



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COPOLIMERI MEDIANTE
POLIMERIZZAZIONE RADICALICA A TRASFERIMENTO ATOMICO**

Relatore: Prof. Edmondo Maria Benetti

Laureando: Dario Baldon
matr. 1216606

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

1. INTRODUZIONE	3
2. SEZIONE SPERIMENTALE	6
2.1. Materiali.....	6
2.2. Metodi di caratterizzazione.....	6
2.3. Sintesi di poli[(metacrilato di butile)- <i>ran</i> -(acrilato di metile)] (p-(BMA- <i>ran</i> -MA)) mediante ARGET ATRP.....	7
2.3.1. Preparazione soluzione 1.....	8
2.3.2. Preparazione soluzione 2:.....	8
2.4. Purificazione.....	9
2.5. Preparazione di film di (p-(BMA- <i>ran</i> -MA)) su substrati di Si mediante <i>spin coating</i> ...	10
2.5.1. Trattamento dei substrati:	10
2.5.2. Preparazione dei campioni:.....	10
2.5.3. Deposizione dei film per spin coating:.....	10
3. CARATTERIZZAZIONE	13
4. CONCLUSIONI E RICERCA FUTURA.....	21
5. BIBLIOGRAFIA.....	21
6. APPENDICE.....	22
6.1. Spettri ¹ H-NMR.....	22
6.2. Cromatogrammi GPC.....	28
6.3. Tracciati DSC	30

1. INTRODUZIONE

I materiali autoriparanti (*self-healing*) sono dotati della capacità di riparare danni fisici ripristinando la loro struttura iniziale. Lo studio di tali proprietà e di metodologie sintetiche per lo sviluppo di materiali di questo tipo sono aree attualmente in forte sviluppo, a causa della loro enorme potenzialità in termini di risparmio energetico e di dilatazione della vita media dei materiali. Le applicazioni più evidenti dei materiali autoriparanti riguardano la loro utilità nell'ambito del riciclo e della chimica circolare, che li renderebbero estremamente utili per quei settori più fortemente regolati in merito (agricoltura, industria farmaceutica, industria alimentare). Sono inoltre possibili applicazioni nel campo biomedico, come ad esempio l'utilizzo di materiali autoriparanti nello sviluppo di protesi^[1].

Nonostante diverse tipologie di materiali possano esibire proprietà autoriparanti, tra cui metalli e materiali ceramici, l'oggetto di studio di questa tesi sono i polimeri autoriparanti.

Questi sono materiali estremamente versatili a causa della varietà di metodologie sintetiche e dei meccanismi con cui si espletano le loro proprietà.

La rigenerazione di fratture da parte di materiali polimerici può infatti avvenire tramite diversi meccanismi chimico-fisici: l'autorigenerazione chimica sfrutta la formazione di legami covalenti tra i termini di catena reattivi che vengono generati in seguito alla frattura del materiale, la formazione di interazioni intermolecolari come legami ad idrogeno o forze di van der Waals, oppure la formazione di interazioni supramolecolari di tipo *host-guest*^[2].

L'autorigenerazione fisica invece sfrutta processi diffusivi, morfologie a separazione di fase che facilitano la chiusura della frattura, ed è possibile disperdere all'interno della matrice polimerica nanomateriali che provocano la chiusura delle fratture in risposta all'applicazione di campi elettromagnetici.

Questa classificazione dei meccanismi di autorigenerazione tuttavia può essere fuorviante, in quanto in diversi materiali autoriparanti il processo di rigenerazione coinvolge eventi di natura chimica e natura fisica. Un esempio di questo tipo di sistema sono i copolimeri random con una morfologia a pettine, ad esempio i copolimeri di metacrilato di metile e acrilato di n-butile (p-(MMA-*ran*-nBA)).

Le proprietà autorigeneranti di questo tipo di polimeri sono attribuibili alla formazione di strutture di tipo *key-and-lock* tra le giunzioni tra le catene laterali. Queste sono dovute ad interazioni di van der Waals stabilizzanti per il sistema: in seguito alla frattura, il sistema viene destabilizzato e tende a ripristinare la struttura antecedente alla frattura, senza la necessità di applicare stimoli esterni^[3].

L'aspetto peculiare è che queste proprietà del copolimero si manifestano solo in uno stretto intervallo di composizioni (rapporto MMA/nBA 40/60- 55/45), mentre è possibile che vi sia un

effetto addizionale della T_g , inferiore alla temperatura ambiente per questi sistemi. Infatti, a $T > T_g$ aumenta il numero di gradi di libertà delle catene nel loro movimento segmentale: la T_g sulle superfici di frattura è inferiore rispetto alla T_g del materiale *bulk*^[4] e pertanto l'aumentata mobilità delle catene in tale regione può favorire l'autorigenerazione del materiale.

In questo contesto generale, lo specifico obiettivo di questo lavoro di tesi è stato la sintesi di copolimeri che presentino una T_g superiore a quella dei copolimeri (p-(MMA-*ran*-nBA)) ma che mantengano proprietà autoriparanti. A tal fine è stata quindi sintetizzata una libreria di copolimeri random di metacrilato di butile e acrilato di metile (p-(BMA-*ran*-MA)), e ne è stata studiata la dipendenza della T_g e delle proprietà autoriparanti dalla composizione.

La sintesi dei copolimeri è stata effettuata mediante ARGET ATRP (*Activator ReGenerated by Electron Transfer Atom Transfer Radical Polymerization*).

L'ATRP è una delle categorie di polimerizzazione radicalica a deattivazione reversibile (*RDRP, Reversible-Deactivation Radical Polymerization*): questo tipo di polimerizzazione permette la sintesi di polimeri caratterizzati da indici di polidispersione inferiori a 1.1^[5] e consente di mantenere un elevato controllo sulla struttura e la topologia.

Nell'ATRP è necessaria la presenza di un catalizzatore (nelle sintesi effettuate sono stati utilizzati complessi a base di Cu) che permetta l'equilibrio tra le specie dormienti e le specie attive, in grado di propagare addizionando i monomeri. È opportuno introdurre anche un legante appropriato in grado di solubilizzare le specie di Cu(I) e Cu(II) che si formano nel corso della reazione.

È infine necessaria la presenza di un iniziatore, tipicamente un alogenuro alchilico (o uno pseudoalogenuro).

La cinetica del processo può essere controllata modificando l'alogenuro alchilico (agendo sull'alogeno/pseudoalogeno utilizzato e sul *backbone* della molecola), il legante e il solvente utilizzati.

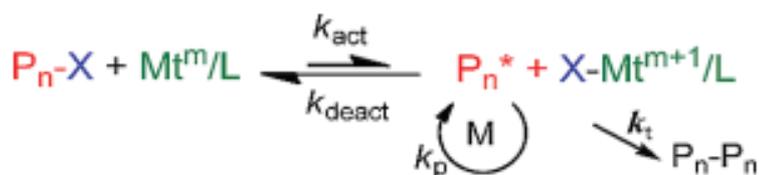


Figura 1: schema di reazione dell'ATRP.^[6]

L'equilibrio ATRP (illustrato in **Figura 1**) correla le specie dormienti e le specie attive: le prime sono l'alogenuro alchilico (l'iniziatore R-X nella reazione di iniziazione, il termine di catena P_n-X nelle reazioni di propagazione) e il complesso del metallo nello stato di

ossidazione più basso (Cu(I) per le sintesi condotte nel corso dell'attività sperimentale). Le specie attive vengono generate mediante trasferimento dell'alogeno dal termine di catena al complesso metallico: si tratta di una reazione analoga ad un'addizione ossidativa in cui il centro metallico aumenta il proprio stato di ossidazione di un'unità (nelle sintesi effettuate Cu(II)) e si forma una specie radicalica, $P_n\cdot$, in grado di addizionare monomero propagando il centro reattivo.

Il controllo sulla polimerizzazione è ottenuto grazie alla posizione dell'equilibrio ATRP, spostato fortemente verso i reagenti: questo fa sì che le catene crescano contemporaneamente "un monomero alla volta", mantenendo idealmente la stessa lunghezza nel corso della reazione (questo porta a indici di polidispersione molto bassi). Inoltre la posizione dell'equilibrio fa sì che la concentrazione di specie radicaliche nel sistema sia molto bassa nel corso della polimerizzazione, il che evita reazioni di terminazione che tenderebbero ad aumentare la polidispersione a causa della formazione di specie P_n-P_n .

È stato descritto il meccanismo base dell'ATRP, tuttavia ne esistono diverse varianti che si differenziano in base al meccanismo con cui vengono generate le specie reattive di Cu(I).

I copolimeri (p-(BMA-*ran*-MA)) oggetto di studio sono stati sintetizzati mediante ARGET ATRP, in cui si utilizza un agente riducente (nel caso specifico 2-etilesanoato di Sn(II)) per ridurre il Cu(II) a Cu(I) direttamente nell'ambiente di reazione: questo permette di preparare la soluzione di polimerizzazione con la specie di Cu(II) stabile rispetto all'ossidazione da parte dell'aria, e inoltre vengono ridotte le reazioni parallele catalizzate dalle specie di Cu^[7].

L'obiettivo della ricerca è la sintesi di una serie di copolimeri (p-(BMA-*ran*-MA)) mediante ARGET ATRP, variando la composizione dei due monomeri all'interno del prodotto finale, e lo studio delle proprietà autoriparanti di film dei polimeri su substrati di Si.

2. SEZIONE SPERIMENTALE

2.1. Materiali

Metacrilato di butile (BMA, 99%, Sigma-Aldrich)

Acrilato di metile (MA, 99%, Sigma-Aldrich)

Allumina basica (0.063-0.200 mm, Millipore)

Bromuro di rame (II) (99%, Sigma-Aldrich)

Tris (2-piridilmetil) ammina (TPMA, 98%, Gute Chemie)

2-bromoisobutirato di etile (EBIB, 98%, Sigma-Aldrich)

2-etilesanoato di stagno (II) ($[\text{Sn}(\text{EH})_2]$ 92.5-100.0%, Sigma-Aldrich)

Dimetilformammide (DMF, $\geq 99.9\%$, Carlo Erba Reagents)

Anisolo (99%, Sigma-Aldrich)

Tetraidrofurano (THF, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)

Esano ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich)

Toluene ($\geq 99.8\%$, Carlo Erba Reagents)

I due monomeri sono commercializzati con un inibitore radicalico che ne impedisce l'autopolimerizzazione (idrochinone monometil etere), pertanto per poterli utilizzare è stato necessario rimuovere quest'ultimo filtrandoli su una colonna di allumina basica.

Gli altri reagenti e i solventi sono stati invece utilizzati direttamente, senza procedure preliminari.

Il tetraidrofurano viene commercializzato con un inibitore radicalico (BHT, butilidrossitoluene), ma essendo stato utilizzato durante la purificazione del prodotto a polimerizzazione terminata non ne è stata necessaria la rimozione.

2.2. Metodi di caratterizzazione

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati registrati utilizzando uno spettrometro a 300 MHz (Ultrashield 300, Bruker) a temperatura ambiente, e il solvente utilizzato per tutti i campioni è stato il CDCl_3 (Cloroformio deuterato). La scala dei *chemical shift* è riportata in riferimento al segnale del solvente.

Si è fatto ricorso alla cromatografia a permeazione di gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*) per determinare i pesi molecolari medi numerici (M_n) e ponderali (M_w), e l'indice di polidispersione (Đ). Le misurazioni dei campioni sono state effettuate nelle medesime condizioni (cromatografo GPC 1260 Infinity, Agilent Technologies) utilizzando come eluente una soluzione di bromuro di litio (I) 10 mM in DMF, con un flusso di 1 mL/min. Sono state utilizzate due colonne PLgel Mixed-D (300 x 7.5 mm, 5 μm), mantenute a 70°C, e un rivelatore a indice di rifrazione (RID), mantenuto a 50°C.

La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando il set di standard di poli(metilmacrilato) (PMMA). ($M_n = 540\text{-}2210000$ g/mol).

È stato utilizzato un calorimetro per la determinazione delle T_g dei diversi campioni (SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, TA Instruments).

È stato utilizzato uno *spin coater* (Spincoat G3P-8, SCS) per la deposizione di film sottili dei polimeri su substrati di Si.

2.3. Sintesi di poli[(metacrilato di butile)-*ran*-(acrilato di metile)] (p-(BMA-*ran*-MA)) mediante ARGET ATRP

Sono state condotte cinque sintesi di (p-(BMA-*ran*-MA)) mediante ARGET ATRP, nelle quali è stato mantenuto costante il numero di moli totali di monomero (BMA+MA), variandone il rapporto molare in modo da realizzare una *library* di prodotti caratterizzati da un rapporto BMA/MA variabile; nella fattispecie le composizioni *target* sono state BMA/MA 40/60, 45/55, 50/50, 55/45, 60/40).

Nelle diverse sintesi è stato mantenuto costante il numero di moli di catalizzatore (CuBr_2 , bromuro di rame (II)), di iniziatore (EBIB) e di agente riducente ($[\text{Sn}(\text{EH})_2]$) in rapporto al numero di moli totali di monomero.

Di seguito, in **Tabella 1**, vengono riportati i rapporti tra le concentrazioni delle specie chimiche coinvolte per ciascuna delle cinque sintesi effettuate.

BMA/MA	[BMA]	[MA]	[EBIB]	[CuBr_2]	[TPMA]
40/60	100	150.0	1.25	0.125	0.247
45/55	100	122.3	1.11	0.111	0.221
50/50	100	99.8	1.00	0.0997	0.199
55/45	100	81.8	0.910	0.0907	0.181
60/40	100	66.6	0.834	0.0831	0.165

Tabella 1: Concentrazioni delle specie chimiche coinvolte nelle sintesi effettuate, riportate relativamente alla concentrazione di BMA.

Ora verrà illustrata dettagliatamente la sintesi di (p-(BMA-*ran*-MA)) 50/50 (composizione *target*) a scopo esemplificativo, in quanto è stata seguita la stessa procedura sperimentale per tutte e cinque le sintesi. Per ciascuna delle reazioni è necessario preparare due soluzioni: una contenente i due monomeri, l'iniziatore, il catalizzatore ed il legante (denominata **soluzione 1**), l'altra contenente l'agente riducente (denominata **soluzione 2**).

2.3.1. Preparazione soluzione 1: in un tubo di Schlenk da 50 mL vengono introdotti i due monomeri, pesati su bilancia in una fiala con l'ausilio di una pipetta Pasteur per una maggiore accuratezza (BMA, 6.003 g, 0.04222 mol; MA, 3.628 g, 0.04214 mol); 1 mL di soluzione 9.4 mg/mL di CuBr₂ in DMF (9.4 mg, 0.04 mmol); TPMA (15 mg, 0.05 mmol), EBIB (62 μ L, 0.42 mmol) e 6.5 mL di DMF. È opportuno sottolineare come l'ordine di aggiunta dei diversi reagenti elencati sia ininfluenza.

