida condensata in analogia alle tre caratteristiche dei sistemi tridimensionali ma diverse da queste per le condizioni particolari in cui si trovano tali sistemi bidimensionali<sup>51</sup>.

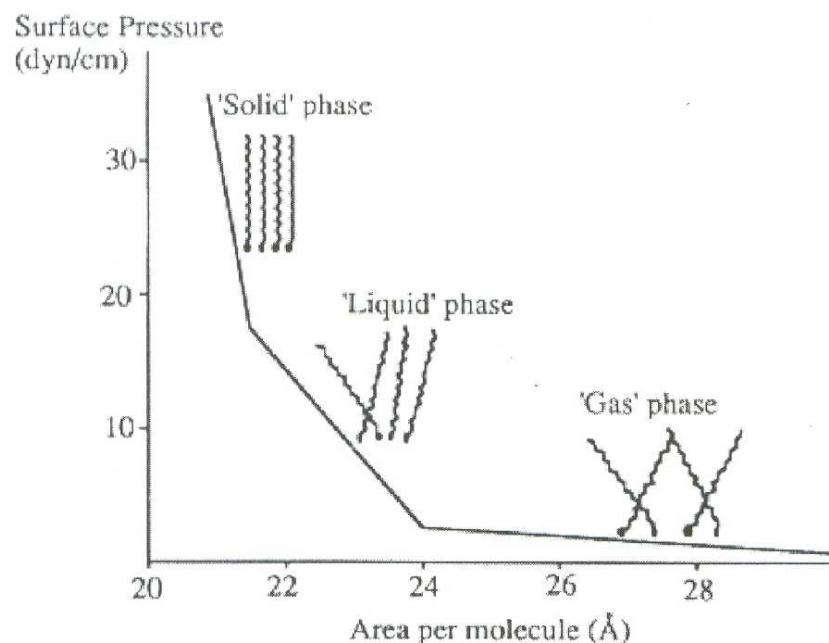


Figura 9: Rappresentazione schematica di un'isoterma ottenuta riportando la pressione superficiale in funzione dell'area molecolare, dai tratti della curva è possibile individuare il riarrangiamento delle molecole in seguito alla compressione.



Nel primo tratto della curva il monostrato non è ancora compresso, si trova cioè nello stato gas in cui le molecole sono disposte all'interfaccia in modo disordinato poiché l'area a disposizione di ciascuna di essa è elevata e non vi sono interazioni fra esse. In realtà anche quando la pressione superficiale è prossima allo zero si manifestano interazioni attrattive che formano aggregati in una fase molto diluita di molecole<sup>52,53</sup>. In tale fase le dimensioni delle molecole sono trascurabili ed il comportamento del film è descrivibile dall'equazione

$$\Pi A = kT$$

equivalente all'equazione di stato dei gas perfetti ( $PV = RT$ , con  $\Pi$  corrispondente a  $P$  e  $A$  corrispondente a  $V$ ). Le succitate interazioni attrattive causano però deviazioni da tale equazione che, nella situazione di non idealità, diventa

$$\Pi(A - A_0) = kT$$

dove  $A_0$  è l'area occupata dalle molecole.

Chiudendo le barriere le molecole vengono costrette, diminuisce l'area a disposizione di ciascuna di esse e di conseguenza aumenta la pressione superficiale. Si forma così lo stato liquido espanso. In alcuni casi è possibile osservare la transizione da fase gassosa a liquida espansa, corrispondente ad un netto cambiamento di pendenza nell'isoterma. In altri casi, non è possibile rilevare una transizione netta. In tale stato le interazioni intermolecolari non sono più trascurabili ed influenzano la disposizione delle molecole alla superficie con effetti conformazionali che minimizzano l'interazione con l'aria.

Comprimendo ulteriormente il film si manifesta una seconda transizione di fase che porta alla formazione di un film nello stato liquido condensato. In una tale situazione le molecole sono fittamente impaccate ed orientate uniformemente a causa della diminuzione del numero di possibili configurazioni assumibili.

Se si diminuisce ancora l'area molecolare si osserva il collasso del monostrato. Prima del collasso il film è stabilizzato da forze attrattive<sup>54</sup>, al di sopra della

pressione superficiale limite prevalgono invece le forze repulsive che rendono la situazione energeticamente sfavorevole e spingono le molecole ad uscire dal piano del “monolayer” ed formare il “multilayer”. La pressione di collasso dipende da temperatura, pH della subfase e velocità di spostamento delle barriere. Un possibile meccanismo è rappresentato nella Figura 10.

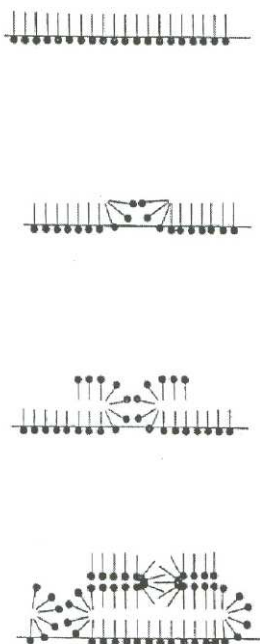


Figura 10: Possibile meccanismo di collasso di un film di Langmuir-Blodgett.

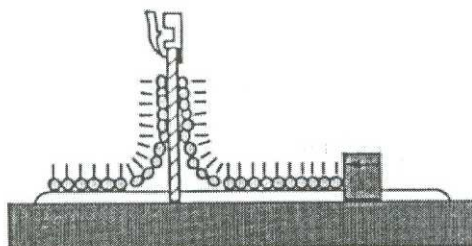
### ***4.3 Film di Langmuir-Blodgett di molecole polimeriche***

Quanto finora descritto non è sempre valido nel caso che il film studiato sia composto da molecole polimeriche. Le notevoli dimensioni di tali molecole non permettono infatti di trascurare le interazioni intermolecolari già in soluzioni diluite. È infatti noto che in una soluzione di polimero il volume libero è notevolmente ridotto causando forti deviazioni dal comportamento ideale e solo ad una ben precisa temperatura, detta temperatura  $\theta$ , la soluzione ha comportamento ideale<sup>55</sup>. Le interazioni intermolecolari influenzano fortemente il comportamento del monostrato all'interfaccia e, variazioni della concentrazione della soluzione di partenza, possono generare evidenti cambiamenti nel comportamento e nella morfologia del film. Tali interazioni inoltre non

consentono in certi casi di interpretare alcun tratto della curva isoterma in termini di singole molecole ma, già a basse pressioni, in termini di aggregati supramolecolari<sup>56</sup>.

#### ***4.4 Trasferimento dei film di LB su substrati solidi***

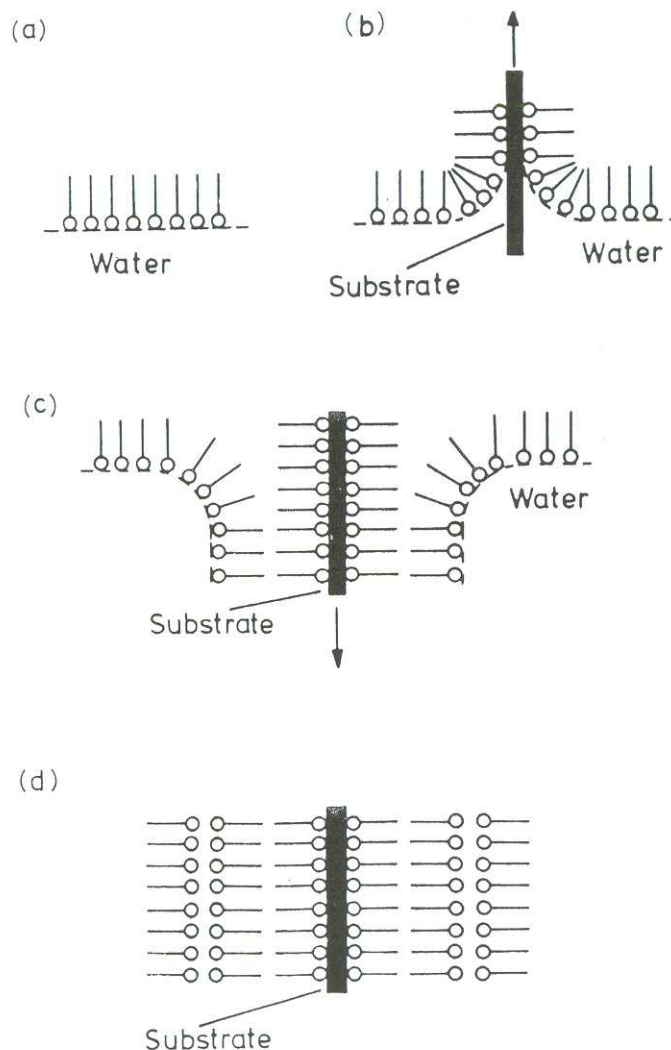
I monostrati di Langmuir-Blodgett possono essere facilmente depositati dall'interfaccia acqua-aria alla quale si formano su un substrato solido. Il metodo tradizionalmente più impiegato è la deposizione verticale grazie alla quale il supporto solido disposto verticalmente viene immerso nell'interfase (Figura 11). Durante tale processo la pressione superficiale del film viene mantenuta costante.



**Figura 11:** Trasferimento di un monostrato dall'interfaccia acqua-aria su un supporto solido secondo il metodo di deposizione verticale.

Il numero di molecole anfipatiche deposte dipende dal parametro “transfer ratio”, definito come il rapporto tra l'area spaziata dalle barriere per mantenere costante la pressione superficiale durante il processo di deposizione e la superficie immersa di substrato. Tale rapporto, per una buona deposizione, deve essere prossimo all'unità. Attualmente esistono tre differenti metodi di deposizione verticale. In quello definito di tipo “Y” (Figura 12) se il substrato è idrofilico il primo monostrato si trasferisce quando il solido emerge dalla subfase grazie alle teste polari che interagiscono con esso. In questo caso il solido può essere collocato nella subfase prima dello spargimento del campione oppure essere immerso attraverso il film già compresso. Successive immersioni ed emersioni

porteranno alla deposizione di altri monostrati con interazioni “testa-testa e “coda-coda”, ne consegue che potrà essere depositato un numero dispari di monostrati. Ovviamente, al variare del numero di strati depositati, varierà il gruppo esposto all’aria (testa idrofila o coda idrofoba) e dunque cambieranno proprietà e morfologia del film<sup>57</sup>.



**Figura 12:** Deposizione verticale di tipo Y. (a) formazione di un monostrato. (b) trasferimento del secondo strato. (c) formazione di un multistrato.

Gli altri due metodi di deposizione riportati in letteratura sono chiamati di “tipo X” (Figura 13 a) e di “tipo Z” (Figura 13 b) e prevedono rispettivamente il trasferimento nel corso dell’immersione e dell’emersione del substrato con conseguente influenza sulla orientazione delle molecole. Il tipo di deposizione dipende dalle condizioni adottate: gli acidi grassi vengono generalmente

trasferiti mediante il “tipo Y”, tuttavia a pH più elevati viene favorito il “tipo X”.

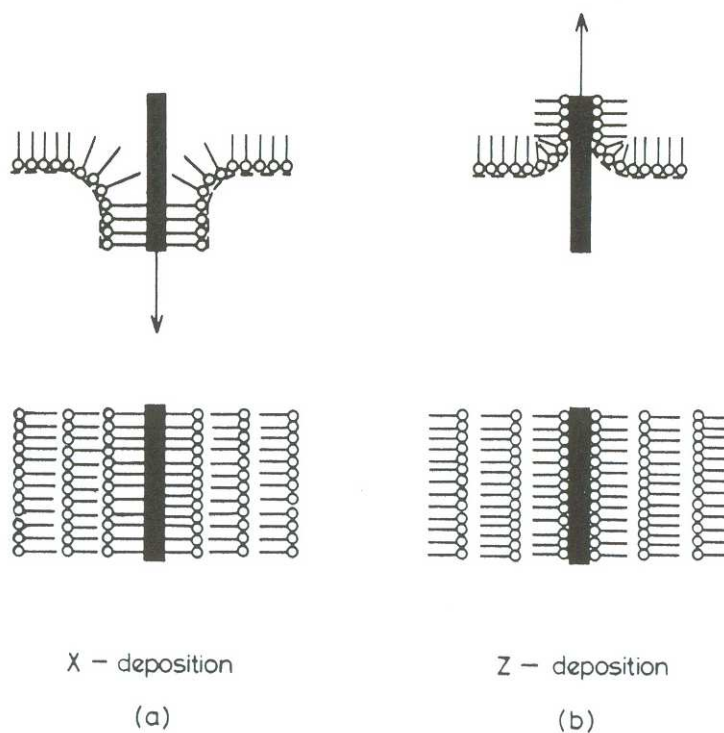


Figura 13: Metodi alternativi di deposizione verticale. (a) tipo X. (b) tipo Z.

Un nuovo metodo di trasferimento recentemente sviluppato è quello orizzontale. In tale metodo il substrato viene mantenuto fisso sotto l'interfaccia acqua-aria e, una volta formato il film, viene lentamente abbassato il livello della subfase fino alla deposizione del monostrato. Questa nuova modalità ha il vantaggio principale di evitare deformazioni del film, più probabili con la deposizione verticale durante la quale il monostrato è sottoposto a stress a causa dei movimenti del substrato. Tuttavia la deposizione orizzontale non è attuabile se il substrato è fortemente idrofobo: in questo caso infatti l'acqua, raggiunto il livello del supporto solido, si allontana molto velocemente da esso e ciò, talvolta, può inficiare il buon esito del trasferimento<sup>58</sup>.

CONDIZIONI OPERATIVE

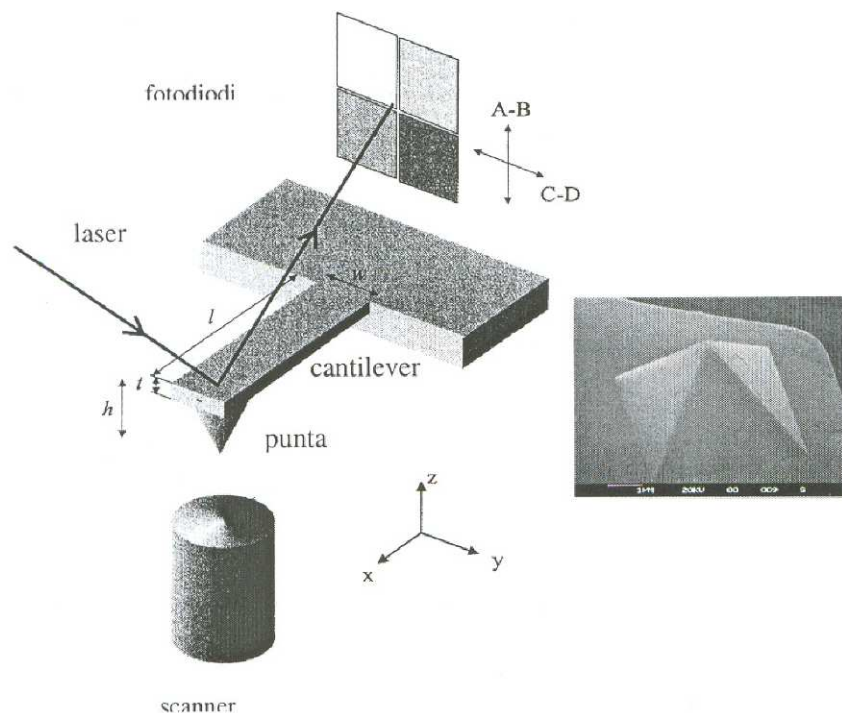
Gli esperimenti Langmuir-Blodgett sono stati effettuati impiegando uno strumento LB KSV 5000 Minitrough. Esso è costituito da una vasca in materiale idrofobico (Politetrafluoroetilene (PTFE) solido, teflon), da riempire con la subfase fino a formare un menisco con le barriere idrofiliche mobili in modo che l'area occupata dalle molecole anfifiliche sia quella compresa tra esse. vaschetta e barriere sono state lavate prima di ogni esperimento con acetone ed acqua millipore. Il sensore di pressione superficiale, ovvero il "Willhelmy plate", è costituito da un foglietto di platino, anch'esso prima di ogni misura è stato lavato con acetone ed acqua millipore. La subfase utilizzata consiste in acqua millipore. I polimeri sono stati solubilizzati in cloroformio e sparsi sulla superficie della subfase mediante siringhe Hamilton da 10 e da 100  $\mu$ l, quindi si è lasciato evaporare il solvente per 10 min. il monostrato è stato compresso ad una velocità controllata delle barriere di 2 mm/min.

## *4.5 La microscopia a Forza Atomica*

### *Principi base*

La Microscopia a Forza Atomica (AFM) (Figura 14) rientra fra le tecniche indicate con il termine comune di Scanning Probe Microscopy (SPM) ed è attualmente la più diffusa fra esse.

La principale applicazione dell'AFM è la determinazione di immagini ad alta risoluzione di differenti materiali quali metalli, polimeri e biomolecole. Nel caso la superficie in esame sia ultrapiatta e rigida la tecnica permette di ottenere immagini con risoluzione atomica. Esistono inoltre una serie di varianti che consentono di verificare varie proprietà strutturali della superficie quali composizione, attrito, elasticità, proprietà elettriche e magnetiche.



**Figura 14:** Rappresentazione schematica dell'apparato AFM e, sulla sinistra, l'immagine SEM di una tipica punta di nitruro di silicio.

L'elevata risoluzione dell'AFM è attribuibile all'impiego di una sonda appuntita, punte con raggio tipicamente compreso tra 4 e 60 nm, attaccata ad un "cantilever" flessibile (Figura 14).

Lo scanner piezoelettrico muove il campione avanti ed indietro secondo un andamento a reticolo sul piano x-y con precisione inferiore al nanometro. Quando la punta, generalmente di ossido o di nitruro di silicio<sup>59</sup>, viene portata a distanze interatomiche dalla superficie, essa comprime le nubi di elettroni degli atomi del campione generando una forza repulsiva che varia con il profilo della superficie: tale forza fa deflettere il cantilever, i cui movimenti sono controllati dall'elaboratore grazie ad un raggio laser riflesso dalla parte superiore del braccio verso un sistema di fotodiodi rivelatori. Un meccanismo di retroazione risponde alle variazioni di percorso del fascio attivando un'altra guida piezoelettrica che regola l'altezza del campione in modo da mantenere, generalmente, la forza d'interazione punta-superficie costante. Le variazioni della tensione applicata a questa guida piezoelettrica sono inoltre tradotte elettronicamente in un'immagine topografica della superficie.

#### ***4.6 Modalità operative***

##### ***a) "Contact mode"***

La più semplice modalità operativa in AFM è quella a forza costante, in cui viene mantenuta costante la forza, proporzionale alla flessione del cantilever, tra la punta e la superficie. In tale situazione la punta è sempre a contatto con il campione, la modalità è detta "contact mode" e permette di ricavare immagini topografiche della superficie grazie alle flessioni del cantilever. Il contact mode può essere applicato nella scansione dei campioni "duri" e stabili che non risentono delle forze di attrito dovute al contatto tra punta e superficie, le forze applicate sono infatti in genere dei  $nN$ . Generalmente, contemporaneamente all'immagine topografica, l'elaboratore ricava un'immagine dell'attrito tra punta



e superficie, sempre grazie alle flessioni del cantilever, dipendente, come già descritto, dalla topografia e dalla composizione.

Il “contact mode” permette inoltre un altro tipo di determinazione: il contatto diretto tra punta e superficie porta infatti a torsioni laterali, sul piano x-y, del cantilever. Tali torsioni dipendono ancora una volta dalle proprietà di attrito della superficie e possono essere monitorate dal fotodiodo. La variante del “contact mode” in cui vengono determinate queste torsioni prende il nome di Lateral Force Mode (LFM) e permette, se la punta è modificata chimicamente con un gruppo funzionale idrofobo od idrofilo, di determinare zone idrofobe ed idrofile della superficie. Tuttavia non è sempre necessario modificare la punta per ottenere informazioni sulla composizione superficiale.

### *b) “Tapping mode”*

Le interazioni laterali punta-campione possono però compromettere l’immagine della superficie, in particolare con campioni “molliti”. Sono, per questo, state sviluppate diverse tecniche che prevedono l’uso di un cantilever oscillante lungo l’asse z e vengono chiamate “dynamic imaging modes”. La principale di queste tecniche è il “tapping mode”. Da tale tecnica possono essere ottenute immagini topografiche ma anche, grazie al “phase imaging”, effettuabile in contemporanea al “tapping mode”, informazioni non quantitative sulle differenti caratteristiche viscoso della superficie e dunque, in ultima analisi, sulla sua composizione. Questa tecnica consiste nel misurare l’ampiezza di oscillazione del cantilever alla sua frequenza di risonanza. Infatti le ampiezze di oscillazione sono piuttosto elevate (>10 nm) e la punta oscilla battendo sul campione ad una certa frequenza, compresa generalmente fra 50 e 500 kHz. Quando la punta tocca la superficie perde energia e diminuisce l’ampiezza dell’oscillazione: una guida piezoelettrica muoverà allora il campione lungo l’asse z per mantenere costante l’ampiezza di oscillazione del cantilever.

Inoltre le variazioni dell'ampiezza di oscillazione sono utilizzate per ricavare un'immagine topografica della superficie, anche in questo caso infatti un raggio laser riflesso dalla punta al fotodiodo genera un segnale elettrico che giunge all'elaboratore permettendo di ricavare una mappatura della superficie<sup>60</sup>.

#### CONDIZIONI OPERATIVE

Le immagini topografiche AFM sono state effettuate in aria impiegando un Multimode/Nanoscope IIIa (Digital Instruments) in modalità "tapping".

Sono state utilizzate sonde commerciali per tapping di silicio (Digital) aventi punte di forma piramidale con un raggio di curvatura all'apice di circa 10 nm ed un angolo interno nominale di 35°. Durante le analisi il "cantilever", lungo circa 125 µm e con una costante elastica di 20-100 N/m, è stato fatto oscillare alla sua frequenza di risonanza di circa 300 kHz. Le immagini sono state ottenute con scansioni di 1-400 µm<sup>2</sup> raccogliendo 512 x 512 punti per scansione con una velocità compresa tra 0.5 e 2 Hz.

## ***5. Miscela polimeriche allo stato fuso***

L'aumentata richiesta di materiali innovativi ad alte prestazioni ed a basso impatto ambientale ha spinto i ricercatori verso lo studio di reazioni allo stato fuso di polimeri già esistenti sul mercato attraverso una miscelazione fisica sotto condizioni adeguatamente controllate. La moderna tecnologia chiede infatti alla scienza dei materiali di mettere a disposizione sostanze che presentino proprietà apparentemente inconciliabili tra loro: alti moduli elastici accoppiati a buone resistenze all'impatto, leggerezza in materiali ad alta tenacità, facilità di fabbricazione accoppiata ad una alta temperatura di esercizio continuato, ecc. ecc. Questo metodo di sintesi porta con se sia degli svantaggi che dei vantaggi: le difficoltà sono dovute alla grande viscosità dei polimeri fusi, alla bassa diffusione dei reagenti che rende difficile un adeguato controllo della selettività e del grado di reazione. I vantaggi sono dovuti ad una maggiore semplicità e controllabilità dei reattori, rispetto agli impianti di polimerizzazione, fattore che si traduce in un abbassamento dei costi di produzione<sup>61-64</sup>. Per i materiali polimerici la specificità comportamentale può essere ottenuta intervenendo, in fase di sintesi, sulla natura chimica delle macromolecole e sulla loro microstruttura oppure, agendo sul polimero preformato mediante opportune mescole con altri polimeri. A seconda che tra le unità di ripetizione dei due componenti si possano o meno instaurare interazioni con energia sufficiente a far mescolare le macromolecole a livello segmentale, si può avere la formazione di un sistema monofasico o di un sistema bifasico con totale o parziale segregazione dei componenti nelle due fasi. La morfologia allo stato solido di miscele di polimeri amorfi è determinata sia dalla termodinamica, che stabilisce la situazione di equilibrio negli stati di partenza (fluido) e di arrivo (solido) del sistema, sia dalla cinetica dei possibili processi di miscelamento o smiscelamento e dalla storia termo-meccanica cui è soggetta la miscela dal

momento in cui i due componenti vengono messi a contatto fino all'istante di congelamento della macrostruttura.

### **Sistema Policarbonato – Polimetilmetacrilato**

A testimonianza del crescente interesse scientifico sulle mescole PC/PMMA, in letteratura sono riportati diversi lavori che trattano il loro comportamento termico e reologico<sup>64</sup>. Gli studi effettuati su queste miscele sono stati focalizzati principalmente sul loro comportamento di fase per determinare la miscibilità o l'incompatibilità tra i due omopolimeri. Questi studi sono stati effettuati sia con sistemi ottici, come misure di trasparenza<sup>61</sup>, light scattering<sup>61</sup>, misure SEM<sup>61</sup>, sia con mezzi fisici determinando tramite DSC le temperature di transizione vetrosa (Tg)<sup>64</sup>. Nei sistemi compatibili, in accordo con l'equazione di Fox ( $1/Tg=W_1/Tg_1+W_2/Tg_2$ ) si osserva un'unica temperatura di transizione vetrosa. Se la miscela è incompatibile essa presenta le due Tg degli omopolimeri componenti, anche se, a volte, leggermente shiftate.

Dagli studi effettuati si può notare come il comportamento delle blends PC/PMMA è funzione del metodo di preparazione; infatti miscele preparate per casting in THF possono risultare blends miscibili, parzialmente miscibili o immiscibili, a seconda della temperatura alla quale viene fatto evaporare il solvente: film ottenuti per casting a temperature  $\leq 20^\circ\text{C}$  esibiscono una separazione di fase, e presentano due Tg, mentre film ottenuti per casting a temperature  $\geq 47^\circ\text{C}$  producono film trasparenti (amorfi) con un'unica temperatura di transizione vetrosa. Una completa miscibilità è anche funzione dei pesi molecolari dei polimeri di partenza.

È stato, inoltre, dimostrato che le Tg del PC nelle blends (PC/PMMA) ottenute per estrusione diminuiscono linearmente all'aumentare della frazione in peso di PMMA mentre le Tg del PMMA aumentano linearmente con l'incremento della frazione in peso di PC<sup>65</sup>.

CONDIZIONI OPERATIVE

La miscelazione allo stato fuso del policarbonato e del polimetilmetacrilato è stata effettuata in un miscelatore meccanico discontinuo Brabender con camera di miscelazione da 30 cc (Figura 15).

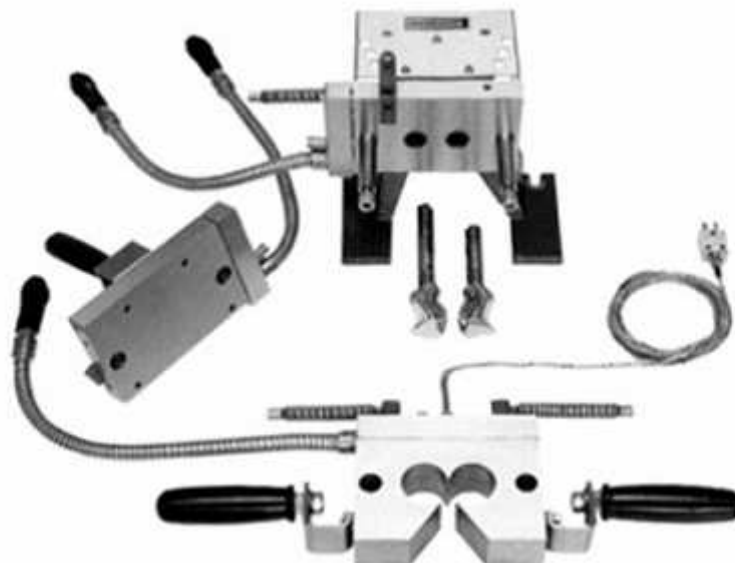
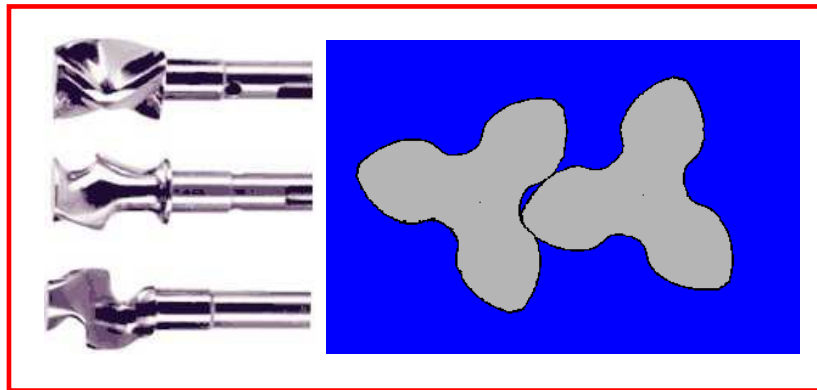


Figura 15: Alcune parti del miscelatore meccanico discontinuo Brabender.

Il miscelatore Brabender è composto da tre parti principali: a) una camera di miscelazione; b) un termostato per il controllo della temperatura; c) un dispositivo per l'impostazione e la verifica della velocità dei rotori all'interno della camera di miscelazione. La camera è formata da una cavità all'interno della quale due rotori girano in direzione opposta (controrotanti) miscelando i

reagenti e i prodotti della reazione ad una velocità espressa in numero di rotazioni al minuto (rpm) e regolabile a seconda delle necessità. La temperatura è misurata da una termocoppia e può essere impostata attraverso il termostato di controllo. 50g di una miscela equimolare (in unità ripetitive) di PC e di PMMA (72/28 w/w) sono stati posti nella camera di miscelazione e sono stati processati a 230°C sotto flusso di azoto a 45 rpm. Sono stati effettuati tre prelievi a 2 min., 5 min. e 10 min. di miscelazione.

La stessa procedura è stata eseguita su blends polimeriche di PC/PMMA (72/28 w/w) alle quali è stato aggiunto il 5% e il 10% del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA (98/2) precedentemente sintetizzato, allo scopo di verificare l'effetto compatibilizzante sulle miscele polimeriche. Delle blends polimeriche ottenute sono stati preparati dei film per pressofusione ad una temperatura di 240°C e applicando una pressione di 150 bar. I film ottenuti dello spessore di 500 µm sono stati analizzati mediante SEM.

## **6. Caratterizzazione chimico-fisica e strutturale**

I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR), Cromatografia ad Esclusione Sterica (SEC), Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC), Analisi Termogravimetrica (TGA), spettrometria di massa (MALDI-TOF), Microscopia a Forza Atomica (AFM) e Microscopia a Scansione Elettronica (SEM).

### **6.1 Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)**

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica molto potente che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei composti in esame.

La spettroscopia NMR misura l'assorbimento di una radiazione elettromagnetica di molecole immerse in un forte campo magnetico. Questo assorbimento avviene ad opera dei nuclei di particolari atomi (tipicamente  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$ ), quindi con l'NMR si esaminano direttamente i nuclei e non gli elettroni. Ogni informazione sull'intorno chimico viene dedotta osservando il comportamento dei nuclei.

All'NMR sono osservabili solo i nuclei che hanno un momento magnetico nucleare di spin, e che quindi si comportano come l'ago di una bussola che si può orientare in un campo magnetico applicato. Lo spin nucleare viene prodotto dalle particelle che costituiscono il nucleo. Queste si comportano come se fossero in rotazione (spin) attorno al loro asse ed hanno **spin**  $\frac{1}{2}$ . In molti atomi (come nel  $^{12}\text{C}$ ) gli spin sono tutti appaiati, uno in opposizione all'altro e quindi si annullano reciprocamente, così il nucleo atomico ha uno spin risultante  $I$  uguale a zero. In altri casi (come  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) il nucleo possiede uno spin risultante  $I$  ed è quindi osservabile all'NMR. Nel caso di un nucleo con spin  $\frac{1}{2}$  (come  $^1\text{H}$ ) ci sono due possibili orientazioni: una con  $m = -1/2$  e una con  $m = +1/2$ . I due stati possibili del nucleo non hanno la stessa energia, ma lo stato con  $m = +1/2$  (

allineato con il campo) si trova ad energia leggermente più bassa di quello con  $m = -1/2$  (opposto al campo). Il moto di precessione dei momenti magnetici nucleari avviene con una frequenza proporzionale alla differenza di energia tra i due livelli detta **frequenza di Larmor** data dalla formula:

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

dove  $\gamma$  è il rapporto giromagnetico che dipende dal nucleo in esame. All'aumentare del campo applicato  $B_0$ , aumenta la frequenza di Larmor e quindi la differenza di energia tra i livelli. Poiché la differenza di energia tra i due livelli è piccolissima, dell'ordine di  $9 \cdot 10^{-6}$  kcal mol<sup>-1</sup>, la popolazione di nuclei nei due stati è praticamente identica con una piccola prevalenza per lo stato a bassa energia allineato con il campo. Eppure sono proprio questi pochi nuclei in eccesso allineati con il campo magnetico  $B_0$  quelli che permettono di generare il segnale NMR. Se il campione viene irradiato con una radiazione elettromagnetica di frequenza uguale alla frequenza di Larmor, ci sarà una interazione della componente magnetica della radiazione con i momenti magnetici nucleari (anche quelli oscillanti alla frequenza di Larmor). L'energia della radiazione potrà così essere trasferita ai nuclei. Ogni assorbimento di radiazione comporta un cambiamento di orientazione dello spin nucleare che ruoterà da allineato con il campo ad opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata, da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare, NMR.

Gli spettri NMR sono stati eseguiti in CDCl<sub>3</sub> con uno spettrometro Bruker operando a 200 MHz per i protoni e a 50 MHz per i carboni, usando TMS come riferimento interno. I dati sono stati elaborati col software 1D Win-NMR.



## ***6.2 Cromatografia ad Esclusione Sterica (SEC) e calcolo della massa molare***

Le misure SEC sono state eseguite a 25°C in CHCl<sub>3</sub>, con uno strumento Waters modello 6000, munito di quattro colonne ultrastyrigel (dimensioni dei pori 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup>, 500, 100 Å) collegate in serie, utilizzando un rivelatore Waters R401 ad indice di rifrazione differenziale. È stata iniettata una soluzione del polimero (100µl, 5mg/ml) che è stata eluita ad un flusso di 1ml/min. Le masse molari medie numeriche ( $\bar{M}_n$ ) e ponderali ( $\bar{M}_w$ ), sono state calcolate attraverso il software Mariner, utilizzando curve di calibrazione ottenute da standard di polistirene e polimetilmetacrilato sintetizzati per via anionica, monodispersi. Gli standard primari sono stati acquistati dalla Labservice Analytica.

## ***6.3 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)***

Questa tecnica permette lo studio dei processi chimici e fisici che comportano una variazione della capacità termica e di entalpia di un analita durante il riscaldamento/raffreddamento.

Le analisi DSC dei materiali polimerici mirano principalmente ad evidenziare i seguenti fenomeni:

- La temperatura di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>) e la relativa variazione di capacità termica;
- La temperatura di fusione (T<sub>m</sub>) e il relativo calore di fusione ( $\Delta H_m$ );
- La temperatura di cristallizzazione dei polimeri e la relativa variazione di entalpia di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ );
- La percentuale di campione cristallino in un materiale polimerico mediante misure di  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_c$ ;
- Processi di polimerizzazione e reticolazione.

Gli studi sono stati condotti con un calorimetro TA-Instrument Q100, che consente di lavorare a temperature comprese tra -90 e 500°C.

Le analisi sono state condotte utilizzando opportuni crogiuoli in alluminio, contenenti quantità di campione comprese tra 2 e 5 mg, in flusso di azoto.

#### **6.4 Analisi Termogravimetrica (TGA)**

La termogravimetria è una tecnica di analisi nella quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata e in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto o percentuale; tale grafico viene anche definito *curva di decomposizione termica*. Le misure sono state effettuate con un calorimetro TA-Instrument Q1000, utilizzando quantità di campione comprese tra 2 e 5mg, in flusso di azoto di 60ml al minuto ed una velocità di riscaldamento di 10°C al minuto, nell'intervallo di temperatura compreso tra 50 – 800°C.

#### **6.5 Spettrometria di massa (MALDI TOF-MS )**

Tra tutte le metodologie analitiche disponibili la Spettrometria di massa (MS) è quella di più vasta applicazione nello studio delle molecole organiche, essendo in grado di fornire informazioni sulla composizione qualitativa e quantitativa di analiti, sia organici che inorganici, in miscele complesse, sulla struttura di una vasta gamma di specie molecolari complesse, sui rapporti isotopici degli atomi nei campioni, sulla struttura e sulla composizione di superfici solide.

In passato, l'applicabilità di tale tecnica all'analisi delle macromolecole, giocava un ruolo relativamente piccolo, ma significativo, principalmente attraverso la pirolisi dei campioni e l'analisi dei prodotti volatili (pyrolysis MS e pyrolysis gas chromatography-MS). L'applicabilità della spettrometria di massa tradizionale era limitata essenzialmente sia a causa della bassa volatilità (quasi

nulla) dei polimeri sia a causa della frammentazione delle catene polimeriche generata dai forti *stress* energetici a cui queste venivano sottoposte nel processo di ionizzazione. Con lo sviluppo, alla fine degli anni 80', di sorgenti di ionizzazione sempre più "soft" (FAB, ESI e MALDI), la spettrometria di massa è diventata uno strumento indispensabile nella caratterizzazione dei materiali polimerici, fornendo informazioni strutturali complementari a quelle ottenute dalle tecniche NMR ed IR.

Tra le più recenti tecniche di ionizzazione *soft*, in particolare quella MALDI, consente il desorbimento di ioni molecolari a massa elevata (fino a  $10^6$  Dalton), minimizzano la possibilità di frammentazioni, consentono di ottenere un'elevata sensibilità associata ad un'alta risoluzione, ed una considerevole facilità di preparazione dei campioni, a brevi tempi d'analisi ed a una grande accuratezza delle misure. Tali risultati sono stati raggiunti anche grazie allo sviluppo di nuovi analizzatori, come gli strumenti a trasformata di Fourier (FT-MS) ed a tempo di volo (TOF).

La Spettrometria di Massa MALDI-TOF fu introdotta da Hillenkamp e Karas nel 1988 ed applicata inizialmente allo studio di biomolecole. Solo nel 1992 furono dimostrate le potenzialità del MALDI-TOF nell'analisi dei polimeri sintetici. L'innovazione di tale tecnica risiede nel metodo di ionizzazione che implica un processo di desorbimento-ionizzazione del campione d'analizzare disperso in un grande eccesso di matrice organica (rapporto 1/1000). Il processo di desorbimento-ionizzazione avviene grazie all'irraggiamento del campione con un breve (inferiore a 3 nsec) ma intenso raggio laser, generalmente ad  $N_2$  ( $\lambda=337\text{nm}$ ). Le molecole di matrice hanno la funzione di assorbire l'energia del raggio laser e trasferirla all'analita come energia di eccitazione (rotazionale e vibrazionale), promuovendo la vaporizzazione delle molecole, salvaguardandole dalla frammentazione (Thermal-Spike) (Figura 16).

