

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria chimica e dei materiali

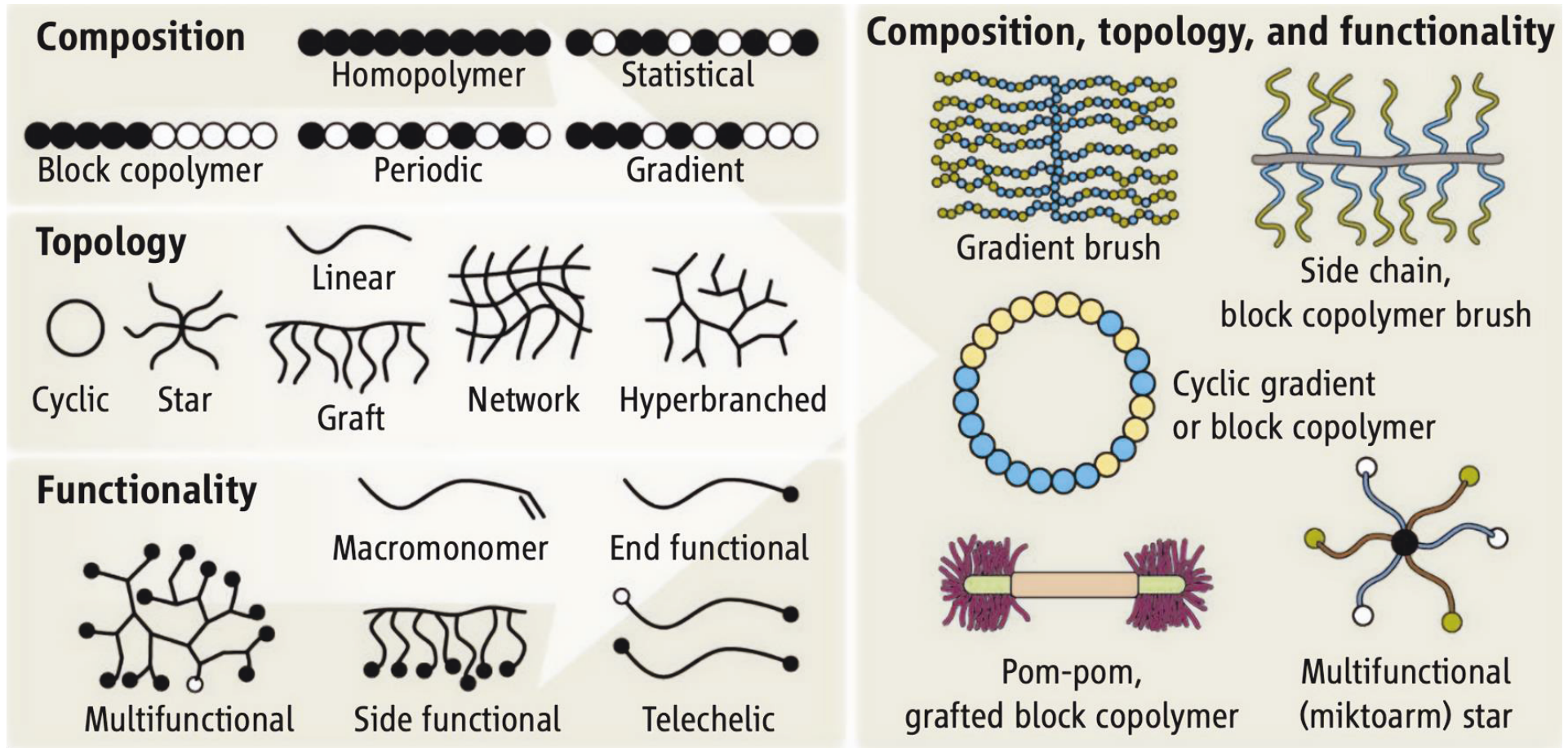
***Relazione per la prova finale
«Ruolo del solvente e del monomero
nella polimerizzazione radicalica per
trasferimento di atomo»***

Tutor universitario: Prof. Durante Christian

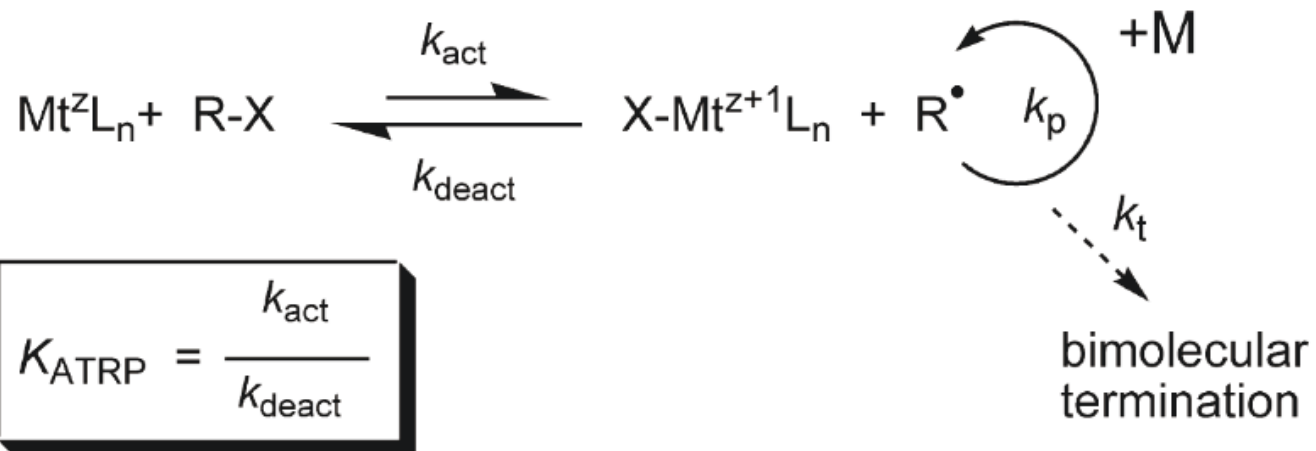
Laureando: *Calore Elia*

Padova, 21/07/2023

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)