In seguito all'aggiunta dei reagenti, il tubo di Schlenk viene chiuso utilizzando un setto in gomma.

I due monomeri sono trasparenti, e così il DMF e l'EBIB. Il CuBr₂ si presenta come una polvere color grigio metallico, che forma una soluzione verde scuro in DMF. In seguito all'aggiunta del legante (TPMA) e degli altri reagenti, si ottiene una soluzione color verde pallido.

2.3.2. Preparazione soluzione 2: in un pallone da 50 mL si introducono 6 mL di anisolo, e successivamente viene introdotto il [Sn(EH)₂] (341 mg, 0.08 mmol), pesato su bilancia utilizzando una siringa per il prelievo (è un liquido molto viscoso). Dopo l'iniezione nel pallone è opportuno lavare la siringa 4-5 volte utilizzando l'anisolo già introdotto nel pallone, in modo da assicurarsi che il [Sn(EH)₂] venga trasferito quantitativamente in soluzione.

Infine, il pallone viene chiuso con un setto in gomma.

Le soluzioni impiegate nelle altre quattro polimerizzazioni sono state preparate seguendo la stessa metodica sopra descritta per la sintesi del polimero (p-(BMA-*ran*-MA)) 50/50. Le pesate e i volumi dei reagenti utilizzati in ciascuna sono riportati in **Tabella 2**.

BMA/MA	Soluzione 1						Soluzione 2	
	m(BMA, g)	m(MA, g)	m(CuBr ₂ , mg)	m(TPMA, mg)	V(EBIB, μ L)	V(DMF, mL)	V(anisolo, mL)	m([Sn(EH) ₂], mg)
40/60	4.799	4.357	9.4	16	62	7.5	6	338
45/55	5.402	3.998	9.4	15	62	7.5	6	340
50/50	6.003	3.628	9.4	15	62	7.5	6	341
55/45	6.604	3.268	9.4	15	62	7.5	6	340
60/40	7.205	2.903	9.4	16	62	7.5	6	338

Tabella 2: pesate e volumi dei reagenti utilizzati per le cinque sintesi effettuate.

Le due soluzioni vengono degasate gorgogliando Ar per 30 minuti in modo da creare un'atmosfera inerte, priva di ossigeno. Mentre la **soluzione 2** può essere degasata senza prendere particolari precauzioni la **soluzione 1** deve essere degasata in un bagno di ghiaccio per evitare un'eccessiva evaporazione del MA, altamente volatile.

A questo punto, il tubo di Schlenk contenente la **soluzione 1** viene tolto dal bagno di ghiaccio e introdotto in un bagno ad olio mantenuto a 50°C su piastra riscaldante, facendo sì che tutto il volume della soluzione sia immerso nell'olio.

Sia la soluzione nel tubo di Schlenk sia il bagno ad olio vengono mantenuti sotto agitazione per evitare la formazione di gradienti di concentrazione e di temperatura.

Infine, si iniettano 0.6 mL di **soluzione 2** contenente l'agente riducente ($[\text{Sn}(\text{EH})_2]$) nel tubo di Schlenk contenente la **soluzione 1**, in modo da iniziare la polimerizzazione.

È fondamentale mantenere un'atmosfera inerte all'interno della siringa utilizzata per il trasferimento della **soluzione 2**, in modo da evitare di introdurre aria all'interno dell'ambiente di reazione.

La reazione viene quindi condotta mantenendo la soluzione a 50°C sotto agitazione per 48h.

È stato raccolto lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della soluzione all'inizio della polimerizzazione (0h) e in seguito alla terminazione (48h).

La polimerizzazione viene terminata dopo 48h rimuovendo il tubo di Schlenk dal bagno ad olio, togliendo il setto di gomma in modo da esporre all'aria l'ambiente di reazione, e gorgogliando aria in soluzione per 30 minuti.

2.4. Purificazione

In seguito alla terminazione della polimerizzazione, il prodotto ottenuto dev'essere purificato. Innanzitutto, si allontana il DMF insufflando aria per 24h: questo porta all'ottenimento di una soluzione verde viscosa, contenente il prodotto insieme alle diverse specie chimiche da cui deve essere separato (reagenti, solventi).

Inizialmente si ridiscioglie il prodotto nel minimo di THF, e si rimuove il CuBr_2 filtrando la soluzione ottenuta attraverso una colonna di allumina basica (si osserva la progressiva colorazione dello strato di allumina nella parte alta del *plug*, da bianco a verde, segno che le specie di $\text{Cu}(\text{II})$ vengono trattenute dalla fase stazionaria).

La soluzione eluita dalla colonna è trasparente a causa della rimozione del CuBr_2 , e viene raccolta in un pallone da 100 mL.

Il prodotto viene quindi precipitato gocciolando la soluzione in esano, sotto agitazione in bagno di ghiaccio (la soluzione diventa color bianco lattiginoso a causa della formazione del precipitato), e lasciando decantare la soluzione 30 minuti: in questo modo il polimero aderisce alle pareti, facilitandone la separazione dall'esano.

Il precipitato viene sciolto nel minimo di THF e la procedura viene ripetuta una seconda volta, portando all'ottenimento di una soluzione di polimero in THF.

Infine, il polimero viene portato a secco allontanando il THF tramite evaporatore rotante, e

mantenendo il prodotto sottovuoto per 12h.

Il polimero purificato viene caratterizzato mediante spettrometria $^1\text{H-NMR}$, cromatografia GPC, e l'analisi termica viene condotta mediante DSC.

2.5. Preparazione di film di (p-(BMA-ran-MA)) su substrati di Si mediante *spin coating*

2.5.1. Trattamento dei substrati: sono stati utilizzati dei substrati di Si di dimensione 2 cm x 2 cm, puliti prima dell'utilizzo lasciandoli 40 minuti in bagno ad ultrasuoni per rimuovere eventuali contaminazioni da polveri (20 minuti in etanolo e 20 minuti in acqua milliQ). I substrati sono stati quindi sciacquati con acqua milliQ e trasferiti all'interno di un becker da 500 mL contenente 100 mL di soluzione piranha (H_2SO_4 e H_2O_2 in rapporto 3:1 in volume), in cui sono stati lasciati durante la notte.

Poi i substrati sono stati tolti dalla soluzione piranha, lavati prima con acqua e poi con etanolo, asciugati e riposti all'interno di un portacampioni.

2.5.2. Preparazione dei campioni: sono state preparate cinque soluzioni contenenti i copolimeri (p-(BMA-ran-MA)) di diversa composizione (40/60, 45/55, 50/50, 55/45, 60/40) al 3% in toluene. Le quantità di polimero e solvente utilizzate per la preparazione delle soluzioni sono riportate in **Tabella 3**.

BMA/MA	m(polimero purificato, mg)	V(toluene, mL)
40/60	349	11.63
45/55	176	5.87
50/50	162	5.40
55/45	157	5.23
60/40	347	11.57

Tabella 3: massa del prodotto purificato e volume del toluene utilizzati per la preparazione delle soluzioni di (p-(BMA-ran-MA)) di diversa composizione BMA/MA al 3% in toluene utilizzati per la deposizione dei film.

2.5.3. Deposizione dei film per spin coating: i substrati sono stati collocati all'interno dello strumento e le soluzioni contenenti i campioni sono stati depositati sul Si utilizzando una pipetta Pasteur, avendo cura di ricoprire uniformemente tutta la superficie.

I substrati sono stati quindi portati a una velocità angolare di 2000 rpm in 10 s, mantenendo poi una velocità di 2000 rpm per 60 secondi.

È stato possibile ottenere in questo modo film di spessore omogeneo (caratterizzati da un

colore blu uniforme, eccezion fatta per gli angoli dove tende ad accumularsi la soluzione). I substrati con i film depositati sono stati quindi lasciati durante la notte in forno a 60°C per evaporare le tracce residue di solvente.

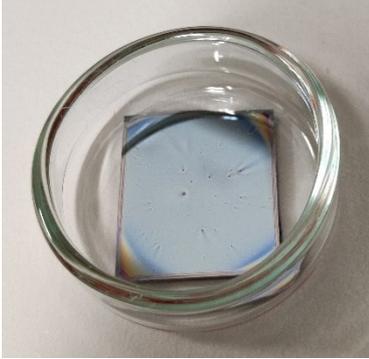


Figura 2: film di BMA/MA 40/60.

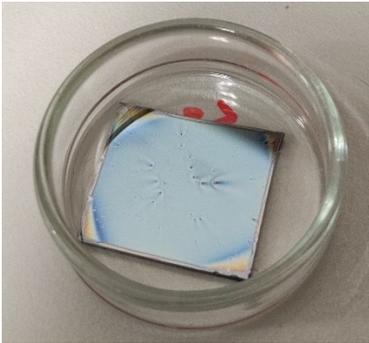


Figura 3: film di BMA/MA 45/55.



Figura 4: film di BMA/MA 50/50.

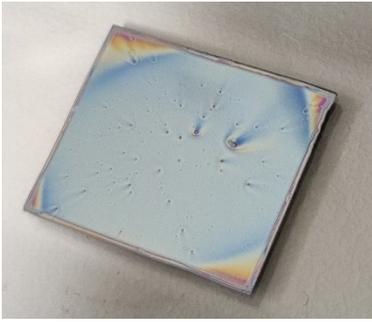


Figura 5: film di BMA/MA 55/45.

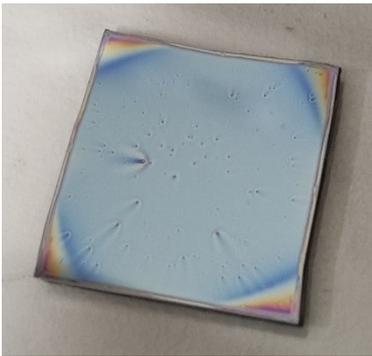


Figura 6: film di BMA/MA 60/40.

3. CARATTERIZZAZIONE

La conversione è stata determinata confrontando gli spettri $^1\text{H-NMR}$ della soluzione di polimerizzazione a 0h e a 48h.

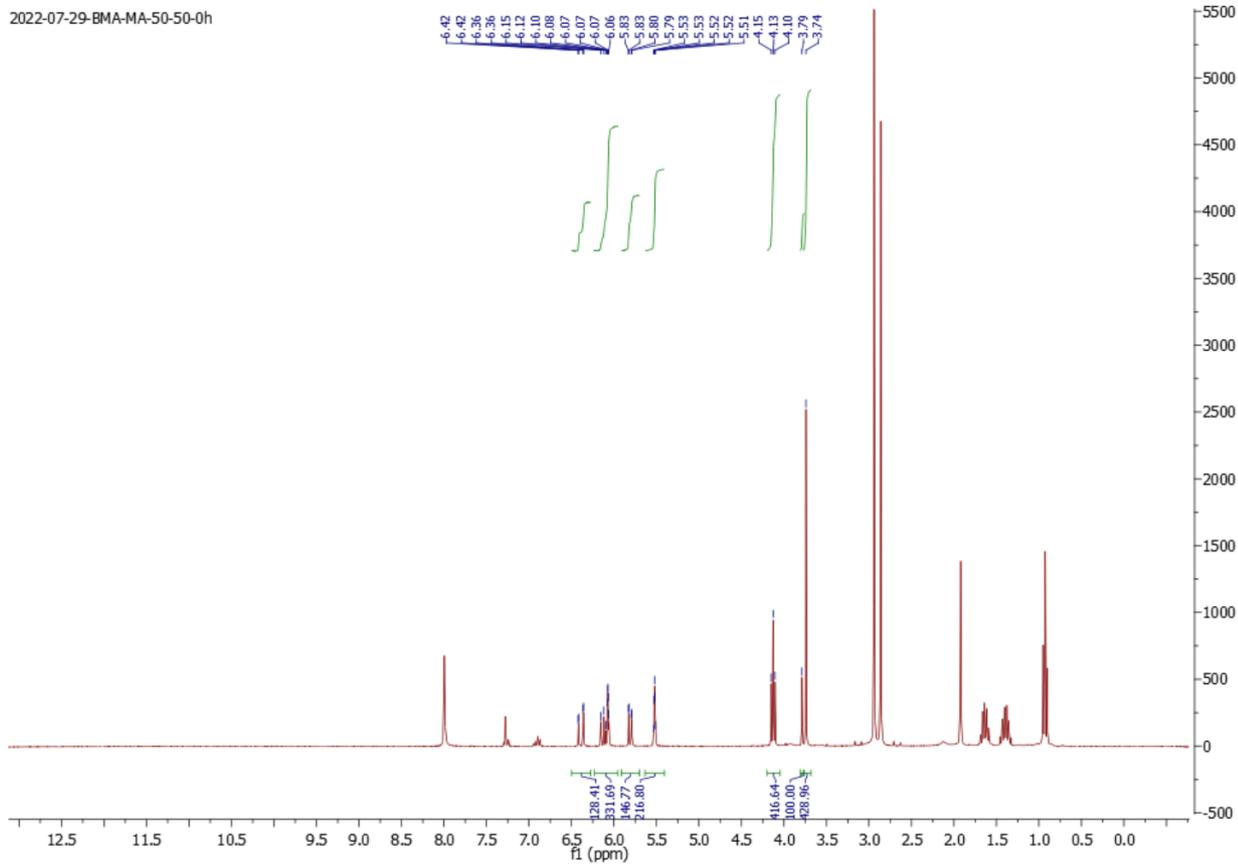


Figura 7: spettro $^1\text{H-NMR}$ della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 50/50 a 0h.