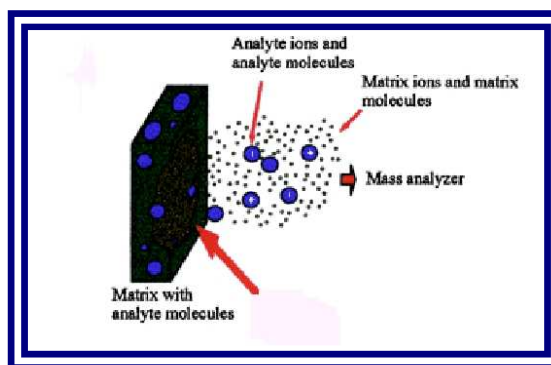
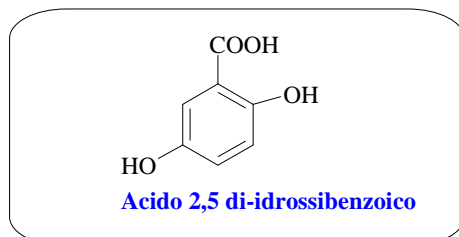
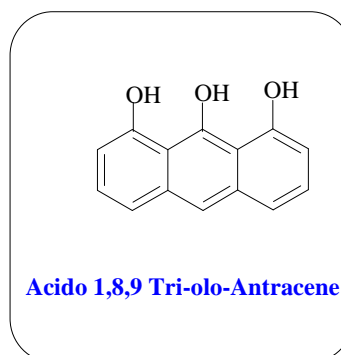
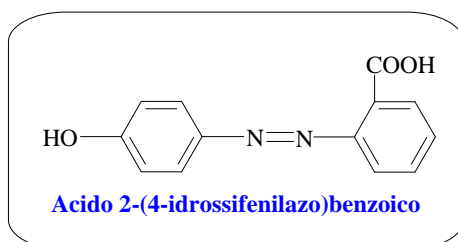


Figura 16: Processo di desorbimento-ionizzazione del sistema matrice/campione.

Nel punto illuminato dall'impulso laser, il sistema matrice-campione subisce un'istantanea transizione di fase, una sublimazione, con desorbimento delle molecole di campione e di matrice. La scelta della matrice è di fondamentale importanza per la buona riuscita dell'analisi. Una matrice ideale, oltre ad avere un forte assorbimento alla lunghezza d'onda della radiazione del laser, deve avere una buona stabilità al vuoto, una bassa tensione di vapore, una buona solubilità nello stesso solvente che scioglie l'analita ed una buona miscibilità allo stato solido con le molecole dell'analita. La matrice generalmente è di natura organica e contiene opportuni gruppi cromofori, come l'acido 2-(4-idrossifenilazo)benzoico (HABA), l'acido 1,8,9, tri idrossi antracene, l'acido 2,5 di-idrossibenzoico, di seguito riportati:



Tradizionalmente la preparazione dei campioni da analizzare tramite MALDI, richiede che, sia la matrice che il campione, siano solubili in un opportuno solvente. Non sempre l'individuazione di un solvente adeguato per un polimero è semplice e possibile. Un metodo di preparazione MALDI *solvent free* è stato introdotto recentemente da Skeleton et al.<sup>66</sup>, per poliammidi poco solubili, avente MM fino a 4000Da. Prezybilla et al.<sup>67</sup> hanno utilizzato un metodo semplice, *solvent free*, per idrocarburi aromatici policiclici, di grandi dimensioni ed insolubili. Trimpin et al.<sup>68</sup> hanno migliorato questa tecnica di preparazione del campione, giungendo alle conclusioni che il metodo produce essenzialmente risultati identici a quelli ottenuti dalla tecnica basata sull'uso di solventi per polimeri aventi masse molari tra 2 e 1000 KDa. Il meccanismo di formazione degli ioni nella sorgente MALDI non è stato ancora del tutto chiarito; secondo due delle ipotesi avanzate gli ioni possono essere "pre-formati" allo stato solido e semplicemente liberati in seguito all'irraggiamento laser, o possono essere generati da reazioni ione-molecola, attivate dall'impulso laser<sup>69-71</sup>. Il processo di ionizzazione consiste nella cattura da parte dell'analita di uno ione metallico, generalmente alcalino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), presenti nella matrice od opportunamente aggiunto (drogaggio della matrice), per i polimeri sintetici, di protoni per i biopolimeri. Gli ioni catturati formano un addotto carico con le specie molecolari, del tipo  $[\text{M}+\text{H}]^+$  o  $[\text{M}+\text{Me}]^+$ , dove Me è un metallo generalmente alcalino. Durante il processo di desorbimento, si possono formare specie a carica multipla o *cluster*, cioè specie cariche aventi masse doppie o triple rispetto all'analita.

Gli ioni generati nella camera di ionizzazione, teoricamente con la medesima energia cinetica, vengono accelerati verso l'analizzatore che opera una separazione in base al rapporto  $m/z$ . Tra gli analizzatori, il TOF si presta bene ad essere accoppiato ad una sorgente MALDI, a causa del *range* di massa rilevabile, teoricamente illimitato, e della natura pulsata della sorgente laser. Gli ioni prodotti dalla ionizzazione vengono accelerati da un campo elettrico ( $10^3$  –

$10^4$  V), pulsato alla stessa frequenza del laser ma con polarità opposta, e inviati in un *tubo di volo* orizzontale o verticale, lungo circa un metro, ad alto vuoto ( $10^{-7} \div 10^{-8}$  mmHg). Poiché tutti gli ioni che percorrono il tubo hanno formalmente la stessa energia cinetica, le loro velocità sono inversamente proporzionali alle masse, cosicchè gli ioni più leggeri raggiungono il rivelatore prima di quelli più pesanti in funzione del loro rapporto  $m/z$ :

$$T_{volo} = k \cdot \left( \frac{m}{z} \right)^{1/2}$$

In realtà, nella camera di ionizzazione, gli ioni vengono generati con una distribuzione d'energia cinetica, in un certo intervallo e con una distribuzione spaziale. Ciò comporta l'allargamento del picco ed una riduzione della risoluzione dello spettro MALDI-TOF.

Il potere risolutivo del TOF dipende da un insieme di parametri, tra cui la lunghezza del tubo, il potenziale d'accelerazione e la dispersione delle velocità iniziali degli ioni formati in sorgente. Dal punto di vista della risoluzione e della riproducibilità, gli strumenti che impiegano gli analizzatori a tempo di volo sono meno soddisfacenti di quelli con analizzatori magnetici o a quadrupolo. Tuttavia essi offrono il vantaggio della semplicità, della robustezza e dell'intervallo di masse pressoché illimitato.

Il potere risolutivo negli strumenti MALDI-TOF può essere migliorato grazie ad alcuni accorgimenti sperimentali quali **Delay Extraction** e **Reflectron**. Il **Delay Extraction**, o tempo di ritardo, è l'intervallo di tempo (imposto dall'operatore e dell'ordine dei nanosecondi) sufficiente affinché si equilibri il contenuto energetico tra le varie specie presenti. La dispersione della velocità iniziale degli ioni, dovuta ai processi di collisione nella sorgente, è minimizzata imponendo un ritardo tra l'invio del laser *shot* sul campione e l'inizio dell'accelerazione del fascio di ioni nella griglia d'accelerazione. Il risultato è una diminuzione nella distribuzione dei tempi d'arrivo degli ioni al rivelatore ed una risoluzione maggiore, rispetto ad una estrazione continua di ioni. In Figura

17 è mostrato uno schema di uno Spettrometro di Massa MALDI-TOF, funzionante in modalità lineare ad estrazione continua e ritardata.

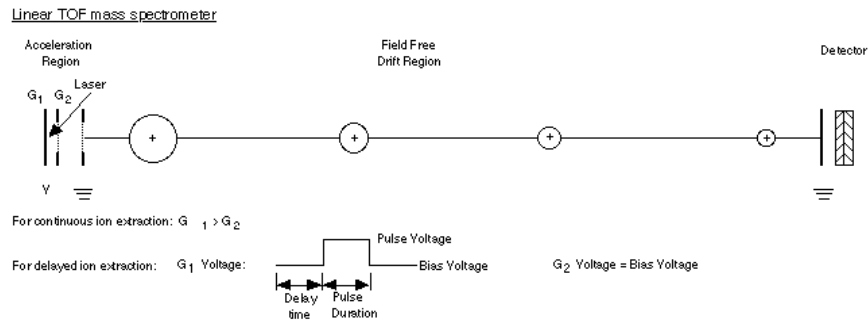


Figura 17: Schema di uno spettrometro di massa MALDI-TOF ad estrazione continua e ritardata.

È possibile anche incrementare la risoluzione, a scapito della sensibilità, utilizzando il **Reflector**, un dispositivo che, grazie ad un insieme di griglie cariche, rifocalizza gli ioni con uguale massa, ma con differente velocità, verso il rilevatore (Figura 18).

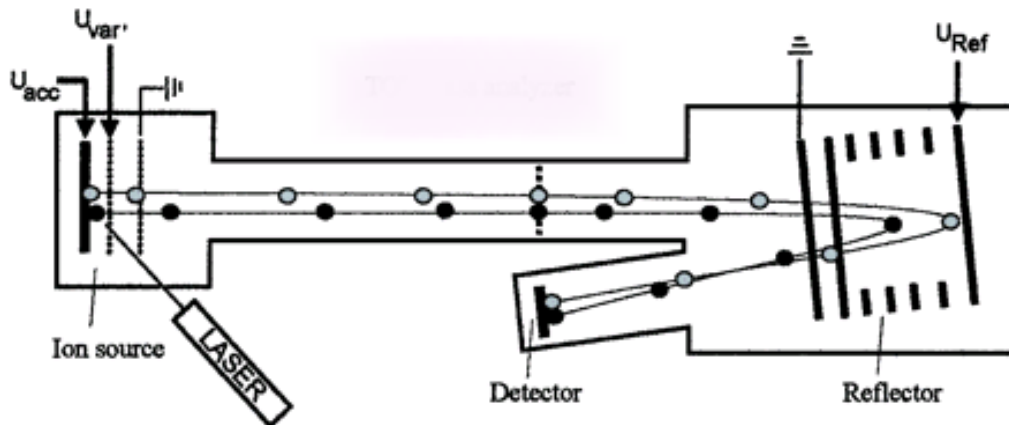


Figura 18: Schema di uno spettrometro di massa MALDI-TOF a riflessione.

La tecnica MALDI-TOF, oltre a permettere la diretta identificazione di molecole polimeriche di massa ben risolta, fornisce dettagliate informazioni strutturali, essendo in grado di distinguere tra molecole cicliche ed a catena lineare e, per queste ultime, consente anche l'individuazione dei gruppi terminali. Tale tecnica inoltre può fornire informazioni sulle masse molari medie e sulla distribuzione delle masse molari di polimeri sintetici.

Sperimentalmente è stato evidenziato che i valori di masse molari, ricavati da misure MALDI-TOF, sono in accordo con quelli ottenuti da tecniche convenzionali solo nel caso di campioni polimerici che possiedono una stretta distribuzione delle masse molari. Nel caso in cui l'indice di polidispersità è circa eguale a 1.20 la differenza tra i valori di massa molare misurati mediante SEC (Size Exclusion Chromatography) e quelli ottenuti dagli spettri MALDI può essere del 20% circa. A valori d'indice di polidispersità (PI) più elevati, gli spettri MALDI falliscono nel dare valori di masse molari corretti, risultando questi di molto inferiori a quelli ottenuti mediante i metodi convenzionali. La ragione di tale fenomeno è insita nel processo di produzione degli ioni mediante la sorgente MALDI. Gli ioni, come già detto, sono prodotti per desorbimento e ionizzazione da una superficie solida composta da una matrice organica e dall'analita. Nel caso di campioni polidispersi, le molecole a bassa massa molecolare, presenti peraltro in percentuale molare maggiore, vengono desorbite preferenzialmente rispetto a quelle a massa più alta. La soppressione degli alti pesi molecolari rappresenta un limite, non indifferente, nell'utilizzo della tecnica per la determinazione delle masse molari medie di polimeri sintetici.

Questo limite è stato superato utilizzando il metodo SEC/MALDI nel quale lo spettrometro di massa MALDI è utilizzato come rivelatore *off-line* di un cromatografo liquido ad esclusione sterica. Il metodo consiste nel frazionamento mediante SEC di polimeri polidispersi, al fine di raccogliere numerose frazioni di campioni (70 ÷ 120) con indici di polidispersità pressoché unitari ( $\bar{M}_w \sim \bar{M}_n$ ). I valori delle masse molari medie di alcune frazioni raccolte sono calcolati dagli spettri MALDI ed i loro logaritmi sono riportati in un grafico come funzione del corrispondente volume d'eluizione ottenendo così una curva di calibrazione che consente di calcolare le masse molari medie e la distribuzione delle masse molari del campione non frazionato, direttamente dalla sua curva SEC. Inoltre, gli spettri MALDI delle frazioni SEC, relative a specie a più bassa massa, presentano segnali totalmente risolti, tali da rendere possibile l'identificazione



delle strutture polimeriche e dei gruppi terminali presenti nelle catene. Nel caso di copolimeri, gli spettri di massa permettono anche di ottenere informazioni sulla loro composizione e sulla distribuzione delle sequenze.

In Figura 19 è riportato lo schema di uno spettrometro MALDI-TOF/TOF, l'ultima recente innovazione, che combina una sorgente MALDI con un analizzatore tandem TOF/TOF. In modalità MS/MS gli ioni precursori, con un determinato rapporto  $m/z$ , vengono selezionati da un *timed ion selector*, rallentati da particolari lenti e frammentati in una camera di collisione. Gli ioni frammento, prodotti per dissociazione indotta da collisione (CID), vengono accelerati nuovamente ed analizzati in modalità *reflector*. Tale strumento è adoperato con successo negli studi di proteomica, consentendo la caratterizzazione e l'identificazione delle proteine in modo estremamente rapido ed accurato. Recentemente l'analisi MALDI-TOF/TOF-MS/MS è stata applicata allo studio di poliesteri e poli(esteriammidi) alifatiche<sup>72,73</sup>.

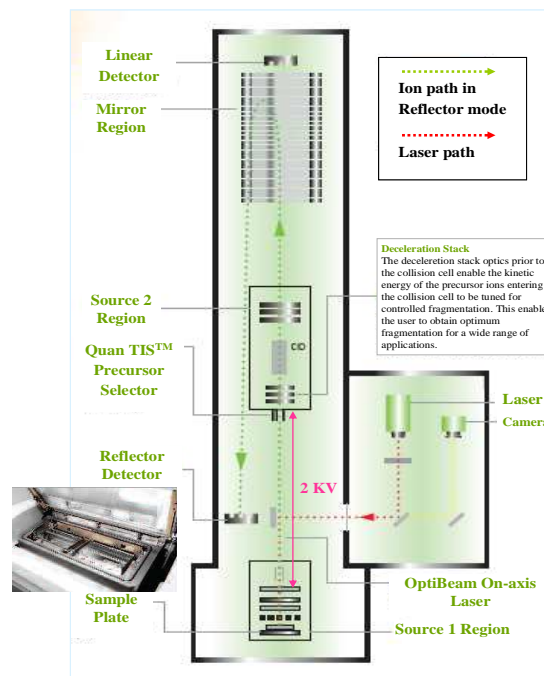


Figura 19: Schema di uno spettrometro di massa MALDI-TOF-TOF.

## ***6.6 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)***

L'analisi morfologica dei campioni è stata eseguita mediante microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 200 FEG in modalità alto vuoto, utilizzando sia il detector per elettroni secondari (SE) che quello per elettroni retrodiffusi (BS) ed una tensione di accelerazione compresa tra 2.0 e 15.0 kV. In particolare sono state osservate sia le superfici di frattura criogenica che le superfici esterne dei film preparati mediante pressofusione. In entrambi i casi, prima dell'osservazione i campioni sono stati montati su stub in alluminio mediante dischi adesivi al carbonio ed infine ricoperti con uno strato di cromo (spessore circa 20 nm) utilizzando uno sputter coater Emitech K575X.

## 7. PARTE I

La prima parte di questo lavoro di ricerca è stata focalizzata sul confronto tra le metodiche classiche di sintesi di materiali polimerici di poliaddizione (polimerizzazione radicalica ed anionica) e la polimerizzazione radicalica vivente al fine di accertare gli effettivi vantaggi di questa “nuova” metodica rispetto alle polimerizzazioni convenzionali.

Tra le polimerizzazioni convenzionali quella anionica è ad oggi la metodica più utilizzata per la sintesi di copolimeri a blocchi in quanto è caratterizzata da un’alta velocità di reazione con conversioni del 100% e permette di ottenere polimeri a massa molecolare controllabile aventi curve di distribuzione delle masse molecolari molto strette (indice di polidispersità prossimo a 1). Tuttavia è una polimerizzazione molto laboriosa, che richiede un’elevata purezza dei reagenti e non è compatibile con gruppi elettrofilici ed acidi.

La polimerizzazione radicalica classica è invece applicabile ad una grande varietà di monomeri, permette di operare in un’ampia varietà di condizioni sperimentali consente di sintetizzare copolimeri statistici ed a innesto, risultando una polimerizzazione più economica rispetto all’anionica. Tale tipo di polimerizzazione però a causa dei processi di trasferimento e terminazione non consente un ottimale controllo del peso molecolare ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 1.5-2.0$ ) e dell’architettura della catena;

*la Polimerizzazione Radicalica Vivente racchiude in se molti vantaggi della Polimerizzazione Radicalica Classica e della Polimerizzazione Anionica Vivente!*

È, infatti, applicabile ad una grande varietà di monomeri, consente un accurato controllo del peso molecolare ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1.05$ , quasi monodisperso), dell’architettura (polimeri a blocchi, telechelici e a stella), della composizione e della sequenza delle catene molecolari. Per queste sue

caratteristiche costituisce un'ottima metodica per la sintesi di nuovi materiali per applicazioni avanzate.

Il confronto tra le tre metodiche di sintesi è stato effettuato attraverso la polimerizzazione dello stirene.

### ***7.1 Materiali***

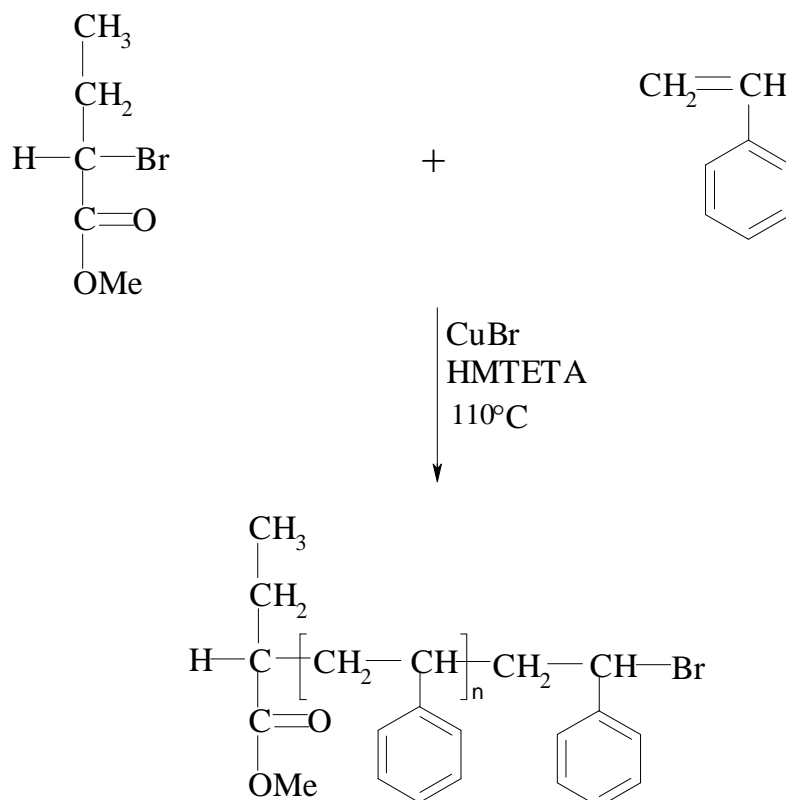
Lo stirene, il CuBr (99%), l'acido 2-bromoisobutirrico (98%), l'1,1,4,7,10,10 esametiltrietilenammina (HMTETA), il metil2-bromoisobutirrato ed il cloroformio (CHCl<sub>3</sub>) sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich (MI, Italia).

### ***7.2 Sintesi del Polistirene monobromurato mediante ATRP, Polimerizzazione Radicalica Classica e Polimerizzazione Anionica Vivente***

Le catene del polistirene monobromurato sono state sintetizzate mediante la polimerizzazione in massa descritta di seguito:

in un pallone a tre colli, munito di un agitatore, un refrigerante a bolle, un termometro ed un tubo per l'introduzione di gas, sono stati posti 5 g (0.048 mol) di stirene, 0.0715 g (0.0005 mol) di CuBr, 0.115 g (0.0005 mol) di HMTETA e 0.0302 g (0.000835 mol) di metil2-bromoisobutirrato.

La miscela è stata insufflata 15 min. con N<sub>2</sub> e successivamente lasciata a reagire alla temperatura di 110 °C in un bagno d'olio al silicone per 120 min. in atmosfera controllata (Schema 8).

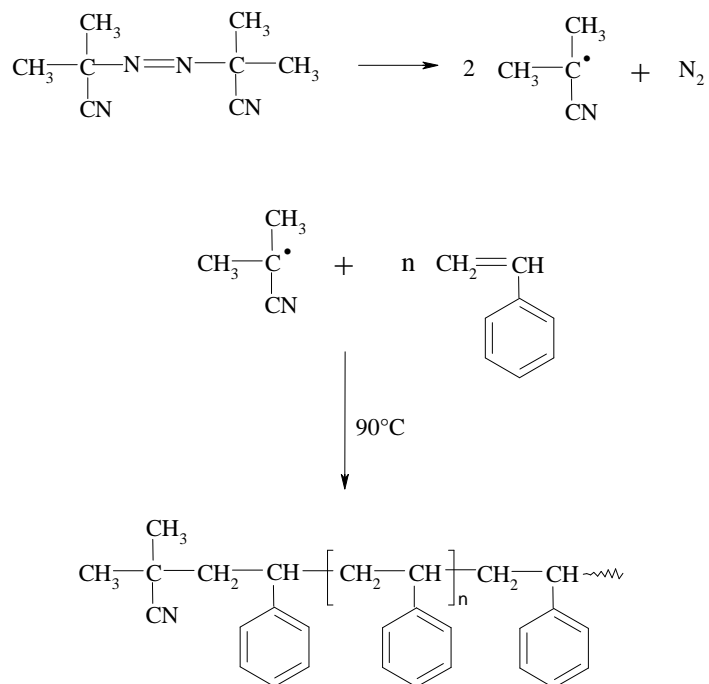


Schema 8: Sintesi del polistirene mediante ATRP.

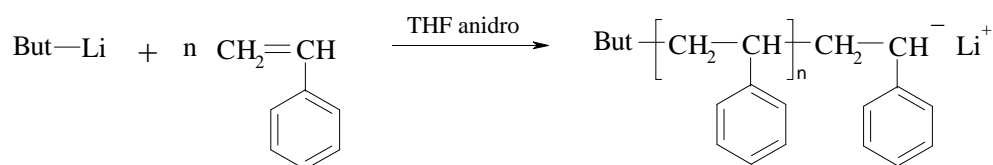
Alla fine della reazione, la miscela è stata solubilizzata in THF e filtrata attraverso una colonna impaccata con gel di silice per rimuovere il catalizzatore residuo.

Il polimero ottenuto è stato precipitato in CH<sub>3</sub>OH ed il residuo solido è stato filtrato, lavato con CH<sub>3</sub>OH ed essiccato a 40°C sotto vuoto.

La sintesi del polistirene è stata inoltre condotta secondo le metodiche convenzionali di Polimerizzazione Radicalica (Schema 9) e Polimerizzazione Anionica (Schema 10) utilizzando rispettivamente Azo-bis-isobutirronitrile (AIBN) e n-Butil litio come iniziatori.



Schema 9: Sintesi del polistirene mediante polimerizzazione radicalica classica.



Schema 10: Sintesi del polistirene mediante polimerizzazione anionica.

### 7.3 Caratterizzazione:

#### *Size Exclusion Chromatography (SEC) e calcolo della massa molare*

I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante (SEC). Le misure sono state eseguite a 25°C in CHCl<sub>3</sub>, con uno strumento Waters modello 6000, munito di quattro colonne ultrastyragel (dimensioni dei pori 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup>, 500, 100 Å) collegate in serie, utilizzando un rivelatore Waters R401 ad indice di rifrazione differenziale. È stata iniettata una soluzione del polimero in CHCl<sub>3</sub> (100µl, 5mg/ml) ed eluita ad una *velocità di flusso* di 1ml/min. Le masse molari medie numeriche ( $\bar{M}_n$ ) e ponderali ( $\bar{M}_w$ ), sono state calcolate

attraverso il software GPC/SEC-PL Caliber®, utilizzando una curva di calibrazione ottenuta da standard di polistirene anionici, monodispersi, acquistati dalla Labservice Analytica.

#### ***7.4 Risultati e Discussione***

La procedura di sintesi utilizzata ha permesso di rilevare che la polimerizzazione radicalica vivente consente l'ottenimento di oligomeri monofunzionali dello stirene attraverso l'uso di un iniziatore alogenato (metil 2-bromoisobutirrato) che possono essere utilizzati per la sintesi di copolimeri a blocchi, attraverso la sostituzione del terminale alogenato secondo le reazioni standard di sostituzione nucleofila.

Per verificare che non si fossero verificate reazioni collaterali nel corso della polimerizzazione sopra citata, contemporaneamente sono state realizzate altre due polimerizzazioni dello stirene, seguendo le metodiche di polimerizzazione radicalica classica e polimerizzazione anionica. Questa scelta è stata, inoltre, dettata dall'esigenza di confrontare i risultati ottenuti attraverso le diverse metodiche al fine di controllare l'andamento della distribuzione del peso molecolare e quindi la polidispersità. Infatti, a differenza della polimerizzazione radicalica classica, che non permette di ottenere polimeri aventi composizioni, architetture e funzionalità ben definite, come ad esempio copolimeri a blocchi, e contrariamente a quanto avviene con la polimerizzazione anionica che ha carattere vivente, la polimerizzazione radicalica vivente presentando un'elevata reattività del radicale propagante e una forte presenza di reazioni di trasferimento e di terminazione di catena, racchiude in se i vantaggi di entrambe le metodiche di polimerizzazione.

In Figura 20 è possibile osservare il confronto dell'andamento dei pesi molecolari nei tre diversi tipi di polimerizzazione dello stirene. L'andamento

stretto della curva GPC ha confermato la monodispersità caratteristica dei polimeri sintetizzati attraverso la polimerizzazione anionica vivente. Come si evince dalla Figura 21, nella polimerizzazione radicalica classica il peso molecolare massimo viene raggiunto già a basse conversioni (linea nera), stabilizzandosi rapidamente a un valore limite. L'andamento della curva di distribuzione dei pesi molecolari durante la polimerizzazione sarà, quindi, sempre costante e crescerà solo in intensità (aumento della conversione). Nella polimerizzazione radicalica vivente, invece, il peso molecolare medio numerale cresce linearmente con la conversione; il picco GPC si sposta all'aumentare del tempo di reazione, concordemente con l'aumento costante del peso molecolare, e aumenta anche in intensità (Figura 22). La polidispersità, cioè il rapporto tra i pesi molecolari medio ponderale e medio numerale ( $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) si mantiene a valori molto bassi (inferiori a 1.5) come avviene nella polimerizzazione anionica, di conseguenza le curve SEC sono più strette rispetto quelle dei polimeri preparati per polimerizzazione radicalica. Il cromatogramma riguardante il polistirene ottenuto con polimerizzazione radicalica classica (Figura 21) si presenta bimodale e ciò conferma uno dei limiti di questo tipo di polimerizzazione a causa della presenza di reazioni di trasferimento e terminazione di catena, con conseguente aumento della polidispersità.



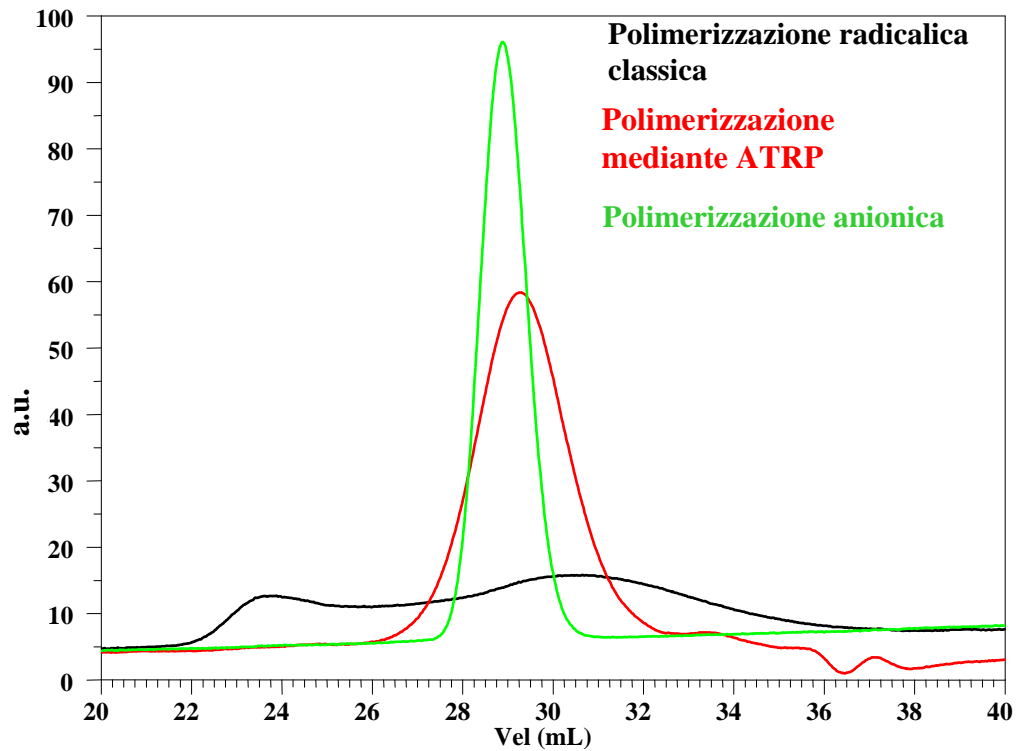


Figura 20: Confronto dell'andamento delle curve di distribuzione dei pesi molecolari nei tre processi di polimerizzazione dello stirene.

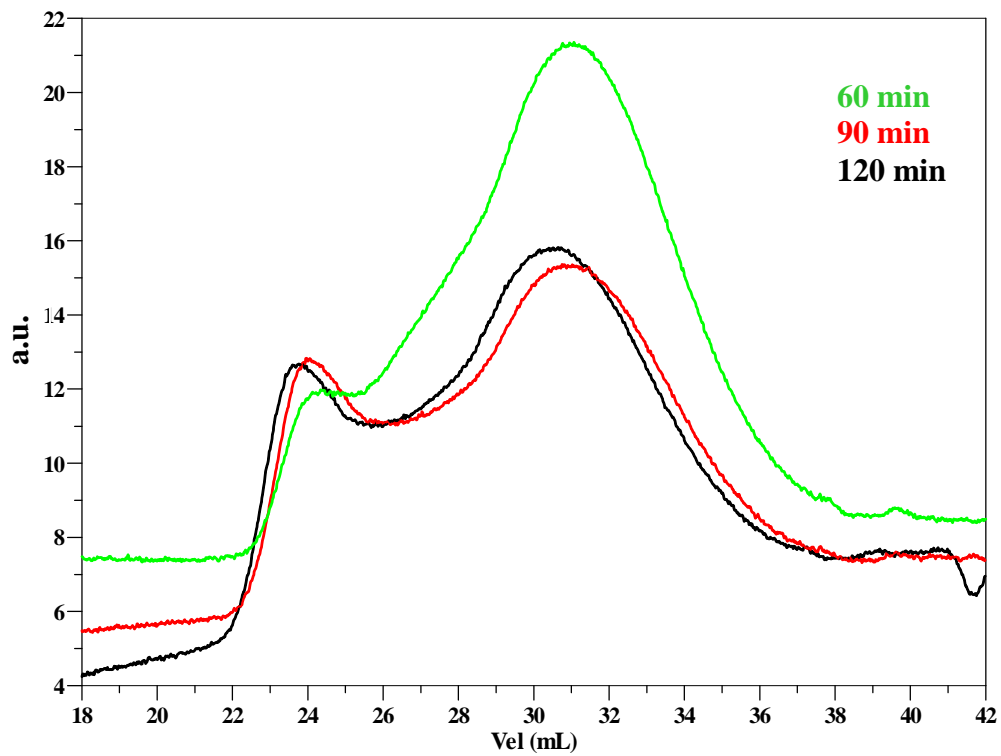


Figura 21: Curve di distribuzione dei pesi molecolari nella polimerizzazione radicalica classica dello stirene.

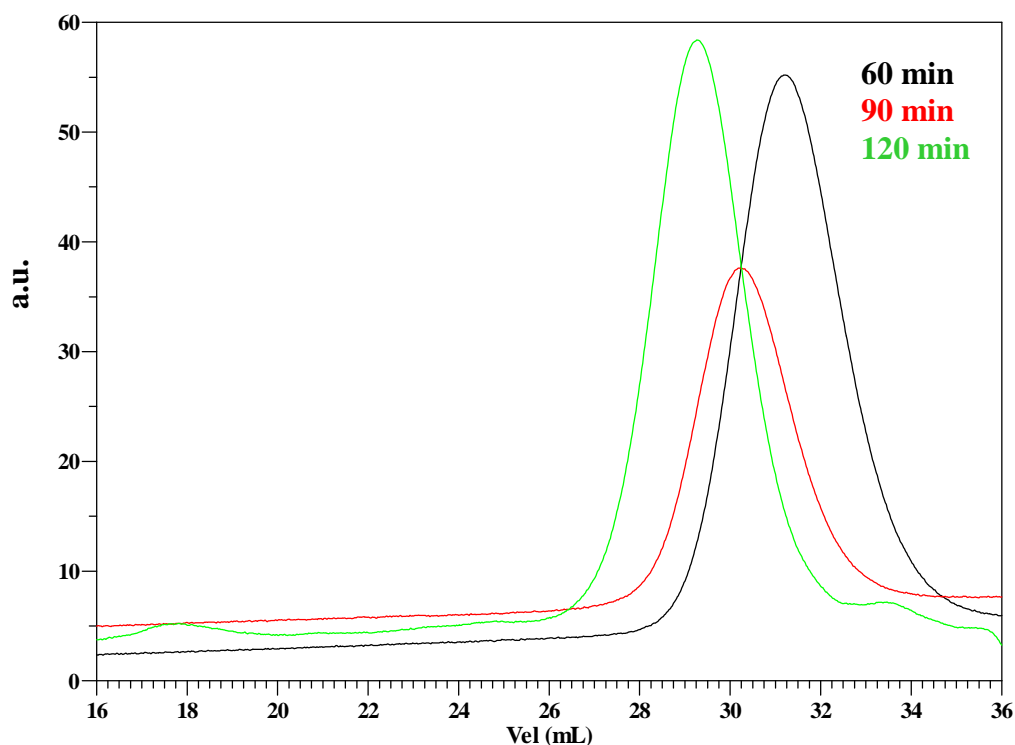


Figura 22: Curve di distribuzione dei pesi molecolari nella polimerizzazione radicalica vivente dello stirene.

In Tabella 1 sono riportati i valori dell' $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  e polidispersità relativi al polistirene sintetizzato attraverso le tre diverse metodiche. Il confronto dei valori della polidispersità dei polimeri ottenuti consente di far rilevare che il polimero sintetizzato mediante ATRP presenta un valore di polidispersità notevolmente più basso rispetto a quello sintetizzato mediante polimerizzazione radicalica classica e tendente al valore del campione ottenuto mediante polimerizzazione anionica. Questo dato unitamente alla semplice procedura di sintesi hanno permesso di confermare i vantaggi di questa nuova metodica per la sintesi di polimeri a struttura e composizione controllata.

<i>(ATRP)</i>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$D=\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1° prelievo	3029	3518	1.16
2° prelievo	4155	4689	1.13
Polimero finale	5804	6473	1.11
<i>Anionica</i>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$D=\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PS	6932	7113	1.02
<i>Radicalica Classica</i>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$D=\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1° prelievo	2755	8568	3.11
2° prelievo	3220	12150	3.77
Polimero finale	3844	14459	3.76

Tabella 1: Valori dei pesi molecolari medio numerico e medio ponderale per i tre tipi di polimerizzazione dello stirene.

Un'ulteriore vantaggio della polimerizzazione radicalica vivente, effettuata, è la presenza di terminali P-X che consentono in ulteriori step di lavoro, di far reagire la catena polimerica con un monomero differente (formazione di copolimeri a blocchi) o di isolare il prodotto e farlo reagire successivamente con lo stesso monomero per ottenere una crescita della catena al fine di formare polimeri di peso molecolare maggiore.

## **8. PARTE II**

Lo scopo della seconda parte del presente lavoro di ricerca è stato quello di preparare copolimeri a blocchi a base di policarbonato. In particolare sono stati preparati copolimeri a blocchi PMMA-block-PC-block-PMMA. L'obiettivo che ci si è proposti di raggiungere è stato quello di produrre nuovi materiali aventi proprietà chimico-fisiche e meccaniche ottimizzabili in base alle caratteristiche ed alla lunghezza dei blocchi dei copolimeri. Questi copolimeri trovano impiego in vari settori, quali automobilistico, edilizia, packaging alimentare, etc. in cui i materiali attualmente esistenti denunciano i loro limiti applicativi. Un'ulteriore applicazione è l'accoppiamento dei copolimeri a blocchi per formare copolimeri multiblocco, in quanto l'ATRP permette di ottenere gruppi terminali alogenati e le reazioni di accoppiamento possono essere realizzate mediante sostituzione nucleofila. L'attività di ricerca ha riguardato la messa a punto della sintesi del policarbonato, la funzionalizzazione di quest'ultimo mediante il 2-bromoisobutirril bromuro e la successiva reazione di polimerizzazione del polimetilmetacrilato mediante Polimerizzazione radicalica vivente.

### **8.1 Materiali impiegati**

I seguenti materiali: 2, 2-Bis (4-idrossifenil) propano (bisfenolo A, BPA), bisfenolo A bis (cloroformiato), 2-bromoisobutirril bromuro (98%), 4-amino-N,N-dimetilanilina, metilmetacrilato (99%), CuBr (98%), esametiltrietilentetramina (HMTETA), anisolo (99%), tetraidrofurano (THF), diclorometano e cloroformio deuterato ( $\text{CDCl}_3$ ), sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich (MI, Italia).

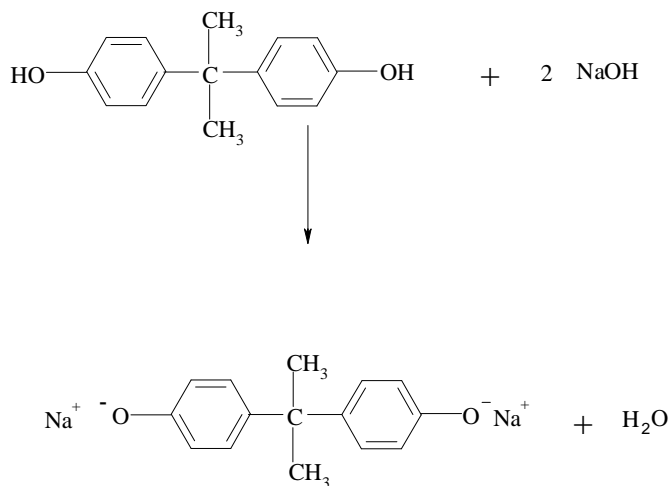
Le matrici MALDI, acido 2-(4-idrossifenil-azo)benzoico (HABA), acido trans-3-indolo acrilico (IAA) sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich (MI, Italia) ed utilizzate tal quali.