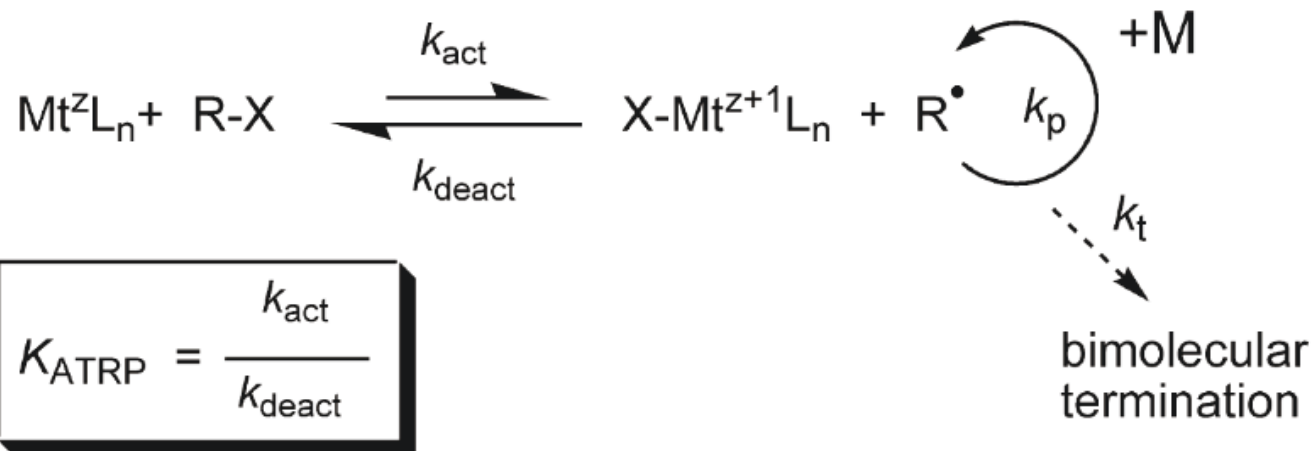
Scheme 1. ATRP Mechanism



- Il meccanismo consiste in un equilibrio dinamico redox reversibile
- Importante avere valori di k_{act} e k_{deact} elevati
- Per un buon controllo l'equilibrio deve essere spostato verso la specie dormiente

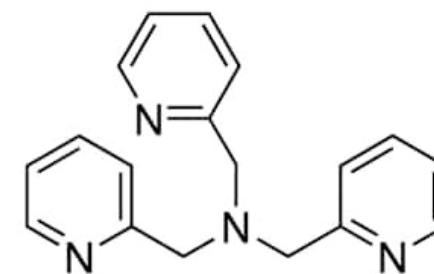
- Valutare l'effetto del monomero e del solvente su k_{act}
- Validare il metodo per determinare k_{act}
- Trarre conclusioni dai valori di k_{act} ottenuti

Scheme 1. ATRP Mechanism

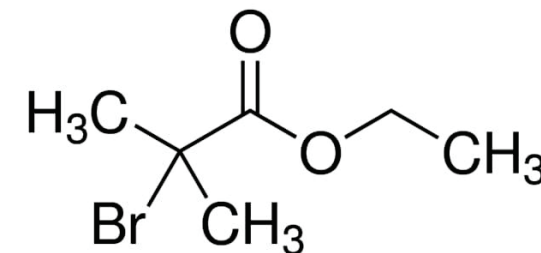


Reagenti :

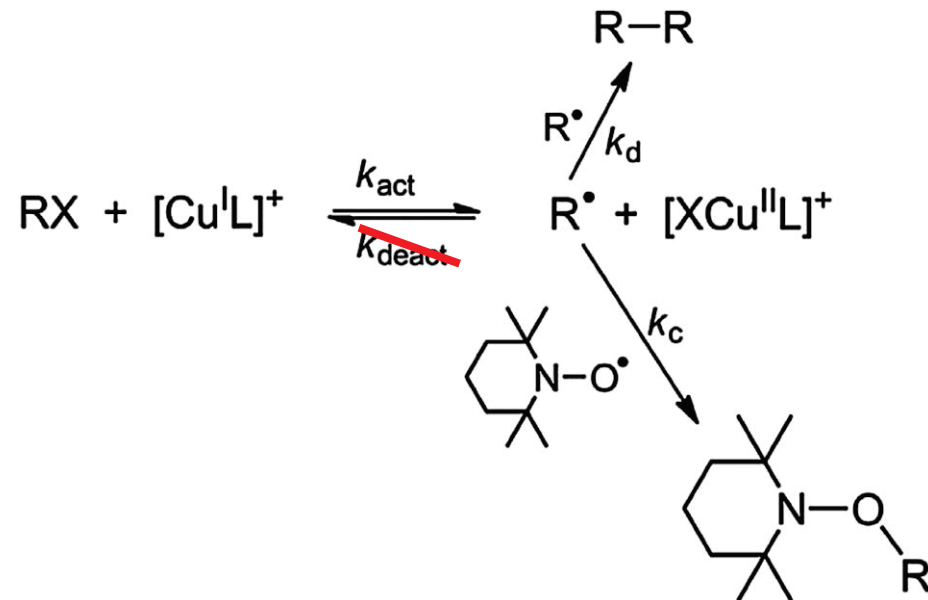
- Mt = Cu
- L = TPMA (Tris(2-pyridylmethyl)amine)