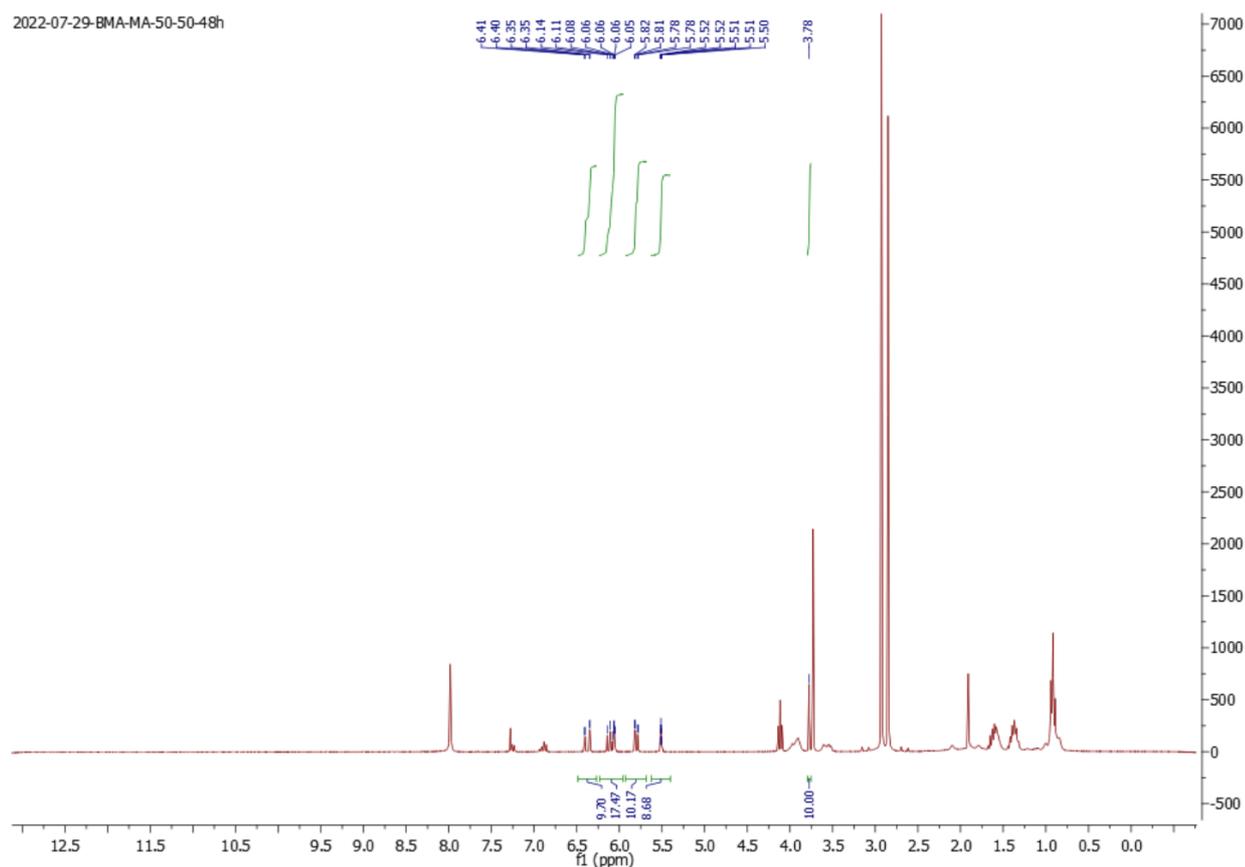


Figura 8: spettro $^1\text{H-NMR}$ della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 50/50 a 48h.

Le aree dei segnali sono state normalizzate rispetto al segnale dell'anisolo a 3.8 ppm (vi sono differenze alla seconda cifra decimale tra lo spostamento chimico del segnale nei due spettri), un singoletto associato ai tre protoni equivalenti del gruppo metossido.

La conversione, definita come il rapporto tra la quantità di monomero che ha reagito e la quantità di monomero totale introdotta inizialmente, è stata calcolata facendo la differenza tra le aree dei rispettivi segnali di ciascun comonomero a 0h e a 48h, e rapportandola alle aree dei segnali a 0h.

I segnali utilizzati per calcolare la conversione sono quelli dei protoni vinilici dei due comonomeri: il BMA ha 2 protoni vinilici non equivalenti, mentre il MA ne ha 3. Il segnale a 6.37 ppm è un doppietto di doppietti relativo ad un protone vinilico del MA. Da 6.05 ppm a 6.14 ppm è presente una serie di segnali che collettivamente sono generati da due protoni: dal confronto con gli spettri simulati e dal calcolo delle costanti di accoppiamento è stato possibile determinare che in questa regione si sovrappongono i segnali di un protone vinilico del MA e un protone vinilico del BMA.

Il segnale a 5.80 ppm è un doppietto di doppietti relativo ad un protone vinilico del MA, mentre il segnale a 5.51 ppm è un quintetto relativo ad un protone vinilico del BMA.

Una volta identificati i picchi dei due comonomeri, è stato possibile calcolare le conversioni percentuali relative a ciascuno dei due. I risultati ottenuti sono esposti in **Tabella 4**.

BMA/MA	p(%) (BMA)	p(%) (MA)
40/60	78	40
45/55	61	50
50/50	60	28
55/45	99	86
60/40	73	50

Tabella 4: conversioni percentuali rispetto ai due monomeri (BMA ed MA) per i cinque copolimeri (p-(BMA-*ran*-MA)) sintetizzati.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della soluzione di polimerizzazione a 0h ha anche permesso di determinare la quantità relativa dei due monomeri nella soluzione all'inizio della polimerizzazione: questo è stato fatto calcolando le aree del segnale a 4.13 ppm, un tripletto associato ai protoni del carbonio metilenico direttamente legato all'ossigeno nella catena laterale del BMA, e del segnale a 3.74 ppm, un singoletto associato ai protoni del gruppo metossido nella catena laterale del MA. Le aree sono state divise per il numero di protoni che genera i rispettivi segnali, e dal rapporto dei valori ottenuti è stato possibile determinare la quantità relativa dei due comonomeri (vedi **Tabella 5**). Il valore ottenuto non coincide con il rapporto molare dei due monomeri nella soluzione preparata inizialmente, e si osserva un arricchimento della soluzione in BMA.

Questo è sintomatico del fatto che nonostante le precauzioni prese, come l'utilizzo del bagno di ghiaccio, degasando le soluzioni sia stata allontanata dalla soluzione una quantità ingente di MA.

Il rapporto tra i due monomeri nel polimero è stato determinato dall'analisi dello spettro $^1\text{H-NMR}$ del prodotto purificato.

2022-08-05-BMAMA-50-50-purif
2022-07-21
MQZ1 dried
CDCl3

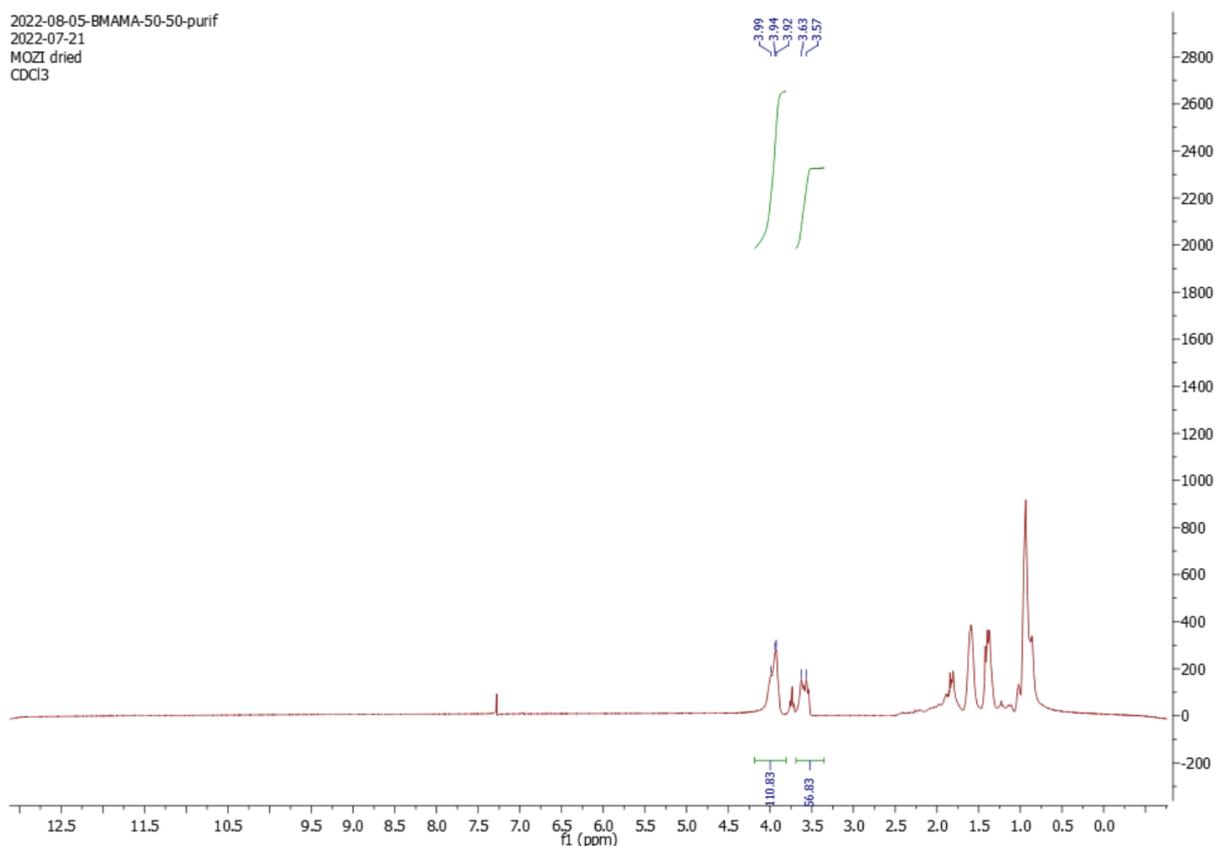


Figura 9: spettro $^1\text{H-NMR}$ del polimero purificato (p-(BMA-ran-MA)) 50/50.

La concentrazione relativa dei due comonomeri nel prodotto purificato è stata calcolata facendo inizialmente il rapporto tra le aree dei segnali caratteristici del polimero: la banda a 3.9 ppm è associata ai segnali dei protoni del gruppo metilene legato all'ossigeno nelle catene laterali delle unità ripetitive di BMA, mentre la banda a 3.6 ppm è associata ai segnali dei protoni del gruppo metossido nelle catene laterali delle unità ripetitive di MA.

Le aree ricavate dall'integrazione dei segnali sono state divise per il numero di protoni da cui vengono generati i picchi (2 per la banda a 3.9 ppm, 3 per la banda a 3.6 ppm), e solo a questo punto è possibile calcolarne il rapporto per risalire alle concentrazioni relative. È stata seguita la medesima procedura per gli spettri $^1\text{H-NMR}$ relativi agli altri campioni di diversa composizione (riportati in **Appendice**).

I risultati sono esposti in **Tabella 5**.

BMA/MA	Soluzione a 0h		Prodotto purificato	
	% (BMA)	% (MA)	% (BMA)	% (MA)
40/60	51	49	60	40
45/55	52	48	72	28
50/50	59	41	72	28
55/45	61	39	69	31
60/40	71	29	78	22

Tabella 5: contenuto relativo di BMA ed MA, nella soluzione a inizio polimerizzazione e nel prodotto purificato per i cinque copolimeri (p-(BMA-*ran*-MA)) sintetizzati.

Dai risultati riportati in **Tabella 5**, il polimero risulta arricchito in unità di BMA che viene incorporato preferenzialmente rispetto al MA con una tendenza a formare copolimeri a gradiente.

Questo fa sì che solo a conversioni elevate, quando la concentrazione di BMA in soluzione è sufficientemente ridotta, venga addizionato preferenzialmente MA.

Le polimerizzazioni condotte nel corso dell'attività sperimentale sono state tutte terminate a conversioni relativamente basse; pertanto, i polimeri sintetizzati presentano un alto contenuto di BMA rispetto all'MA.

I polimeri purificati sono stati analizzati mediante GPC. Dai cromatogrammi è possibile osservare come M_n non sia una funzione monotona della composizione delle catene e vari significativamente da un campione all'altro, mentre tutti i campioni sono caratterizzati da un indice di polidispersione molto basso (vedi **Tabella 6**).

BMA/MA	M_n (Da)	\mathcal{D}
40/60	13300	1.1
45/55	8400	1.1
50/50	9900	1.1
55/45	16500	1.1
60/40	10700	1.1

Tabella 6: M_n (peso molecolare medio numerico) e \mathcal{D} (indice di polidispersione) dei copolimeri (p-(BMA-*ran*-MA)) di diverse composizioni *target*.

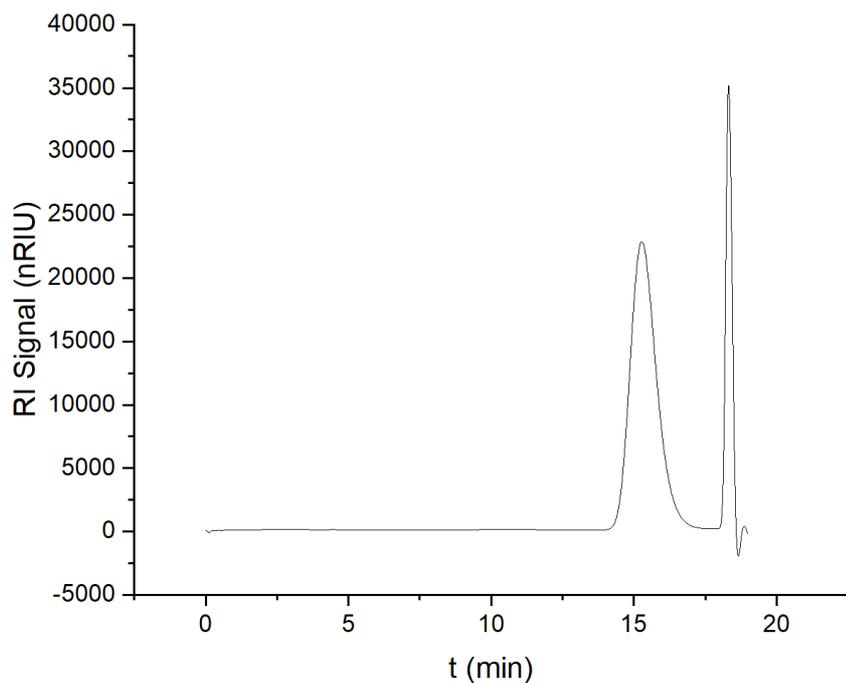


Figura 10: cromatogramma GPC del copolimero (p-(BMA-*ran*-MA)) 50/50.

In **Figura 10** è riportato il cromatogramma GPC del copolimero di composizione BMA/MA 50/50: è possibile osservare come il picco del prodotto (tempo di ritenzione circa 16 minuti) sia monomodale, non sono inoltre presenti altri picchi dovuti a impurezze. Sono stati ottenuti risultati analoghi anche dai cromatogrammi degli altri copolimeri di diversa composizione (vedi **Appendice**).

È stata quindi effettuata l'analisi termica dei prodotti ottenuti mediante DSC, in modo da determinarne la T_g (vedi **Tabella 7**). La misura è stata effettuata portando i campioni a -20°C , successivamente sono stati scaldati a 100°C , quindi la temperatura è stata nuovamente portata a -20°C e infine la temperatura è stata innalzata a 100°C .

Il programma utilizzato per l'elaborazione dei dati permette di visualizzare il tracciato DSC in due modalità: la prima consente di studiare la variazione del flusso di calore in funzione della temperatura (**Figura 11**), la seconda consente di studiare la variazione del flusso di calore in funzione del tempo (**Figura 12**).

Nei tracciati DSC è possibile identificare le transizioni vetrose dato che in corrispondenza di queste si ha una variazione della pendenza della curva che porta ad un aumento graduale del flusso di calore fino al raggiungimento di un nuovo *plateau*.

Questo effetto è visibile nel tracciato in **Figura 11**, nelle due curve di andata e nella curva di ritorno. Il programma utilizzato permette di identificare la T_g delimitando il range di temperature interessate dalla transizione. È possibile effettuare questa analisi per le due transizioni vetrose in riscaldamento e per quella in raffreddamento, e ottenere così tre valori della T_g .