## ***8.2 Sintesi del prepolimero PC-2OH (Mn=2500 g/mol)***

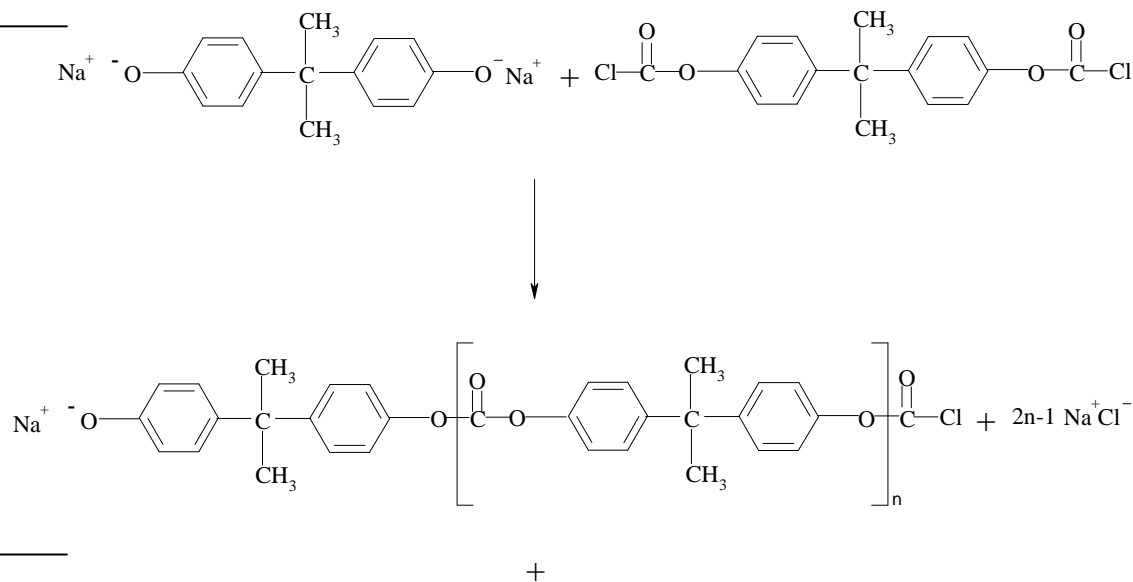
Per la sintesi del policarbonato terminato con gruppi ossidrilici (PC-2OH) è stata eseguita una polimerizzazione interfacciale descritta di seguito. Inizialmente sono state preparate due soluzioni, la prima (sol. A) di 10g (0.0284 mol) di BPA-bis(Cl) in diclorometano distillato ed una seconda soluzione, detta sol. B è stata preparata sciogliendo 6,8g (0.0298 mol) di BPA in acqua in presenza di 2.5g di NaOH, necessari per far solubilizzare il BPA. Il rapporto molare tra BPA-Cl/BPA è stato di 1/1.05.

In un reattore freddo è stata aggiunta la sol. B, 0.4 ml di piridina e 20 gocce di Aliquat 336 (tetrametil ammonio dell'acido caproico) come catalizzatore a trasferimento di fase. Sotto agitazione è stata aggiunta rapidamente la sol. A e si è lasciato reagire per 5 minuti. In seguito è stata aggiunta una seconda aliquota di sol. B (1.6g di BPA) sempre in presenza di NaOH, continuando la reazione per altri 2 minuti. È stato versato il tutto in acqua fredda (100 ml) e si è notata la formazione di due fasi, una acquosa e l'altra organica, che sono state separate mediante imbuto separatore. La soluzione organica totale è stata lavata con acqua acidulata, separata e concentrata al 50%. Infine il polimero è stato precipitato in acetone con un rapporto acetone/diclorometano di circa 8 (Schema 11).

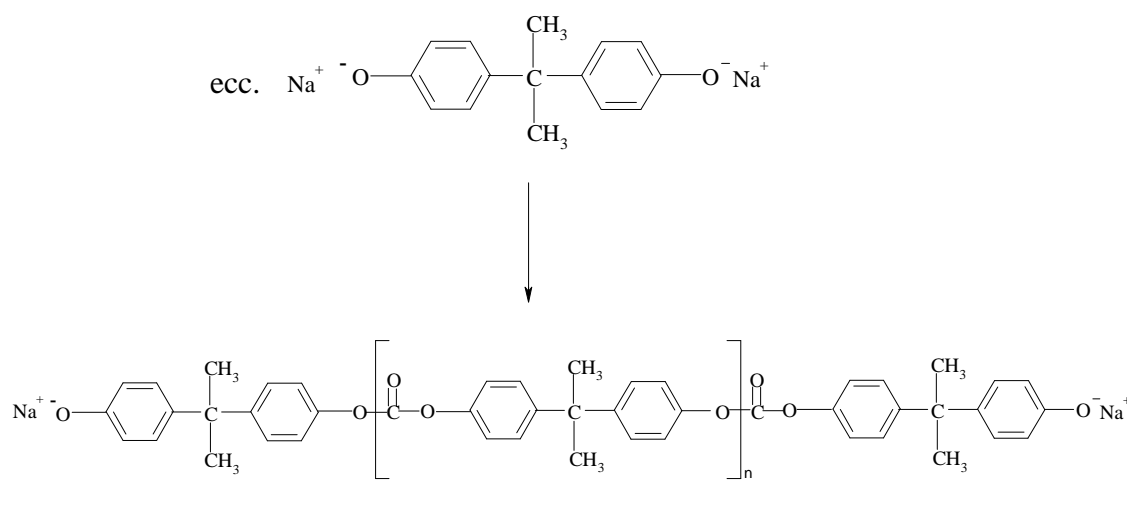
I Step

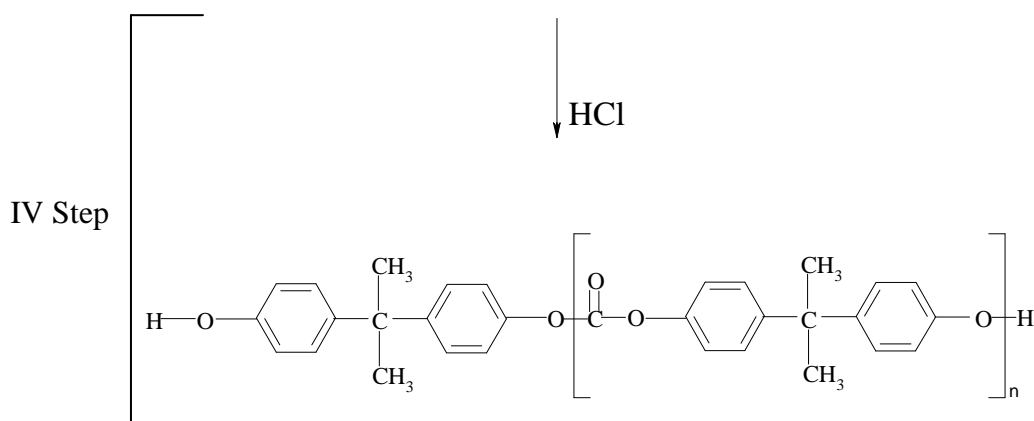


II Step



III Step

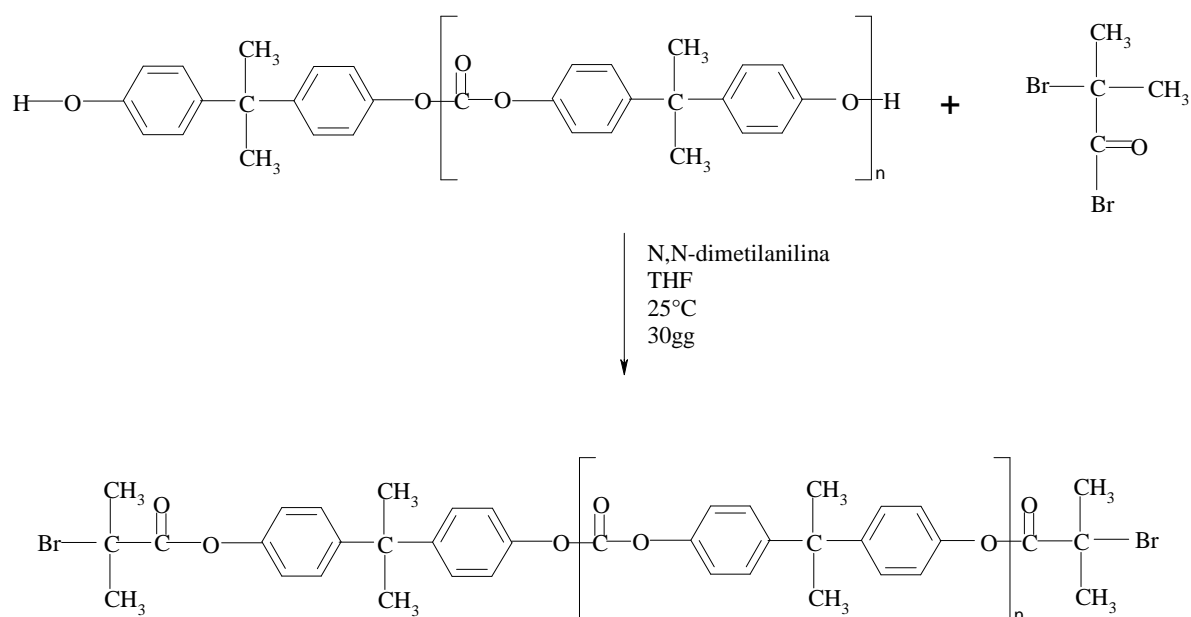




Schema 11: Meccanismo di sintesi del PC-2OH.

### 8.3 Sintesi del macroiniziatore-policarbonato (PCBr)

Una soluzione di 2-bromoisobutiril bromuro  $0.0919\text{g}$  ( $4 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ ) in THF (3ml) è stata aggiunta goccia a goccia mediante imbuto da carico ad una soluzione di PC-OH  $0.4\text{g}$  ( $1.6 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ ),  $\bar{M}_n=2500\text{ g/mol}$  in THF (5ml) seguita dall'aggiunta di N,N-dimetilanilina  $0.0145\text{g}$  ( $1.2 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$ ) (Schema 12). La miscela di reazione è stata lasciata reagire a temperatura ambiente per 30 giorni. Il polimero ottenuto è stato precipitato in metanolo, filtrato e posto ad asciugare in stufa.

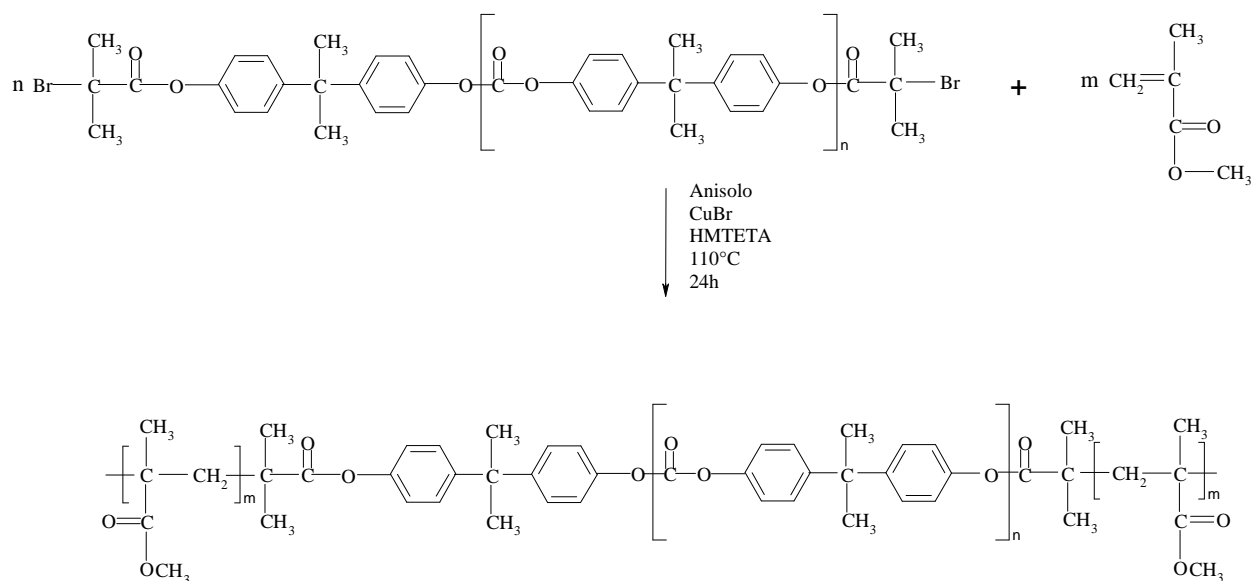


Schema 12: Meccanismo di sintesi del macroiniziatore PCBr.

### 8.4 Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA 1:1000 (Cop1)

Al macroiniziatore policarbonato 0.2g ( $8 \cdot 10^{-5}$  mol),  $\bar{M}_n=2500$  g/mol, solubilizzato in anisolo è stato aggiunto metil metacrilato (8g, 0.08 mol), CuBr 0.00115g ( $8 \cdot 10^{-5}$  mol) e HMTETA 1,84g (0.008 mol). La miscela di reazione è stata lasciata a reagire a 110°C per 24h (Schema 13).

Il polimero ottenuto è stato solubilizzato in THF e precipitato in metanolo.



Schema 13: Meccanismo di sintesi del Copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA.

### 8.5 Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA 1:500 (Cop2)

Al macroiniziatore policarbonato 1g ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol),  $\bar{M}_n=2500$  g/mol, solubilizzato in anisolo è stato aggiunto metil metacrilato 20g (0.2 mol), CuBr 0.0574g ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol) e Bpy 0.195g (0.00125 mol). La miscela di reazione è stata lasciata a reagire a 110°C per 3h (Schema 13).

Il polimero ottenuto è stato solubilizzato in THF e precipitato in metanolo.



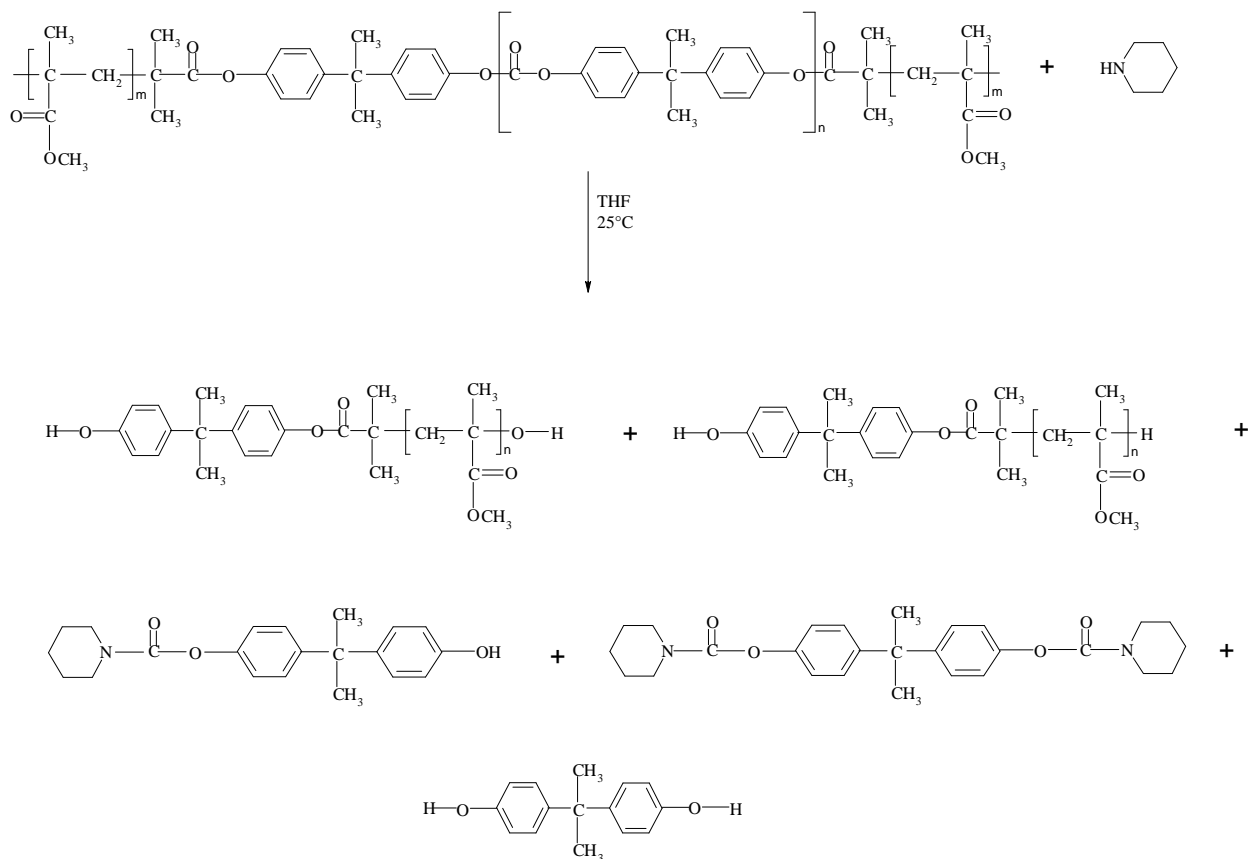
### ***8.6 Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA 1:100 (Cop3)***

Al macroiniziatore policarbonato 1g ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol),  $\bar{M}_n=2500$  g/mol, solubilizzato in anisolo è stato aggiunto metil metacrilato 4g (0.04 mol), CuBr 0.0574g ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol) e Bpy 6,24g (0.04 mol). La miscela di reazione è stata lasciata a reagire a 110°C per 3h (Schema 13).

Il polimero ottenuto è stato solubilizzato in THF e precipitato in metanolo.

### ***8.7 Amminolisi dei copolimeri PMMA-b-PC-b-PMMA***

Allo scopo di determinare la lunghezza dei blocchi di PMMA nei copolimeri PMMA-b-PC-b-PMMA sintetizzati, è stata eseguita la reazione di amminolisi con piperidina in quanto reagisce selettivamente con le unità carbonato (Schema 14). 300mg del copolimero sono stati disciolti in 5ml di THF e sono stati trattati con un grande eccesso di piperidina a 25°C per 2h. La soluzione è stata precipitata in 50 ml di alcol etilico, il precipitato è stato filtrato, lavato con alcol etilico ed essiccato sottovuoto per 24 h a 60°C. I prodotti ottenuti sono stati analizzati mediante analisi SEC e MALDI-TOF.



Schema 14: Reazione di Amminolisi.

### **8.8 Caratterizzazione del PC-2OH omopolimero ( $M_n=2500\text{g/mol}$ )**

Il polycarbonato commerciale attualmente usato deriva dal bisfenolo A, sintetizzato mediante reazioni di esterificazione o di fosgenazione.

Nei processi di esterificazione industriali si utilizzano un eccesso di difenil carbonato e catalizzatori quali ossido di zinco o ossido di antimonio evitando l'uso di solventi e quindi anche il rischio di tossicità. Tuttavia questi processi presentano lo svantaggio di richiedere un lungo tempo di reazione e l'uso di macchinari complicati. Le reazioni di fosgenazione che consentono di ottenere polimeri ad alto peso molecolare con semplici apparecchiature, invece, necessitano la rimozione dell'acido cloridrico formatosi, nel corso della sintesi. Per ovviare a questo problema è necessario l'utilizzo di solventi organici come la piridina in grado di neutralizzarlo ed anche la purificazione del polimero. Poiché uno degli obiettivi del presente lavoro riguardava la sintesi di un polycarbonato esclusivamente terminato con gruppi bis fenolici ad entrambi i lati

della catena, necessari per i successivi step di sintesi dei copolimeri a blocchi è stata utilizzata una polimerizzazione interfacciale in cui il monomero, bisfenolo A, è stato fatto reagire con il bisfenolo A biscloroformiato, come descritto nel paragrafo 8.2.

Il poli(bisfenolo-A carbonato) ottenuto, contenente unità fenoliche (OH) del bisfenolo-A (BPA) come gruppi terminali in entrambi i lati della catena, è stato accuratamente caratterizzato mediante le tecniche DSC, SEC, MALDI-TOF, <sup>1</sup>H-NMR. L'analisi DSC, eseguita sottoponendo circa 3 mg di campione ad un programma controllato di temperatura effettuando un ciclo di riscaldamento, a 10°C/min da -90°C a 200°C, sotto flusso di N<sub>2</sub> (Figura 23), ha messo in evidenza che il polimero ottenuto attraverso la polimerizzazione interfacciale presentava una temperatura di transizione vetrosa (104°C) più bassa rispetto quella dei policarbonati commerciali (~ 150°C). L'analisi SEC (Figura 24) del PC sintetizzato ha consentito di determinare la masse molari medio numerica ( $\bar{M}_n = 2500$  g/mol) e ponderale ( $\bar{M}_w = 3000$  g/mol) attraverso una curva di calibrazione ottenuta mediante l'uso di standard primari di polistirene a stretta distribuzione (<1.1), utilizzando THF come eluente. E' stato osservato che variando il rapporto molare BPA/BPACl ed aggiungendo una piccola percentuale di BPA-OH, dopo 5 min di polimerizzazione interfacciale si ottiene un policarbonato avente solamente gruppi bis-fenolici terminali, come confermato dalle analisi <sup>1</sup>H-NMR e MALDI-TOF. Gli spettri di massa MALDI-TOF del PC-2OH sono stati registrati in lineare ed in positivo usando uno spettrometro di massa Voyager-DE STR (Perseptive Biosystem) munito di una sorgente laser ad azoto, pulse width di 3 ns, potenziale d'accelerazione di 25 KV, mentre il potenziale di griglia ed il delay time sono stati ottimizzati in modo da raggiungere i più alti valori di masse molari. E' stata usata una concentrazione dei campioni di 5 mg/ml in THF e come matrice l'acido indolo acrilico (IAA, 0,1 M in THF). Sul porta-campione dello spettrometro di massa MALDI il campione è stato depositato sia col metodo di deposizione diretta

(layer by layer) sia ponendo 1  $\mu\text{l}$  di ogni miscela campione/matrice che è stato lasciato asciugare lentamente per permettere la cristallizzazione della matrice. Lo spettro ottenuto (Figura 25) mostra una sola famiglia di picchi ben risolti nel range di massa tra 1000 m/z e 7000 m/z corrispondenti agli oligomeri del PC sodiati e potassati. I picchi di massa differiscono tra di loro di 254 unità corrispondenti all'unità ripetitiva del PC. Le assegnazioni strutturali sono riportate nella relativa Tabella 2. Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  è stato eseguito a temperatura ambiente, utilizzando tetrametilsilano come standard interno in cloroformio deuterato. Nella Figura 26 è possibile osservare che nella zona a circa 7 ppm è presente il multipletto, dovuto all'anello aromatico del PC, rappresenta 8 idrogeni liberi. Nella zona a circa 1 ppm è presente la banda dei 6 idrogeni non accoppiati dei due  $\text{CH}_3$ .

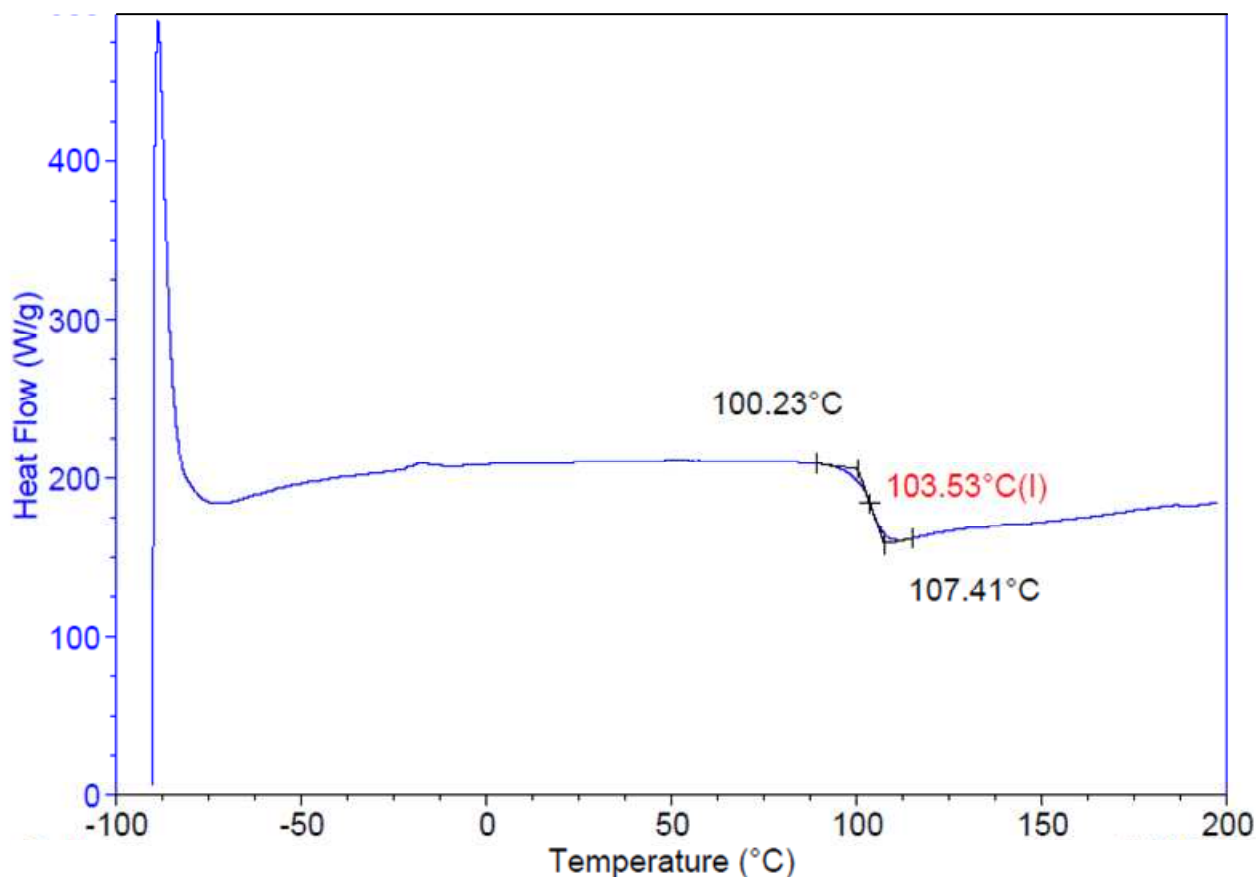


Figura 23: Termogramma DSC del PC-2OH.

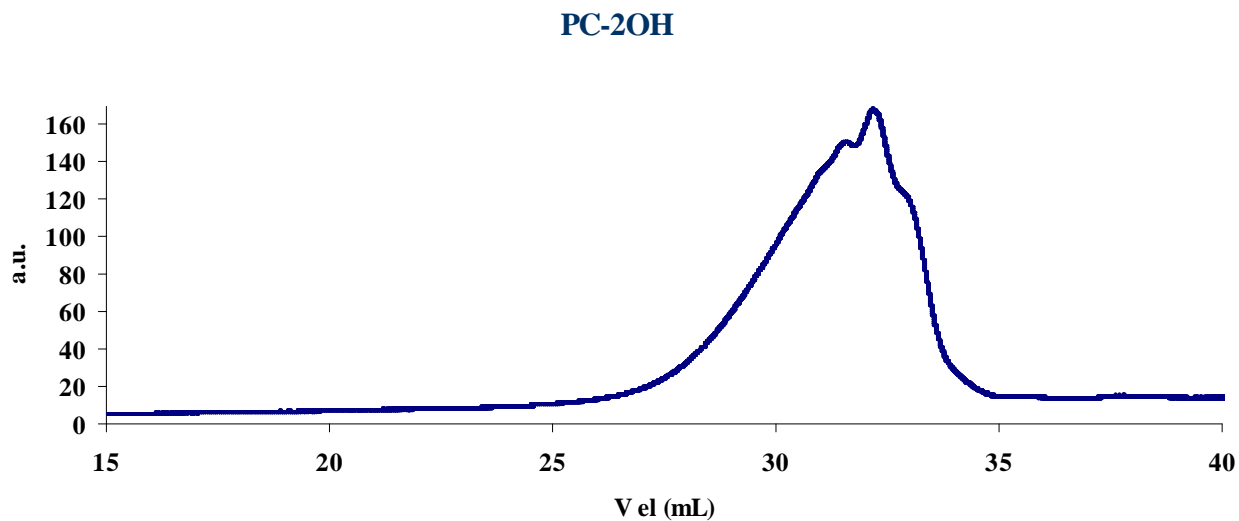


Figura 24: Cromatogramma del PC-2OH in THF.

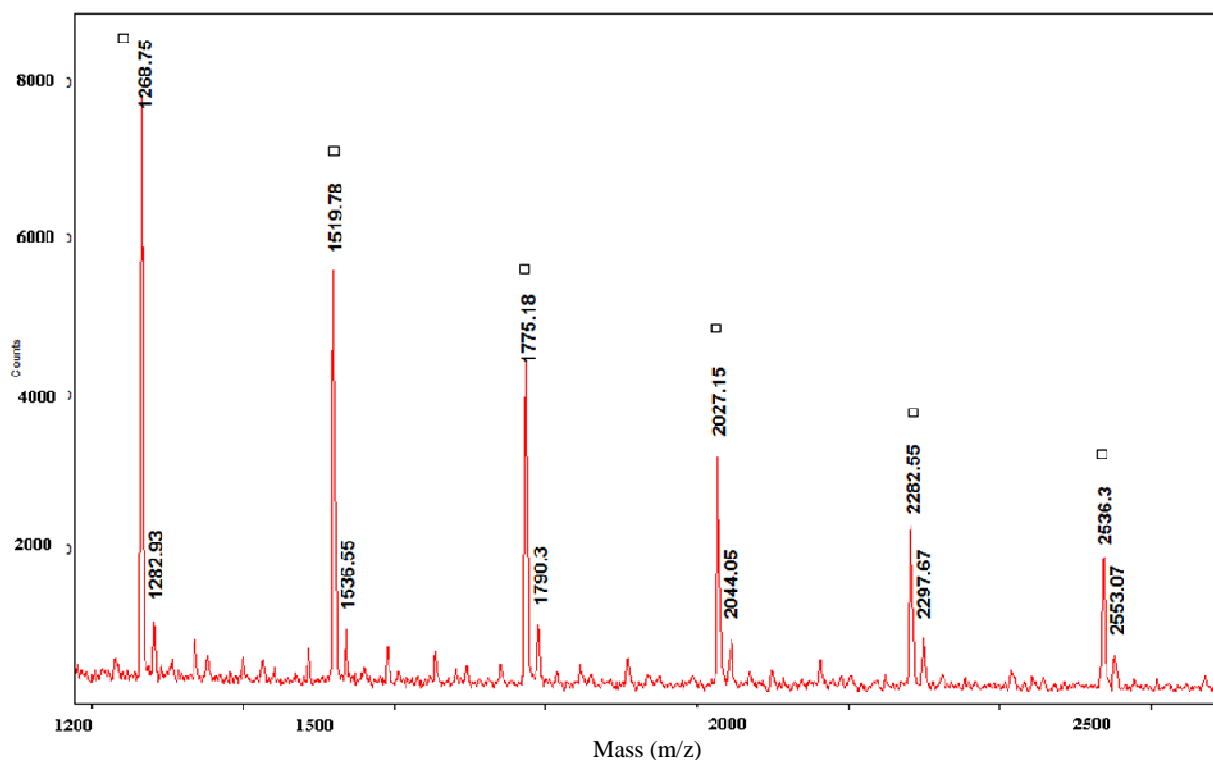
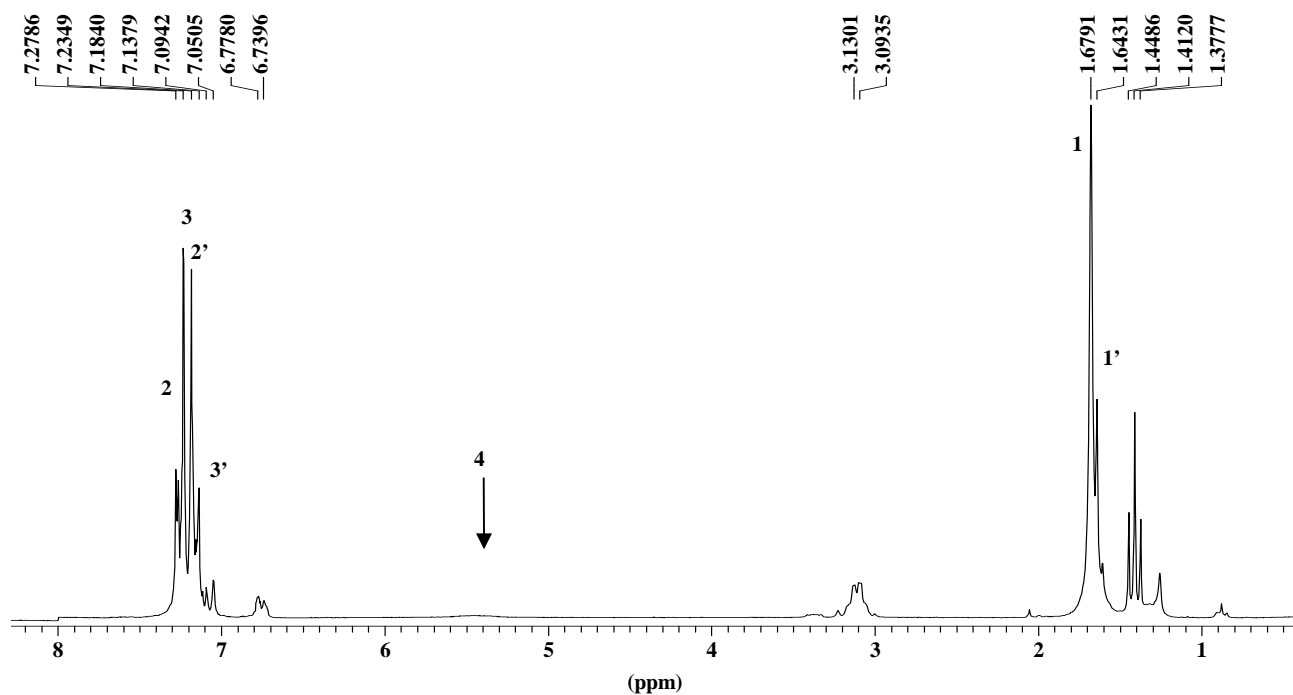


Figura 25: Sezione dello spettro di massa MALDI-TOF del PC-2OH nel range di massa 1200-2500 m/z.

	Strutture	Masse
	PC OLIGOMERI	$[M+Na]^+$ (n)
□		2027.33 (n=7); 2281.18 (n=8); 2535.5 (n=9); 2789.96 (n=10);

Tabella 2: Assegnazioni strutturali dei picchi nello spettro di massa MALDI-TOF.



. Figura 26: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PC-2OH

Campioni	Struttura	Chemical shift
PC-2OH		<b>H</b> (ppm) <b>1</b> 1.68 (s) <b>1'</b> 1.64 (s) <b>2</b> 7.13 (d) <b>2'</b> 6.77 (d) <b>3</b> 7.26 (d) <b>3'</b> 7,08 (d) <b>4</b> 5.6 (s)

Tabella 3: Assegnazioni dei Chemical shift dovuti ai protoni presenti nella struttura del PC-2OH.

### ***8.9 Caratterizzazione del macroiniziatore (PCBr)***

Gli iniziatori più frequentemente utilizzati nell'ATPR sono alchil bromuri e alchil cloruri che mimano la specie dormiente. Gli alchil bromuri sono in genere più attivi poiché il legame C-Br è più debole rispetto a quello C-Cl. L'ordine di reattività degli alogenuri organici primari, secondari e terziari è il seguente:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ . Questo ordine di reattività dipende dalla stabilità del radicale risultante e dal meccanismo di trasferimento elettronico a sfera interna. Per ottenere il macroiniziatore (PCBr), il PC-2OH è stato funzionalizzato mediante reazione con 2-bromoisobutiril bromuro secondo la procedura descritta precedentemente nel parag. 8.3. Per verificare l'avvenuta funzionalizzazione del prepolimero il PCBr è stato caratterizzato mediante Spettrometria di Massa MALDI-TOF.

Di seguito è riportato lo spettro MALDI-TOF di un intermedio di sintesi (Figura 27) in cui accanto ai picchi di massa corrispondenti al prepolimero PC-OH sono evidenti i picchi di massa corrispondenti alle strutture dibromo e monobromo terminate (Tabella 4). Nella Figura 28 è invece presente lo spettro del polimero a funzionalizzazione completa in cui sono evidenti solo le strutture dibromo terminate le cui assegnazioni sono riportate in Tabella 5. La presenza di questi picchi conferma il buon esito della reazione di funzionalizzazione. Il PCBr ottenuto come descritto in letteratura, rappresenta uno dei migliori macroiniziatori bifunzionali ATRP per la sintesi di copolimeri triblocco PMMA-b-PC-b-PMMA.

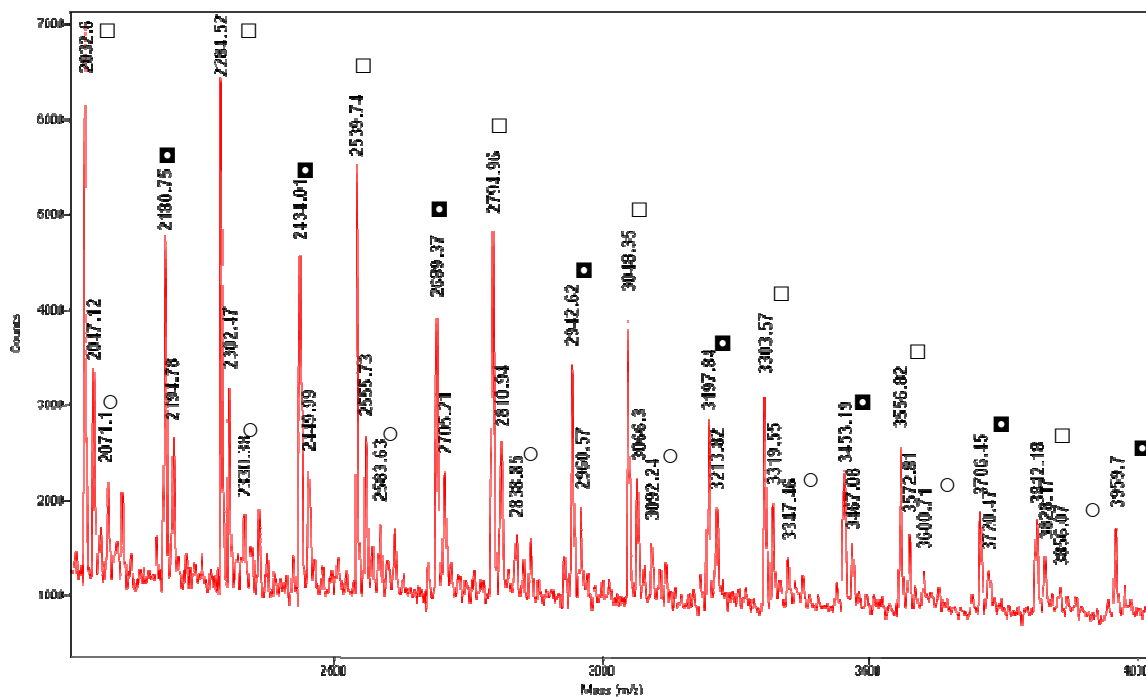


Figura 27: Spettro MALDI-TOF di un intermedio di sintesi del macroinziatore PCBr.