- R-X = EBIB (Ethyl α -bromoisobutyrate)

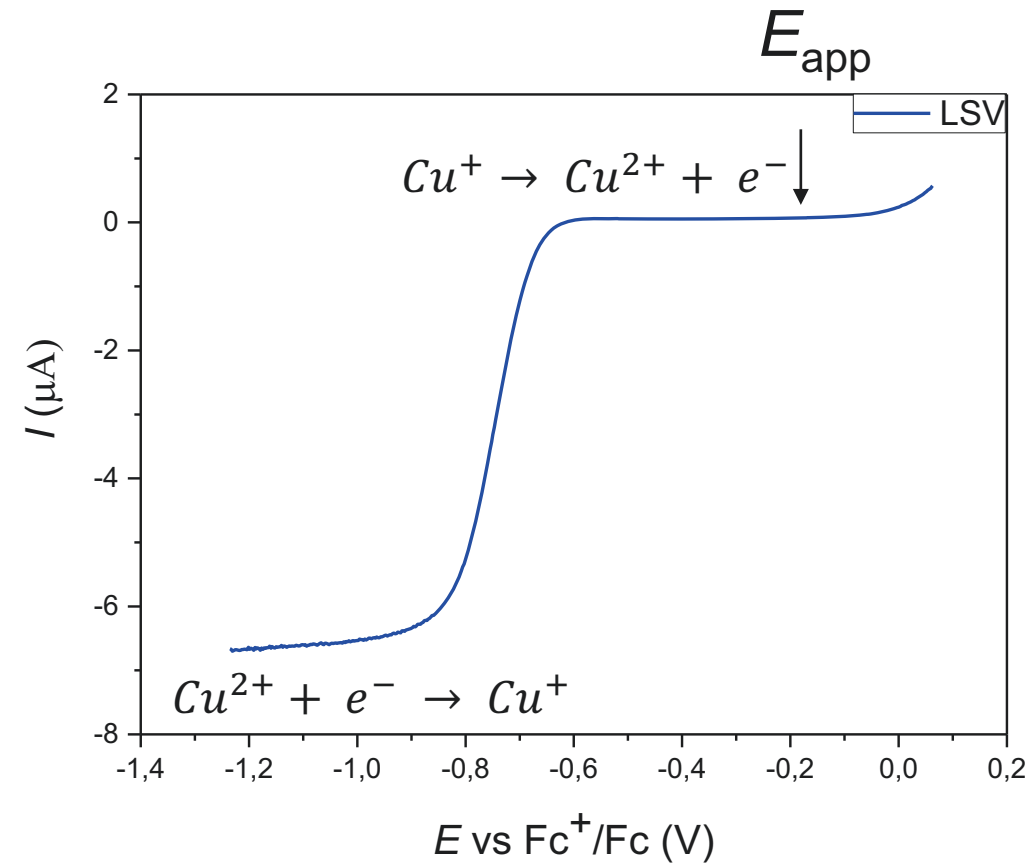
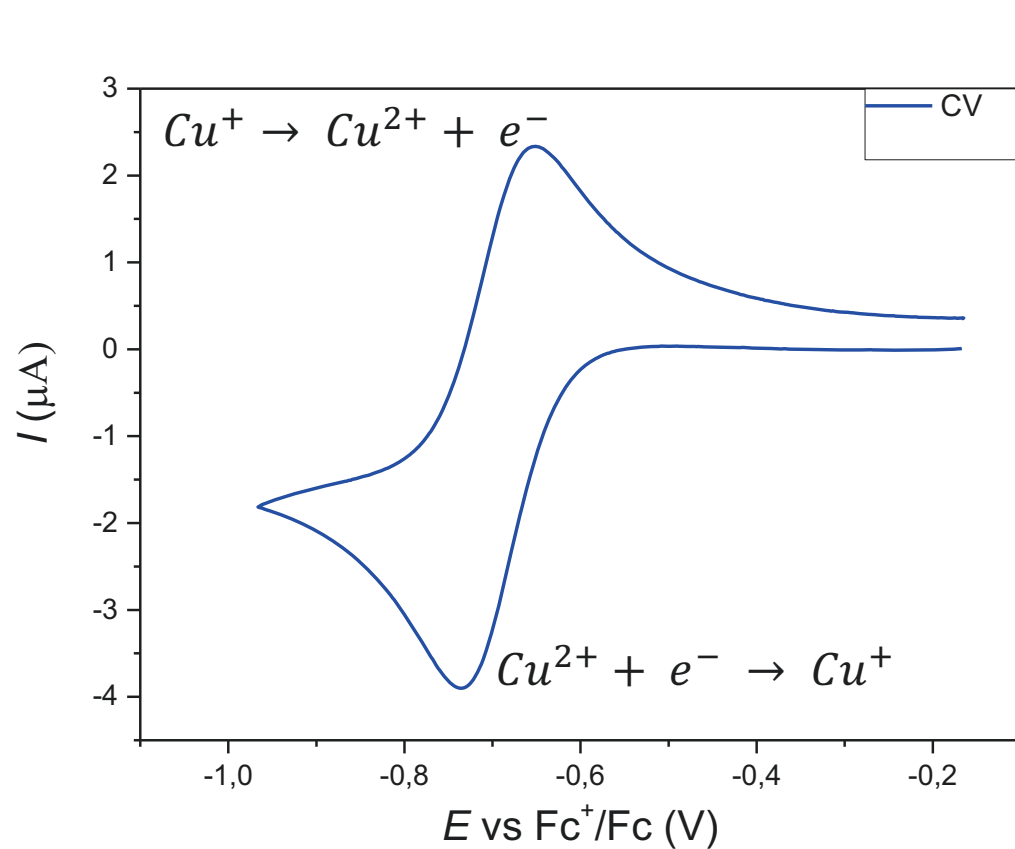