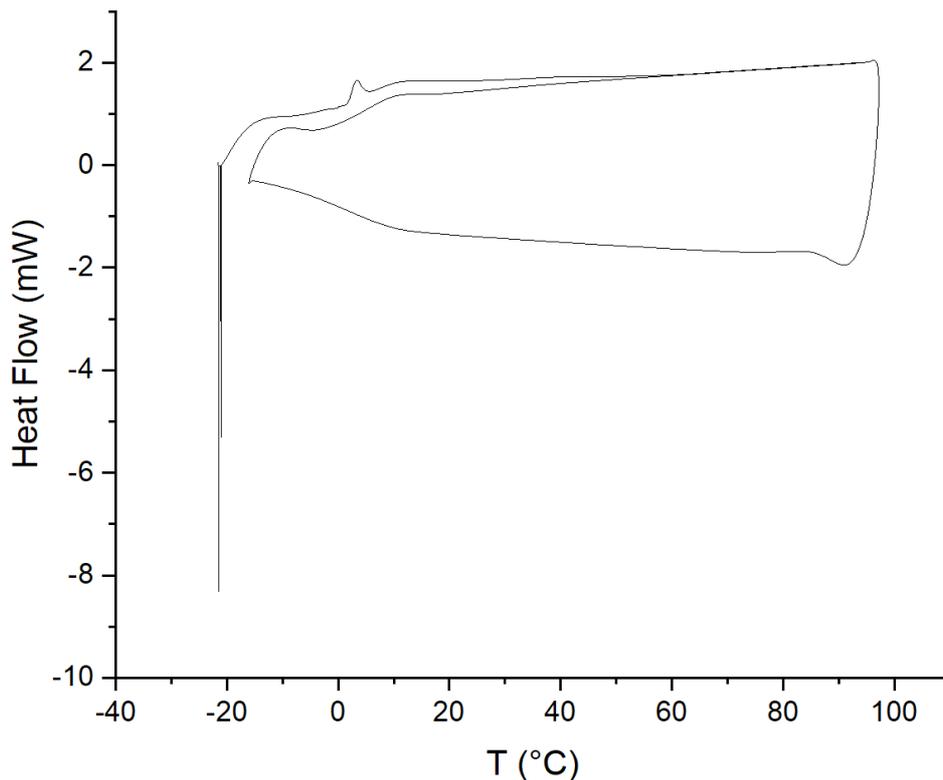


Figura 11: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-*ran*-MA)) 50/50, flusso di calore (mW) in funzione della temperatura (°C).

In **Figura 11** è possibile osservare un picco nel tracciato DSC nell'intervallo di temperature di interesse per la transizione vetrosa durante la prima rampa di riscaldamento: questo è dovuto al rilassamento entalpico.

Il rilassamento entalpico è un fenomeno osservabile in polimeri amorfi che sono stati raffreddati rapidamente da temperature superiori alla T_g , non consentendo alle catene di riorganizzarsi strutturalmente per raggiungere la conformazione energeticamente più stabile: queste si trovano quindi congelate in conformazioni a energia elevata.

Aumentando la temperatura durante la prima scansione nell'esperimento DSC la mobilità delle catene aumenta e queste sono in grado di riarrangiare in modo da raggiungere la conformazione più stabile: l'energia in eccesso che viene liberata in questo modo può essere rilevata dalla scansione DSC come un processo endotermico^[8].

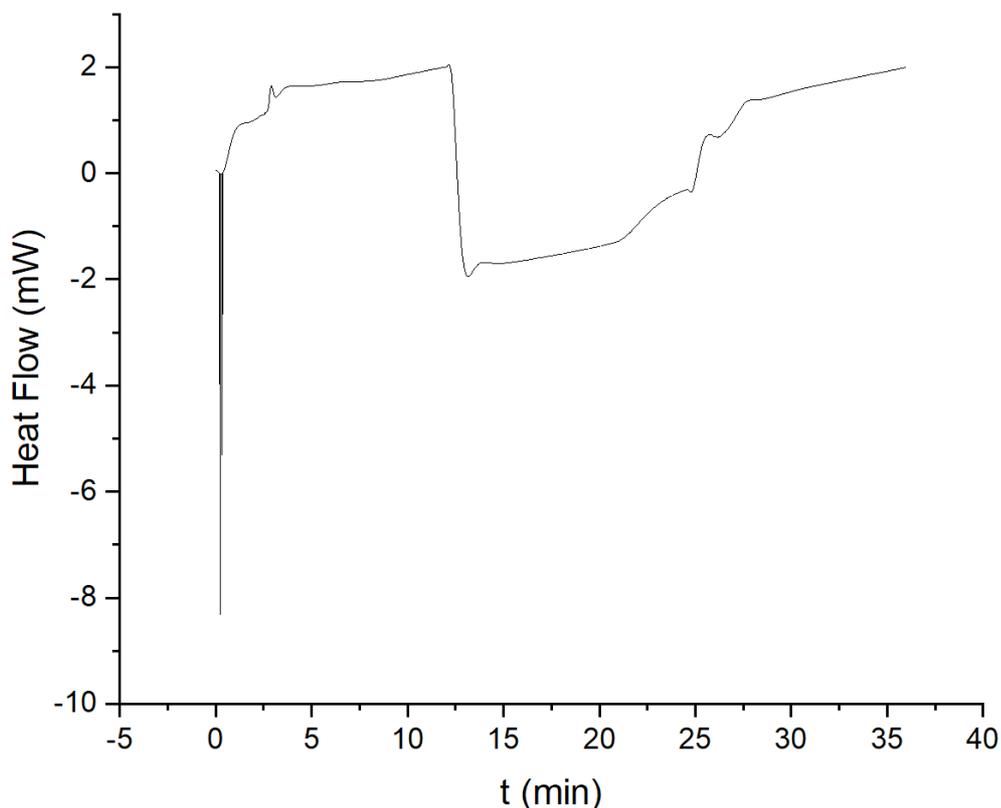


Figura 12: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-*ran*-MA)) 50/50, flusso di calore (mW) in funzione del tempo (min).

I valori ottenuti della T_g (riportati in **Tabella 7**) sono quelli determinati dalla transizione vetrosa avvenuta durante la seconda rampa di riscaldamento, dato che essi forniscono una migliore stima di questo parametro. La presenza del rilassamento entalpico durante la transizione vetrosa nella prima rampa di riscaldamento complica l'identificazione dell'*onset* necessario per determinare la T_g .

È stata seguita la medesima procedura per l'elaborazione degli altri tracciati DSC (vedi **Appendice**).

BMA/MA	T_g (°C)
40/60	-1.15
45/55	2.13
50/50	4.78
55/45	9.70
60/40	12.14

Tabella 7: temperatura di transizione vetrosa (T_g) per i cinque copolimeri (p-(BMA-*ran*-MA)) sintetizzati.

4. CONCLUSIONI E RICERCA FUTURA

I copolimeri (p-(BMA-*ran*-MA)) sintetizzati presentano composizioni molto diverse dalla composizione *target*, come determinato dagli spettri ¹H-NMR (vedi **Tabella 5**).

Questo può essere osservato già nella soluzione a inizio polimerizzazione: ciò è dovuto all'elevata volatilità dell'acrilato di metile (MA), che viene allontanato in quantità ingenti dalla soluzione di polimerizzazione flussando Ar, come illustrato nella sezione sperimentale.

Le composizioni dei prodotti purificati cadono fuori dal range di interesse per lo studio delle proprietà autoriparanti e differiscono molto dai valori desiderati (BMA/MA 40/60-60/40), pertanto nonostante fossero già stati depositati i film sui substrati di Si per *spin coating*, non sono state effettuate prove di rigenerazione.

Si conclude che sono necessari ulteriori esperimenti per studiare le proprietà autorigeneranti di (p-(BMA-*ran*-MA)): innanzitutto è fondamentale ottenere un maggior controllo sulla composizione della soluzione dopo aver rimosso l'aria dall'ambiente di reazione, evitando un'eccessiva evaporazione del MA.

Una volta sintetizzati copolimeri di composizione più vicina a quella *target*, all'interno dell'intervallo di interesse per lo studio delle proprietà autorigeneranti, è possibile depositare film su substrati di Si con la metodologia consolidata ed esposta nella sezione sperimentale. È quindi possibile fare ulteriori analisi dei film, come la determinazione dello spessore mediante ellissometria, e lo studio delle proprietà autoriparanti.

5. BIBLIOGRAFIA

[1]: Yang, Y.; Urban, M. W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7446-7467

[2]: Wang, S.; Urban, M. W. *Nature Reviews Materials* **2020**, *5*, 562-583

[3]: Urban, M. W.; Davydovich, D.; Yang, Y.; Demir, T.; Zhang, Y.; Casablanca, L. *Science* **2018**, *362*, 220-225

[4]: Wang, S.; Urban, M. W. *Nature Reviews Materials* **2020**, *5*, 562-583

[5]: Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039

[6]: Immagine adattata da Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039

[7]: Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039

[8]: Parker, M. J. "Test Methods for Physical Properties" in *Comprehensive Composite Materials*; Kelly, A.; Zweben, C. (Eds.); Pergamon: 2000; pp 183-226

6. APPENDICE

6.1. Spettri $^1\text{H-NMR}$

In ogni spettro sono visibili le aree utilizzate per il calcolo della conversione e della percentuale dei due comonomeri nella soluzione a inizio polimerizzazione (0h) e nel prodotto purificato. Sono stati riportati i *chemical shift* solo dei picchi rilevanti per l'elaborazione dati.

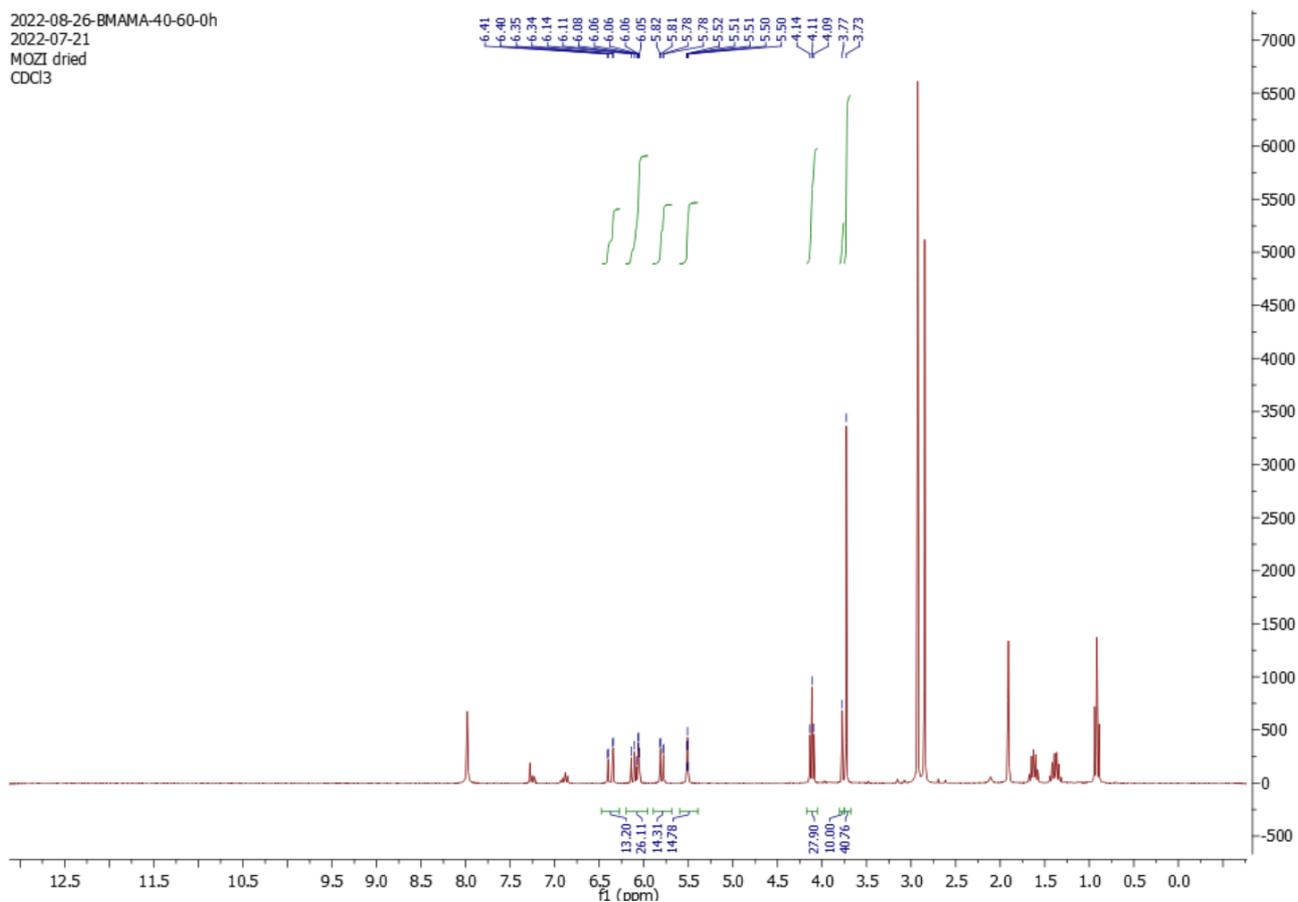


Figura S1: spettro $^1\text{H-NMR}$ della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 40/60 a 0h.