Tabella 4: Assegnazioni strutturali dei picchi nello spettro di massa MALDI-TOF.

	Strutture	Masse
	PC OLIGOMERI	$[M+Na]^+(n)$
□	$H \left[ O - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - O - \text{C}(=\text{O}) \right]_n - O - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - OH$	2032.6 (n=7); 2284.52 (n=8); 2539.74 (n=9); 2794.76 (n=10);
○	$Br - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(=\text{O}) - \left[ O - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - O - \text{C}(=\text{O}) \right]_n - O - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - Br$	2071.1 (n=6); 2330.38 (n=7); 2583.63(n=8); 2838.85 (n=9); 3092.24 (n=10);
■	$Br - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(=\text{O}) - \left[ O - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - O - \text{C}(=\text{O}) \right]_n - O - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - O - H$	1926.75 (n=6); 2180.75 (n=7); 2434.01 (n=8); 2689.37 (n=9); 2942.32 (n=10);



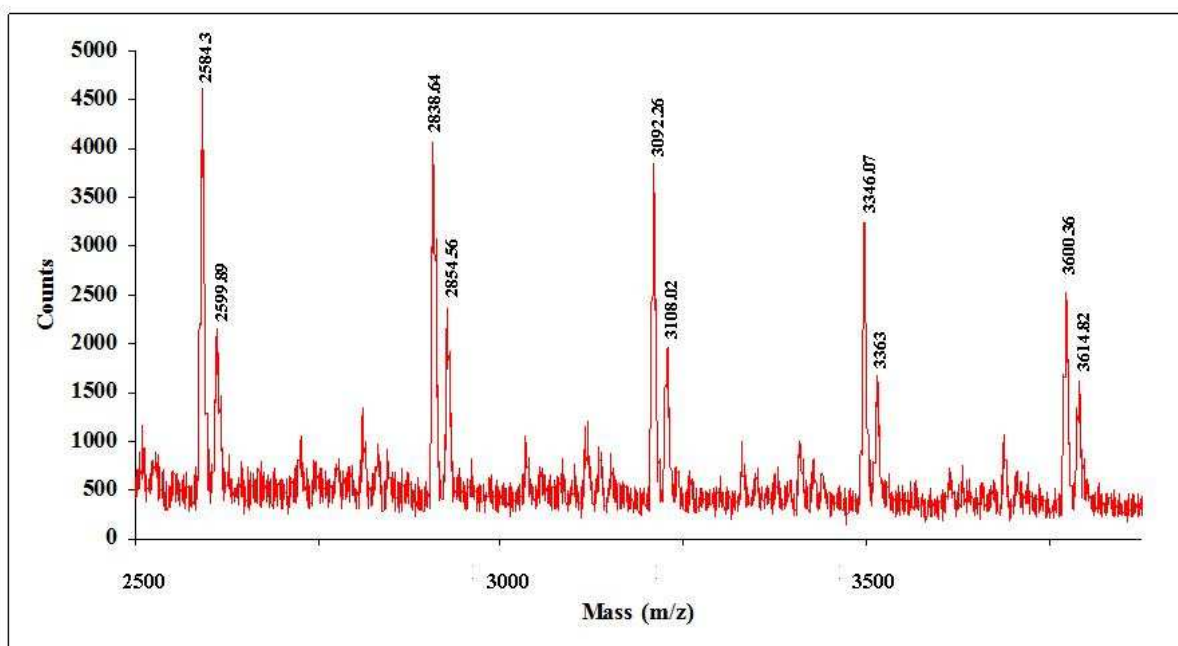


Figura 28: Spettro MALDI-TOF del macroiniziatore PCBr.

	Strutture	Masse
	PC OLIGOMERI	$[M+Na]^+$ (n)
		2584.3 (n=10); 2838.64 (n=11); 3092.26 (n=12); 3346.07 (n=13); 3600.36 (n=14);

Tabella 5: Assegnazioni strutturali dei picchi nello spettro di massa MALDI-TOF.

### 8.10 Caratterizzazione del copolimero PMMA-*b*-PC-*b*-PMMA (Cop1)

Il copolimero 1 sintetizzato secondo la procedura descritta nel paragrafo 8.4, con rapporti molari 1:1000 di PC/MMA calcolati rispetto ai gruppi terminali del PCBr, è stato caratterizzato mediante analisi, SEC, DSC, TGA e NMR.

In accordo con la procedura di sintesi il copolimero triblocco “nominale” PMMA-b-PC-b-PMMA ottenuto presenta una massa molecolare media più alta dell’omopolimero PC-2OH utilizzato per la sintesi, così come si evince dal confronto tra le curve SEC riportate in Figura 29. La distribuzione della massa molecolare media (MMD) è stata calcolata mediante analisi SEC utilizzando una curva di calibrazione ottenuta con standard di PMMA, ha rivelato valori di  $\bar{M}_n = 184839$  g/mol e  $\bar{M}_w = 377700$  g/mol con un indice di polidispersità di 2.0.

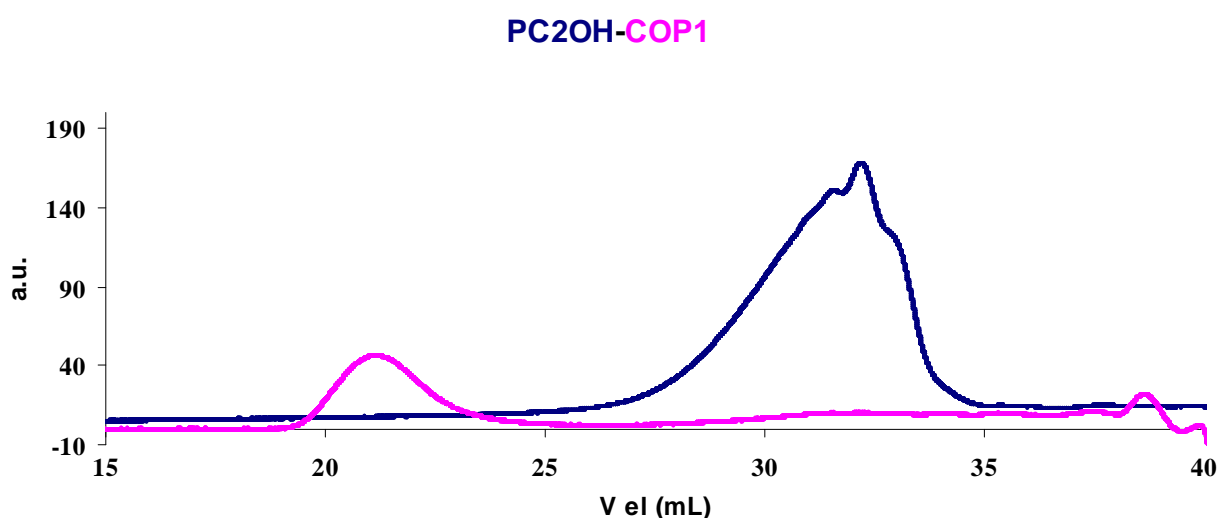


Figura 29: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al PC-2OH omopolimero e al Cop1.

Dal termogramma del Copolimero 1 ottenuto mediante DSC, (Figura 30), è possibile osservare un aumento della Temperatura di Transizione Vetrosa ( $T_g = 125^\circ\text{C}$ ) rispetto a quella dell’omopolimero di partenza (PC-2OH,  $104^\circ\text{C}$ ) dovuto al contributo del PMMA ed alla maggiore massa molecolare media.

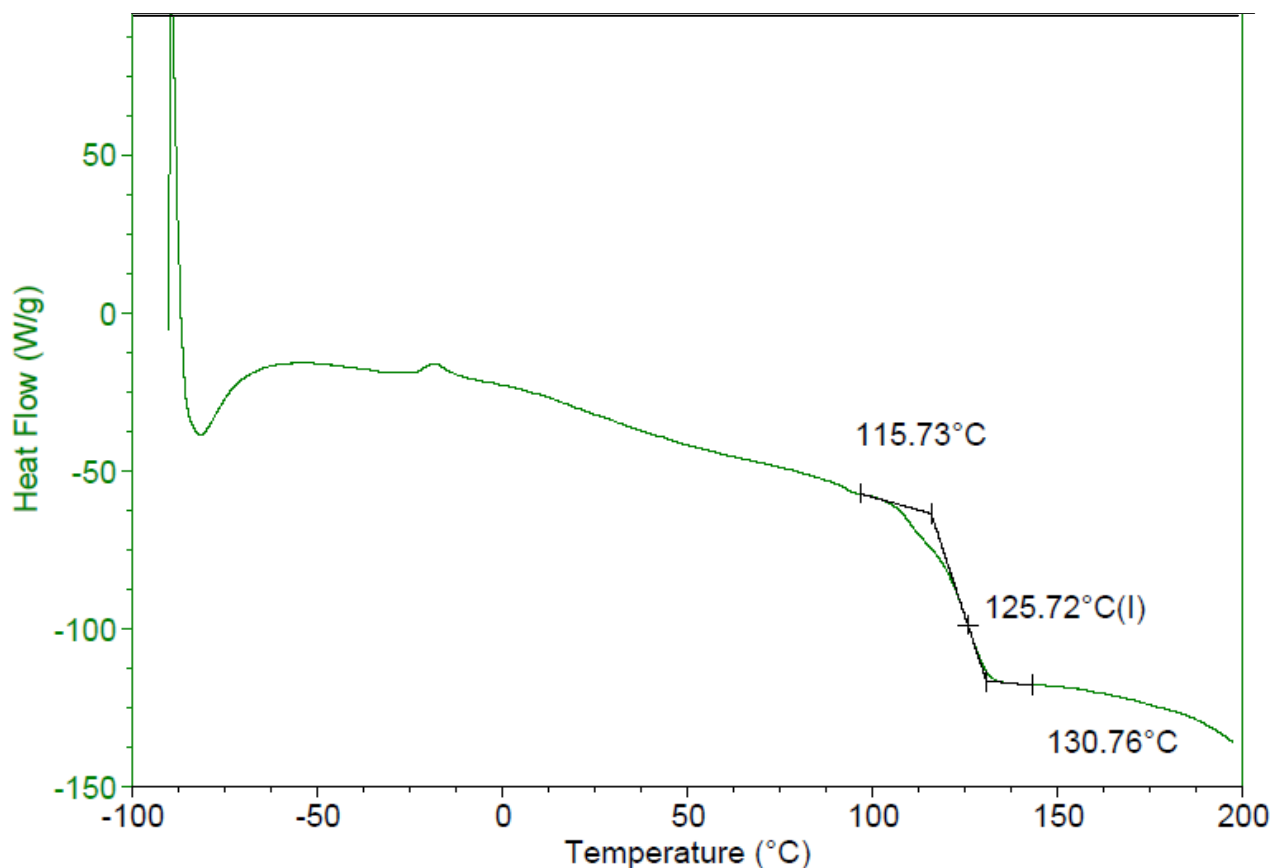
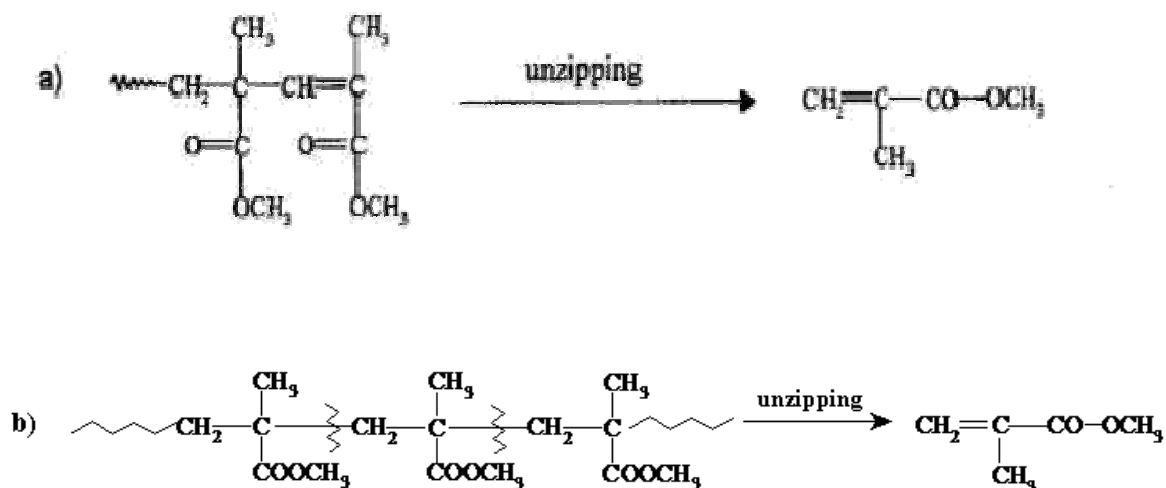


Figura 30: Termogramma DSC relativo al Cop1.

L'analisi termogravimetrica degli omopolimeri e del copolimero ottenuto (Cop1), è stata effettuata sopponendo circa 5 mg dei campioni ad un riscaldamento controllato alla velocità di 10°C/min nel range di 35-800°C per verificarne la stabilità termica. Le curve TGA riportate in Figura 31 mostrano che la degradazione termica del PMMA avviene in due step, con temperature massime di degradazione di 290°C e 360 °C rispettivamente, portando alla formazione del monomero MMA. Il primo step è dovuto alla reazione di depolimerizzazione avviata dai gruppi terminali insaturi, mentre il secondo step è dovuto alle reazioni di unzipping attivate dalla rottura della catena come mostrato nello Schema 15. Il PCOH degrada in un solo step a temperatura più alta (520 °C) attraverso processi di scambio intramolecolari con i prodotti volatili formati e con formazione di oligomeri ciclici. Anche la curva TGA del Cop1 mostra due step di degradazione come il PMMA, ma a temperature più

alte. Ciò suggerisce la presenza di interazioni tra i due polimeri di partenza e conferma che il copolimero sintetizzato è prevalentemente costituito da grossi blocchi di PMMA.



Schema 15: Meccanismi di decomposizione termica del PMMA: a) 200-220°C, b) 300°C.

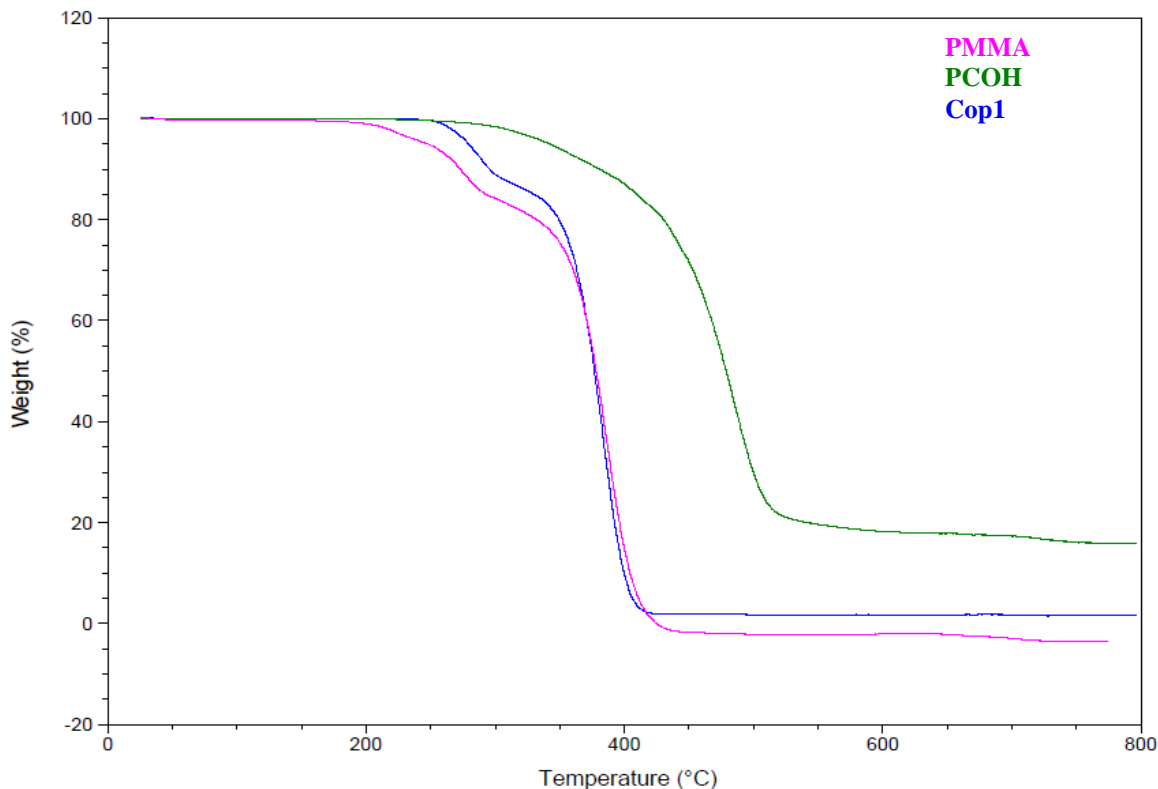


Figura 31: Sovrapposizione dei termogrammi relativi al PC-2OH, PMMA e Cop1.

L'analisi composizionale, effettuata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 32 e Tabella 6) e  $^{13}\text{C-NMR}$  (Figura 33 e Tabella 7), mostra uno spettro in cui sono evidenti i segnali relativi al blocco del PC intorno a 7 ppm e segnali relativi al blocco del PMMA molto più intensi dovuti alla maggiore quantità di quest'ultimo utilizzata nella sintesi (1:1000). Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  mostra la formazione di blocchi di PMMA essenzialmente sindiotattici. Il rapporto delle intensità delle triadi rr (sindiotattico) 0.84 ppm, mr (etero tattico o atattico) 1.21 ppm, mm (isotattico) 1.66 ppm è di 53:41:1

Ulteriori indagini sono state effettuate mediante Spettrometria di Massa MALDI-TOF i cui dati però non sono stati riportati nel presente lavoro in quanto a causa dell'alto peso molecolare del polimero gli spettri ottenuti non risultavano sufficientemente risolti.

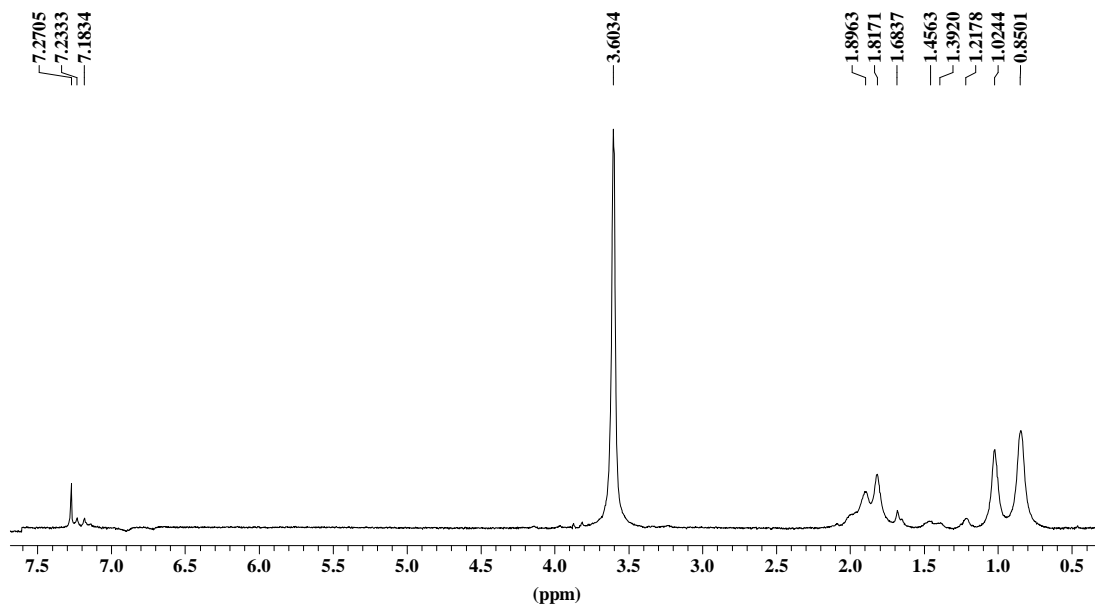


Figura 32: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del Cop1.

Campioni	Struttura	Chemical shift
Cop1		<b>H (ppm)</b> <b>1 1.68-2.05</b> <b>2 1.02-0.88</b> <b>3 3.60</b> <b>4 1.68</b> <b>5 7.18</b> <b>6 7.23</b>

Tabella 6: Assegnazioni dei Chemical shift dovuti ai protoni presenti nella struttura del Cop1.

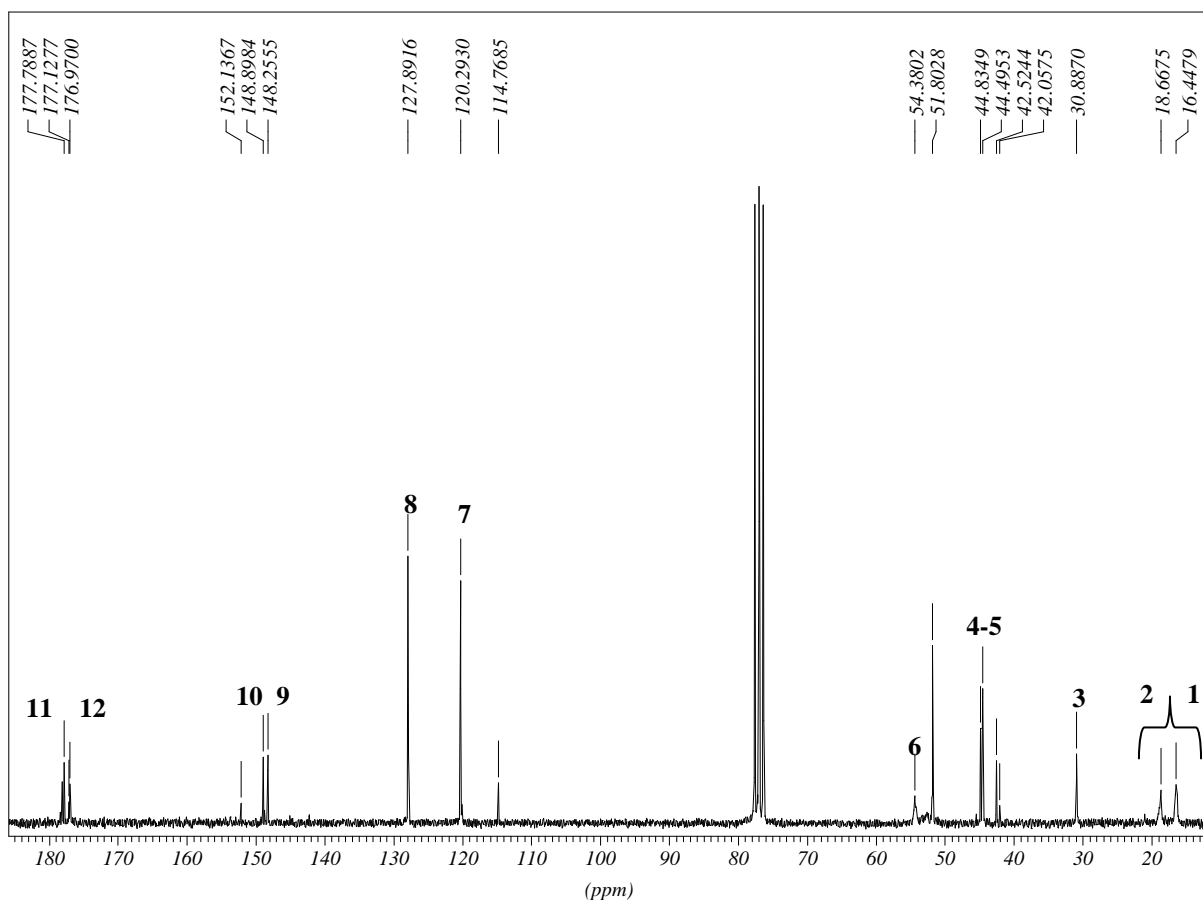


Figura 33: Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del Cop1.

Campioni	Struttura	Chemical shift
Cop1		<p><b>C (ppm)</b></p> <p><b>1 16.40</b></p> <p><b>2 18.64</b></p> <p><b>3 30.86</b></p> <p><b>4 42.50</b></p> <p><b>5 42.50</b></p> <p><b>6 54.35</b></p> <p><b>7 120.26</b></p> <p><b>8 127.86</b></p> <p><b>9 148.21</b></p> <p><b>10 148.88</b></p> <p><b>11 176.11</b></p> <p><b>12 176.91</b></p>

Tabella 7: Assegnazioni dei Chemical shift dovuti ai carboni presenti nella struttura del Cop1.

### **8.11 Caratterizzazione del copolimero PMMA-*b*-PC-*b*-PMMA (Cop2)**

Anche il copolimero 2 sintetizzato secondo la procedura descritta nel par. 8.5, in rapporti molari 1:500 di PC/MMA calcolati rispetto ai gruppi terminali del PCBr, è stato caratterizzato mediante analisi SEC, DSC, TGA e MALDI-TOF. In accordo con la procedura di sintesi il copolimero triblocco “nominale” PMMA-*b*-PC-*b*-PMMA ottenuto, presenta una massa molare media numerica più alta rispetto all’omopolimero di partenza utilizzato per la sintesi. In Figura 34 è riportato il confronto della MMD dell’omopolimero di partenza e del copolimero finale.

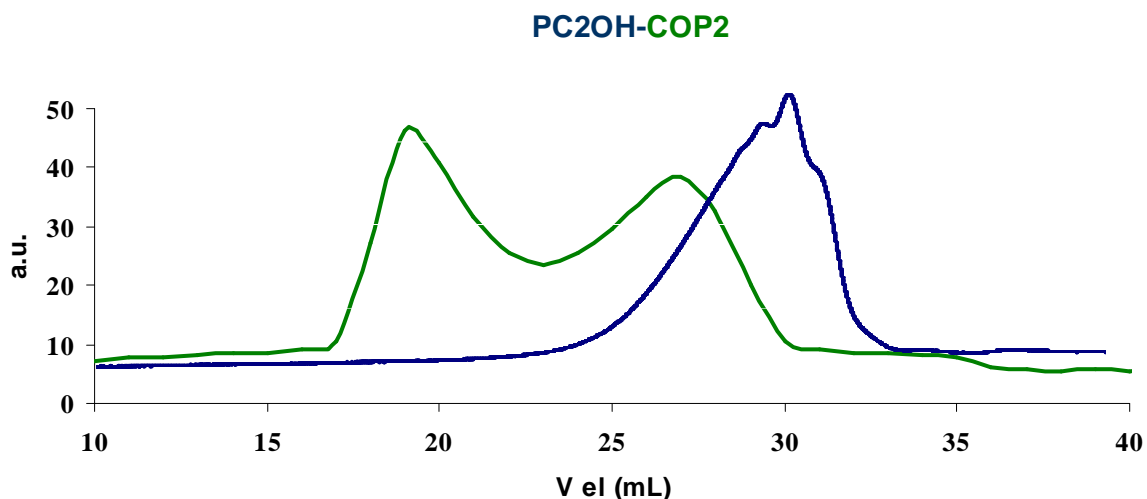


Figura 34: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al PC-2OH omopolimero e al Cop2.

Come è possibile osservare il cromatogramma relativo al copolimero 2 mostra un andamento bimodale dovuto probabilmente ad una frazione di omopolimero (PC-2OH) non reagito a causa di una non ottimale funzionalizzazione del prepolimero.



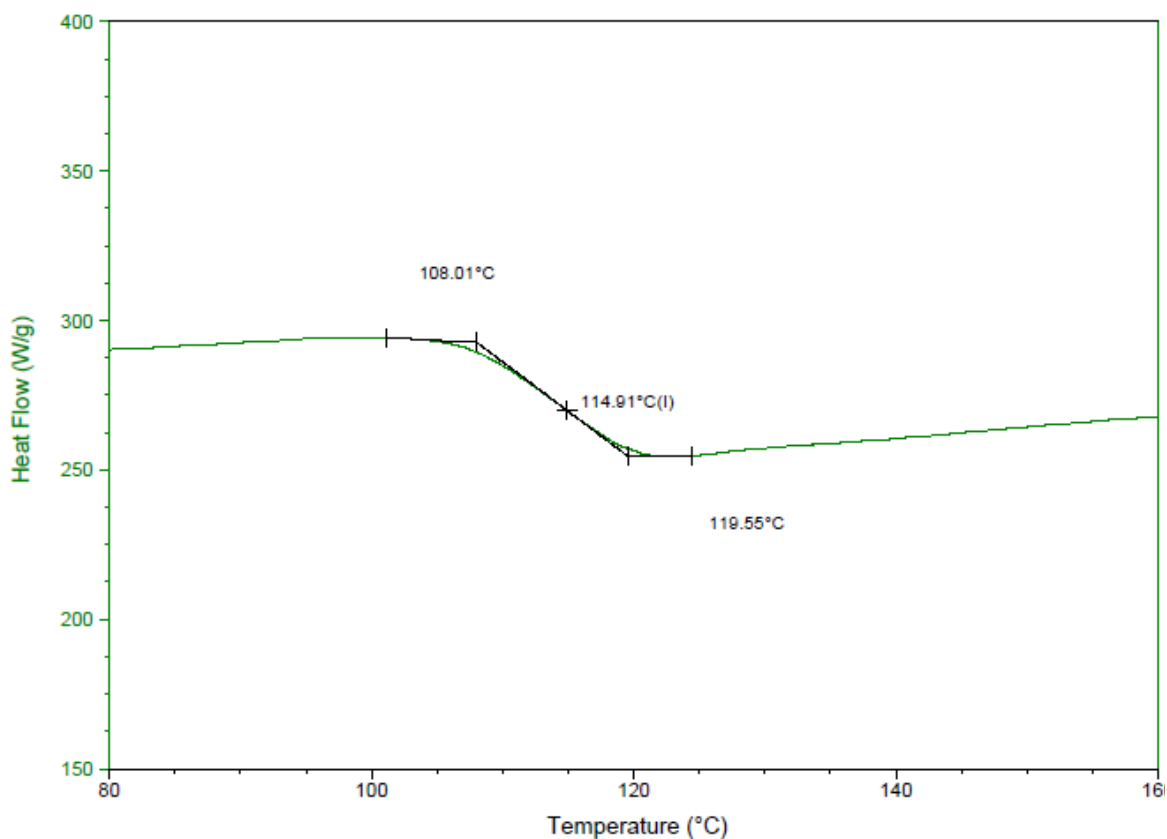


Figura 35: Termogramma DSC relativo al Cop2.

Il termogramma ottenuto mediante Analisi di Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) del copolimero 2 (Figura 35) mostra un aumento della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) di  $10^\circ\text{C}$  rispetto all'omopolimero PC-2OH ( $T_g=104^\circ\text{C}$ ) di partenza dovuto al contributo dei blocchi di PMMA. L'analisi termogravimetrica è stata effettuata sia sui polimeri di partenza che sul copolimero ottenuto (Cop 2), sopponendo circa 5mg dei campioni a un riscaldamento controllato alla velocità di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  da  $35^\circ\text{C}$  ad  $800^\circ\text{C}$  per verificarne la stabilità termica.

L'Analisi termogravimetrica (Figura 36) del Cop2 fa rilevare una temperatura di decomposizione prossima a quella dell'omopolimero PMMA ed intermedia rispetto a quella dei polimeri di partenza a causa all'interazione di questi ultimi durante il processo di miscelazione, come spiegato nel sopracitato Schema 15.

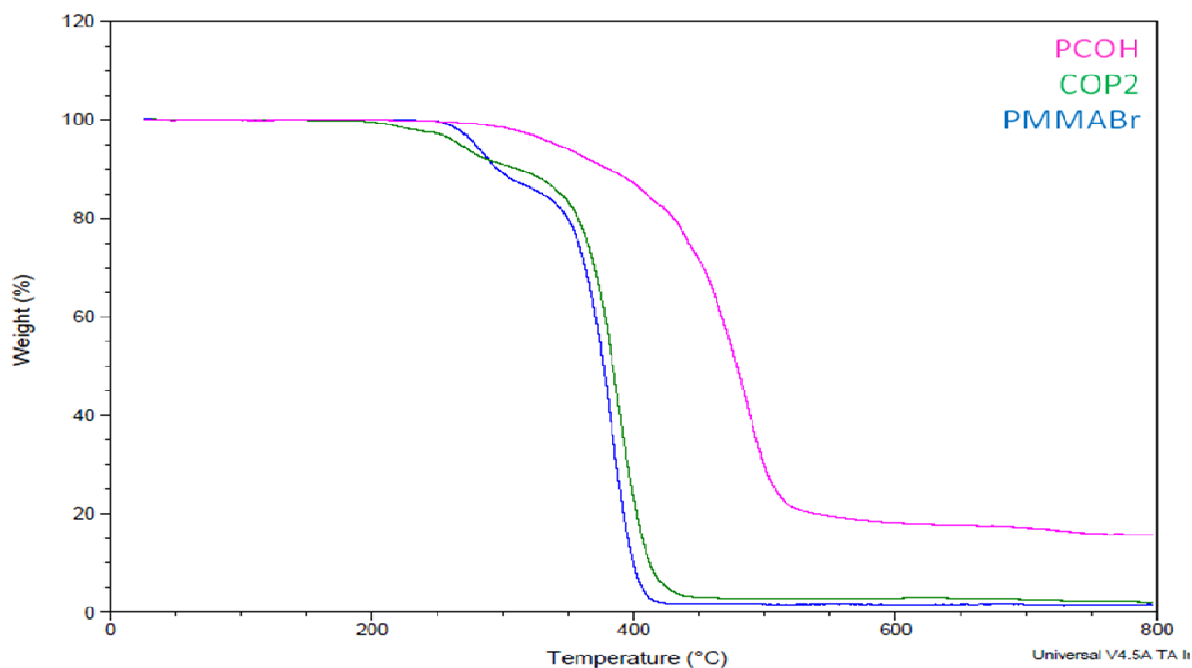


Figura 36: Sovrapposizione dei termogrammi relativi al PC-2OH, PMMA e Cop2.

Gli spettri di massa MALDI-TOF del copolimero triblocco “nominale” PMMA-PC-PMMA (Figura 37) sono stati ottenuti utilizzando come matrice l’acido indolo acrilico (IAA, 0,1 M in THF) ed una concentrazione di copolimero di 5mg/ml in THF. L’analisi degli spettri evidenzia l’avvenuta copolimerizzazione in quanto è possibile osservare la presenza di picchi che differiscono tra loro di 100 unità di massa corrispondenti all’unità ripetitiva dell’MMA. Dalle attribuzioni dei valori delle masse (Tabella 8), si può constatare che i blocchi sono H terminati e che oltre a strutture corrispondenti a copolimeri tri-blocco, difficilmente osservabili a basse masse, sono presenti strutture attribuibili al macroiniziatore non reagito.

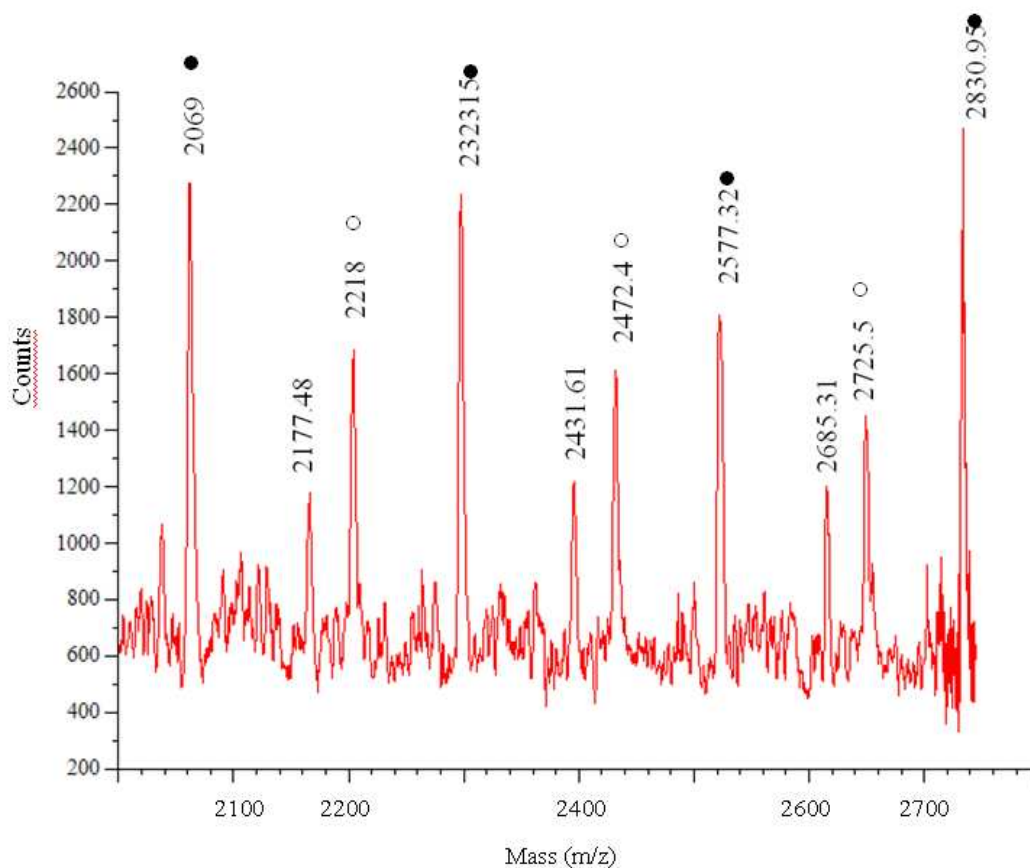


Figura 37: Spettro MALDI-TOF relativo al Cop 2.

	<b>Strutture</b>	<b>Masse</b>
	<b>PC OLIGOMERI</b>	<b><math>[M+Na]^+</math> (n)</b>
●	$\text{Br}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)-\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\right]_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)-\text{Br}$	2069 (n=6); 2323.15 (n=7); 2577.32 (n=8);
○	$\text{H}-\left[\text{MMA}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\right]_n-\left[\text{O}-\text{BPA}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\right]_m-\text{O}-\text{BPA}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)-\text{MMA}-\text{H}$	2218 (n=3,m=6); 2472.4 (n=3,m=7); 2725.5 (n=3,m=8);

Tabella 8: Assegnazioni strutturali dei picchi nello spettro di massa MALDI-TOF.