Aggiunta di TEMPO (radical trap)



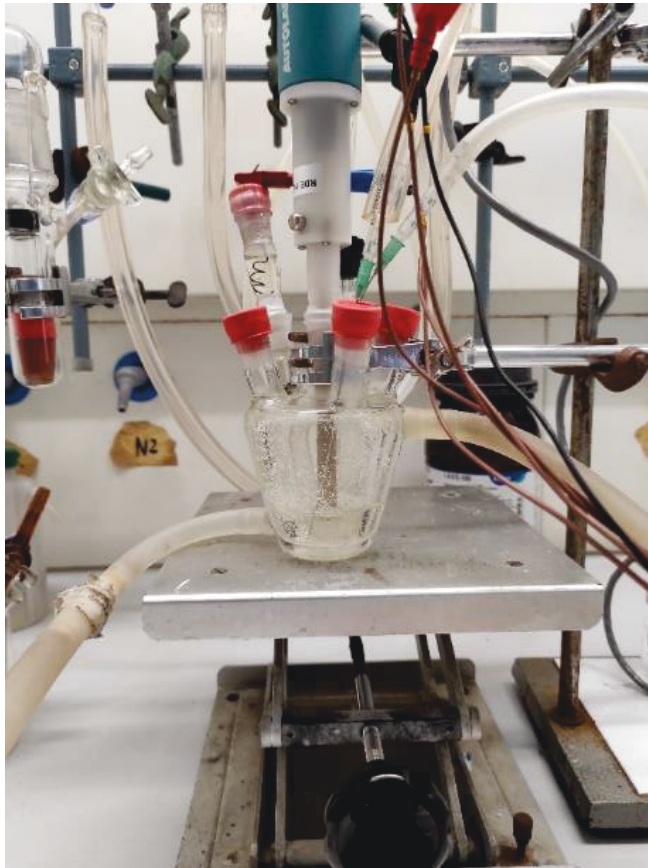
- Permette di rendere la reazione di attivazione irreversibile
- L'aggiunta viene fatta in eccesso rispetto alla concentrazione di catalizzatore

Per determinare la k_{act} sono state svolte una serie di voltametrie (via elettrochimica)

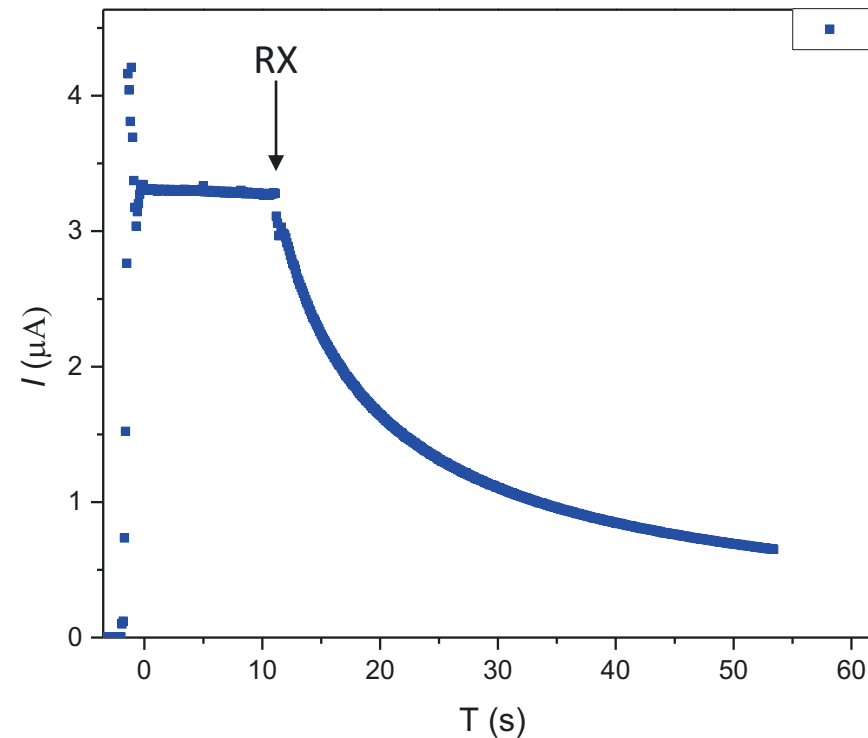


Cu(II)TPMA^{2+} 0.1 mM in Etile acetato

Setup sperimentale:



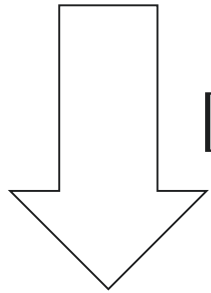
Cronoamperometria:



- Lavorare con RDE permette di avere correnti proporzionali alle concentrazioni

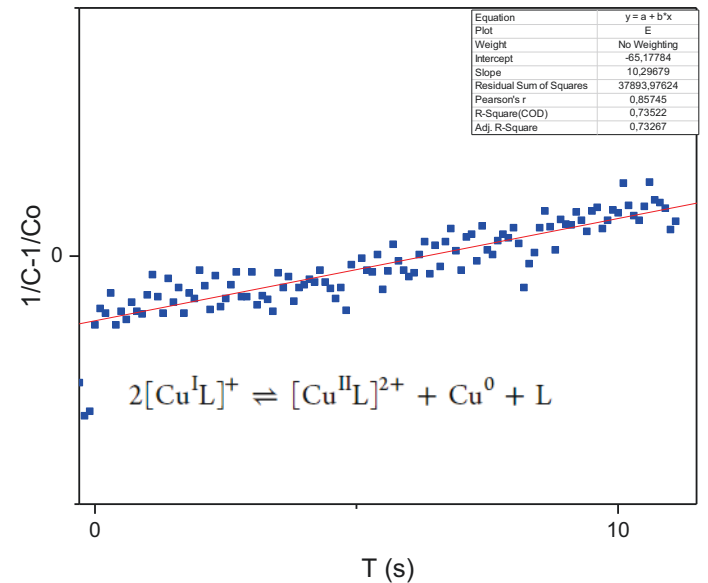
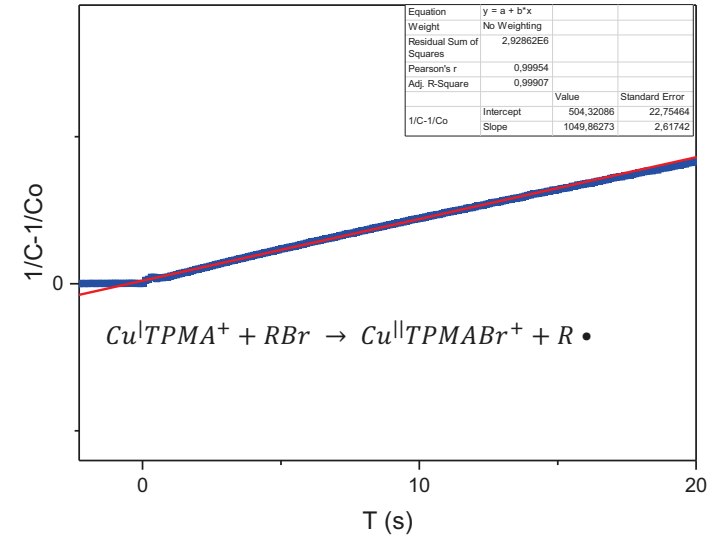
$$\frac{C}{C_0} = \frac{I}{I_0}$$

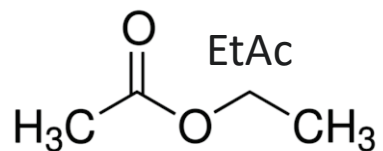
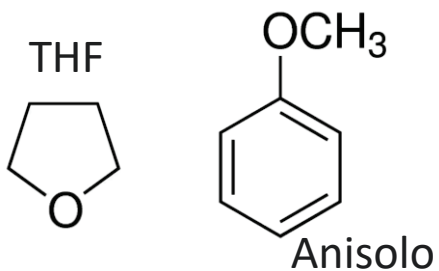
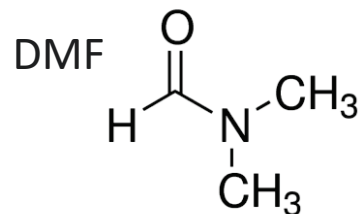
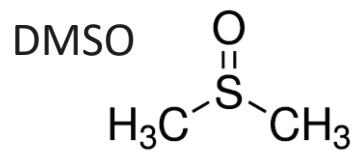
$$v = k_{act} * [RBr] * [Cu^{I}TPMA] = \frac{dC}{dT}$$



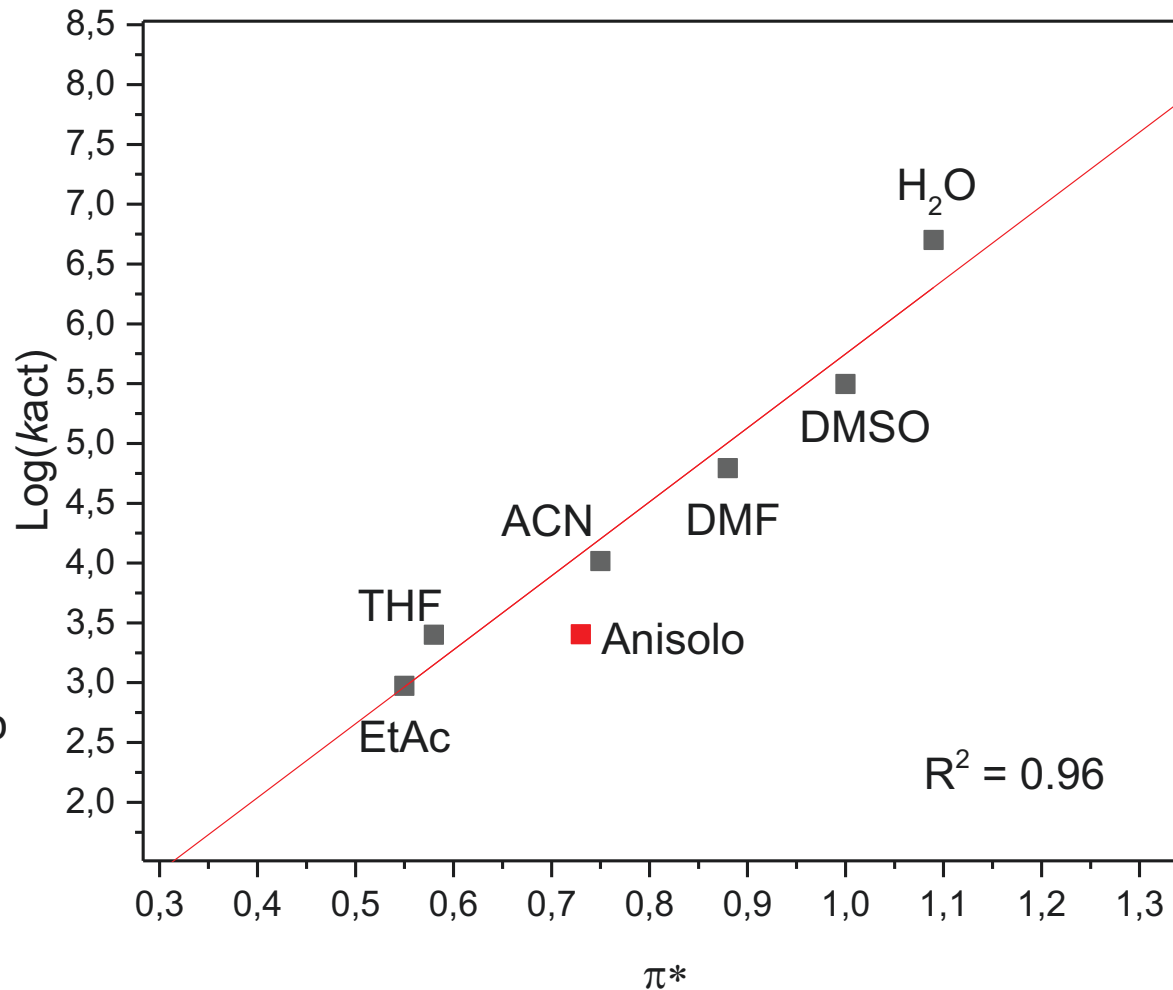
$$[RBr] = [Cu^{I}TPMA]$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_{act}T \quad (y = mx)$$