2022-08-26-BMAMA-40-60-48h
2022-07-21
MOZI dried
CDCl₃

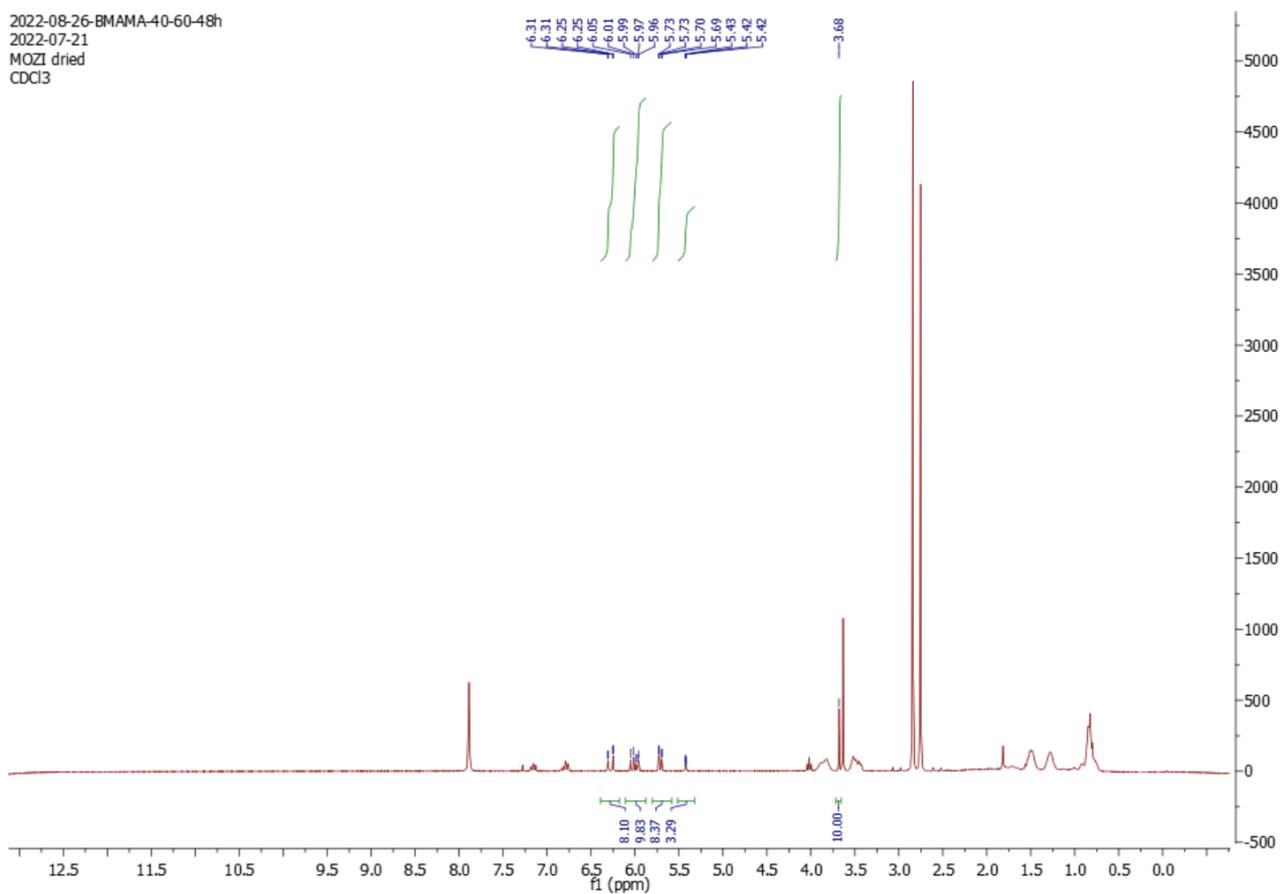


Figura S2: spettro ¹H-NMR della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 40/60 a 48h.

2022-08-30-BMAMA-40-60-purif
2022-07-21
MOZI dried
CDCl₃

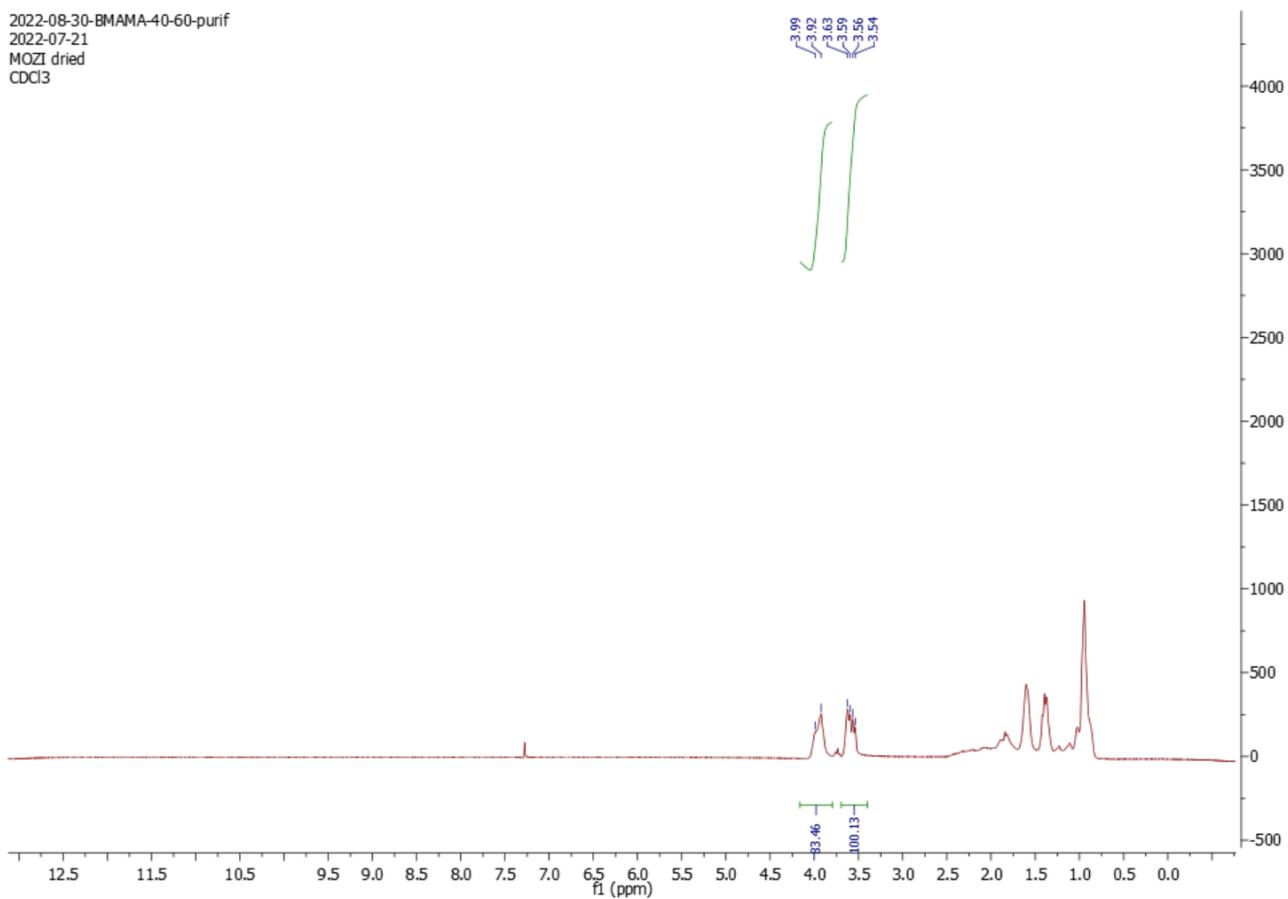


Figura S3: spettro ¹H-NMR del polimero purificato (p-(BMA-ran-MA)) 40/60.

2022-08-04-BMAMA-45-55-0h
2022-07-21
MOZI dried
CDCl3

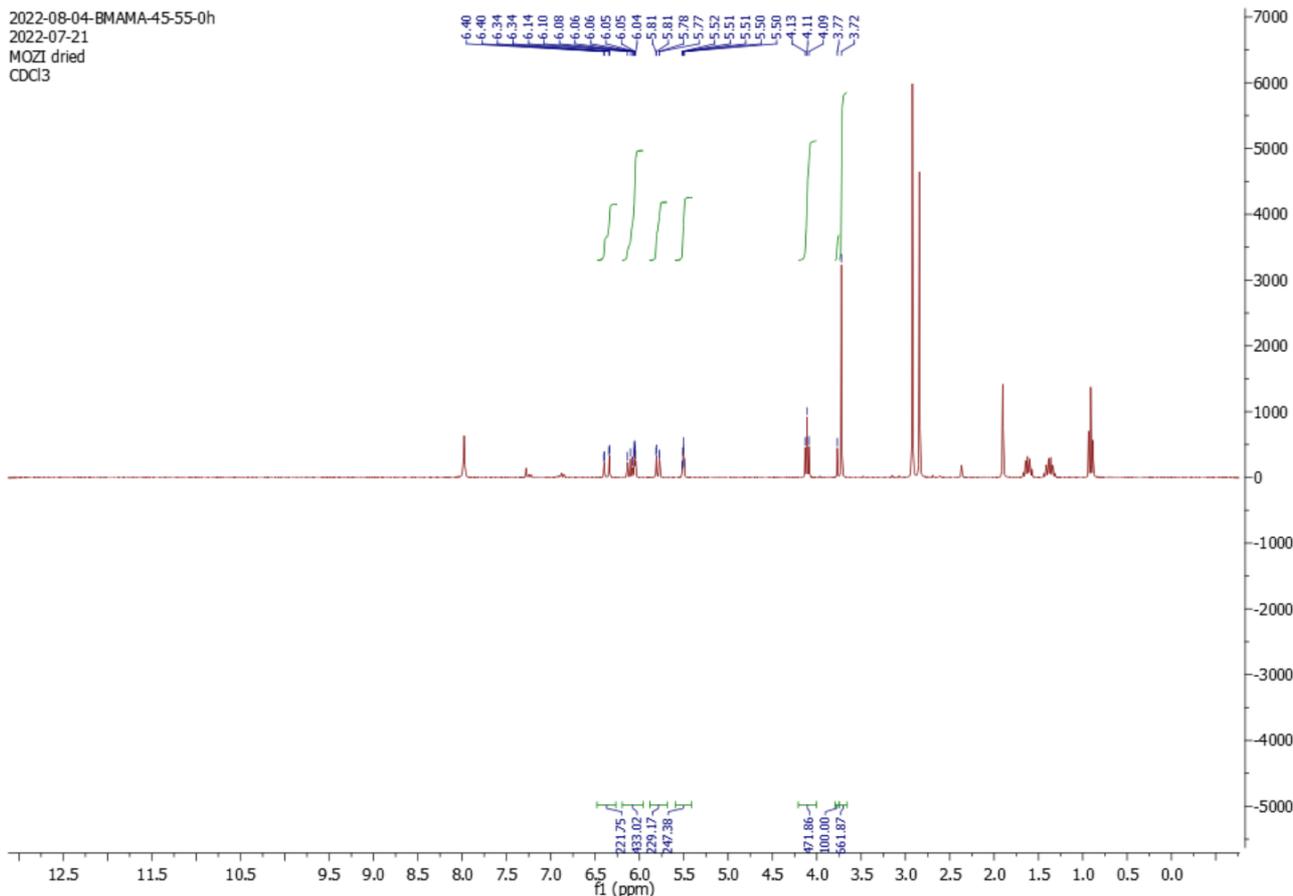


Figura S4: spettro $^1\text{H-NMR}$ della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 45/55 a 0h.

2022-08-04-BMAMA-45-55-48h
2022-07-21
MOZI dried
CDCl3

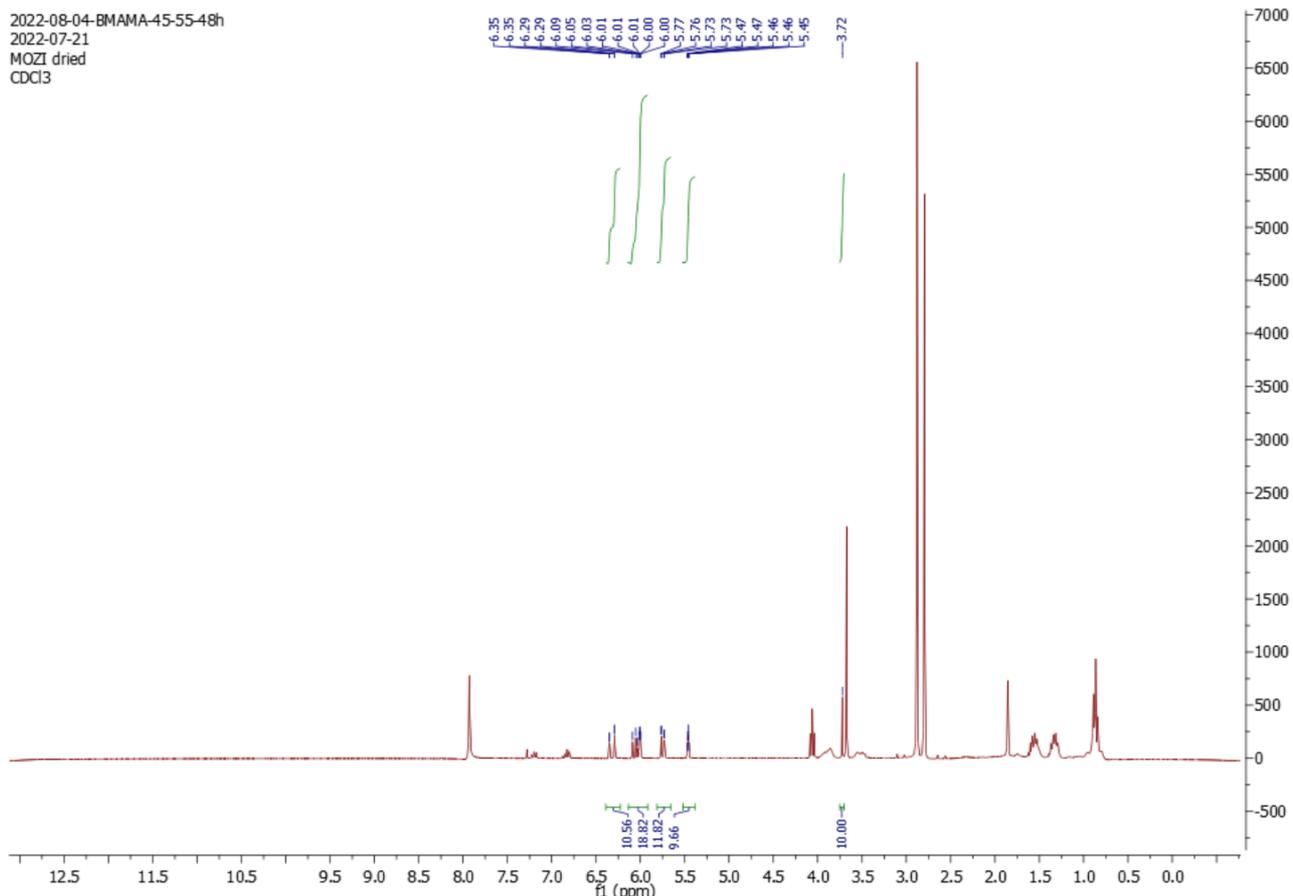


Figura S5: spettro $^1\text{H-NMR}$ della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 45/55 a 48h.