### 8.12 Caratterizzazione del copolimero PMMA-*b*-PC-*b*-PMMA (Cop3)

Il copolimero 3, sintetizzato secondo la procedura descritta nel par. 8.6, in rapporti molari 1:100 di PC/MMA calcolati rispetto ai gruppi terminali del PCBr, è stato caratterizzato mediante analisi SEC, DSC, TGA, e MALDI-TOF. Come si può osservare dalla sovrapposizione dei cromatogrammi, ottenuti mediante SEC, relativi all'omopolimero di partenza PC-2OH ed al copolimero 3 finale riportati in Figura 38, il copolimero triblocco "nominale" PMMA-*b*-PC-*b*-PMMA presenta una massa molecolare media di circa 200 unità più alta rispetto all'omopolimero di partenza utilizzato per la sintesi (PC-2OH,  $\bar{M}_n = 2500$  g/mol). I valori dei pesi molecolari medio numerico ( $\bar{M}_n = 2703$  g/mol) e ponderale ( $\bar{M}_w = 3234$  g/mol) sono stati calcolati utilizzando una curva di calibrazione ottenuta con standard primari di PMMA.

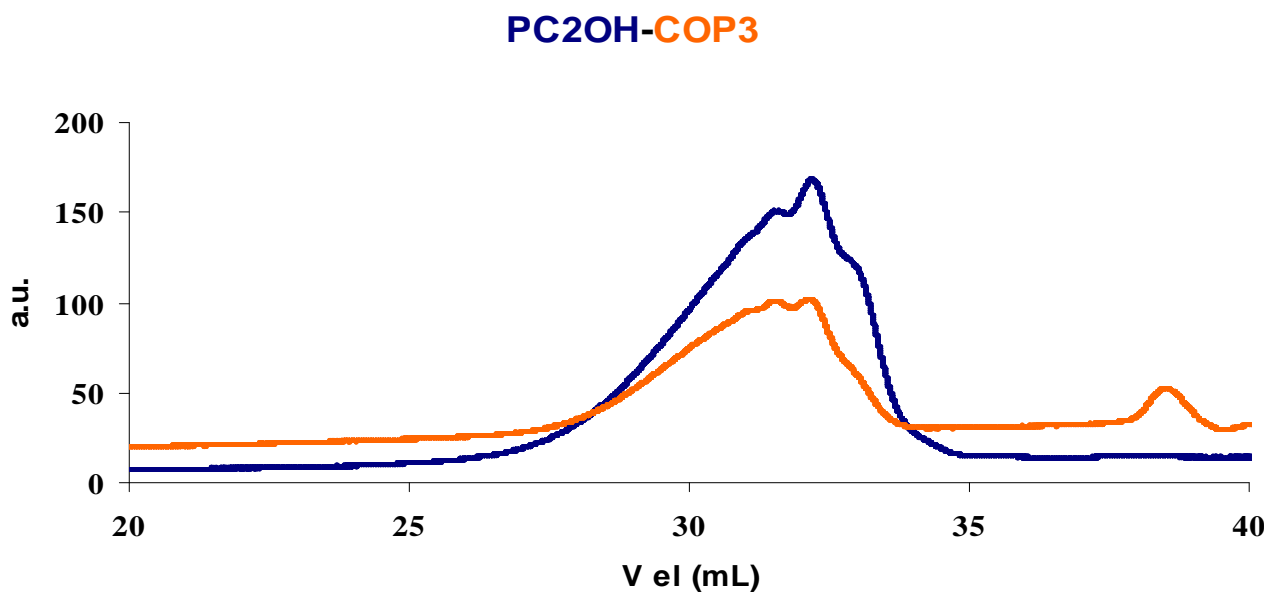


Figura 38: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al PC-2OH omopolimero e al Cop3.

L'Analisi di Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) del copolimero 3, (Figura 39), mostra una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) simile a quella dell'omopolimero di partenza (PC-2OH,  $T_g = 104^\circ\text{C}$ ). Questo dato insieme allo

scarso aumento del valore della massa molecolare del copolimero fa supporre che la reazione di copolimerizzazione sia avvenuta solo parzialmente e che il prodotto di reazione è costituito da una miscela di copolimero ed omopolimero non reagito. Lo spettro di massa MALDI-TOF del copolimero triblocco “nominale” PMMA-PC-PMMA (Figura 40), conferma che la copolimerizzazione è avvenuta solo parzialmente in quanto è possibile osservare la presenza di picchi che differiscono tra loro di 100 unità di massa corrispondenti all’unità ripetitiva dell’MMA le cui assegnazioni corrispondono tuttavia a strutture di copolimero diblocco (Tabella 9). Non sono infatti presenti picchi corrispondenti a masse di copolimero triblocco, ciò è probabilmente dovuto ad una differente efficienza dell’iniziatore che porta ad un diverso numero di catene in crescita. Nel caso della polimerizzazione dell’MMA usando macroiniziatori policarbonato bi-funzionali e leganti (L) diversi tra cui il il Bpy e l’HMTETA è stato osservato il verificarsi di un periodo di induzione durante il quale la formazione del complesso  $[CuBr(L)_2]$  avviene con tempi molto lenti favorendo quindi le reazioni di terminazione.

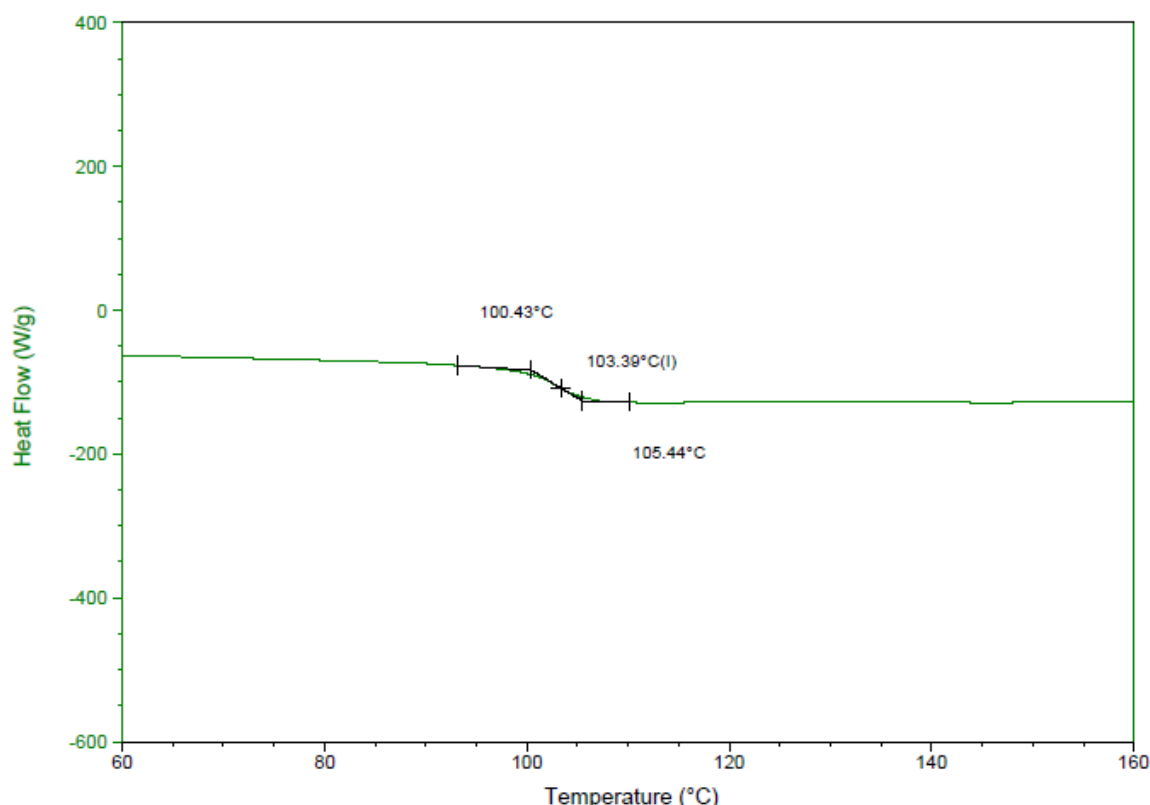


Figura 39: Termogramma DSC del Cop3.

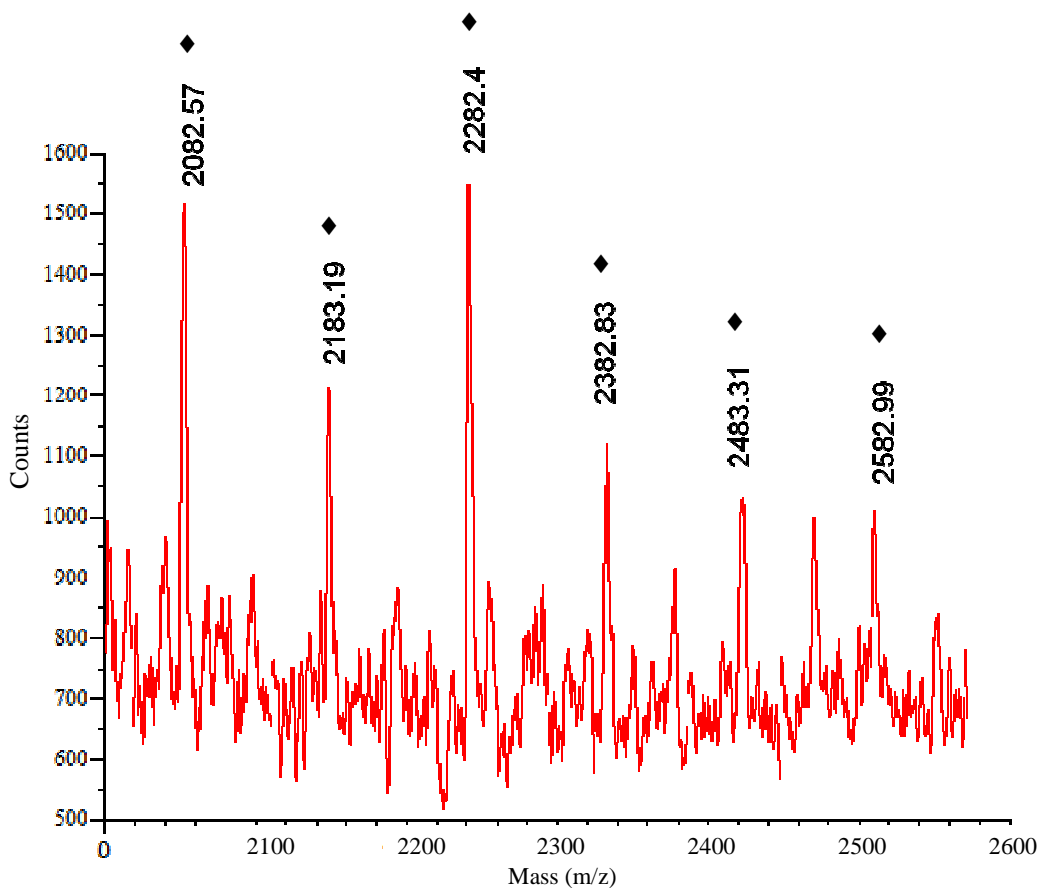


Figura 40: Spettro MALDI-TOF del Cop3.

	Strutture	Masse
	PC OLIGOMERI	$[M+Na]^+ (n)$
◆		2082.57 (n=5,m=5); 2183.19 (n=5,m=6); 2282.4 (n=5,m=7); 2382.83 (n=5,m=8); 2483.31(n=5,m=9); 2582.99 (n=5,m=10);

Tabella 9: Assegnazioni strutturali dei picchi nello spettro di massa MALDI-TOF.

### 8.13 Amminolisi dei copolimeri

Dalla letteratura è noto che i gruppi carbonato reagiscono facilmente con ammine primarie e secondarie. Ciò è stato sfruttato per determinare la lunghezza media dei blocchi di PMMA nei copolimeri sintetizzati, sui quali è stata eseguita un'amminolisi selettiva dei gruppi carbonato per reazione con un grande eccesso di piperidina. I residui, ottenuti dalla precipitazione in alcol etilico della miscela di reazione amminolizzata, sono stati analizzati tramite SEC e MALDI-TOF. Gli spettri MALDI-TOF ottenuti (Figura 41) mostrano picchi di massa compresi tra 1500 g/mol a 13000 g/mol ben risolti e corrispondenti a blocchi di PMMA in accordo alla metodica di sintesi utilizzata. In Figura 41 è riportata la sezione dello spettro di massa nell'intervallo 4000-5000 m/z. Le stesse famiglie di picchi sono presenti in tutto lo spettro e le assegnazioni delle strutture corrispondenti ai picchi di massa presenti in Figura 41 sono riportate in Tabella 10.

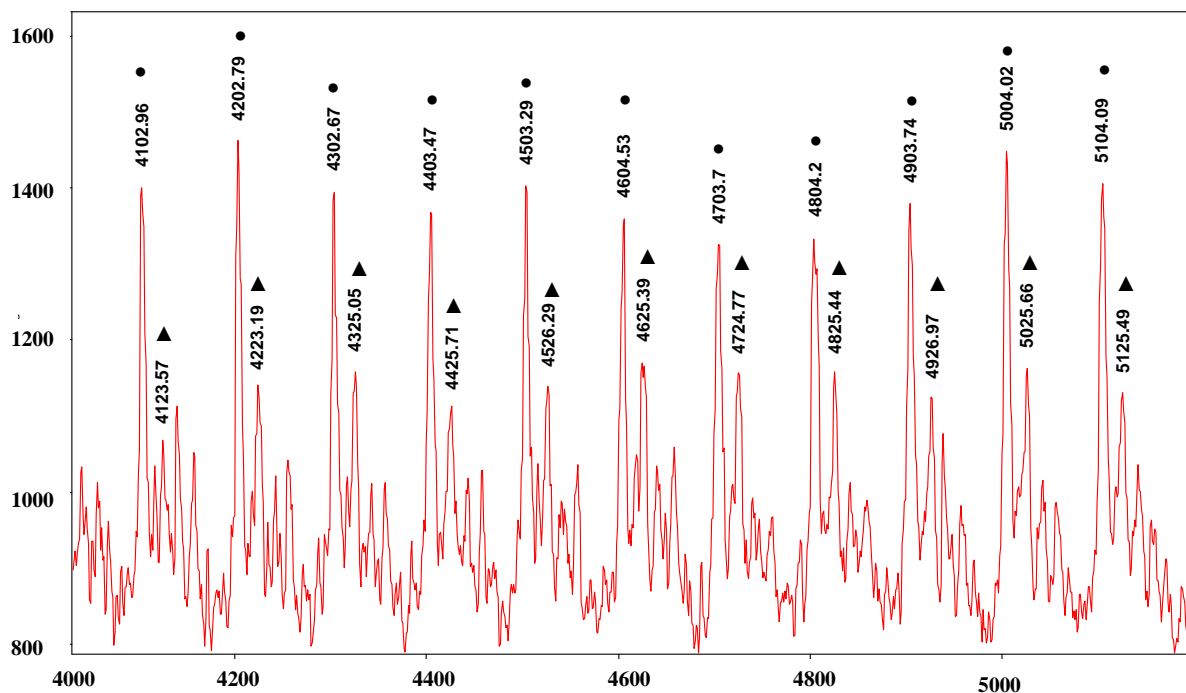


Figura 41: Spettro MALDI-TOF del Copolimero amminolizzato.

	Strutture	Masse
	PMMA	$[M+Na]^+$ (n)
●		4003.28 (37) 4102.83 (38) 4202.87 (39) 4302.13 (40)
▲		4024.89 (37) 4129.57 (38) 4224.47 (39) Etc..

Tabella 10: Assegnazioni strutturali dei picchi nello spettro di massa MALDI-TOF.

Per determinare la massa dei blocchi di PMMA nei copolimeri sintetizzati è stata eseguita analisi SEC sui campioni sottoposti ad amminolisi. Confrontando i cromatogrammi dei copolimeri tal quali e amminolizzati si può osservare che nel caso del Cop1 (Figura 42) le curve di distribuzione delle masse molecolari medie sono quasi sovrapposte, ciò conferma l'elevata percentuale di PMMA presente nel Copolimero 1 dove il rapporto molare di reazione dei due polimeri è di 1:1000. Lo stesso andamento si può osservare per il Copolimero 2 (Figura 43) dove però i massimi delle curve di distribuzione dei pesi molecolari medi non sono sovrapponibili a causa del maggiore contributo del PC nel copolimero tal quale che fa spostare la curva di distribuzione dei pesi molecolari medi verso pesi molecolari più alti. Ciò è in accordo con quanto atteso in quanto il rapporto molare di reazione dei due polimeri è di 1:500. In Figura 44 è riportato il confronto dei cromatogrammi del Copolimero 3 tal quale e amminolizzato, dove l'andamento delle curve di distribuzione dei pesi molecolari medi insieme ai dati ottenuti attraverso le altre tecniche di indagine confermano che la sintesi è



avvenuta solo parzialmente. Per cui sono presenti piccole quantità di copolimero ed elevate quantità di omopolimero non reagito.

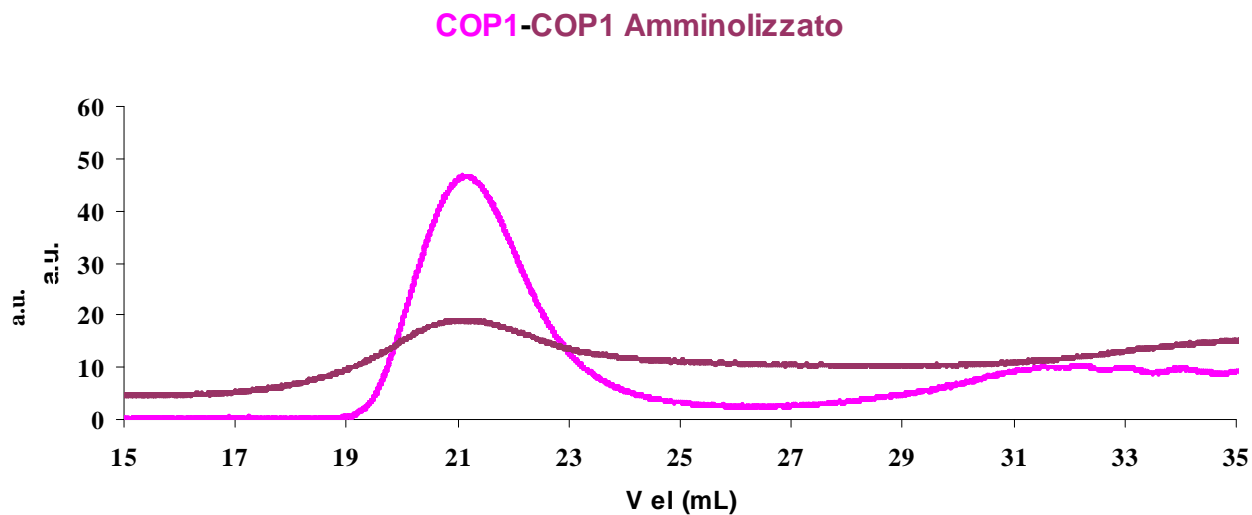


Figura 42: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al Copolimero1 e al Copolimero 1 amminolizzato.

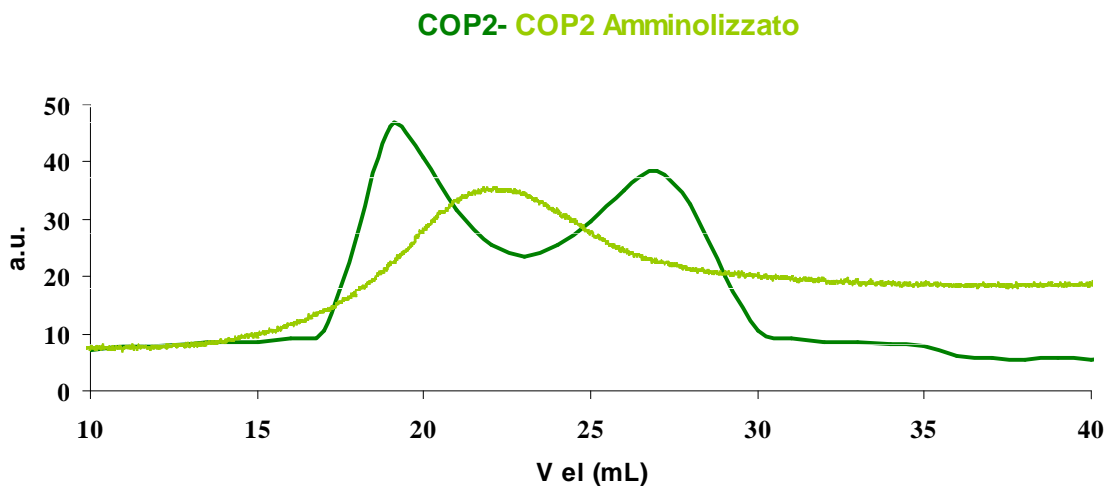


Figura 43: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al Copolimero2 e al Copolimero 2 amminolizzato.

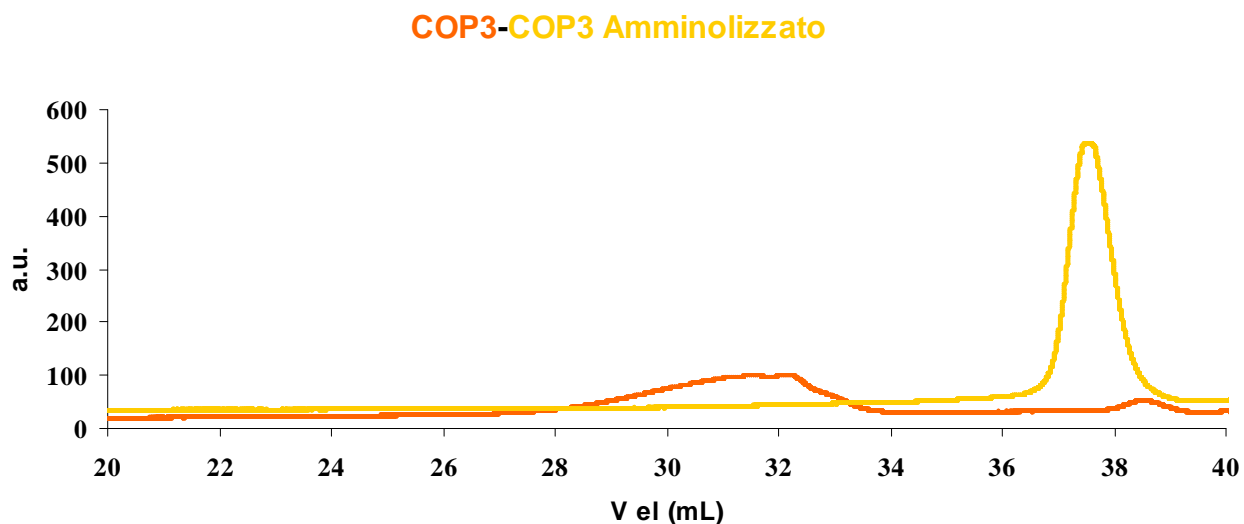


Figura 44: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al Copolimero3 e al Copolimero 3 amminolizzato.

### *8.14 Immagini AFM dei Copolimeri*

Nelle figure 45, 46 e 47 sono riportate le immagini topografiche dei monostrati dei copolimeri a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA all'interfaccia acqua-aria. La deposizione è stata condotta con il classico metodo verticale di tipo Y. Si osserva, in tutti e tre i casi, la formazione di aggregati che, nel caso del Cop1 e Cop2, hanno forma e dimensioni regolari, anche se più piccoli nel Cop1 e più grandi nel Cop2. Tale regolarità non si riscontra per il copolimero 3, probabilmente a causa della presenza di omopolimero non reagito, che mostra aggregati circolari e strutture filamentose.

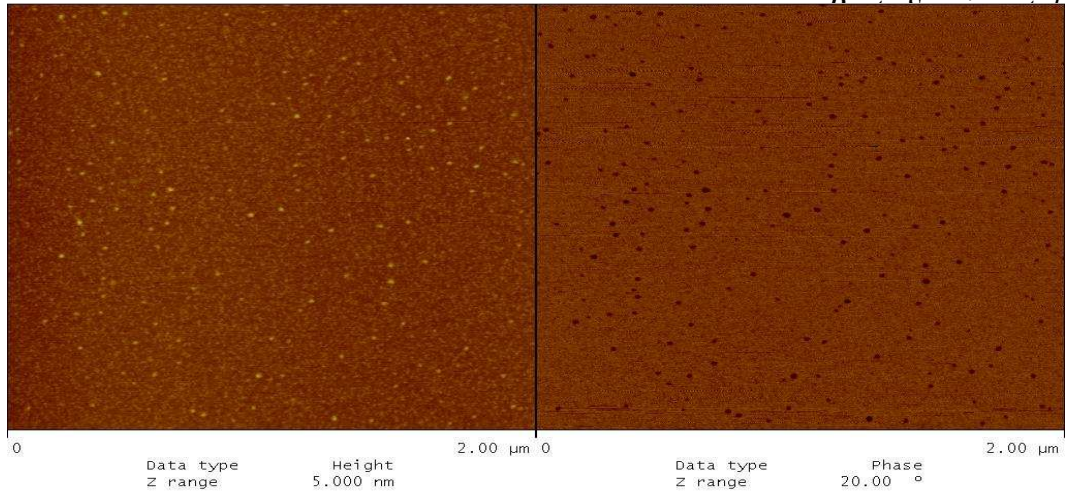


Figura 45: Immagini AFM del film di Cop1.

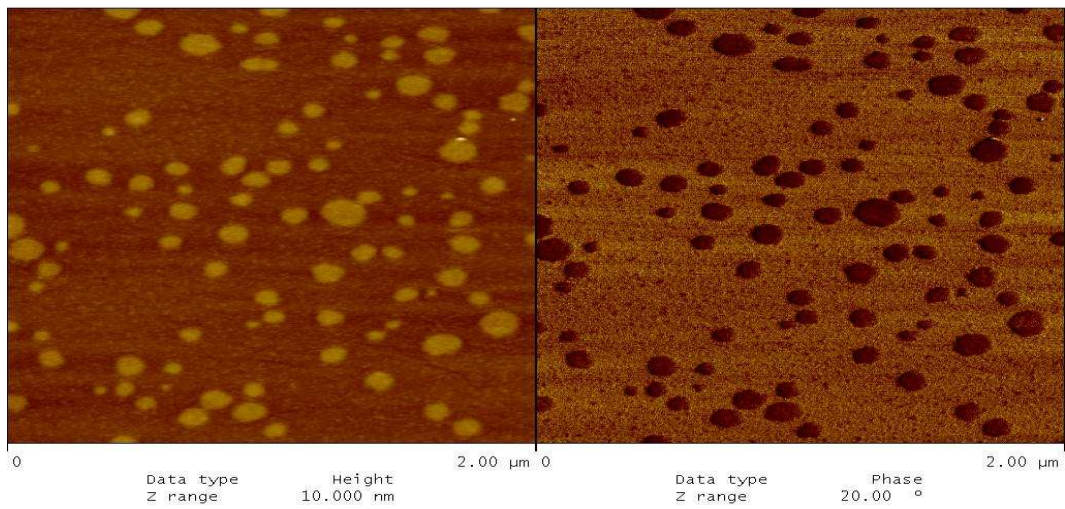


Figura 46: Immagini AFM del film di Cop2.

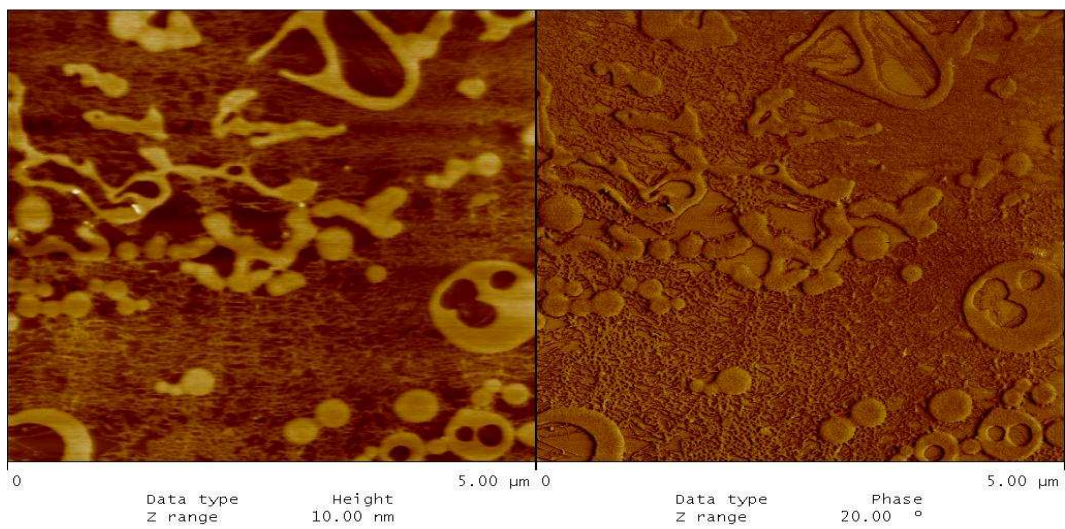


Figura 47: Immagini AFM del film di Cop3.

## **9. PARTE III**

Nell'ultima parte del presente lavoro di ricerca è stata ottimizzata ulteriormente la sintesi dei copolimeri a blocchi a base di policarbonato, in particolare sono stati sintetizzati copolimeri a blocchi PMMA-block-PC-block-PMMA.

Infatti, come descritto nella seconda parte, le difficoltà principali riscontrate, riguardavano la sintesi del macroiniziatore in quanto erano necessari tempi di reazione molto lunghi per ottenere una completa funzionalizzazione del prepolimero PC-2OH utilizzando il 2-bromoisobutirril bromuro come iniziatore. Per superare tali problematiche, è stato scelto un diverso iniziatore, l' $\alpha$ -clorofenilacetil cloruro, che ha permesso di ottenere una funzionalizzazione completa del PC-2OH in tempi più brevi. I copolimeri triblocco PMMA-block-PC-block-PMMA sono stati sintetizzati, quindi, mediante ATRP, utilizzando come macroiniziatore bi-funzionale: il policarbonato, cloro telechelico.

Un altro parametro fondamentale nella polimerizzazione ATRP è la scelta del solvente il quale deve garantire la solubilità del macroiniziatore e resistere alle alte temperature di sintesi. Tra gli eteri ad alto punto di ebollizione, l'anisolo si è dimostrato buon solvente sia per il policarbonato che per la polimerizzazione dell'MMA. In accordo con la letteratura<sup>9</sup> l'HMTETA e l'PMDETA rappresentano sistemi catalitici molto efficienti in quanto richiedono condizioni di reazione più blande e bloccano reazioni collaterali come le reazioni di terminazione tuttavia in questo lavoro è stato scelto di utilizzare il Bpy in quanto permette di ottenere sistemi più omogenei ed un accurato controllo della crescita delle catene polimeriche. Una possibile applicazione di questi copolimeri a blocchi è il loro uso come compatibilizzanti nelle corrispondenti blends polimeriche. Una blend polimerica può essere definita come la combinazione fisica di due o più polimeri strutturalmente diversi in cui ognuno dei due componenti svolge un'azione ben definita. La stragrande maggioranza delle blends polimeriche é costituita da sistemi eterofasici che si comportano praticamente come dei compositi particellati polimero-polimero. La

miscelazione di due polimeri conduce nella maggioranza dei casi, per ragioni termodinamiche implicite nella stessa struttura molecolare, a sistemi bifasici. In generale, i compatibilizzanti più utilizzati sono copolimeri a blocchi dei due omopolimeri componenti la miscela, di struttura variabile, in grado di porsi all'interfaccia tra le fasi svolgendo un'azione emulsionante.

In particolare l'attività di ricerca ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione del policarbonato terminato con gruppi OH, la funzionalizzazione di quest'ultimo mediante l' $\alpha$ -clorofenilacetil cloruro e la successiva reazione di polimerizzazione con il metilmetacrilato mediante Polimerizzazione radicalica vivente per la preparazione dei copolimeri a blocchi PMMA-block-PC-block-PMMA. Sono stati, inoltre, preparati film per pressofusione di miscele fisiche (PC/PMMA) tal quali e con aggiunta del copolimero, sintetizzato, per verificarne l'effetto compatibilizzante.

### ***9.1 Materiali impiegati***

I seguenti materiali: 2, 2-Bis (4-idrossifenil) propano (bisfenolo A, BPA), bisfenolo A bis (cloroformiato),  $\alpha$ -Clorofenilacetil cloruro (90%), 4-amino-N,N-dimetilanilina, metilmetacrilato (99%), CuBr (98%), esametil trietilentetramina (HMTETA), anisolo (99%), tetraidrofurano (THF), Diclorometano e Cloroformio deuterato ( $\text{CDCl}_3$ ), sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich (MI, Italia).

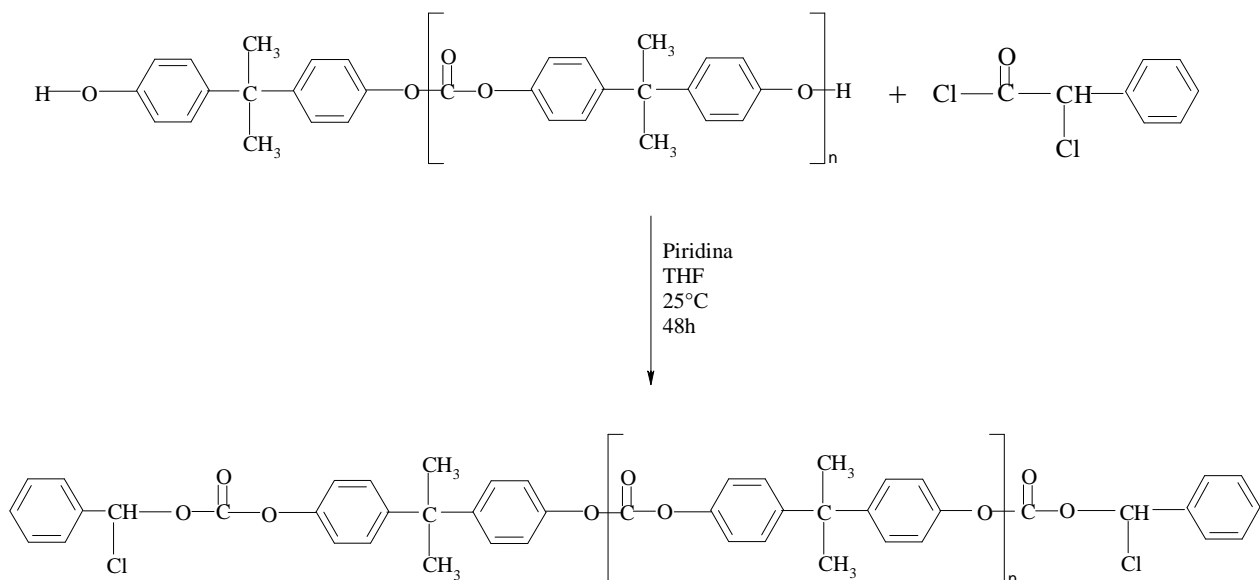
Le matrici MALDI: acido 2-(4-idrossifenil-azo)benzoico (HABA), acido trans-3-indolo acrilico (IAA), sono state acquistate dalla Sigma Aldrich (MI, Italia) ed utilizzate tal quali.

### ***9.2 Sintesi del prepolimero PC-2OH ( $M_n=2500$ g/mol)***

Il prepolimero PC-2OH avente gruppi terminali bis-fenolici ad entrambi i lati della catena è stato sintetizzato secondo la metodica descritta nella PARTE II (parag. 8.2)

### 9.3 Sintesi del macroiniziatore policarbonato (PCCl)

Una soluzione di  $\alpha$ -clorofenilacetil cloruro 253 $\mu$ l (0.0016 mol) in THF (6 ml) è stata aggiunta goccia a goccia ad una soluzione di PC-OH 1g ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol  $\bar{M}_n=2500$  g/mol) in THF (16 ml) seguita dall'aggiunta di piridina 0.126g (0.0016 mol) in THF (3 ml) (Schema 16). La miscela di reazione è stata lasciata a reagire ad 80°C per 48h. Il polimero ottenuto è stato precipitato in metanolo, filtrato e posto ad asciugare in stufa.

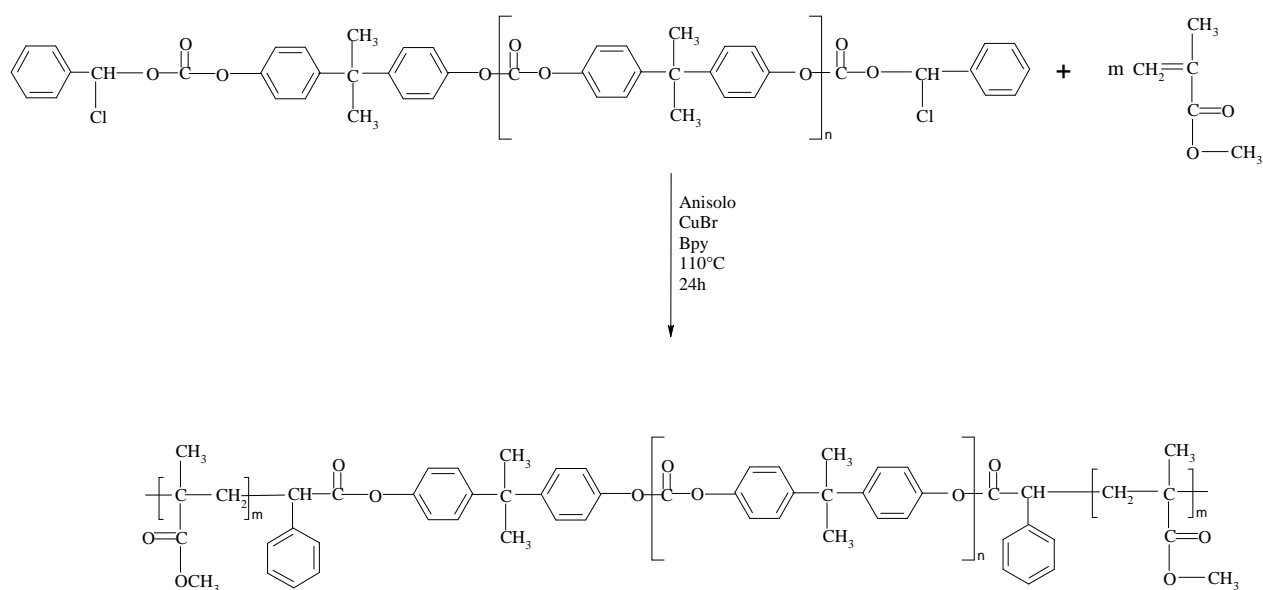


Schema 16: Sintesi del macroiniziatore policarbonato PCCl.

### 9.4 Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-*b*-PC-*b*-PMMA (1:1000 Cop1')

Al macroiniziatore policarbonato 1g ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol),  $\bar{M}_n=2500$  g/mol, solubilizzato in anisolo è stato aggiunto metil metacrilato 40g (0.4 mol), CuBr 0.0574g ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol) e Bpy 6.25g (0.04 mol). La miscela di reazione è stata lasciata a reagire a 110°C per 48h (Schema 17).

Il polimero ottenuto è stato solubilizzato in THF e precipitato in metanolo.



Schema 17: Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA.

### ***9.5 Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b- PC-b-PMMA (1:500 Cop2')***

Al macroiniziatore policarbonato 0.8g ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol),  $\bar{M}_n=2500$  g/mol, solubilizzato in anisolo è stato aggiunto metil metacrilato 16g (0.16 mol), CuBr 0.043g ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol) e Bpy 2.3g (0.015 mol). La miscela di reazione è stata lasciata a reagire a 110°C per 48h (Schema 17). Il polimero ottenuto è stato solubilizzato in THF e precipitato in metanolo.