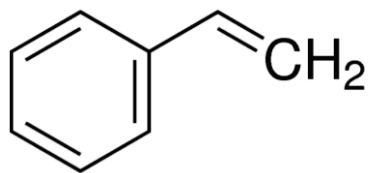
$$\text{Log}(k_{act}) = -0.43 + 6.18 \pi^*$$



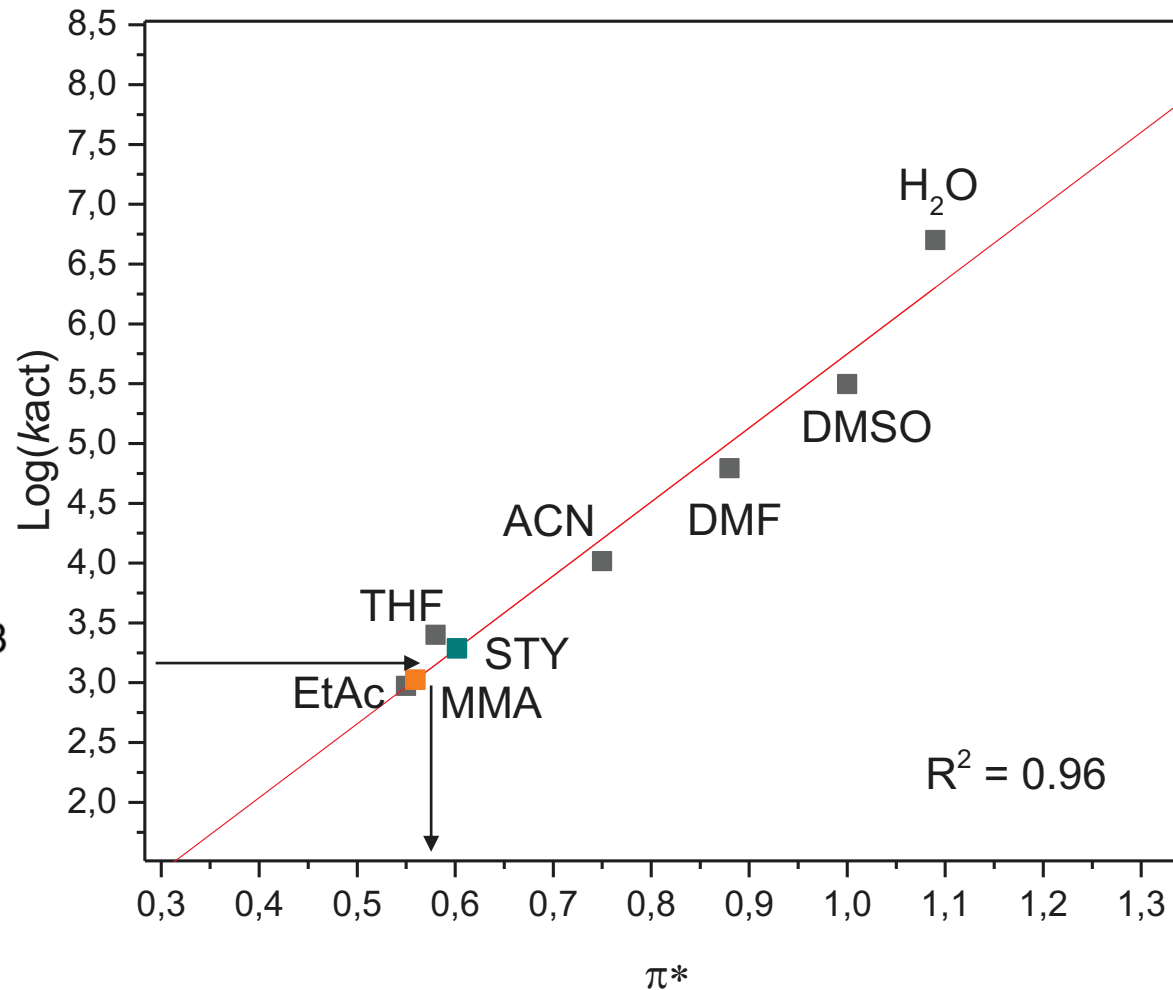
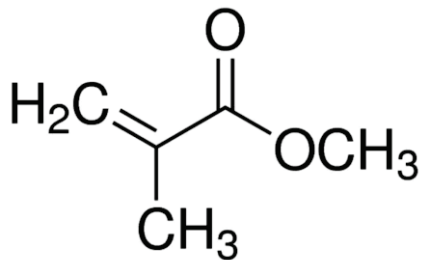
- La k_{act} risulta dipendente da π^*
- Più il solvente è polare più è alta k_{act}
- Anisolo non è stato inserito nel fitting