2022-08-05-BMAMA-45-55-purif
2022-07-21
MOZI dried
CDCl₃

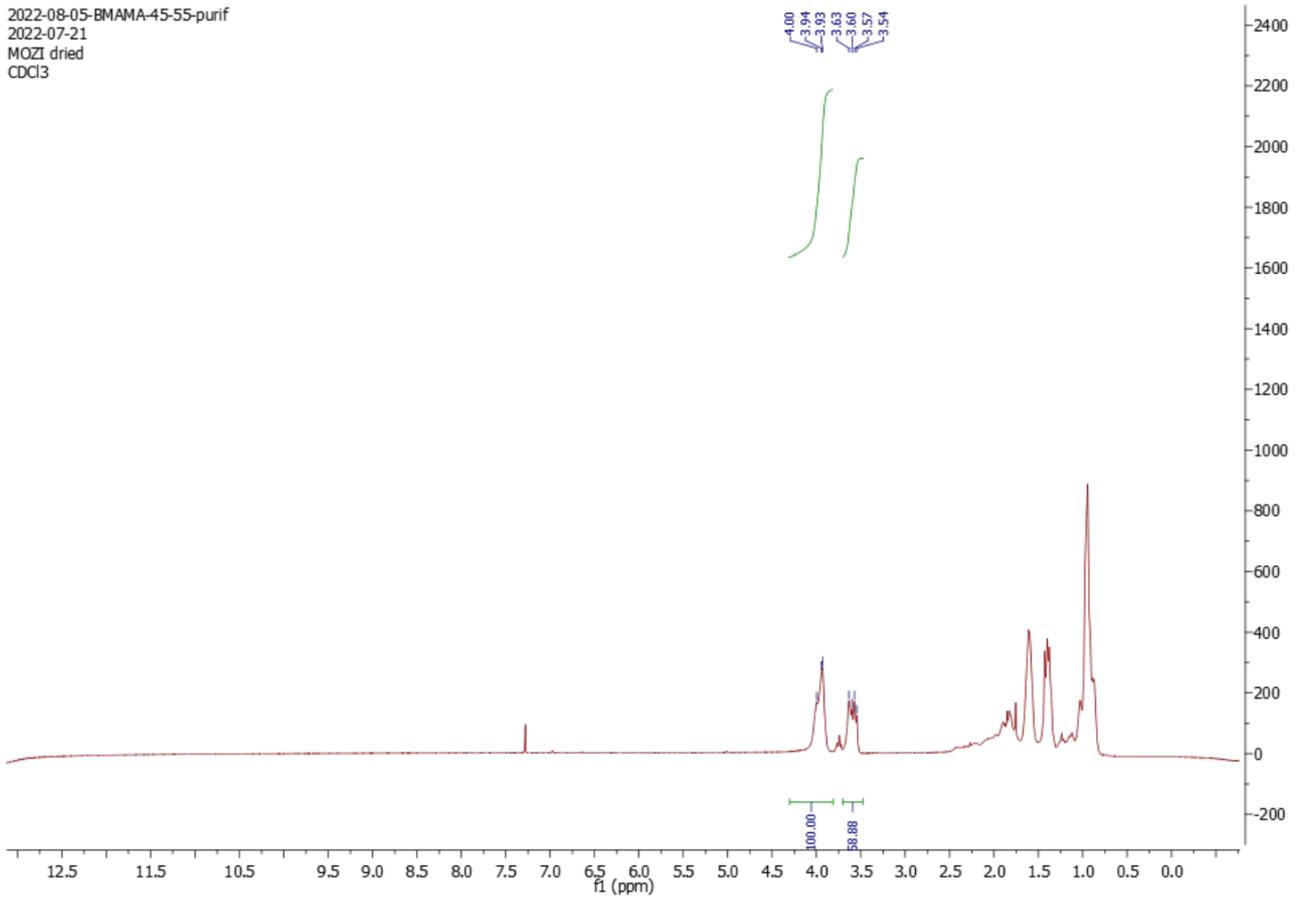


Figura S6: spettro ¹H-NMR del polimero purificato (p-(BMA-ran-MA)) 45/55.

2022-08-04-BMAMA-55-45-0h
2022-07-21
MOZI dried
CDCl₃

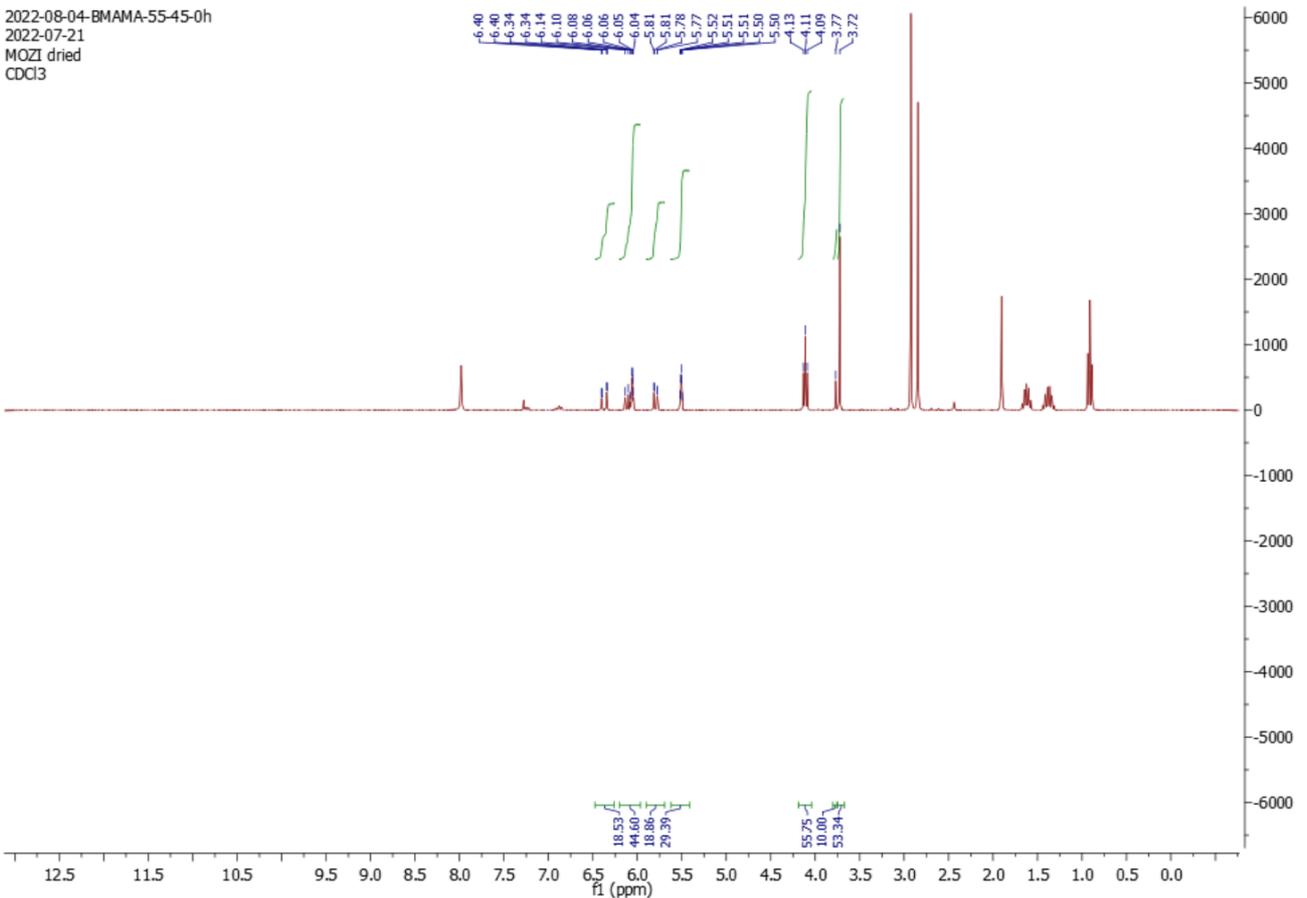


Figura S7: spettro ¹H-NMR della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 55/45 a 0h.

2022-08-05-BMAMA-55-45-48h
2022-07-21
MOZI dried
CDCl₃

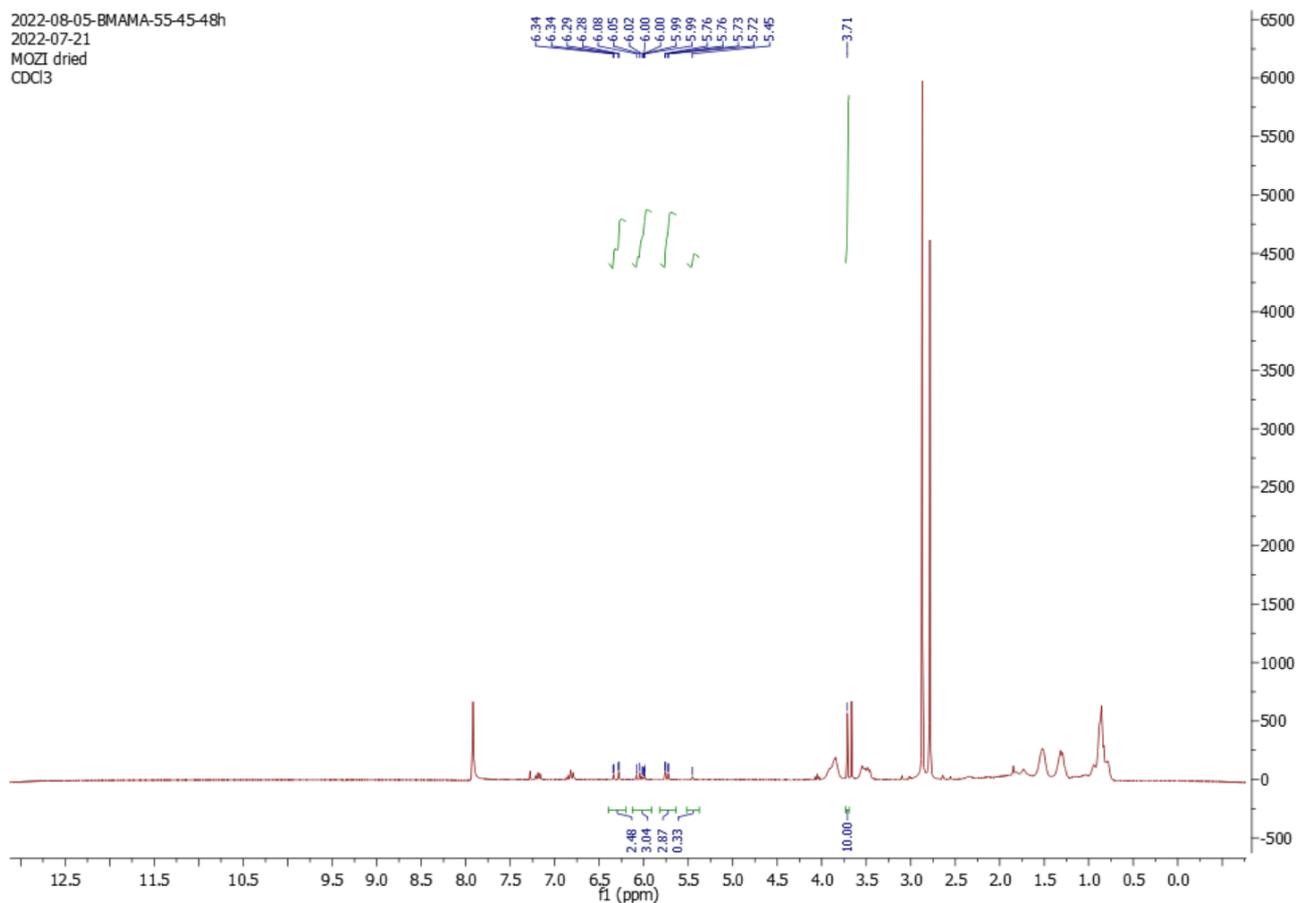


Figura S8: spettro ¹H-NMR della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 55/45 a 48h.

2022-08-05-BMAMA-55-45-purif
2022-07-21
MOZI dried
CDCl₃

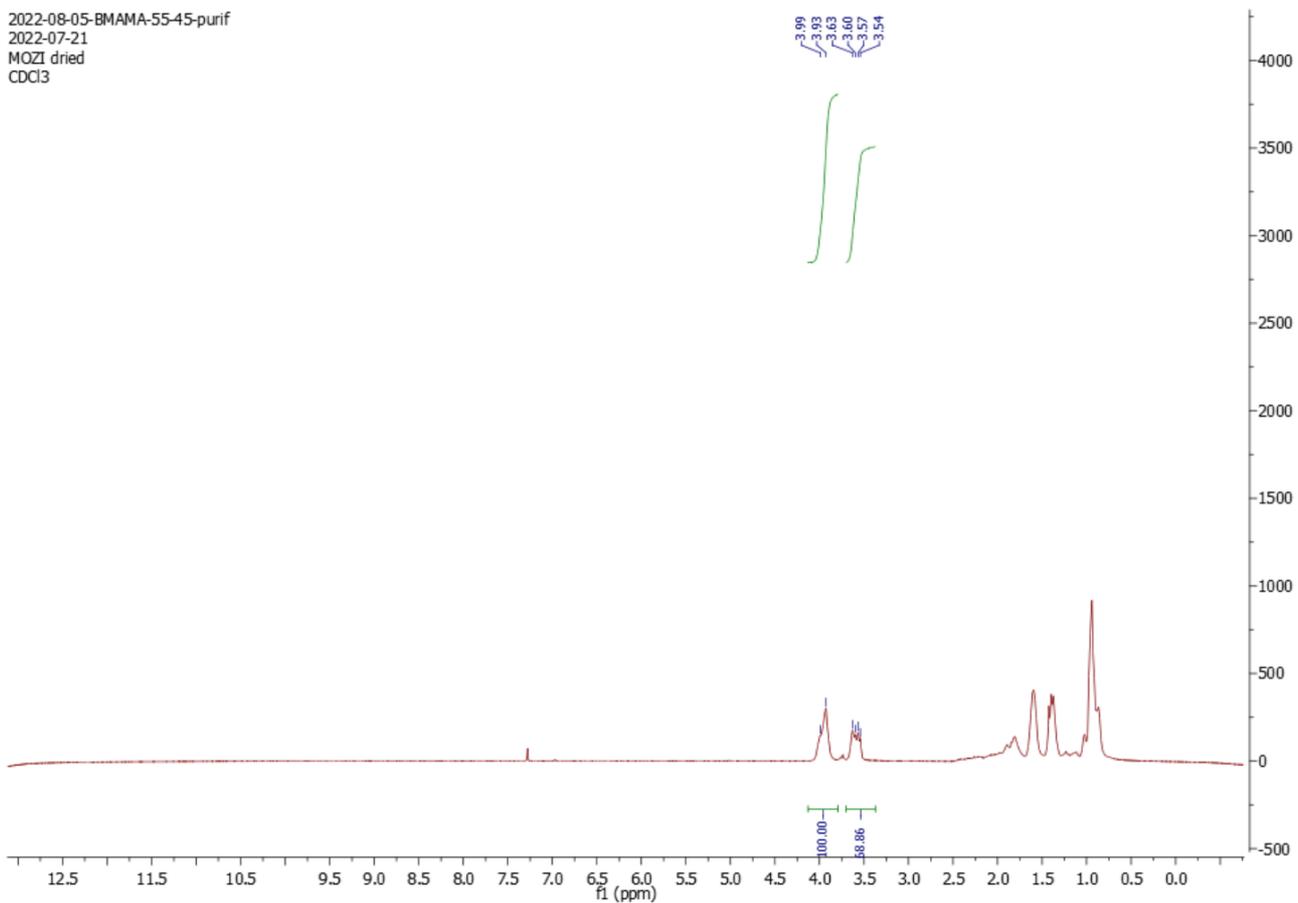


Figura S9: spettro ¹H-NMR del polimero purificato (p-(BMA-ran-MA)) 55/45.