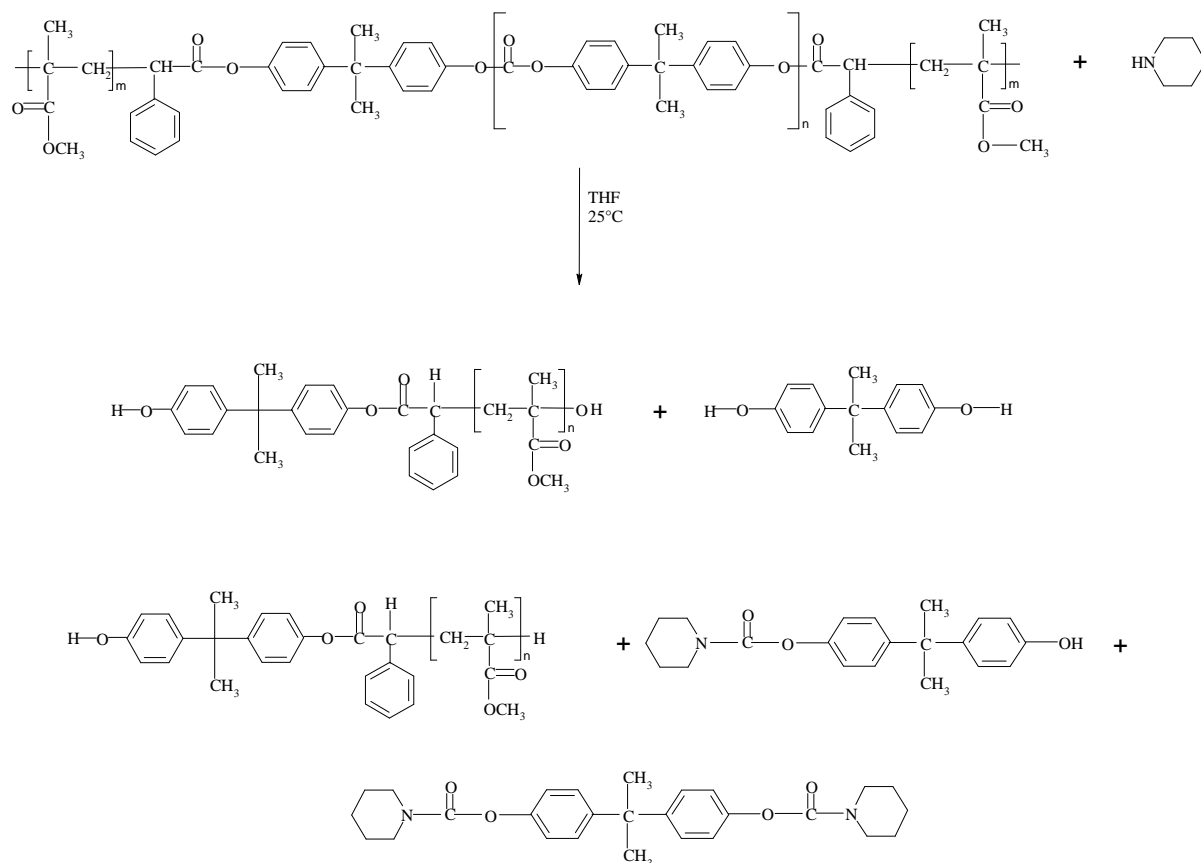
### ***9.6 Sintesi del copolimero a blocchi PMMA-b-PC-b-PMMA (1:100 Cop3')***

Al macroiniziatore policarbonato 0.8g ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol), a  $\bar{M}_n=2500$  g/mol, solubilizzato in anisolo è stato aggiunto metil metacrilato 3,2g, (0.032 mol), CuBr 0.05g ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol) e Bpy 0.468g (0.003 mol). La miscela di reazione è stata lasciata a reagire a 110°C per 24h (Schema 17).

Il polimero ottenuto è stato solubilizzato in THF e precipitato in metanolo.

### 9.7 Amminolisi dei copolimeri PMMA-b-PC-b-PMMA

Allo scopo di determinare la lunghezza dei blocchi PMMA nei copolimeri PMMA-b-PC-b-PMMA studiati, è stata eseguita la reazione di amminolisi con piperidina in quanto questa reagisce selettivamente con le unità carbonato (Schema 18). 300mg del copolimero sono stati disciolti in 5ml di THF e sono stati trattati con un grande eccesso di piperidina a 25°C per 2h. Poi la soluzione è stata precipitata in 50 ml di alcol etilico, il precipitato è stato filtrato, lavato con alcol etilico ed essiccato sottovuoto per 24h a 60°C. I prodotti ottenuti sono stati analizzati mediante analisi SEC.



Schema 18: Reazione di Amminolisi.



### ***9.8 Sintesi del prepolimero PC-2OH (Mn=5000 g/mol)***

Al fine di ottenere un blocco policarbonato a massa maggiore rispetto quello utilizzato in precedenza, al primo step di sintesi del prepolimero PC-2OH descritto nel paragr. 8.2 ne è stato aggiunto un secondo. A 1g di PC-2OH,  $\bar{M}_n=2500$  g/mol, ( $8 \cdot 10^{-4}$  mol) solubilizzato in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sono stati aggiunti 0,187g ( $5.33 \cdot 10^{-4}$  mol) di bisfenolo A biscloroformiato in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $8.43 \cdot 10^{-3}$  g ( $1.06 \cdot 10^{-3}$  mol) di Piridina. La reazione è stata condotta a temperatura ambiente per 72h. Il polimero ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi SEC e spettrometria di massa MALDI-TOF. Il prepolimero è stato successivamente funzionalizzato mediante reazione con  $\alpha$ -clorofenilacetil cloruro in THF con aggiunta di piridina al fine di ottenere un macroiniziatore bi-funzionale cloro terminato.

### ***9.9 Caratterizzazione del PC-2OH omopolimero (Mn=2500g/mol)***

Il PC-2OH omopolimero è stato caratterizzato secondo la metodica descritta nella PARTE II (parg. 8.8)

### ***9.10 Caratterizzazione di PC-2OH omopolimero (Mn=5000g/mol)***

I risultati riportati nel presente lavoro di ricerca hanno riguardato la sintesi di copolimeri triblocco PMMA-b-PC-b-PMMA in cui è stata variata la lunghezza del blocco di PMMA. Poiché uno degli obiettivi che ci si era proposti era quello di ottenere copolimeri triblocco a diversa lunghezza, anche del blocco di PC è stata messa a punto la sintesi descritta nel Parg. 9.8 che ha permesso di ottenere un prepolimero policarbonato terminato con unità bis fenoliche avente massa circa 5000 g/mol (Fig.48). Il polimero ottenuto è stato caratterizzato mediante le tecniche GPC e MALDI-TOF.

Questo omopolimero mostra un  $\bar{M}_n$  di 5000 g/mol, un  $\bar{M}_w$  di 7500 g/mol e un indice di polidispersità di 1.5 calcolati utilizzando una curva di calibrazione ottenuta attraverso standard primari di polistirene a stretta distribuzione  $< 1.1$ .

Lo spettro MALDI-TOF riportato in Figura 49 mostra picchi di massa, ben risolti, nel range compreso tra 2000 e 4000 m/z. Come si evince dalle assegnazioni strutturali riportate in Tabella 11 è presente una sola famiglia di picchi corrispondenti ad un policarbonato avente solamente gruppi fenolici terminali.

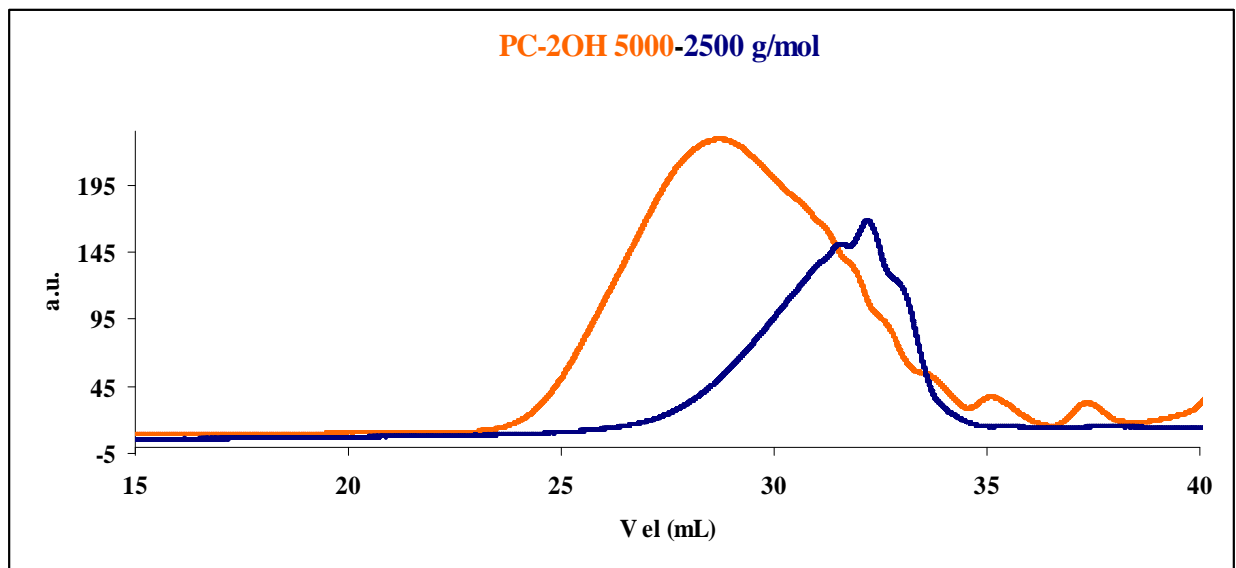


Figura 48: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al PC-2OH omopolimero (2500 g/mol e 5000 g/mol)

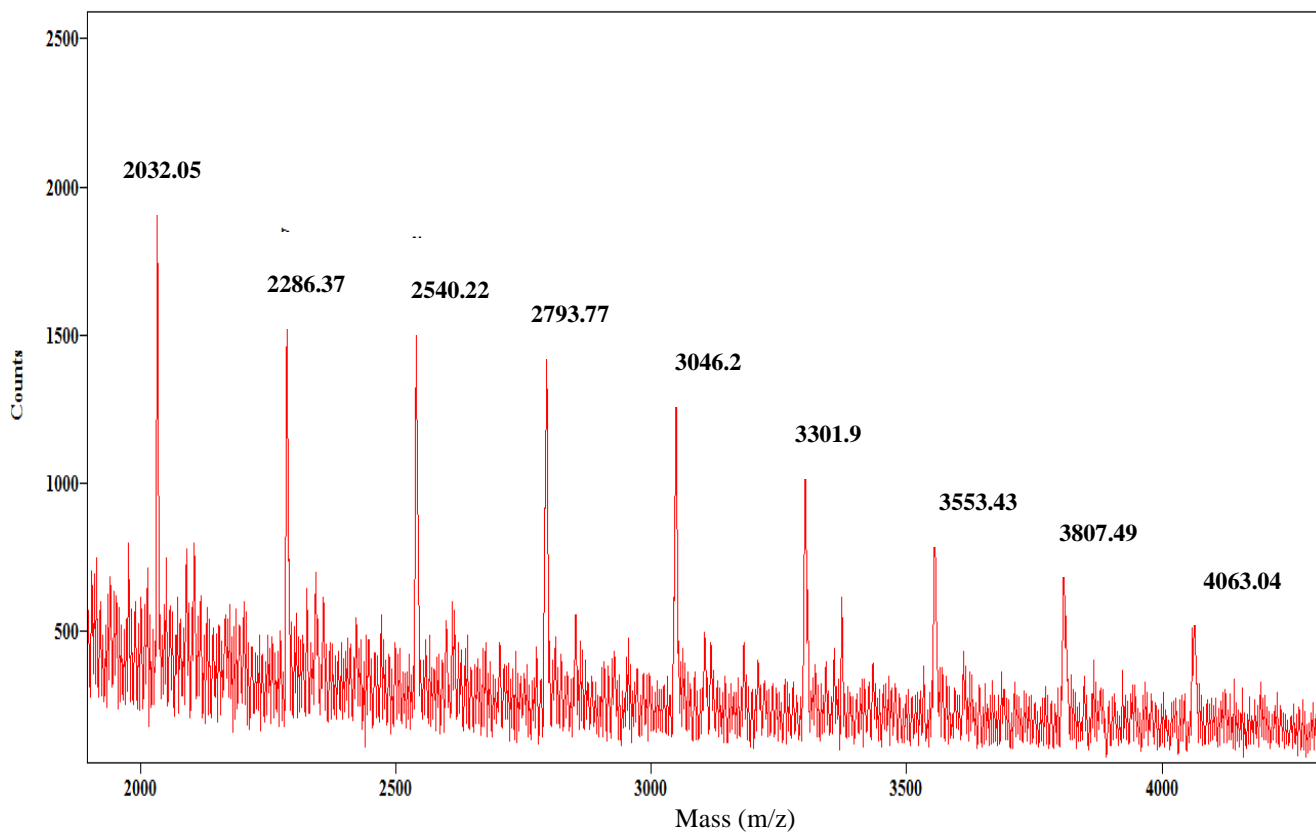


Figura 49: Sezione dello spettro di massa MALDI-TOF del PC-2OH nel range di massa 2000-4000 m/z.

	Strutture	Masse
	PC OLIGOMERI	$[M+Na]^+$ (n)
PC-2OH	<p>The chemical structure shows a poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene carbonate) (PC) oligomer with two hydroxyl end groups. The repeating unit consists of a 2,6-dimethyl-1,4-phenylene ring connected to a carbonate group. The structure is represented as H-[O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-C(=O)]<sub>n</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH.</p>	2032.05 (n=7); 2286.37 (n=8); 2540.22 (n=9); 2793.77 (n=10);

Tabella 11: Assegnazioni strutturali dei picchi negli spettri di massa MALDI-TOF.

### ***9.11 Caratterizzazione del macroiniziatore PCCI***

Per ottenere il macroiniziatore (PCCI), il PC-2OH è stato funzionalizzato mediante reazione con  $\alpha$ -clorofenilacetil cloruro secondo la procedura descritta precedentemente (Parg. 9.3). Per verificare l'avvenuta funzionalizzazione del prepolimero, il PCCI è stato caratterizzato mediante SEC, DSC, NMR e MALDI-TOF. La distribuzione delle masse molecolari medie determinata mediante analisi SEC (Figura 50) utilizzando una curva di calibrazione ottenuta con standard di PS ha rivelato valori di  $\bar{M}_n$ : 2772 g/mol e  $\bar{M}_w$ : 3945 g/mol con un indice di polidispersità di 1.4. L'analisi calorimetrica effettuata tramite DSC (Figura 51) ha permesso di calcolare la Temperatura di Transizione Vetrosa ( $T_g$ ) del polimero che è 93°C.

Lo spettro MALDI-TOF del macroiniziatore (Figura 52) mostra la presenza di nuovi picchi che sono stati attribuiti a strutture cloro terminate, le cui assegnazioni sono riportate in tabella 12.

La presenza di questi picchi conferma il buon esito della reazione di funzionalizzazione. La completa esterificazione che è un prerequisito essenziale per ottenere un macroiniziatore bifunzionale è stata confermata mediante analisi  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 53 b). Dopo l'esterificazione, i segnali dei protoni degli anelli aromatici terminali del BPA sono shiftati verso campi più bassi (uno dei segnali è sovrapposto con i segnali dei protoni dell'unità ripetitiva) rispetto al prepolimero PC-2OH (Fig. 53 a). Il segnale del gruppo terminale  $\text{CHClPh}$  è osservato a 5.56 ppm (Tabella 13). Il PCCI, ottenuto, come descritto in letteratura, rappresenta un buon macroiniziatore bifunzionale ATRP per la sintesi di copolimeri triblock PMMA/PC/PMMA.

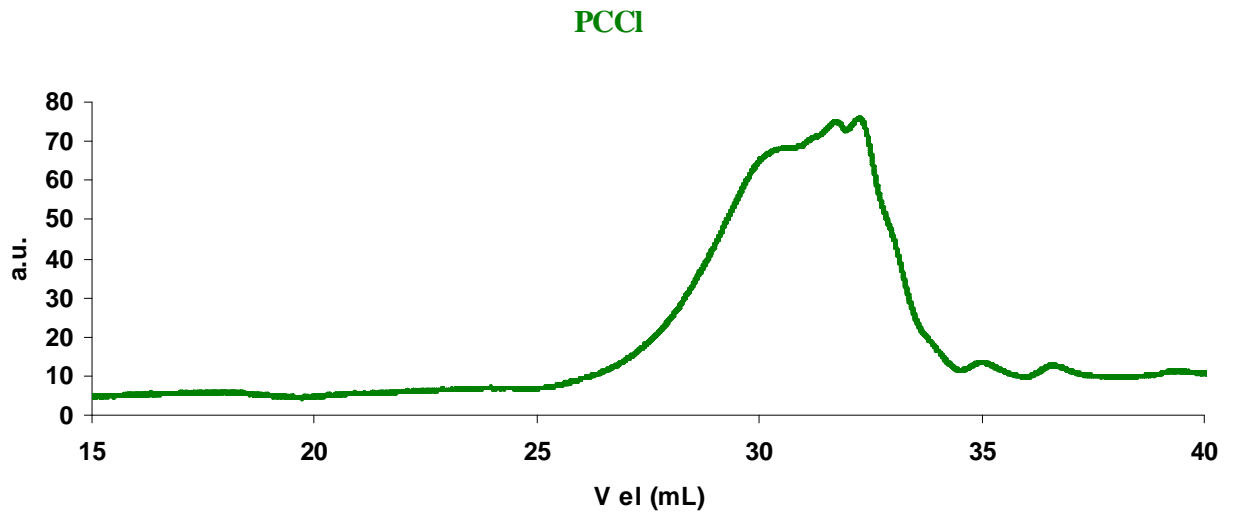


Figura 50: Cromatogramma del PCCl in THF.

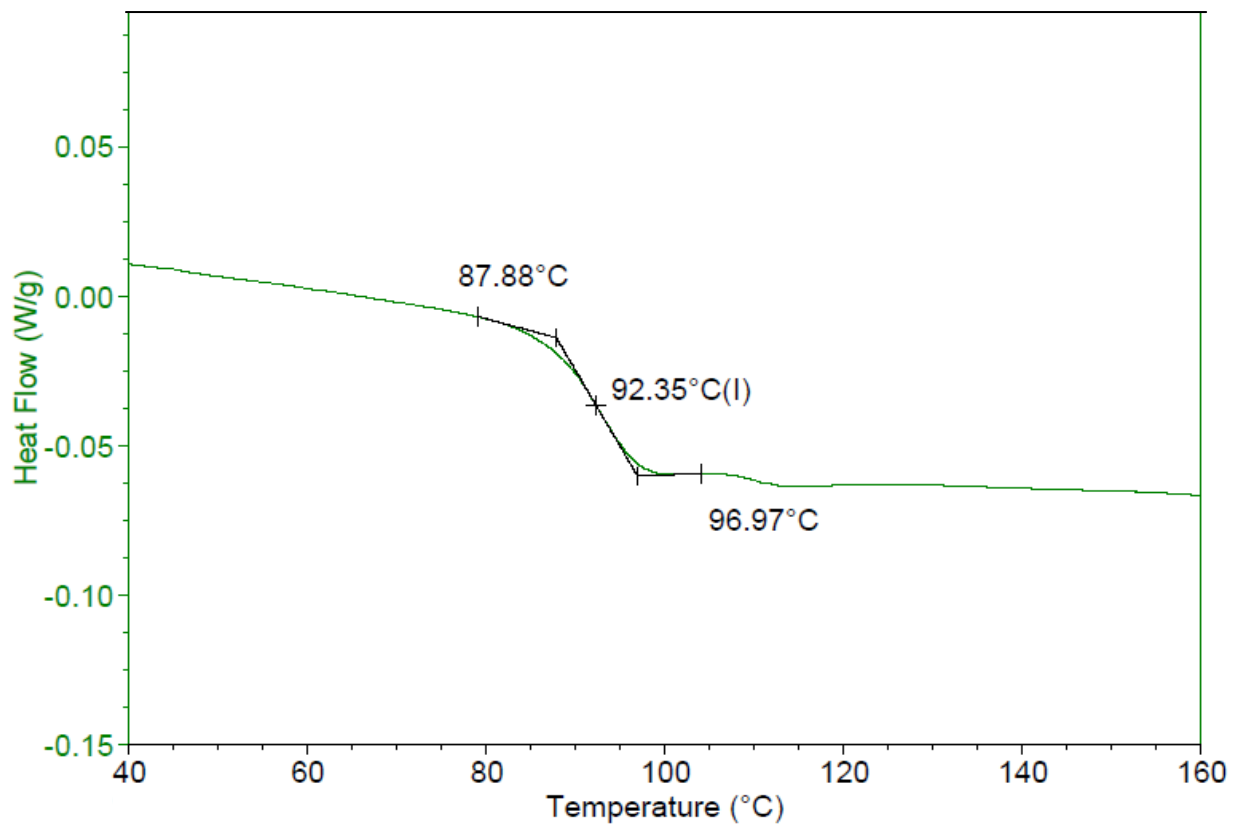


Figura 51: Termogramma DSC del PCCl.

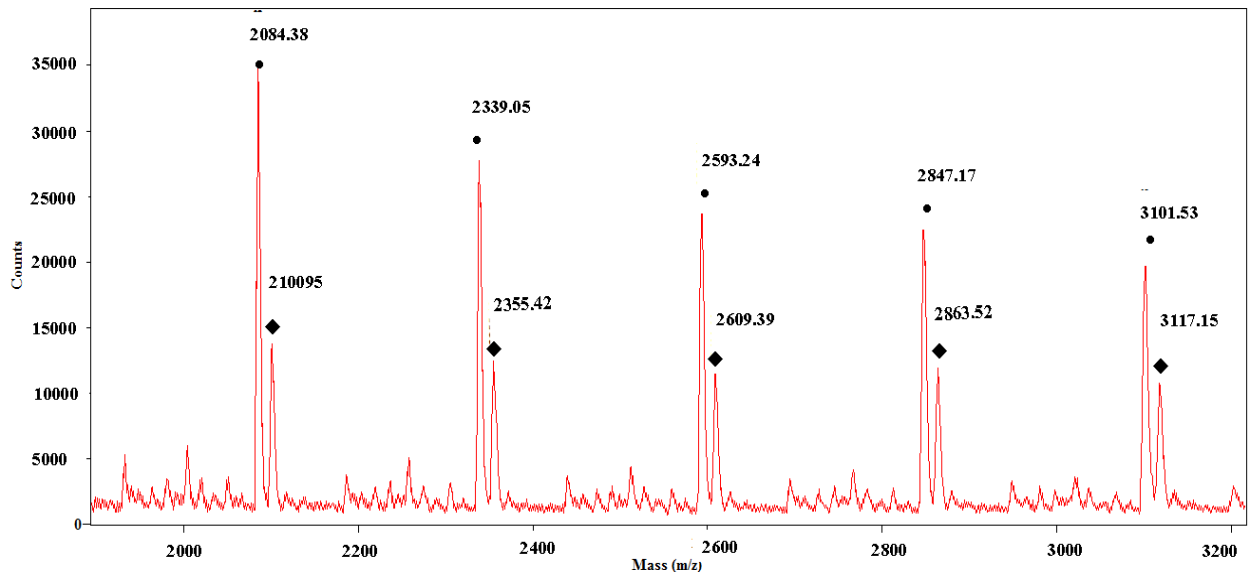


Figura 52: Sezione dello spettro di massa MALDI-TOF del PCCI nel range di massa 1500-3200 m/z.

	Strutture	Masse
	PC OLIGOMERI	$[M+Na]^+$ (n)
PCCI		2084.38 (n=6); 2339.05 (n=7); 2593.24 (n=8); 2847.17 (n=9);

Tabella 12: Assegnazioni strutturali dei picchi negli spettri di massa MALDI-TOF.

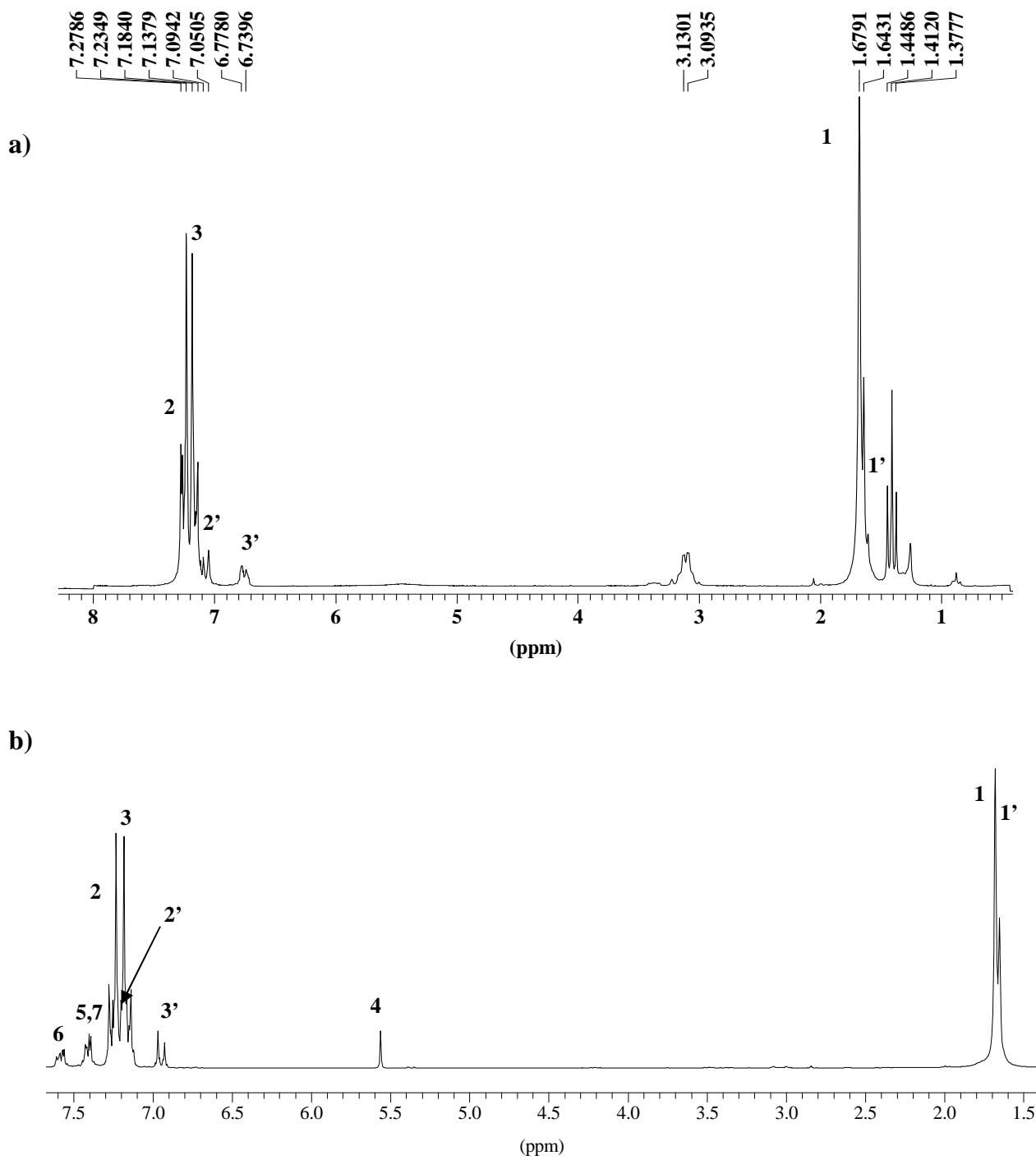


Figura 53: Confronto degli spettri  $^1\text{H-NMR}$  del PCOH (a) e del PCCl (b).

Campioni	Struttura	Chemical shift
PCCI	<p>The structure shows a triblock copolymer: PMMA-b-PC-b-PMMA. The central polycarbonate (PC) block is enclosed in brackets with a subscript 'n'. The terminal PMMA blocks are attached to the PC chain via ester linkages. Protons are labeled as follows: 1 and 1' are the methyl protons of the terminal MMA units; 2 and 2' are the methoxy protons of the terminal MMA units; 3 and 3' are the methoxy protons of the internal PC units; 4 is the methoxy proton of the internal PC units; 5 and 6 are the methyl protons of the internal MMA units; 7 is the methoxy proton of the internal MMA units.</p>	<b>H (ppm)</b> <b>1 1.67 (s)</b> <b>1' 1.65 (s)</b> <b>2 7.28 (d)</b> <b>2' 7.24 (d)</b> <b>3 7.26 (d)</b> <b>3' 7.11 (d)</b> <b>4 5.56 (s)</b> <b>5 7.42 (d)</b> <b>6 7.6 (d)</b> <b>7 7.40 (d)</b>

Tabella 13: Assegnazioni dei Chemical shift dei protoni presenti nella struttura del PCCI.

### 9.12 Caratterizzazione del copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop1')

Nella prima sintesi (parg. 9.4) il macroiniziatore policarbonato è stato fatto reagire con un largo eccesso di monomero MMA, utilizzando rapporti molari 1:1000 di PC/MMA calcolati rispetto ai gruppi terminali del PCCI, per garantire uno shift significativo nel valore dell' $\bar{M}_n$ . Infatti come è possibile osservare nella traccia GPC di Figura 54 non c'è alcuna traccia di policarbonato non reagito. Il copolimero ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi NMR, DSC, SEC e AFM.

In accordo con la procedura di sintesi il copolimero triblocco “nominale” PMMA-b-PC-b-PMMA, ha una massa molecolare media più alta dell'omopolimero di partenza utilizzato per la sintesi. La distribuzione della massa molecolare determinata mediante analisi SEC utilizzando una curva di calibrazione ottenuta con standard di PMMA ha rivelato valori di  $\bar{M}_n$ : 43400 g/mol e  $\bar{M}_w$ : 45700 g/mol con un indice di polidispersità di 1.05. Il confronto tra



la distribuzione GPC dell'omopolimero di partenza e del copolimero finale è mostrato in Figura 54.

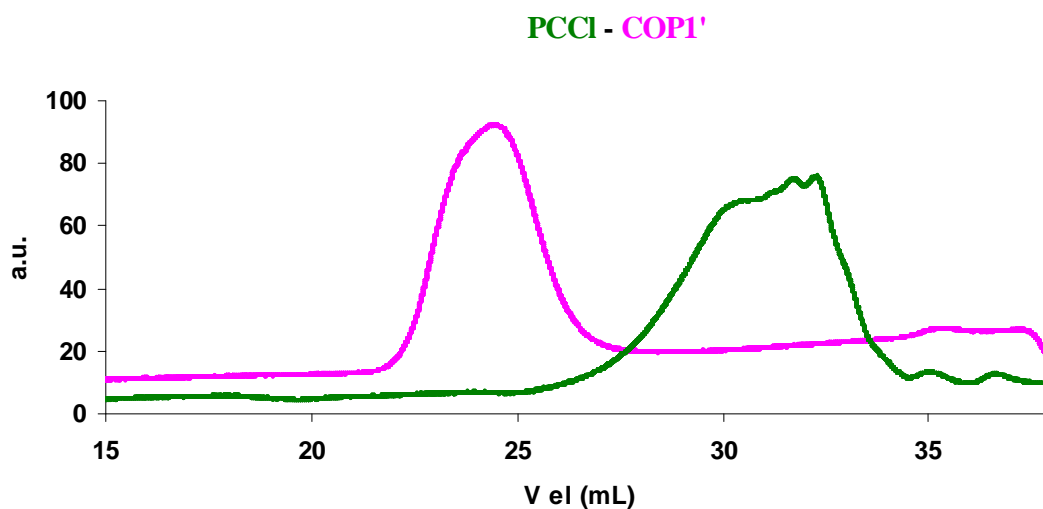


Figura 54: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al PCCI omopolimero e al Copolimero 1'.

Il termogramma ottenuto mediante DSC, Figura 55, del Copolimero 1' (117.5°C) mostra un aumento della Temperatura di Transizione Vetrosa (Tg) rispetto l'omopolimero (PCCI) di partenza (93°C) dovuto al contributo del PMMA.

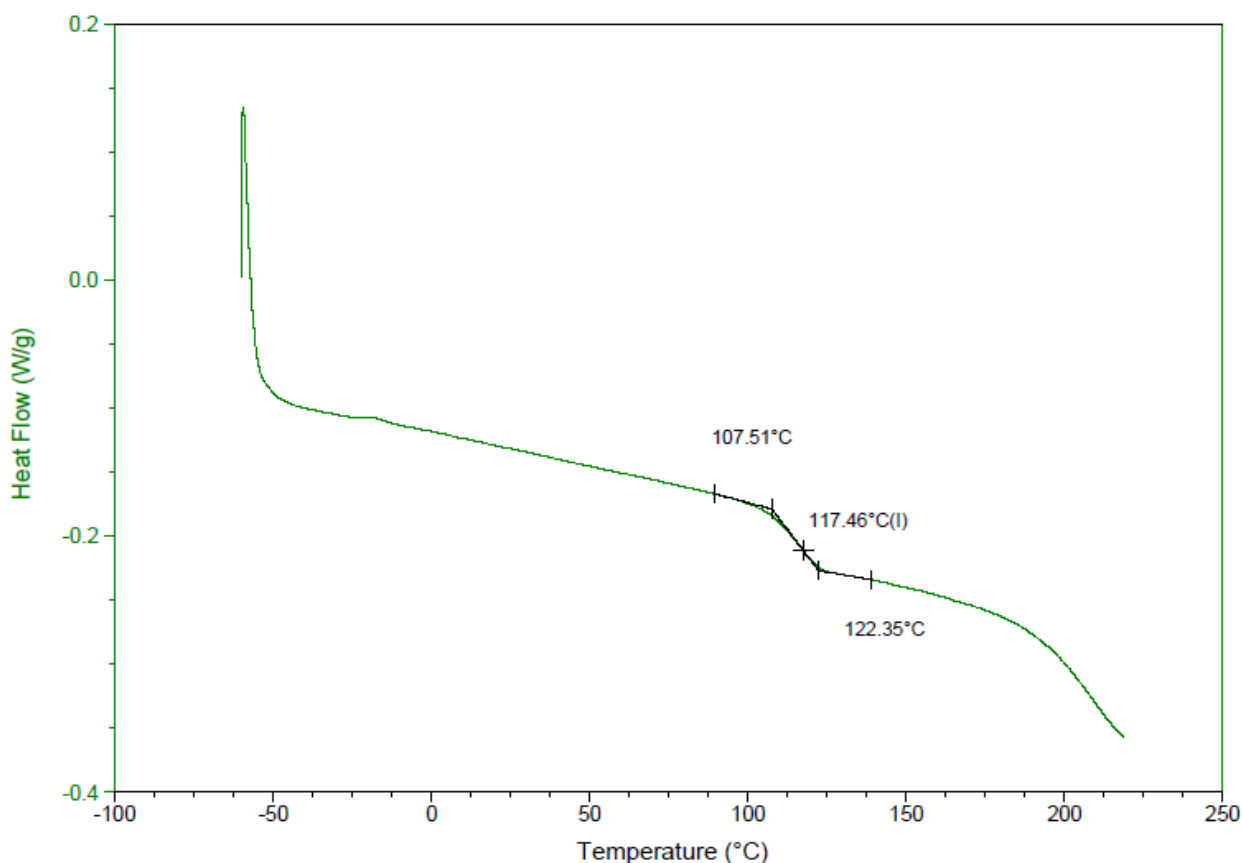


Figura 55: Termogramma DSC relativo al Copolimero 1'.

L'analisi composizionale, effettuata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 56 e Tabella 14) e  $^{13}\text{C-NMR}$  (Figura 57 e Tabella 15), mostra uno spettro in cui sono difficilmente osservabili i segnali relativi al blocco del policarbonato a causa dell'elevata lunghezza del blocco polimetilmetacrilato giustificata dai rapporti molar di sintesi (1:1000). Dallo spettro  $^1\text{H-NMR}$  è stato possibile calcolare il rapporto PC/PMMA nel copolimero confrontando il segnale dei protoni metossicili del PMMA con il segnale dei protoni metilici del PC. Ad un rapporto iniziatore/monomero di 1:1000 corrisponde un rapporto PC/PMMA di 2/98 mol/mol. Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  in Figura 56 mostra, inoltre, la formazione di blocchi di PMMA essenzialmente sindiotattici. Il rapporto delle intensità date dalle triadi rr (sindiotattico) 0.84 ppm, mr (etero tattico o atattico) 1.21 ppm, mm (isotattico) 1.66 ppm è di 54:43:3

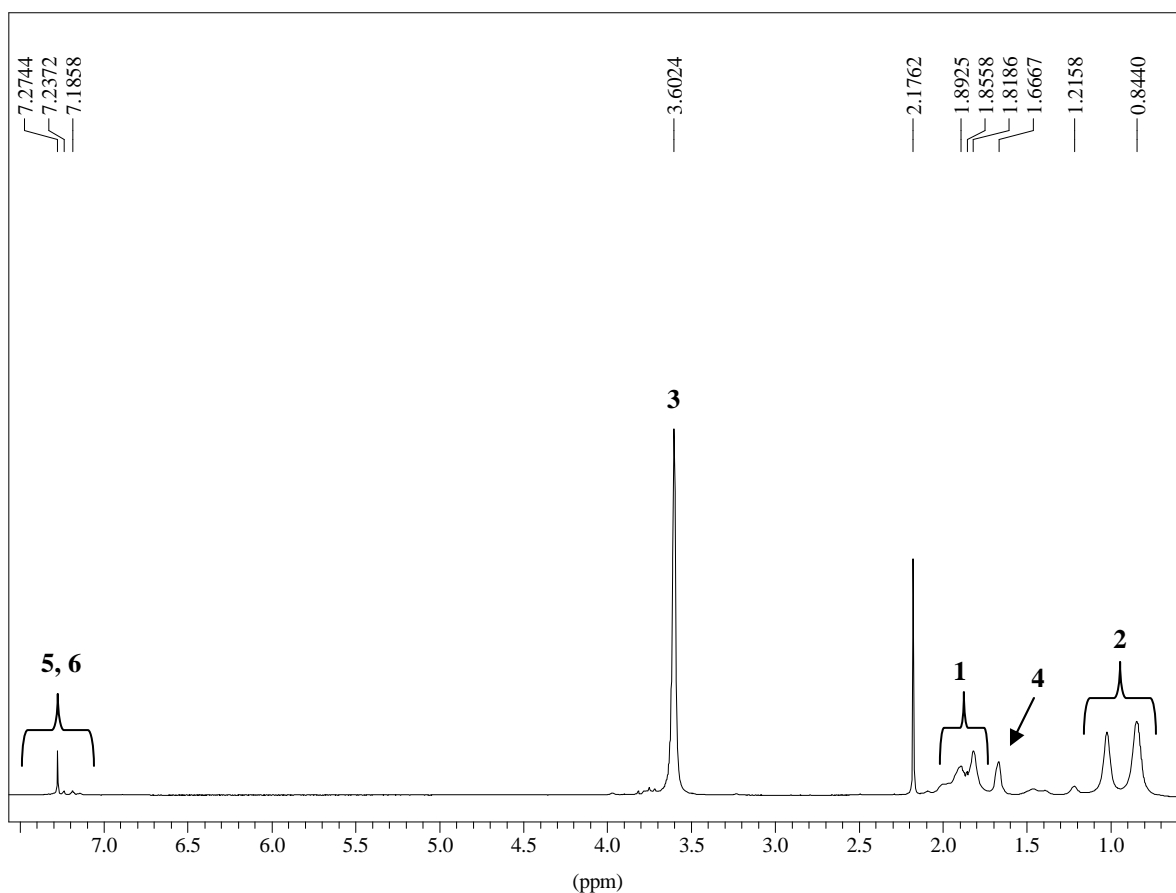


Figura 56: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del Copolimero 1'.