$$\text{Log}(k_{act}) = -0.43 + 6.18 \pi^*$$

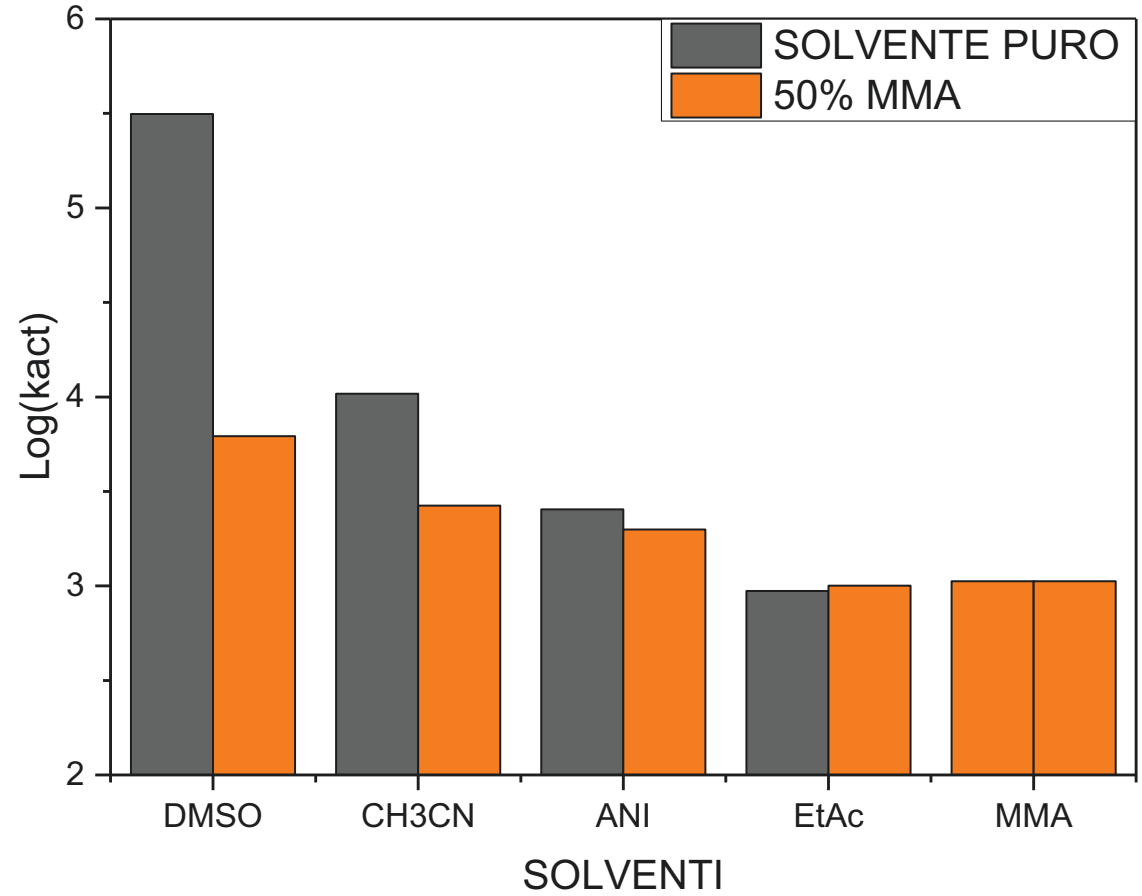
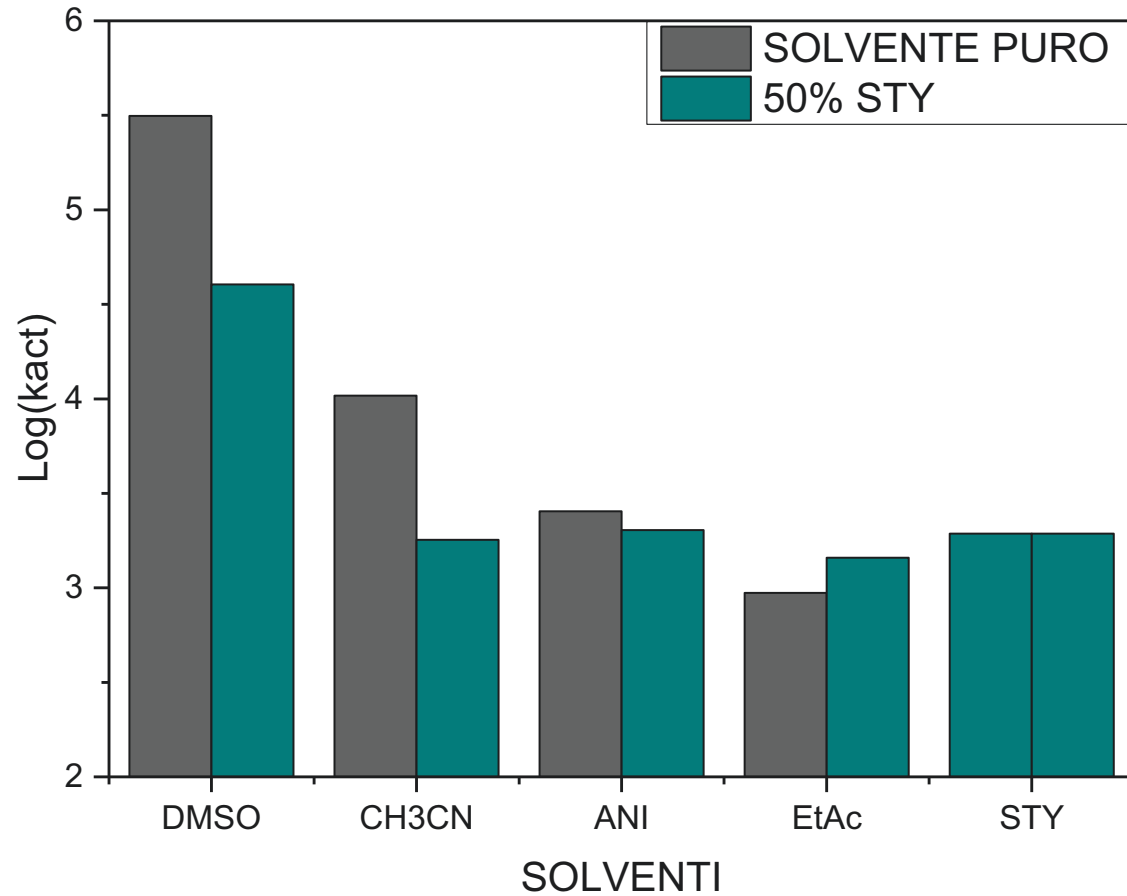
STY