2022-08-26-BMAMA-60-40-0h
2022-07-21
MOZI dried
CDCl3

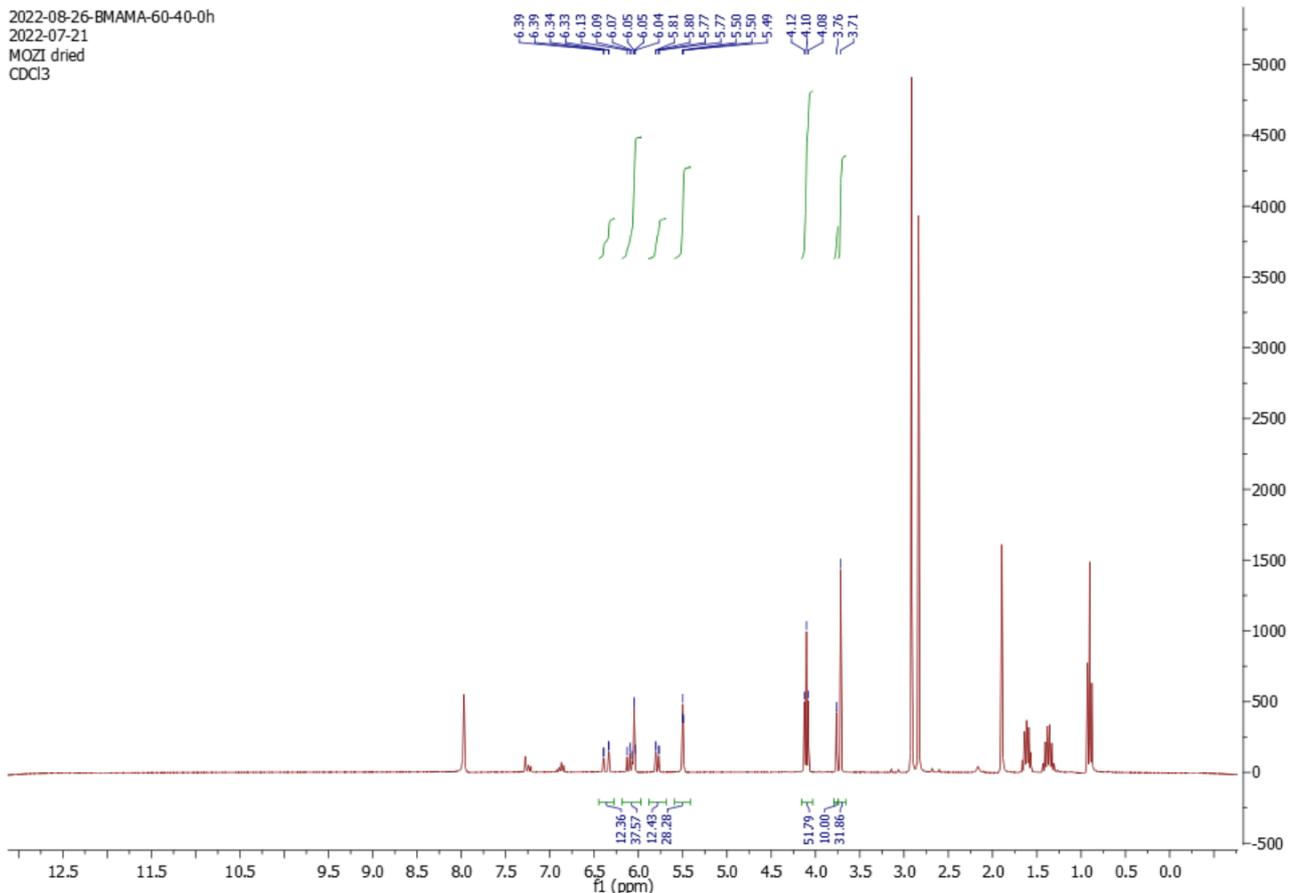


Figura S10: spettro ¹H-NMR della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 60/40 a 0h.

2022-08-26-BMAMA-60-40-48h
2022-07-21
MOZI dried
CDCl3

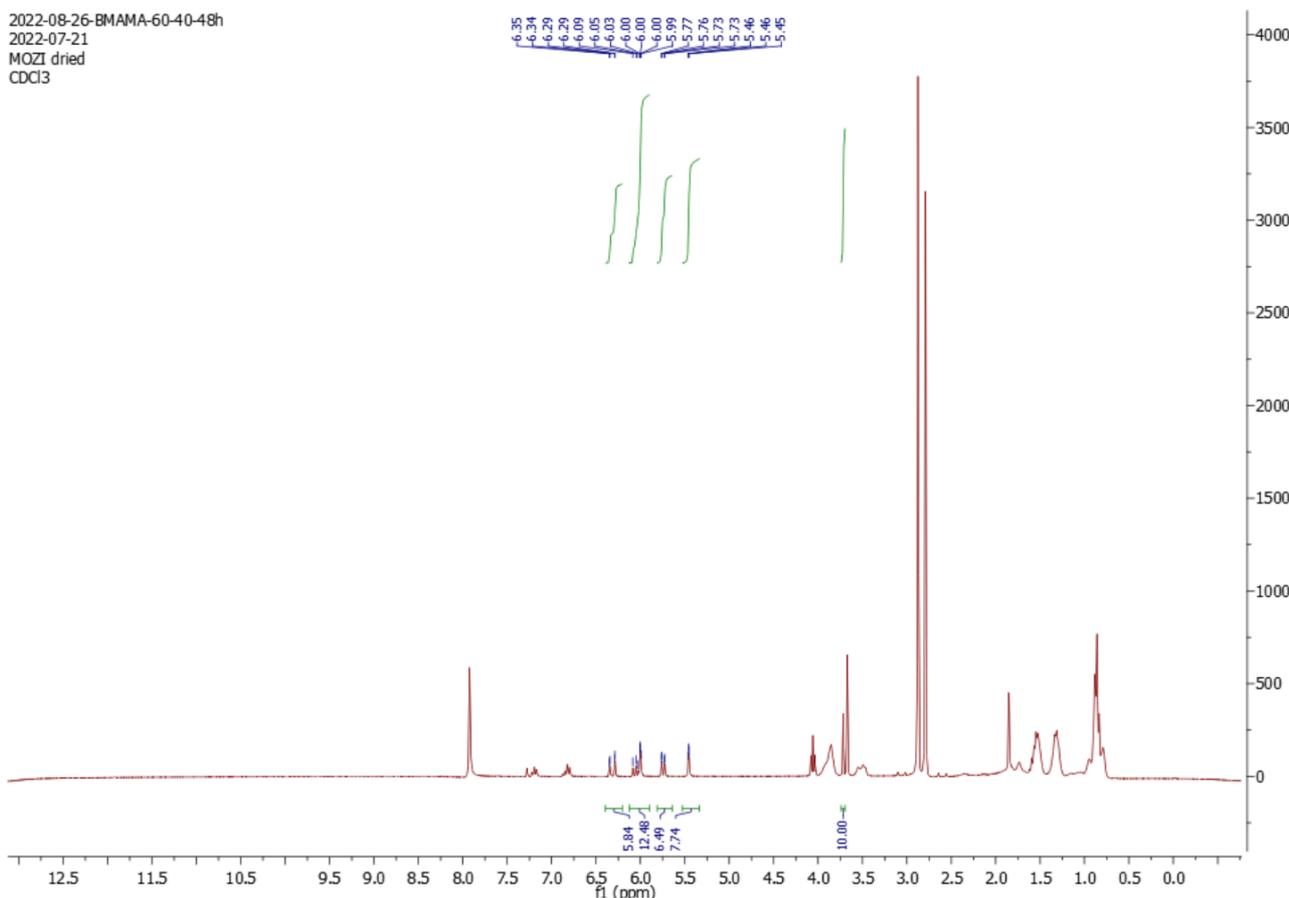


Figura S11: spettro ¹H-NMR della soluzione di polimerizzazione BMA/MA 60/40 a 48h.

2022-08-30-BMAMA-60-40-purif
2022-07-21
MOZI dried
CDCl3

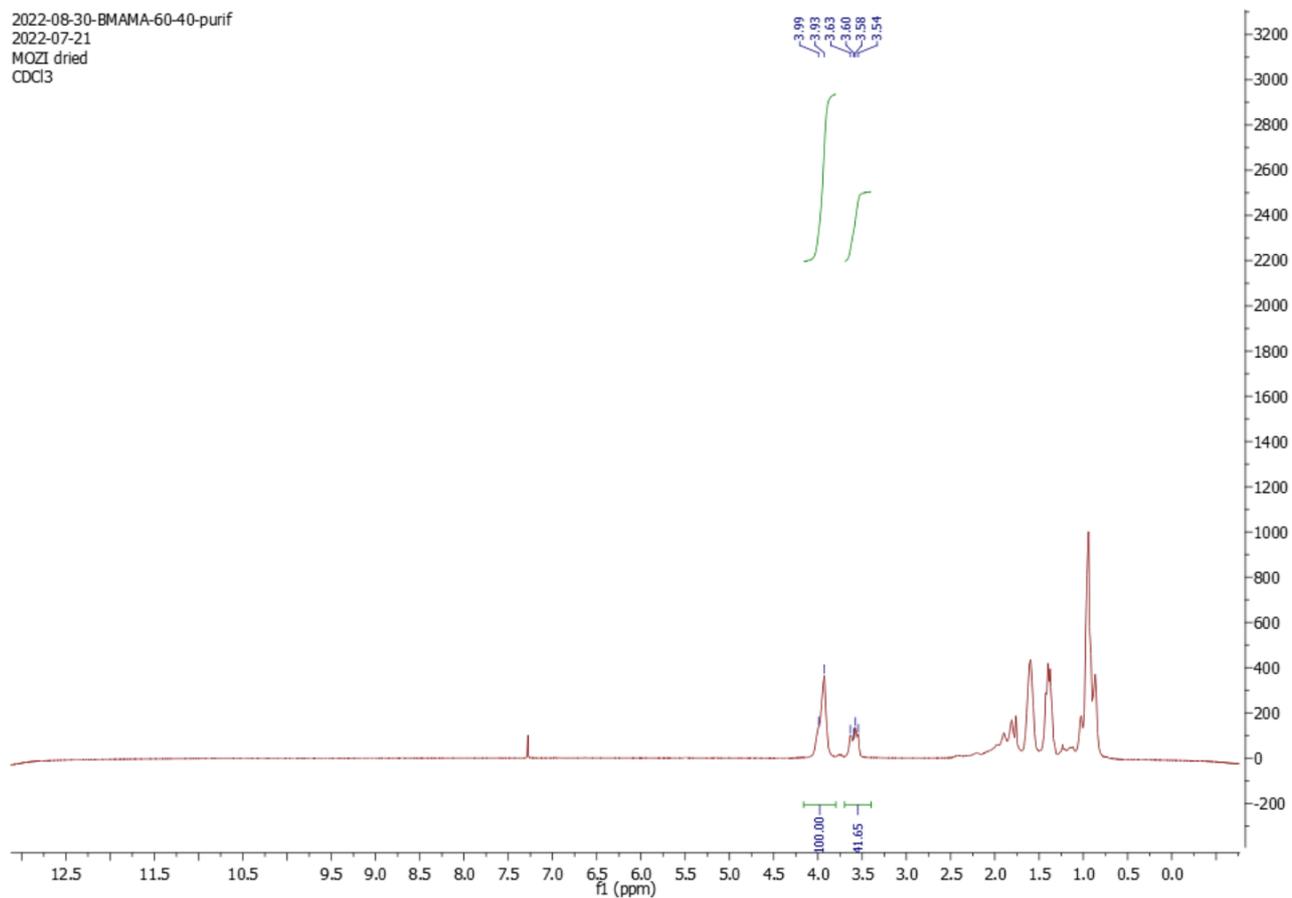


Figura S12: spettro $^1\text{H-NMR}$ del polimero purificato (p-(BMA-ran-MA)) 60/40.

6.2. Cromatogrammi GPC

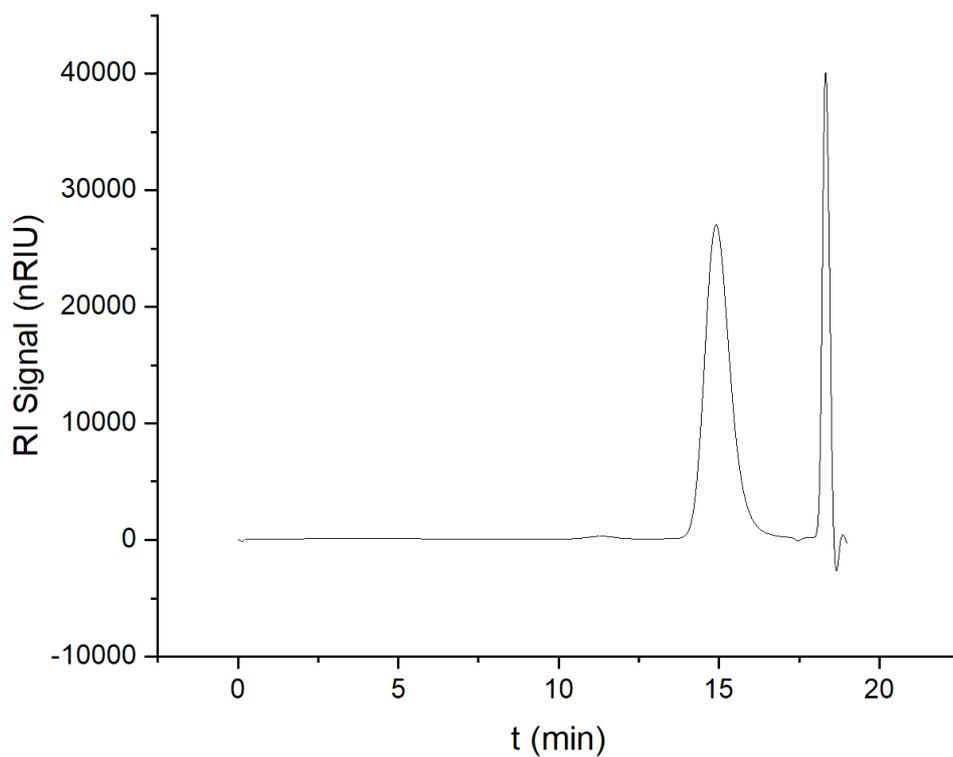


Figura S13: cromatogramma GPC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 40/60.