Campioni	Struttura	Chemical shift														
Cop1'		<table border="1"> <thead> <tr> <th>H</th> <th>(ppm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>1.66-2.05</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>1.21-0.84</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>3.60</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>1.68</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>7.18</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>7.23</td> </tr> </tbody> </table>	H	(ppm)	1	1.66-2.05	2	1.21-0.84	3	3.60	4	1.68	5	7.18	6	7.23
H	(ppm)															
1	1.66-2.05															
2	1.21-0.84															
3	3.60															
4	1.68															
5	7.18															
6	7.23															

Tabella 14: Assegnazioni dei Chemical shift dovuti ai protoni presenti nella struttura del Cop1'.

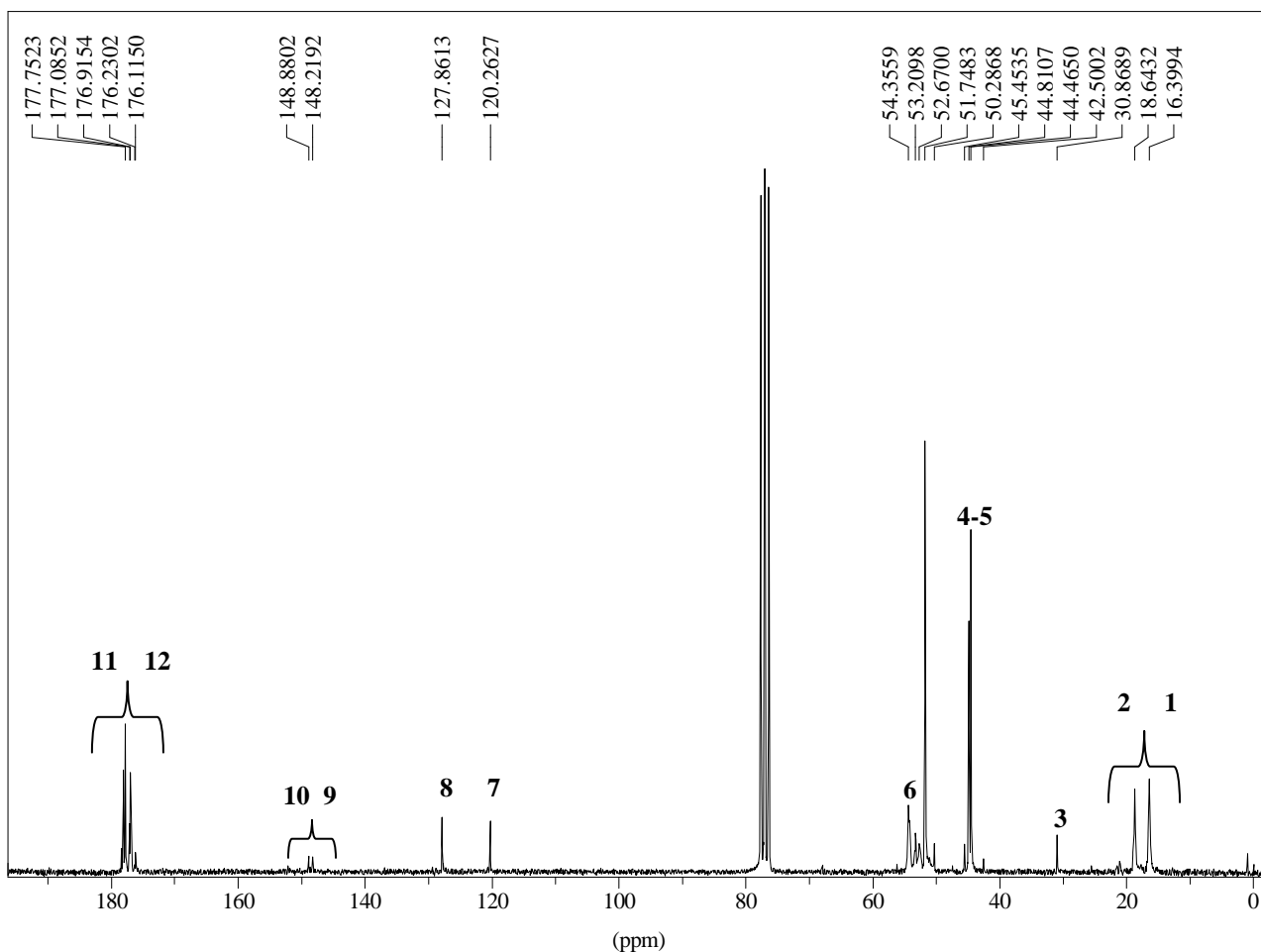


Figura 57: Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del Copolimero 1'.

Campioni	Struttura	Chemical shift
Cop1'		<b>C (ppm)</b> <b>1 16.40</b> <b>2 18.64</b> <b>3 30.86</b> <b>4 42.50</b> <b>5 42.50</b> <b>6 54.35</b> <b>7 120.26</b> <b>8 127.86</b> <b>9 148.21</b> <b>10 148.88</b> <b>11 176.11</b> <b>12 176.91</b>

Tabella 15: Assegnazioni dei Chemical shift dovuti ai carbonipresenti nella struttura del Cop1'.

### 9.13 Caratterizzazione del copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop2')

Nella seconda sintesi (parag. 9.5) il macroiniziatore policarbonato è stato fatto reagire con un minore eccesso di monomero, utilizzando rapporti molari 1:500 di PC/MMA calcolati rispetto ai gruppi terminali del PCCI. Come è possibile osservare nel cromatogramma riportato in Figura 58 non c'è alcuna traccia di policarbonato non reagito a differenza del copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA, sintetizzato con gli stessi rapporti molari ma a partire dal macroiniziatore policarbonato bromo terminato (Figura 43, II parte). Il copolimero ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi NMR, DSC, SEC e AFM.

In accordo con la procedura di sintesi il copolimero triblocco “nominale” PMMA-b-PC-b-PMMA ottenuto, ha una massa molecolare media più alta dell'omopolimero di partenza utilizzato per la sintesi. La distribuzione della MM calcolata mediante analisi SEC utilizzando una curva di calibrazione ottenuta con standard di PMMA ha rivelato valori di  $\bar{M}_n$ : 28050 g/mol e  $\bar{M}_w$ : 30300 g/mol con un indice di polidispersità di 1.08. Il confronto tra la distribuzione della massa molecolare dell'omopolimero di partenza e del copolimero finale è mostrato in Figura 58.

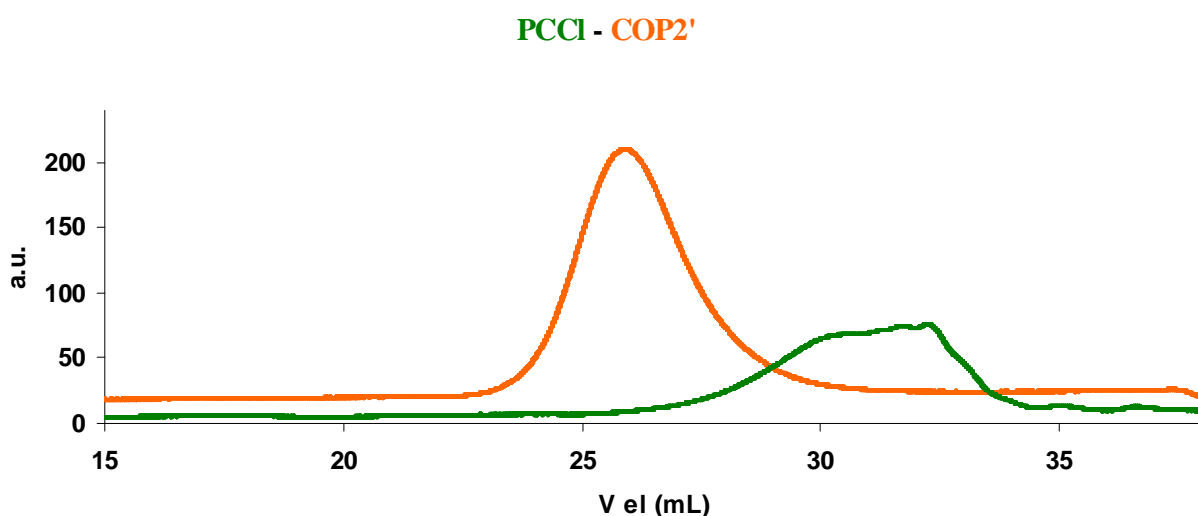


Figura 58: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al PCCI omopolimero e al Copolimero 2'.

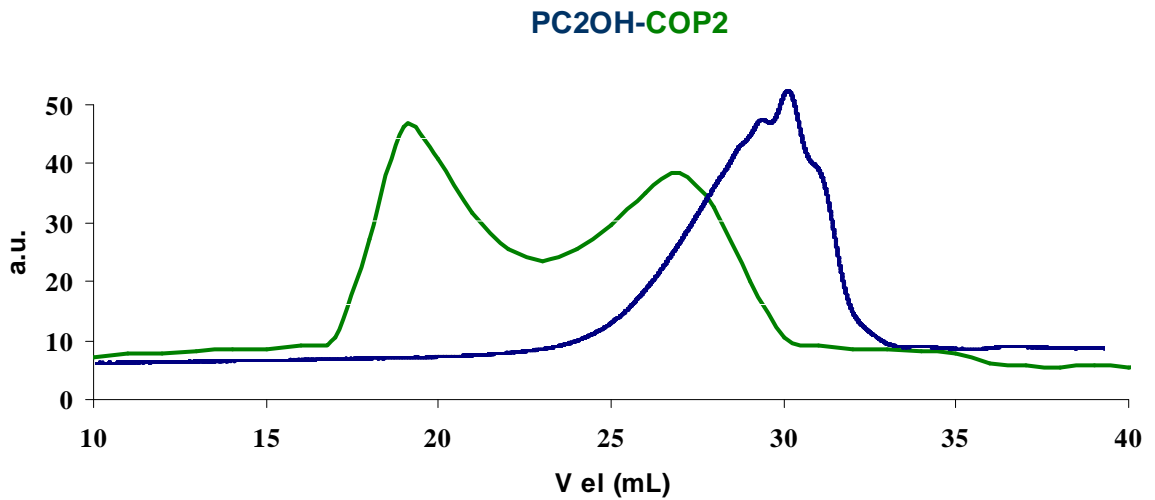


Figura 43: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al PCBr omopolimero e al Copolimero 2.

Il termogramma ottenuto mediante DSC, Figura 59, del Copolimero 2' mostra un aumento ( $116^{\circ}\text{C}$ ) della Temperatura di Transizione Vetrosa ( $T_g$ ) rispetto l'omopolimero (PCCl) di partenza dovuto ( $93^{\circ}\text{C}$ ) al contributo del PMMA.

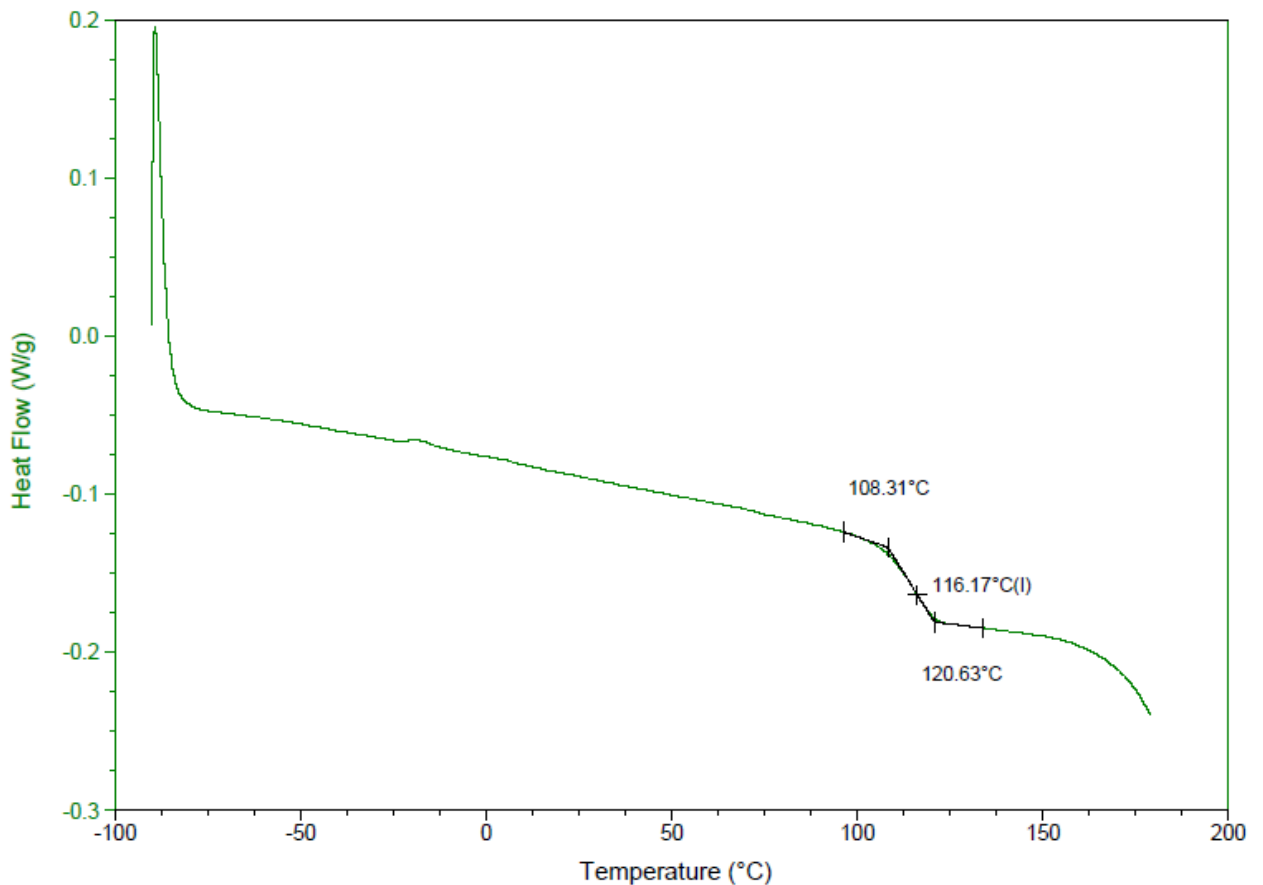


Figura 59: Termogramma DSC relativo al Copolimero 2'.

L'analisi composizionale, effettuata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 60 e Tabella 16), mostra uno spettro in cui sono, ancora, poco intensi i segnali relativi al blocco del PC e segnali molto più intensi relativi al blocco del PMMA dovuti alla maggiore quantità di quest'ultimo utilizzata nella sintesi (1:500). Dallo spettro  $^1\text{H-NMR}$  è stato possibile calcolare il rapporto PC/PMMA nel copolimero confrontando il segnale dei protoni metossicili del PMMA con il segnale dei protoni metilici del PC. Ad un rapporto iniziatore/monomero di 1:500 corrisponde un rapporto PC/PMMA di 5/95 mol/mol. Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  in Figura 60 mostra la formazione di blocchi di PMMA essenzialmente sindiotattici. Dal rapporto delle intensità date dalle triadi rr (sindiotattico) 0.84 ppm, mr (etero tattico o atattico) 1.023 ppm, mm (isotattico) 1.68 ppm si ottiene un rapporto rr/mr/mm di 55:40:5.

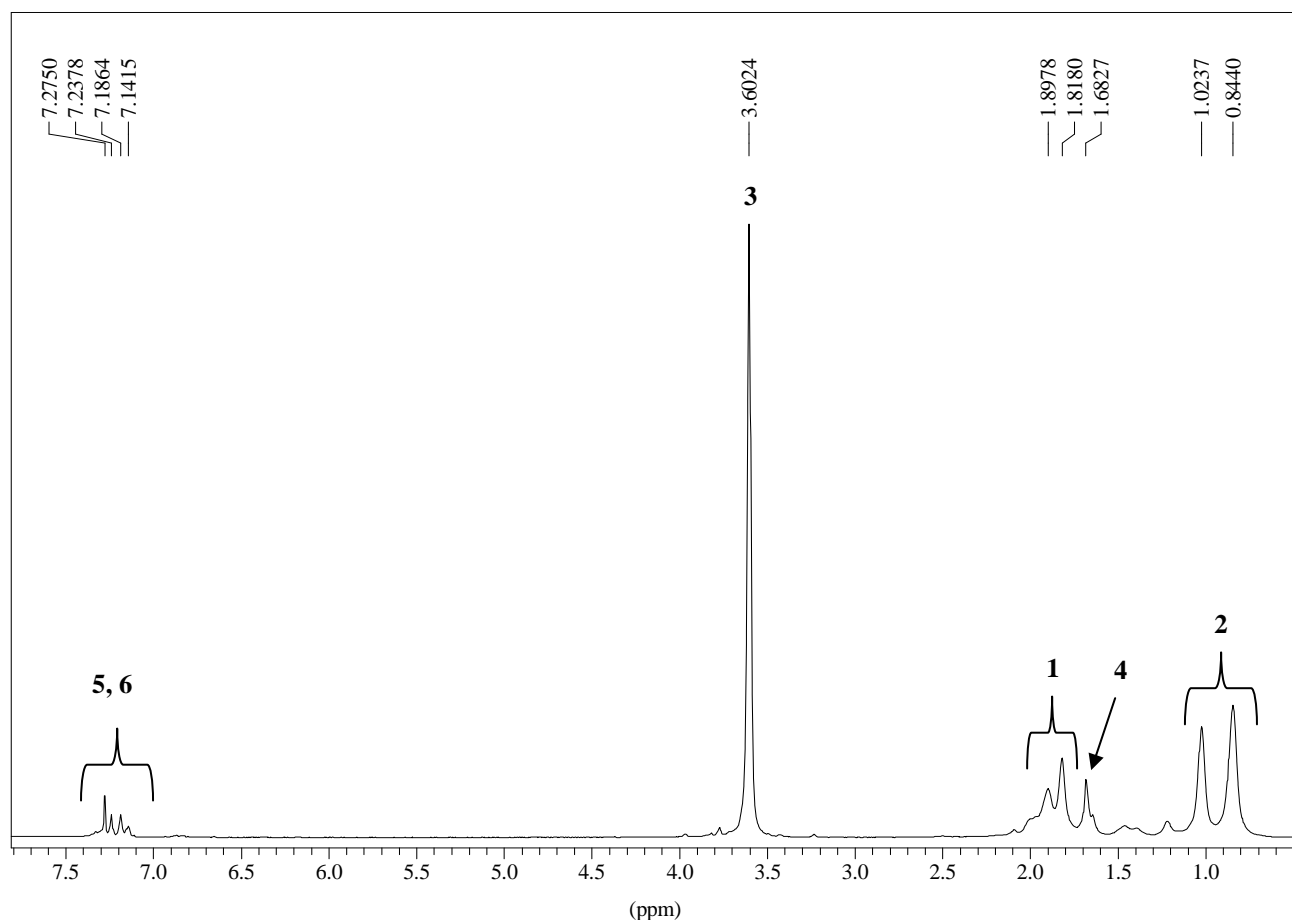


Figura 60:  $^1\text{H}$ -Spettro NMR del Copolimero 2'.

Campioni	Struttura	Chemical shift
Cop2'		<b>H (ppm)</b> <b>1 1.68-2.05</b> <b>2 1.02-0.84</b> <b>3 3.60</b> <b>4 1.68</b> <b>5 7.18</b> <b>6 7.23</b>

Tabella 16: Assegnazioni dei Chemical shift dei protoni presenti nella struttura del Copolimero 2'.

### 9.14 Caratterizzazione del copolimero PMMA-*b*-PC-*b*-PMMA (Cop3')

Nella terza sintesi (Parag. 9.6) il macroiniziatore policarbonato è stato fatto reagire con un piccolo eccesso di monomero, utilizzando rapporti molari 1:100 di PC/MMA calcolati rispetto ai gruppi terminali del PCCI. Si osserva una minor crescita della massa molare media del copolimero rispetto al PCCI ed ai copolimeri precedentemente discussi (Cop1' e Cop2'). Il profilo della curva SEC suggerisce che probabilmente una percentuale di PCCI iniziale non ha reagito. La presenza di macroiniziatore non reagito, invece, è analoga a quella osservata precedentemente con i copolimeri sintetizzati a partire dal macroiniziatore policarbonato bromo terminato aventi rapporti molari PC/PMMA più bassi (II parte). Questo comportamento, in accordo con i riferimenti bibliografici<sup>9</sup> è dovuto ad una differente efficienza dell'iniziatore che porta ad un diverso numero di catene in crescita. Un'altra spiegazione può essere trovata nel periodo di pre-equilibrio. Le efficienze di catalizzatori diversi comportano concentrazioni diverse delle specie attive. Un'alta efficienza e quindi una veloce formazione di specie radicaliche comporta una maggiore probabilità di reazioni di terminazione e di conseguenza un alto valore di  $\bar{M}_n$ . La



distribuzione bimodale osservata nelle curve cromatografiche può essere giustificata supponendo che avvengano reazioni di terminazione. Quando viene utilizzato un macroiniziatore bi-funzionale per la polimerizzazione, dopo il primo step di terminazione la catena diventa monofunzionale e di conseguenza raggiunge pesi molecolari più bassi come nel caso dell' utilizzo di un macroiniziatore monofunzionale. Nel caso della polimerizzazione dell'MMA usando macroiniziatori policarbonato bi-funzionali e leganti diversi tra cui il Bpy è stato osservato il verificarsi di un periodo di induzione durante il quale la formazione del complesso  $[\text{CuBr}(\text{Bpy})_2]$  risulta avvenire con tempi molto lenti favorendo quindi le reazioni di terminazione.

Il copolimero ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi NMR, DSC, SEC e AFM. In accordo con la procedura di sintesi il copolimero triblocco "nominale" PMMA-b-PC-b-PMMA ottenuto, ha una massa molecolare media più alta dell'omopolimero di partenza utilizzato per la sintesi. La distribuzione della massa molecolare calcolata mediante analisi SEC utilizzando una curva di calibrazione ottenuta con standard di PMMA ha rivelato valori di  $\bar{M}_n$ : 11700 g/mol e  $\bar{M}_w$ : 13000 g/mol con un indice di polidispersità di 1.11. Il confronto tra le curve dell'omopolimero di partenza e del copolimero finale è mostrato in Figura 61.

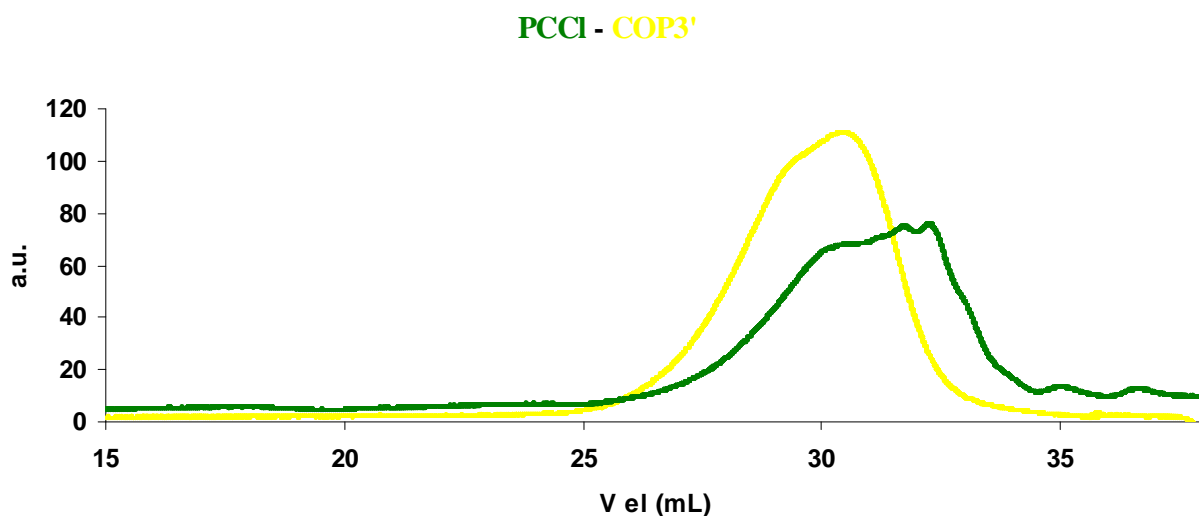


Figura 61: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al PCCI omopolimero e al Copolimero 3'.

Il termogramma ottenuto mediante DSC, Figura 62, del Copolimero 3' mostra un piccolo aumento ( $100.6^{\circ}\text{C}$ ) della Temperatura di Transizione Vetrosa ( $T_g$ ) rispetto l'omopolimero (PCCI) di partenza ( $93^{\circ}\text{C}$ ) dovuto al contributo del PMMA.

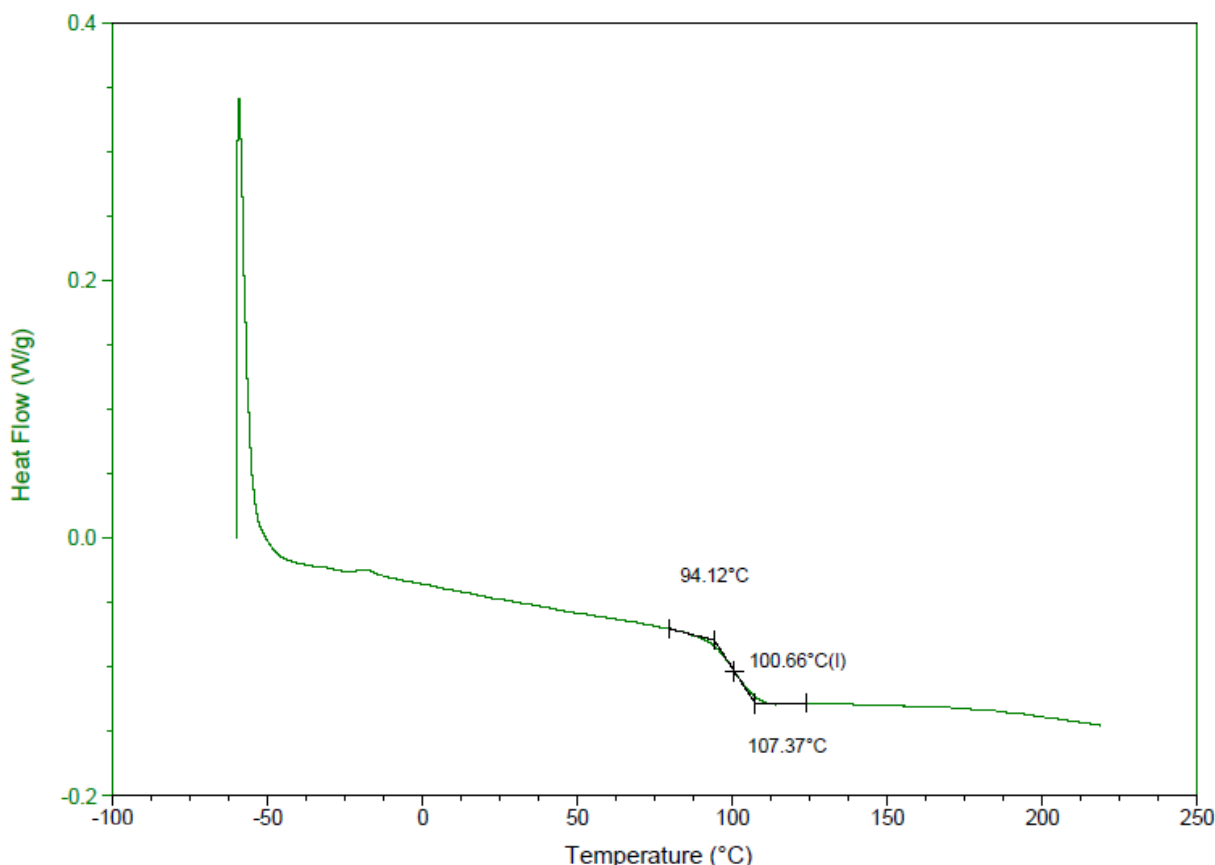


Figura 62: Termogramma DSC relativo al Copolimero 3'.

L'analisi composizionale, effettuata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 63 e Tabella 17), mostra uno spettro in cui sono molto intensi i segnali relativi al blocco del PC e segnali meno intensi relativi al blocco del PMMA dovuti alla minore quantità di quest'ultimo utilizzata nella sintesi (1:100) rispetto alle due descritte in precedenza. Dallo spettro  $^1\text{H-NMR}$  è stato possibile calcolare il rapporto PC/PMMA nel copolimero confrontando il segnale dei protoni metossicili del PMMA con il segnale dei protoni metilici del PC. Ad un rapporto iniziatore/monomero di 1:500 corrisponde un rapporto PC/PMMA di 54/46

mol/mol. Nello spettro sono inoltre presenti, a partire da 3.4 ppm fino a 3.7 ppm, segnali dovuti all'interazione dei protoni metilesteri del PMMA con i protoni dell'iniziatore a causa della formazione di piccoli blocchi di PMMA.

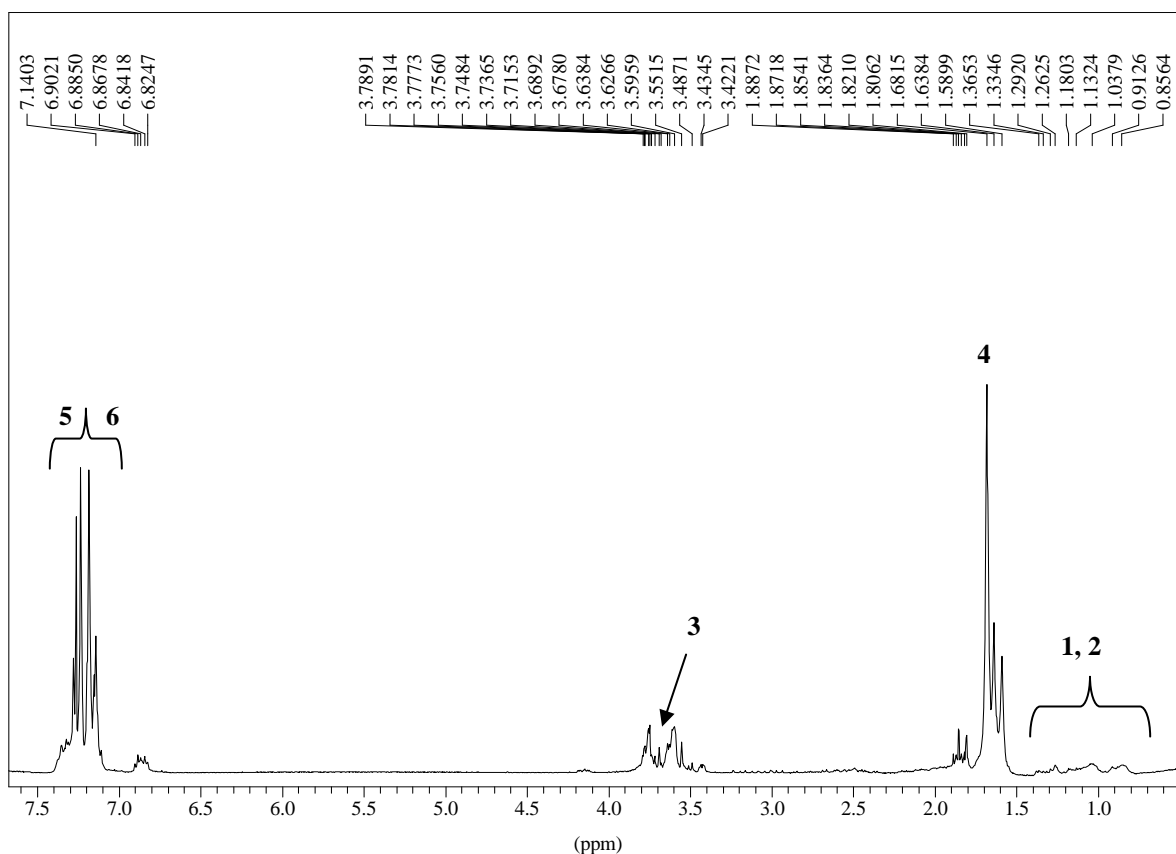


Figura 63: <sup>1</sup>H-Spettro NMR del Copolimero 3'.

Campioni	Struttura	Chemical shift
Cop 3'		<b>H (ppm)</b> <b>1 1.68-2.05</b> <b>2 1.02-0.84</b> <b>3 3.60</b> <b>4 1.68</b> <b>5 7.18</b> <b>6 7.23</b>

Tabella 17: Assegnazioni dei Chemical shift dei protoni presenti nella struttura del Copolimero 3'.

### 9.15 Amminolisi dei copolimeri

Per determinare la lunghezza media e la massa dei blocchi di PMMA nei copolimeri sintetizzati, è stata eseguita un'amminolisi selettiva dei gruppi carbonato per reazione con un grande eccesso di piperidina (Schema 18). I residui ottenuti dalla precipitazione in alcol etilico della miscela di reazione amminolizzata, sono stati analizzati tramite SEC. Confrontando i cromatogrammi dei copolimeri tal quali e amminolizzati si può osservare che nel caso del Cop1' e del Cop2' (Figure 64 e 65) le curve di distribuzione delle masse molecolari medie sono quasi sovrapposte, ciò conferma l'elevata percentuale di PMMA presente nei copolimeri dove il rapporto molare di reazione dei due polimeri è di 1:1000 e di 1:500. Ciò è in accordo con quanto atteso in funzione dei rapporti molari di reazione dei due polimeri. In Figura 66 è riportato il confronto dei cromatogrammi del Cop 3' tal quale e dello stesso amminolizzato, come è possibile osservare dall'andamento delle curve di distribuzione dei pesi molecolari medi la percentuale di PMMA presente nel copolimero è nettamente minore questo comportamento può essere dovuto sia al rapporto molare di reazione, in questo caso 1:100, che alla sintesi non andata completamente a buon fine a causa del verificarsi di reazioni di terminazione.

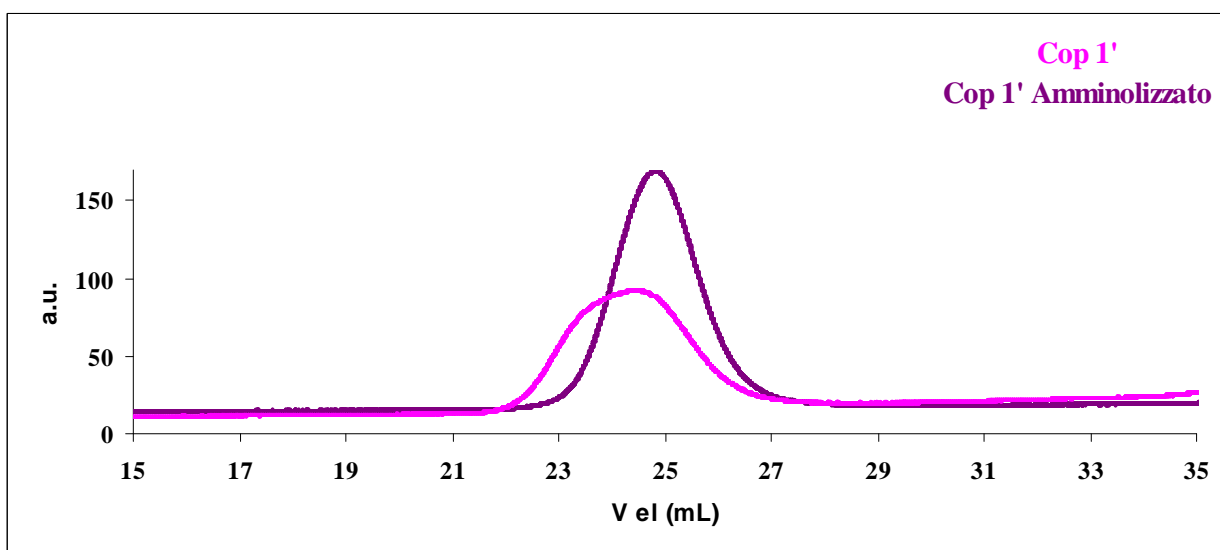


Figura 63: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al Copolimero 1' e al Copolimero 1' Amminolizzato.

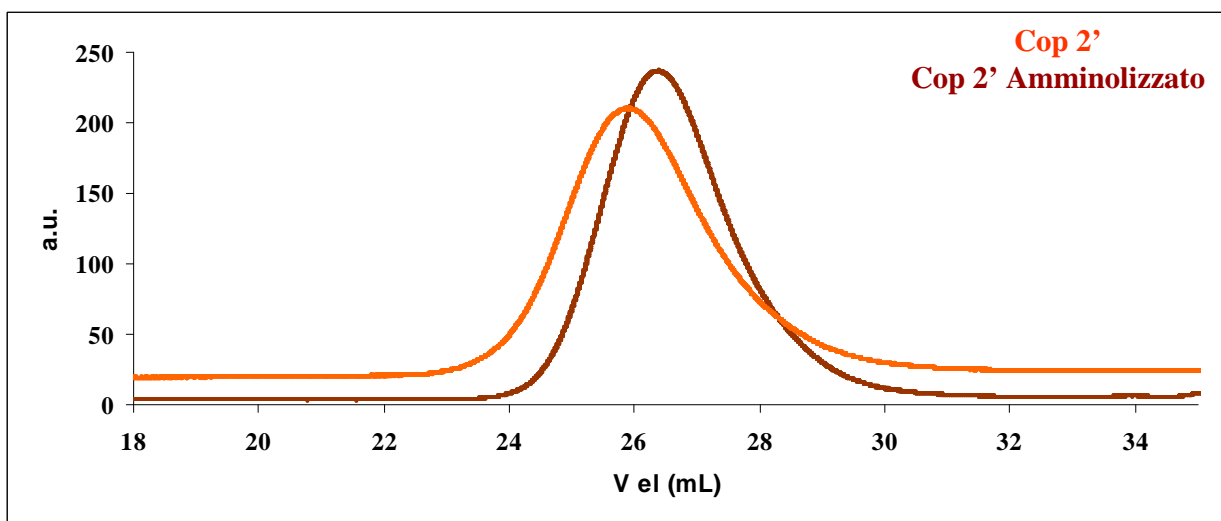


Figura 64: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al Copolimero 2' e al Copolimero 2' Amminolizzato.