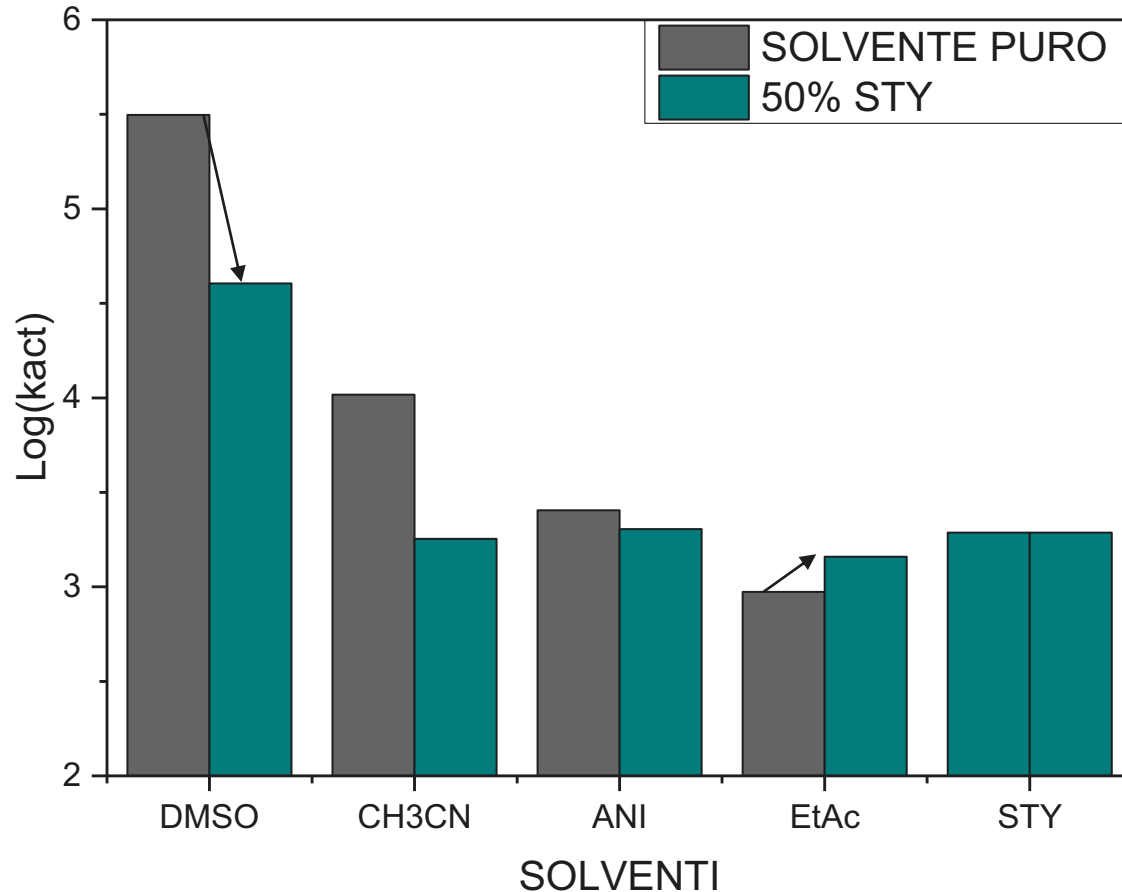


MMA



- I valori di π^* non sono noti per i monomeri
- I monomeri hanno una polarità intermedia/bassa rispetto ai solventi studiati





Dai grafici precedenti è possibile notare che:

- La presenza di monomero porta i valori di k_{act} per le miscele a convergere ai valori di k_{act} del monomero puro
- k_{act} di solventi meno polari aumenta con la presenza di monomero (EtAc)

- La k_{act} dipende dalla polarità del solvente ed aumenta con essa
- La presenza di monomero porta i valori di k_{act} (della miscela) a convergere a quelli misurati in monomero puro
- L' etile acetato è risultato l'unico solvente in cui la miscela con monomero porta ad un aumento di k_{act}