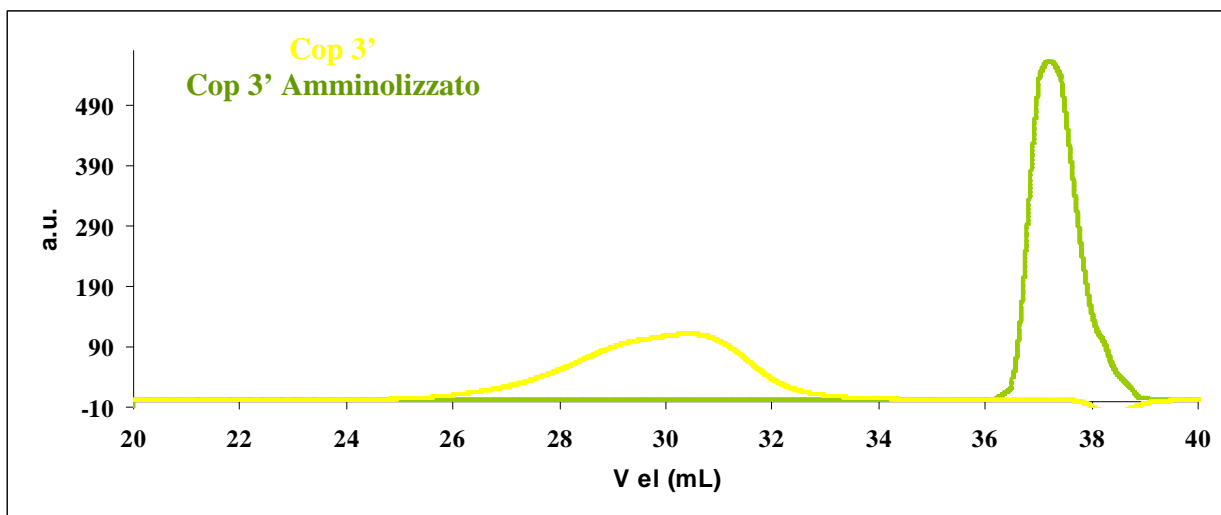


Figura 65: Sovrapposizione dei cromatogrammi relativi al Copolimero 3' e al Copolimero 3' Amminolizzato.

### ***9.16 Immagini AFM dei copolimeri***

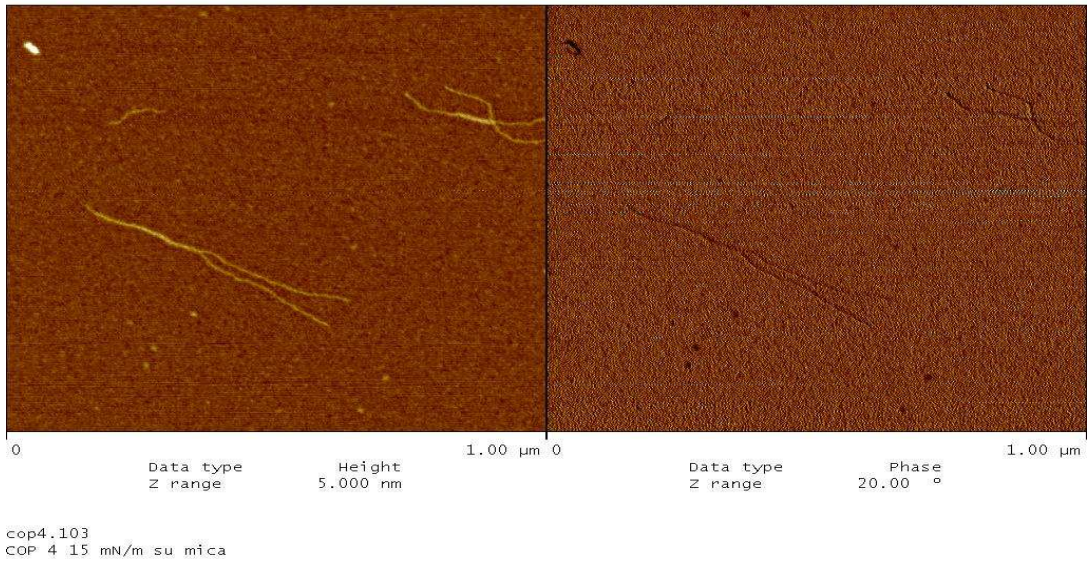
Nelle Figure 66, 67 e 68 sono riportate le immagini topografiche dei monostrati dei copolimeri a blocchi PMMA-b-PC-b- PMMA all'interfaccia aria acqua. I copolimeri sintetizzati presentano tre differenti composizioni relative del sistema PC-PMMA che si riflettono nelle rispettive immagini AFM. Le composizioni relative sono state calcolate tramite le misure SEC, riportate precedentemente, dei copolimeri tal quali e degli stessi sottoposti ad amminolisi.

Il copolimero 1' è caratterizzato da una lunghezza media dei blocchi PC-PMMA di 10-145. La massa molecolare medio numerica del blocco policarbonato è 2450 g/mol, mentre quella del blocco di polimetilmetacrilato è 24500 g/mol. La massa molecolare medio numerica dell'intero copolimero è quindi 34063 g/mol con un indice di polidispersità pari a 1.2.

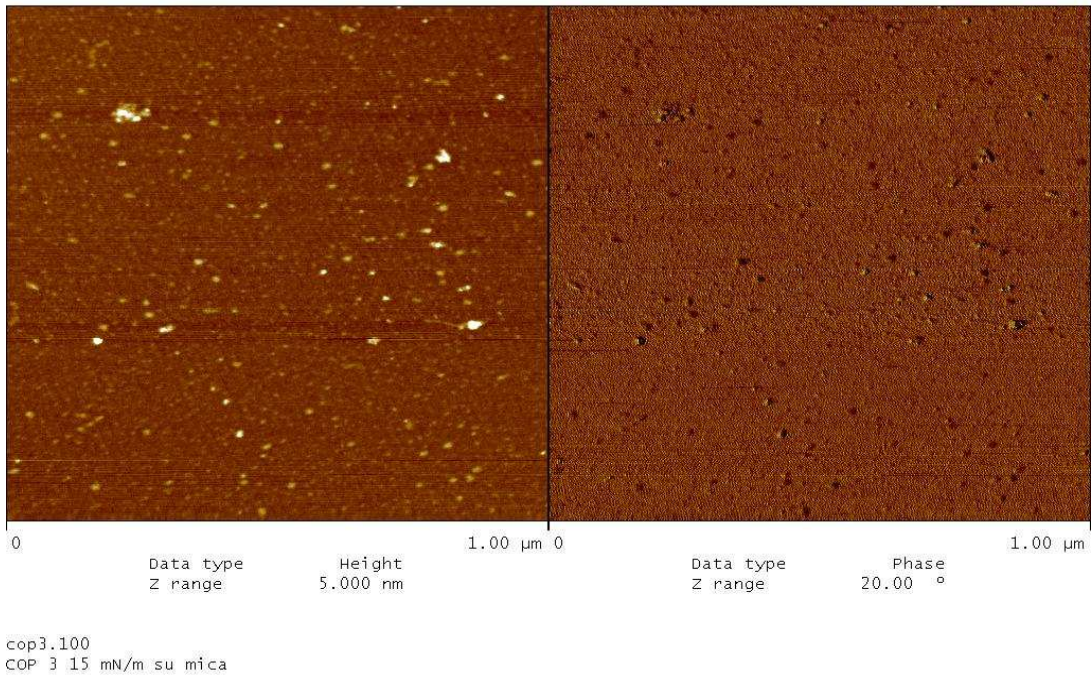
Il copolimero 2' è caratterizzato da una lunghezza media dei blocchi di PC-PMMA 10-120. La massa molecolare medio numerica del blocco policarbonato è 2450 g/mol, mentre quella del blocco di polimetilmetacrilato è 12000 g/mol. La massa molecolare medio numerica dell'intero copolimero è quindi 15000 g/mol con un indice di polidispersità pari a 1.3.

Il copolimero 3' è caratterizzato da una lunghezza media dei blocchi di PC-PMMA 10-3. La massa molecolare medio numerica del blocco policarbonato è 2450 g/mol, mentre quella del blocco di polimetilmetacrilato è 270 g/mol. La massa molecolare medio numerica dell'intero copolimero è quindi 3700 g/mol con un indice di polidispersità pari a 1.3.

Si osserva, in tutti e tre i casi, la formazione di aggregati che, nel caso del Cop2' e del Cop3', hanno forma e dimensioni regolari; tale regolarità è invece persa per il copolimero a maggior contenuto di polimetilmetacrilato dove si osserva la formazione di aggregati simili a filamenti.



**Figura 66:** Immagini AFM del film del Copolimero 1'.



**Figura 67:** Immagini AFM del film del Copolimero 2'.

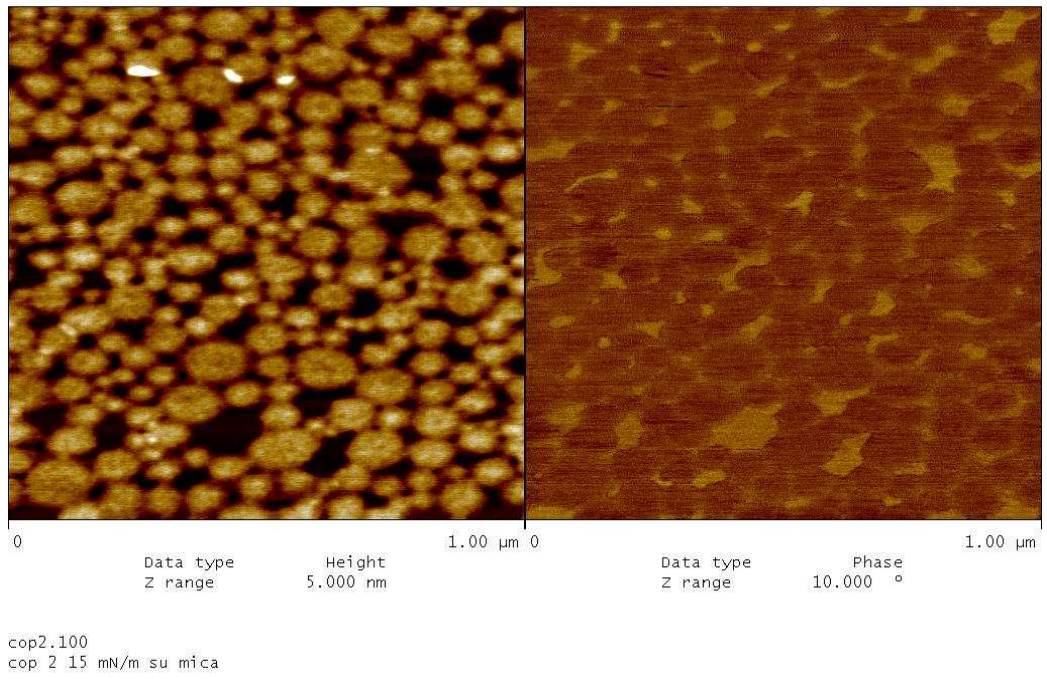
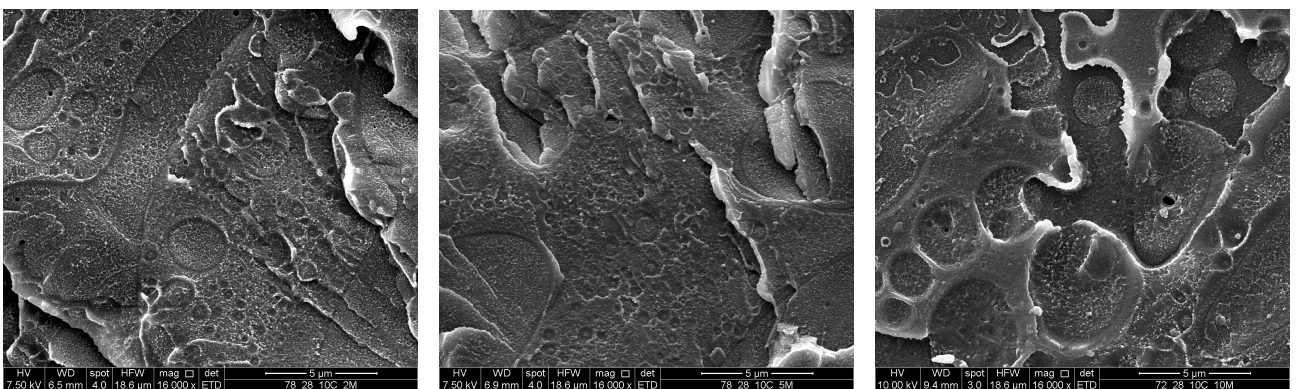
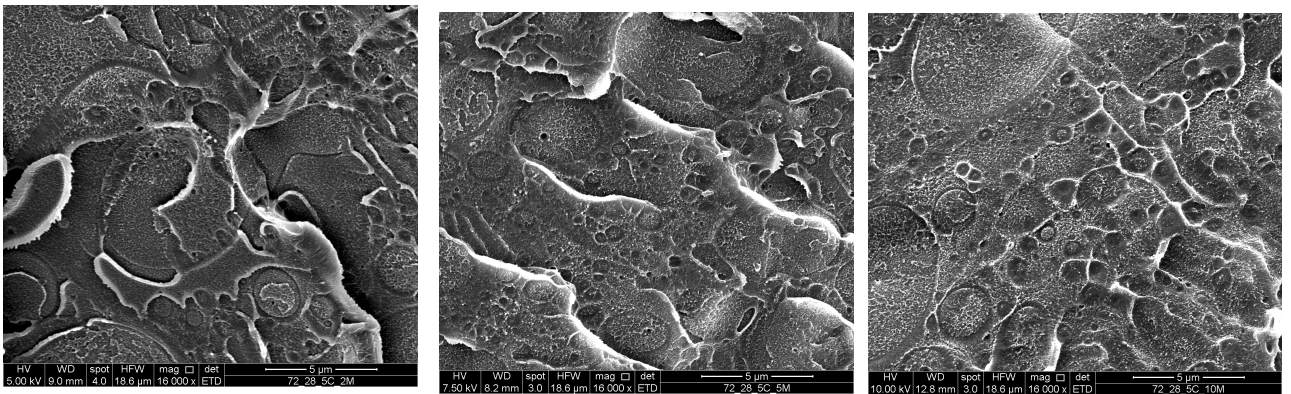
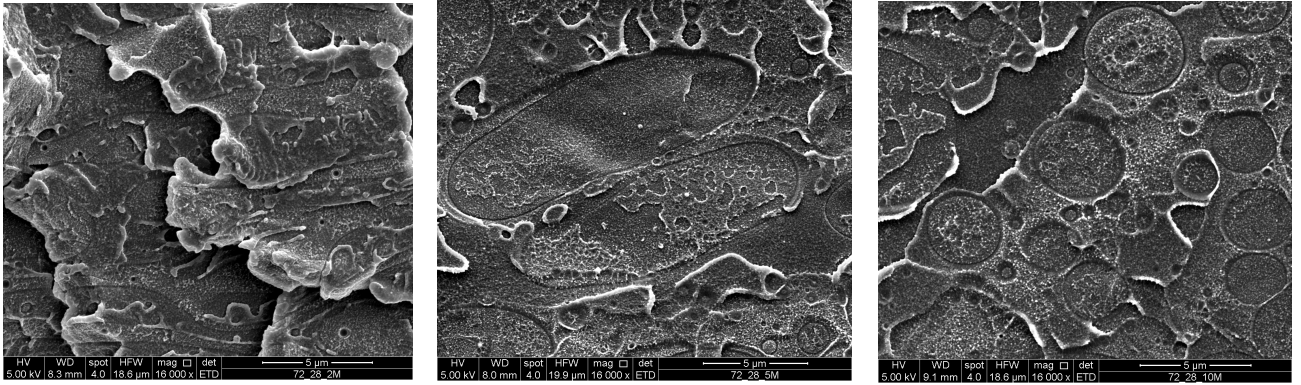


Figura 68: Immagini AFM del film del Copolimero 3'.



### ***9.17 Immagini SEM delle blends PC-PMMA***

Nelle figure 69 a, b, c, sono riportate le micrografie SEM delle superfici di frattura criogeniche delle blend PC-PMMA (50:50 mol/mol) tal quali sottoposte a diversi tempi di miscelazione (2 min., 5 min., 10 min.). Dalle immagini è possibile osservare una netta separazione di fase, dovuta all'incompatibilità fra i due polimeri, maggiormente evidenziata a più bassi tempi di miscelazione. Al variare dei tempi di processamento è possibile osservare che, a 2 min. (Fig. 69 a), i polimeri sono completamente immiscibili e si presentano simili a faglie sovrapposte. A 5 min. (Fig. 69 b) cominciano a formarsi domini dei due omopolimeri delle dimensioni di circa 15  $\mu\text{m}$ , che diventano più piccoli a 10 min. (Fig. 69 c) con dimensioni variabili da 1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ . L'analisi morfologica dei campioni contenenti il 5% (w/w) del copolimero compatibilizzante ha evidenziato che a 2 min. di miscelazione (Fig. 70 a) sono presenti come nei campioni tal quali, faglie, anche se di dimensioni nettamente inferiori. A 5 min. i domini discussi precedentemente (Fig. 70 b) si riducono di un terzo. A 10 min. le dimensioni dei domini (1-2  $\mu\text{m}$ ) diventano costanti e la superficie appare più omogenea (Fig. 70 c). Per quanto riguarda le blends contenenti il 10% (w/w) del copolimero compatibilizzante a 2 min. (Fig. 71 a) si osserva la scomparsa delle faglie e la presenza di domini di piccole dimensioni. A 5 min. (Fig. 71 b) e 10 min. (Fig. 71 c) le miscele seguono lo stesso trend visto precedentemente per le blends contenenti il 5% del copolimero compatibilizzante. Dai risultati ottenuti si può ipotizzare che per un'eventuale applicazione industriale l'impiego del 5% di copolimero è già sufficiente per ottenere una buona compatibilizzazione. Le criofratture, inoltre, presentano differenze nell'adesione di fase. Il confronto delle immagini SEM delle blends tal quali con quelle contenenti il copolimero ha, infatti, evidenziato una migliore adesione delle particelle ed una superficie molto più omogenea e uniforme delle miscele contenenti il compatibilizzante rispetto a quelle tal quali.



### ***9.18 Immagini SEM del film del copolimero PMMA-b-PC-b-PMMA (Cop1')***

Del Copolimero 1' sono stati preparati film per pressofusione ad una temperatura di 230°C applicando una pressione di 150 bar. I film ottenuti dello spessore di 500 µm sono stati sottoposti a trattamenti diversi e analizzati mediante SEM.

In figura 72 è possibile osservare l'immagine SEM della superficie del film del copolimero tal quale, l'immagine riportata in Fig. 73 mostra, invece, la superficie del copolimero dopo essere stato sottoposto, ad un processo di annealing a 120°C per 24h e successivamente ad amminolisi per 10 min in soluzione di piperidina in metanolo. Poiché il trattamento con piperidina coinvolge principalmente la superficie dai dati ottenuti è possibile supporre che il PMMA orienta le proprie catene verso la superficie, mentre il PC si concentra nel bulk. In Fig. 74 è riportata l'immagine della superficie del copolimero sottoposta al trattamento inverso, inizialmente l'amminolisi e successivamente l'annealing. In questo caso la superficie appare più omogenea a causa del rilassamento delle catene di PMMA a 120°C ( $T_g=100^\circ\text{C}$ ) che si orientano in modo da ricoprire i fori causati dall'amminolisi. In Fig. 75 è possibile osservare la superficie del film del copolimero sottoposta solo ad amminolisi per 2h, in questo caso sono nettamente evidenti i fori dovuti alla reazione del PC con la soluzione di piperidina e i filamenti delle catene di PMMA. Anche nelle micrografie SEM delle superfici di frattura criogenica (Figure 76 e 77) è possibile osservare i fori creati dal processo di amminolisi. Dalle immagini inoltre è possibile confermare che i fori sono più evidenti nei campioni sottoposti prima al trattamento chimico e successivamente a quello termico. I fori osservati sono dell'ordine di 1-2 µm e questo dato supportato da futuri studi può far pensare ad ulteriori applicazioni dei copolimeri sintetizzati come membrane per separare i gas.

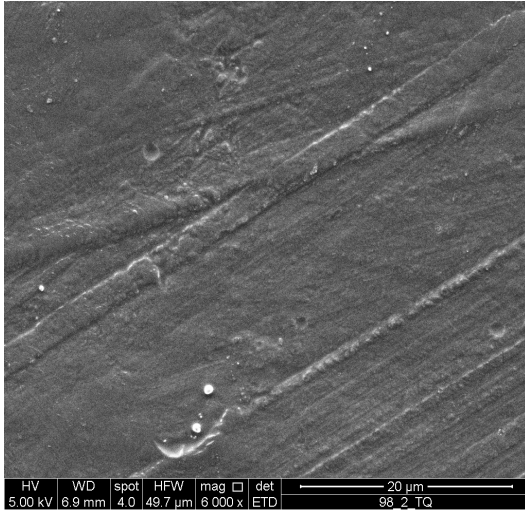


Figura 72: Film del COP1' tal quale.

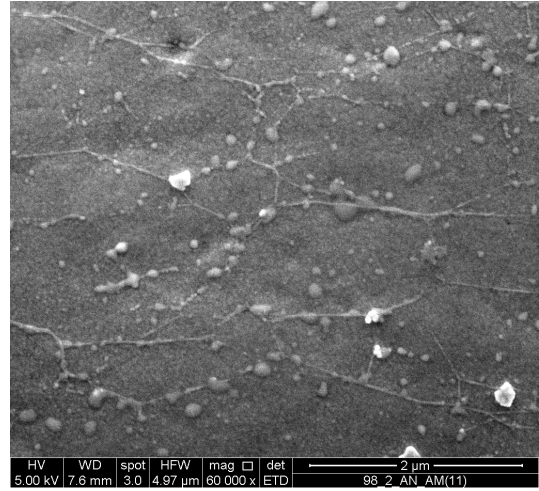


Figura 73: Film del COP1' sottoposto, prima ad un trattamento chimico (Amminolisi), dopo ad un trattamento termico (Annealing).

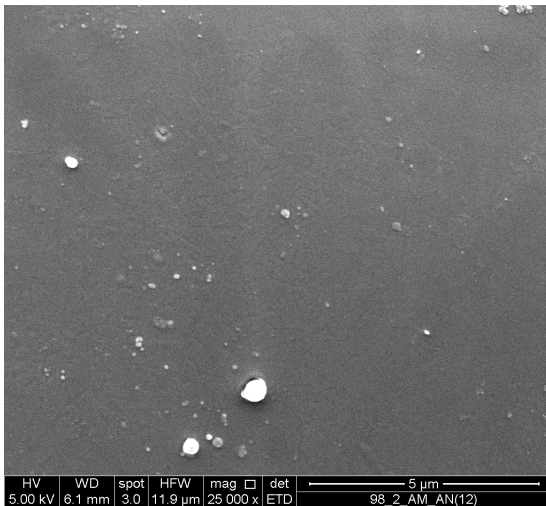


Figura 74: Film del COP1' sottoposto, prima ad un trattamento termico (Annealing) dopo ad un trattamento chimico (Amminolisi).

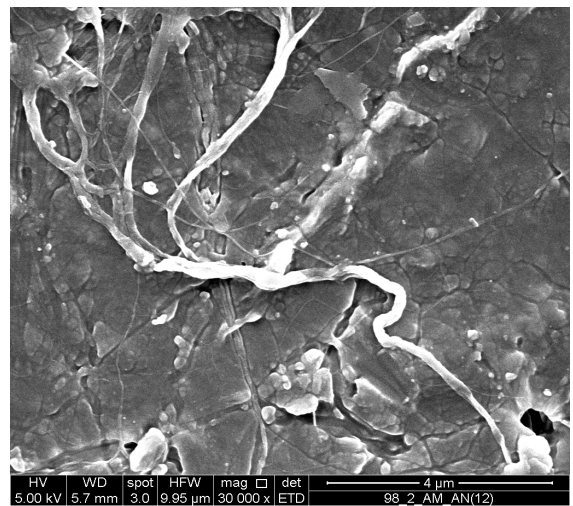
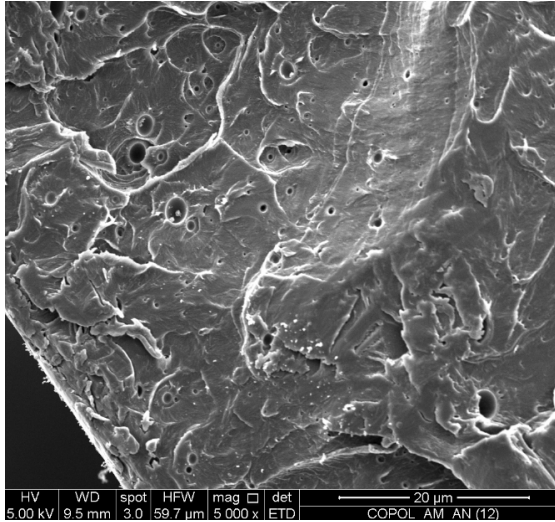
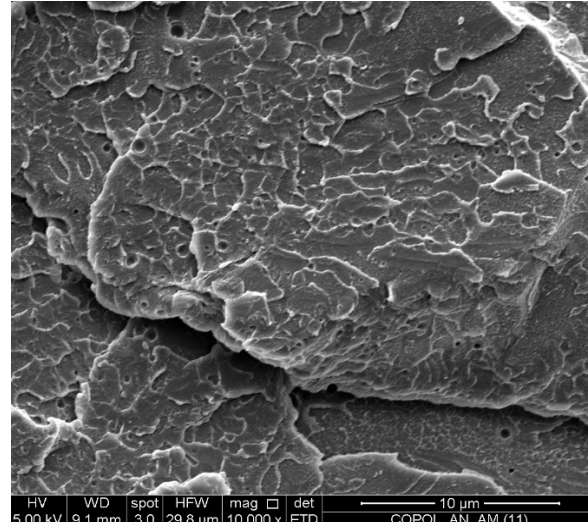


Figura 75: Film del COP1' sottoposto solo a un trattamento chimico (Amminolisi).



**Figura 76:** Film del COP1' sottoposto, prima ad un trattamento chimico (Amminolisi), dopo ad un trattamento termico (Annealing) (Superficie di frattura).



**Figura 77:** Film del COP1' sottoposto, prima ad un trattamento termico (Annealing) dopo ad un trattamento chimico (Amminolisi) (Superficie di frattura).

## ***10. Conclusioni***

I risultati ottenuti attraverso questo lavoro di ricerca hanno permesso di ottimizzare i parametri di reazione per la sintesi del PC-2OH. Si è visto che variando il rapporto molare BPA/BPACl ed aggiungendo una piccola percentuale di BPA-OH, dopo 5 min di polimerizzazione interfacciale, si ottiene un policarbonato avente solamente gruppi bis-fenolici come terminali ad entrambi i lati della catena. La messa a punto di un secondo step di sintesi (Parg. 9.8) ha consentito, inoltre, di raddoppiare la massa molecolare (5000 g/mol) del policarbonato, che, anche in questo caso risulta OH terminato.

Sono stati ottimizzati i parametri per la sintesi di due diversi macroiniziatori bi-funzionali (PCBr e PCCl), utilizzando il 2-bromoisobutirril bromuro e l' $\alpha$ -clorofenilacetil cloruro, rispettivamente, come iniziatori.

Contrariamente a quanto riportato in letteratura<sup>9</sup>, il 2-bromoisobutirril bromuro non è risultato molto efficiente come iniziatore poiché è stato osservato che per la completa funzionalizzazione del PC-2OH erano necessari tempi lunghi (~ 30gg). L'utilizzo dell'  $\alpha$ -clorofenilacetil cloruro ha permesso, invece, l'ottenimento di un macroiniziatore (PCCl) bi-funzionale in tempi molto più brevi (~ 48h). Inoltre, le condizioni di reazione del PCCl sono risultate molto simili a quelle del PCBr e non più drastiche così come era stato riportato da Hocker et al. 2004<sup>9</sup>.

Sono stati, quindi, sintetizzati copolimeri triblocco PMMA-b-PC-b-PMMA mediante ATRP in merito ai quali, ad oggi, non sono presenti molti riferimenti bibliografici. La principale tecnica di polimerizzazione attualmente utilizzata per la sintesi di questi polimeri è infatti la polimerizzazione anionica, la quale richiede condizioni di reazione estremamente drastiche ed elevata purezza dei reagenti, risultando, di conseguenza, antieconomica. L'utilizzo della metodica di sintesi ATRP, racchiudendo in se molti vantaggi sia della Polimerizzazione radicalica classica che della Polimerizzazione anionica vivente, ha consentito

l'ottenimento di copolimeri a blocchi aventi peso molecolare, architettura molecolare, composizione e sequenza controllati.

Infine, dei copolimeri a blocchi sintetizzati è stato testato l'utilizzo come compatibilizzanti di blends polimeriche PC/PMMA (72/28 w/w). I film delle blends polimeriche ottenute, utilizzando diverse percentuali di compatibilizzante (5% e 10%), sono stati analizzati mediante SEM. I risultati ottenuti hanno consentito di verificare che per un'eventuale applicazione industriale, l'impiego del 5% di copolimero permette di ottenere una buona compatibilizzazione. Le criofratture, inoltre, presentano differenze nell'adesione di fase. L'analisi SEM ha evidenziato, infatti, una migliore adesione delle particelle ed una superficie molto più omogenea e uniforme delle miscele contenenti il compatibilizzante rispetto a quelle tal quali.

Gli sviluppi futuri di questo lavoro di ricerca potrebbero riguardare la sintesi di nuovi copolimeri, variando la lunghezza dei blocchi di PC-2OH, allo scopo di verificare eventuali variazioni delle proprietà chimiche, meccaniche ed ottiche rispetto ai copolimeri sintetizzati in questo lavoro. Inoltre si potrebbero sintetizzare nuovi copolimeri utilizzando differenti omopolimeri quali il Polistirene o altri monomeri acrilici.

Invece la crescita delle catene macromolecolari del PC-2OH potrebbe ottenersi apportando opportune variazioni nella procedura di sintesi utilizzata per il PC-2OH a  $\bar{M}_n=5000$  g/mol. Questo studio è attualmente in corso con risultati incoraggianti.

## ***11. Bibliografia***

- [1] D. Henn, Atti del XXII Convegno Scuola AIM *Mario Farina* su Produzione Industriale di Polimeri, 4-9 Giugno 2000 – Palazzo Feltrinelli, Gargnano;
- [2] Cesca, Atti del Convegno-Scuola su Copolimeri, Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole (AIM), Gargnano, (BS), 3-8 giugno 1990.
- [3] Goodman, I. Ed. Development in Block Copolymers, Appl Sci Publ, 1982, London, 1, 127.
- [4] T. Hashimoto, H. Tanaka and H. Hasegawa in “Molecular conformation and dynamics of macromolecules in condensed systems”, Elsevier, 1988, pp. 257-283
- [5] K. Kawasaki and T. Kawakatsu, *Macromolecules*, 1990, 23, 4006
- [6] M.F: Schulz and F.S: Bates in “Physical properties of polymers handbook”, American Institute of Physics, 1996, pp.427-433
- [7] S. Förster, A.K. Khandpur, J. Zhao *et al.*, *Macromolecules*, 1994, 27, 6922
- [8] P.J. Flory, *J Chem Phys*, 1941, 9, 660; 1942, 10, 51
- [9] M.Mennicken, R.Nagelsdik, H. Keul, H.Hocker, *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205: 143-153.
- [10] Otazaghine B., David G., Boutevin B., et al. *Macromol Chem Phys* Jan 12 2004, 205 (2): 154-164.
- [11] Montaudo, G., Montaudo, M., Samperi, F., in *Mass Spectrometry of Polymers*; Montaudo, G., Lattimer, R. P., Eds. ; CRC Press, Boca Raton, 2002. Chapters 2 and 10.
- [12] Montaudo, G., Montaudo, M., Samperi, F., in *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 277-357.
- [13] Montaudo, G., Montaudo, M., Puglisi, C., Samperi, F., *Rapid Comm Mass Spectrom* 1995, 9,453-460.
- [14] Wei, C., Chella, G., Reedijk, J., *Polym. Communications* 1991, 32, 518.



- [15] Ferruti, P., Penco, M., D'Addato, P., Ranucci, E., Deghenghi, R., *Biomaterials* 1995, 16, 1423.
- [16] Penco, M., Becattini, M., Ferruti, P., D'Antone, S., Deghenghi, R., *Polymers for Advantaged Technologies* 1996, 7, 536.
- [17] Puglisi, C., Sturiale, L., Montaudo, G., *Macromolecules* 2002, 35, 4297.
- [18] Puglisi, C., Samperi, F., Alicata, R., Montaudo, G., *Macromolecules* 2002, 35, 3000.
- [19] Solomon, D., Rizzardo, E., US Pat 4581429, 1986, CSIRO, Australia.
- [20] Veregin, R.P.N., Georges, M.K., Kazmaier, P.M., Hamer, G.K., *Macromolecules* 1993, 26, 5316.
- [21] Otsu, T., Yoshida, M., Kazmaier, *Makromol. Chem, Rapid Commun* 1982, 3, 127.
- [22] Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G. In *Applied Polymer Science*; Craver, C. D., Carraher, C. E., Jr., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, 2000; p 929.
- [23] *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 2000; Vol. 768.
- [24] Fischer, H. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 1885.
- [25] Curran, D. P. *Synthesis* 1988, 489.
- [26] Matyjaszewski, K., Jianhui, X., *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921-2990.
- [27] Lin, C.Y.; Coote, M.L.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12762.
- [28] De Paoli, P., *Cinetica di attivazione della polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomo da parte di Cu. Tesi di laurea* 2008.
- [29] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2007, 40, 1858.
- [30] Nanda, A.K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2003, 36, 1487.
- [31] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2006, 39, 4953.
- [32] Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1625.

- [33] Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.V. ; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* 2009, 42, 6348.
- [34] (a) Savéant, J. M. *Adv. Phys. Org. Chem.* 1990, 26, 1. (b) Peters, D.G. in *Organic Electrochemistry*, 4<sup>th</sup> ed., Lund, H.; Hammerich, O.; Eds., Marcel Dekker, New York, 2001.
- [35] (a) Cardinale, A.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 13533. (b) Isse, A.A.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 4180.
- [36] Andrieux, C.P.; Blocman, C.; Dumas-Bouchiat, J. M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 3431.
- [37] (a) Andrieux, C.P.; Gallardo, I.; Savéant, J.-M.; Su, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 638.
- [38] Settin, W.J.; McKeever, L.D. in *Techniques of Electroorganic Chemistry*; Weinberg, N.L., Ed., Wiley, New York, 1975, vol. 5, part II, p. 430.
- [39] (a) La Perriere, D.M.; Carroll, W.F.; Willett, B.C.; Torp, E.C.; Peters, D.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 7561. (b) Mubarak, M.S.; Peters, D.G. *J. Org. Chem.* 1982, 47, 3397. (c) Cleary, J.A.; Mubarak, M.S.; Vieira, K.L.; Anderson, M.R.; Peters, D.G. *J. Electroanal. Chem.* 1986, 198, 107.
- [40] (a) Fry, A.J. *Synthetic Organic Electrochemistry*; Wiley, New York, 1989, p. 136. (b) Andrieux, C.P.; Le Gorande, A.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6892.
- [41] G. Coulon, T.P. Russel and V.R: Deline, *Macromolecules*, 1989, 22, 2581.
- [42] E. Sivaniah, Y. Hayashi, M. Ino and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 2003, 36, 5894.
- [43] W. Stocker, *Macromolecules*, 1998, 31, 5536.
- [44] J. Hahm and S.J. Sibener, *Langmuir*, 2000, 164766.
- [45] T. Hayakawa and H. Yokoyama, *Langmuir*, 2005, 21, 10288.

- [46] K. Schmidt, A. Böker, H. Zettl, F. Schubert, H. Hänsel, F. Fischer, T.M. Weiss, V. Abetz, A.V. Zvelindovsky, G.J.A. Sevink and G. Krausch, *Langmuir*, 2005, 21, 11974.
- [47] A.E. Hosoi, D. Kogan, C.E. Deveraux, A.J. Bernoff and S.M. Baker, *Physical Review Letters*, 2005, 95, 037801.
- [48] Ulmann, *An Introduction to Ultrathin Organic films*, Academic Press, Boston, 1991.
- [49] G. Binning, H Rohrer, *IBM J. Res. Develop.* 30, 1986, 355.
- [50] S. Jacobi, L.F. Chi, M. Plate, M. Overs, H.J. Schafer and H. Fuchs, *Thin solid films*, 1998, 327-329, 180-184.
- [51] F. Mac Ritchie, *Chemistry and interfaces*, 1989, Academic press.
- [52] Ulmann, *An introduction to ultrathin organic films*, 1991, Academic press, Boston.
- [53] W.J. Feast and H.S. Munro, *Polymer surfaces and interfaces*, 1987, John Wiley & Sons.
- [54] J. Miñones, M.I. Sandez Macho, E. Iribarnegaray and P. Sanz Pedrero, *Colloid and polymer science*, 1981, 259, 382.
- [55] P. Atkins and J. De Paula, *Chimica fisica*, 2004, ed. Zanichelli.
- [56] B. Lin, S.A. Rice and D.A. Weitz, *J. Chem. Phys.*, 1993, 99, 8308.
- [57] M.C. Petty, , *Polymer surfaces and interfaces*, 1987, John Wiley & Sons.
- [58] G. Zhavnerko, *comunicazione private*.
- [59] T.R. Abrecht, S. Ackamine, T.E. Corver and C.F. Quate, *Journal of vacuum science and technology A*, 1990, 8, 3386.
- [60] S.N. Magonov, V. Ellings and M.H. Whangbo, *Surface science*, 1997, 375, L385.
- [61] White, *Min Processing and phase morphology of incompatible polymer blends*. *Polymer blend mixtures 1985*-Martinus Nijhoff Publisheers.
- [62] Montaudo, G., Puglisi, C., Samperi, F., *Poly. Degr. and Stab.* 1991, 31, 291-326.

- [63] Montaudo, G., Puglisi, C., Samperi, F., J.P.S; Part A: Polymer Chemistry 1993, 31, 1325.
- [64] Montaudo, G., Puglisi, C., Samperi, F., J.P.S; Part A: Polymer Chemistry 1998, 36, 1873-1884.
- [65] P. Rizzarelli, C. Puglisi, G. Montaudo, Rapid Commun. Mass Spectrom., 2005, 19, 2407-2418.
- [66] R. Skeleton, F. Dubois, R. Zenobi, Analytical Chemistry, 2000, 72, 1707-1710.
- [67] L. Przybilla, J.-D. Brand, K. Yoshimura, H. J. Rader, K. Mullen, Analytical Chemistry 2000, 72, 4591-4597.
- [68] S. Trimpin, A. Rouhanipour, R. Az, H.J.Rader, k. Mullen, Rapid Commun. Mass Spectrom 2001, 15, 1364-1373.
- [69] G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, Rapid Commun. Mass Spectrom., 1995,9, 1158.
- [70] G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, Rapid Commun. Mass Spectrom., 1998,12, 519.
- [71] C. Puglisi, F. Samperi, S. Carroccio, G. Montaudo, Rapid Commun. Mass Spectrom., 1999,13, 2260, 2268.
- [72] P. Rizzarelli, C. Puglisi, G. Montaudo, Rapid Commun. Mass Spectrom., 2005,19, 2407-2418.
- [73] P. Rizzarelli, C. Puglisi, G. Montaudo, Rapid Commun. Mass Spectrom., 2000,20, 1683-1694,.