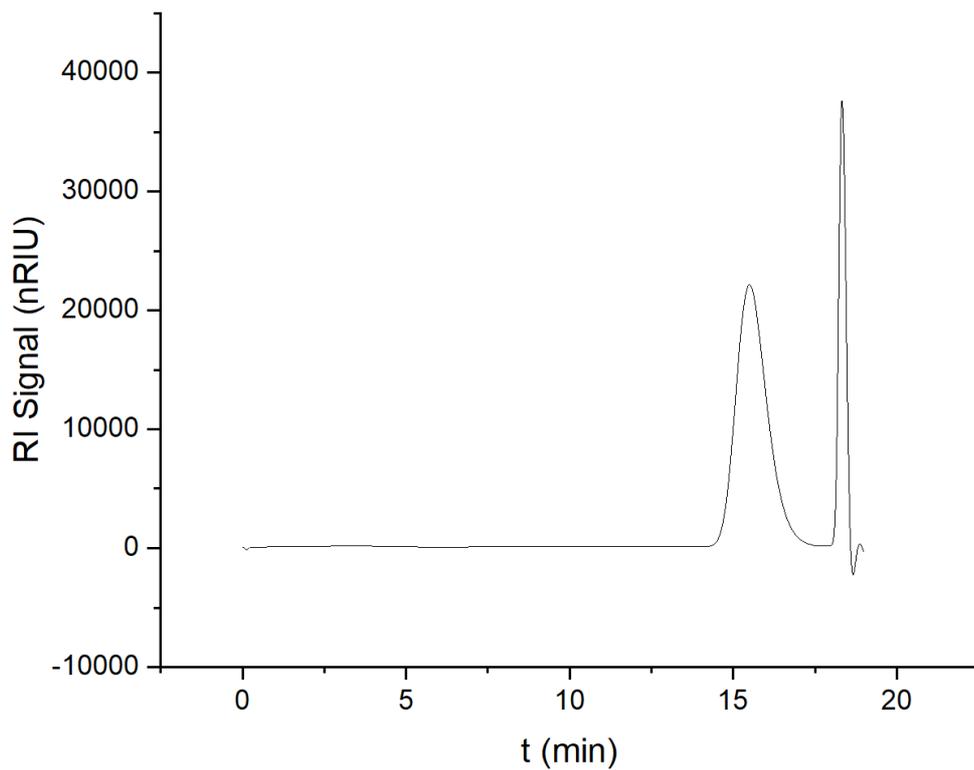


Figura S14: cromatogramma GPC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 45/55.

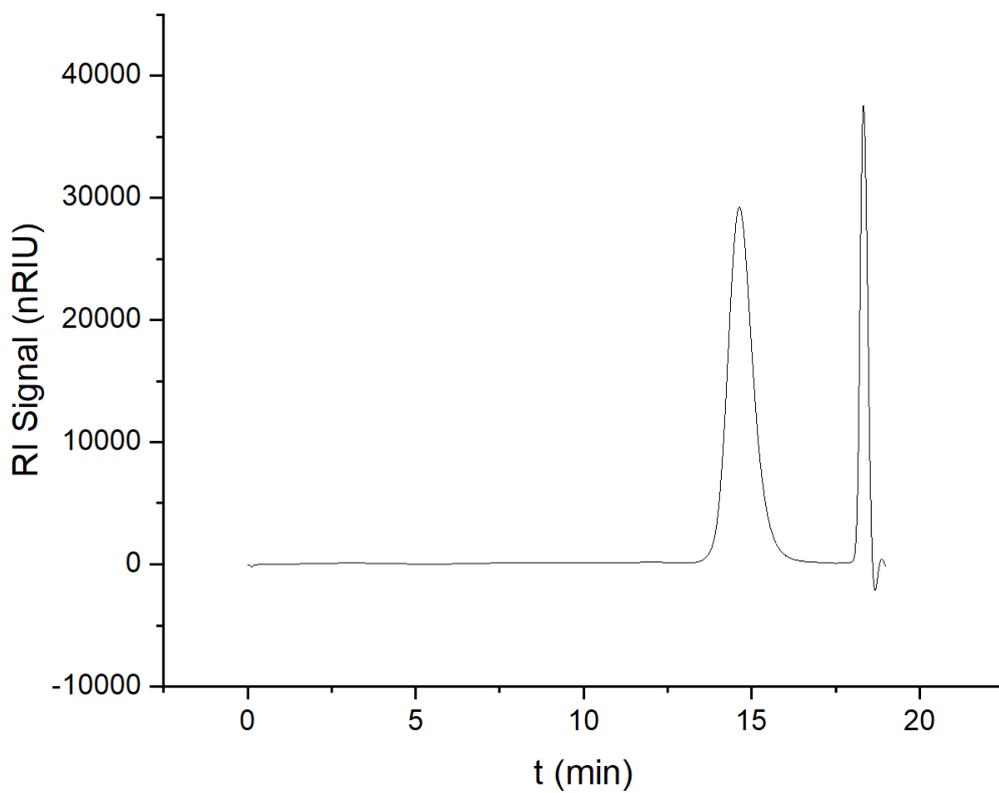


Figura S15: cromatogramma GPC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 55/45.

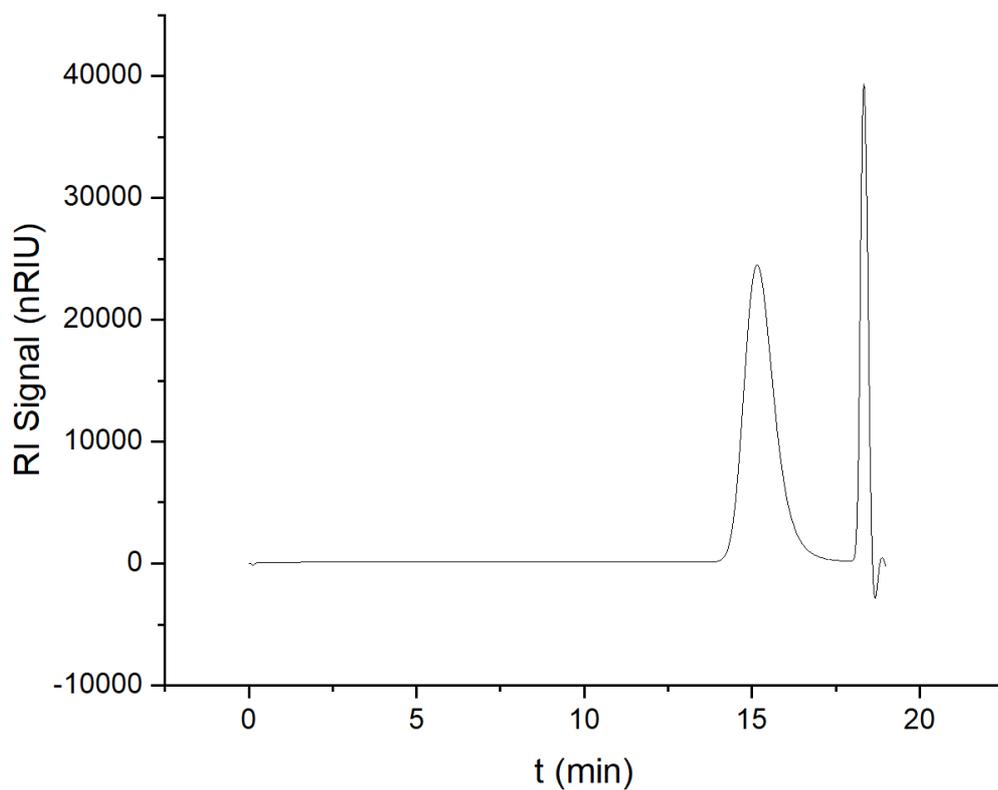


Figura S16: cromatogramma GPC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 60/40.

6.3. Tracciati DSC

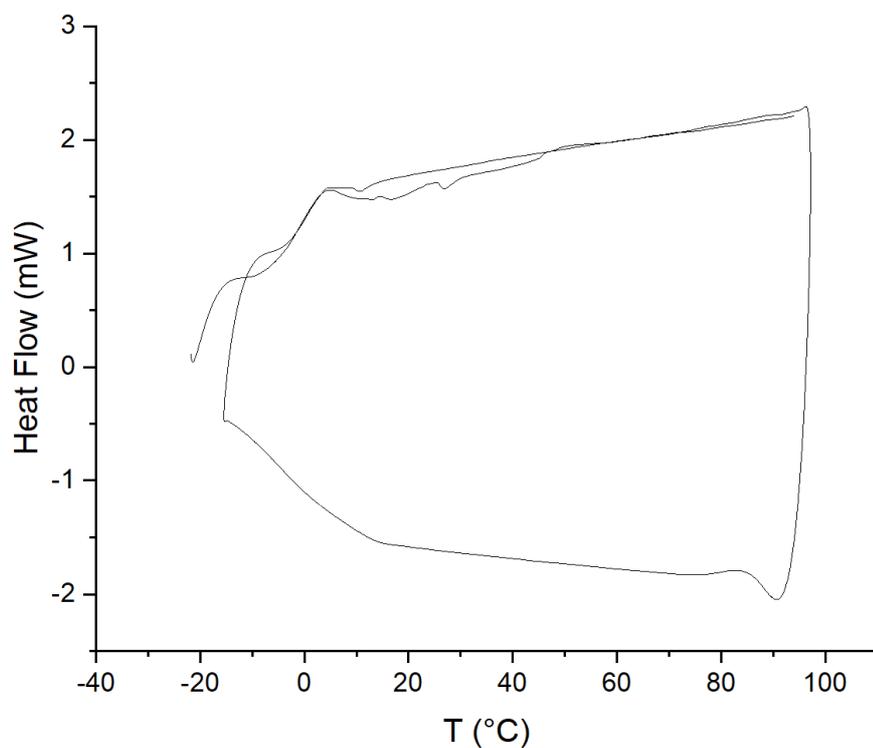


Figura S17: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 40/60, flusso di calore (mW) in funzione della temperatura (°C).

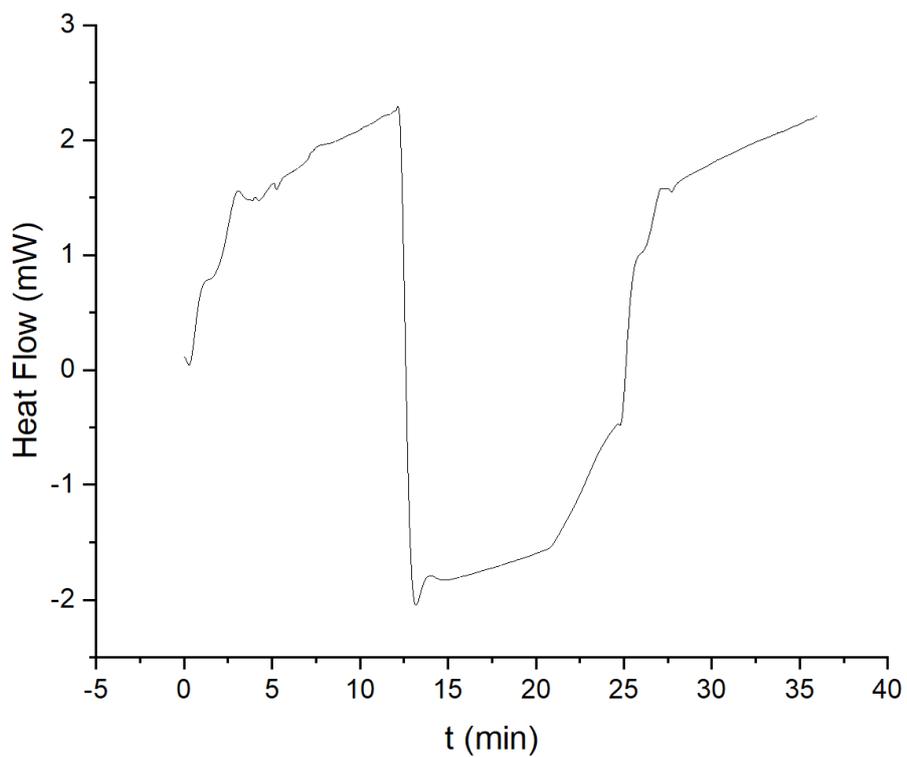


Figura S18: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 40/60, flusso di calore (mW) in funzione del tempo (min).

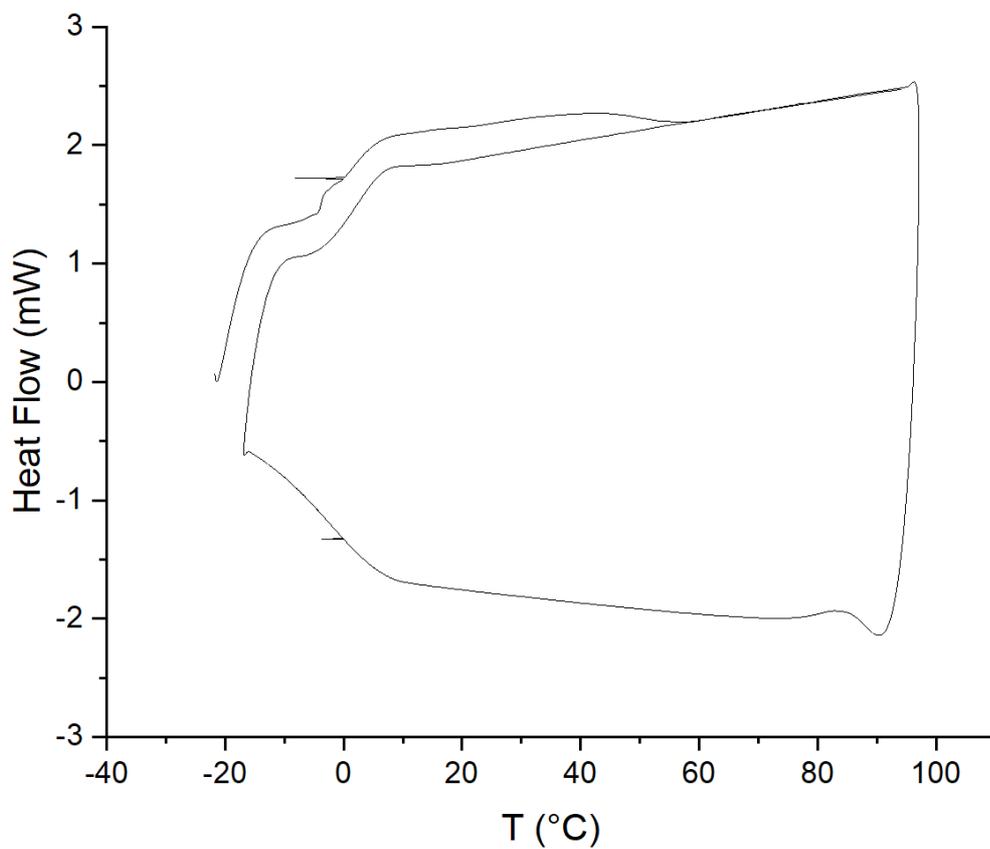


Figura S19: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 45/55, flusso di calore (mW) in funzione della temperatura (°C).

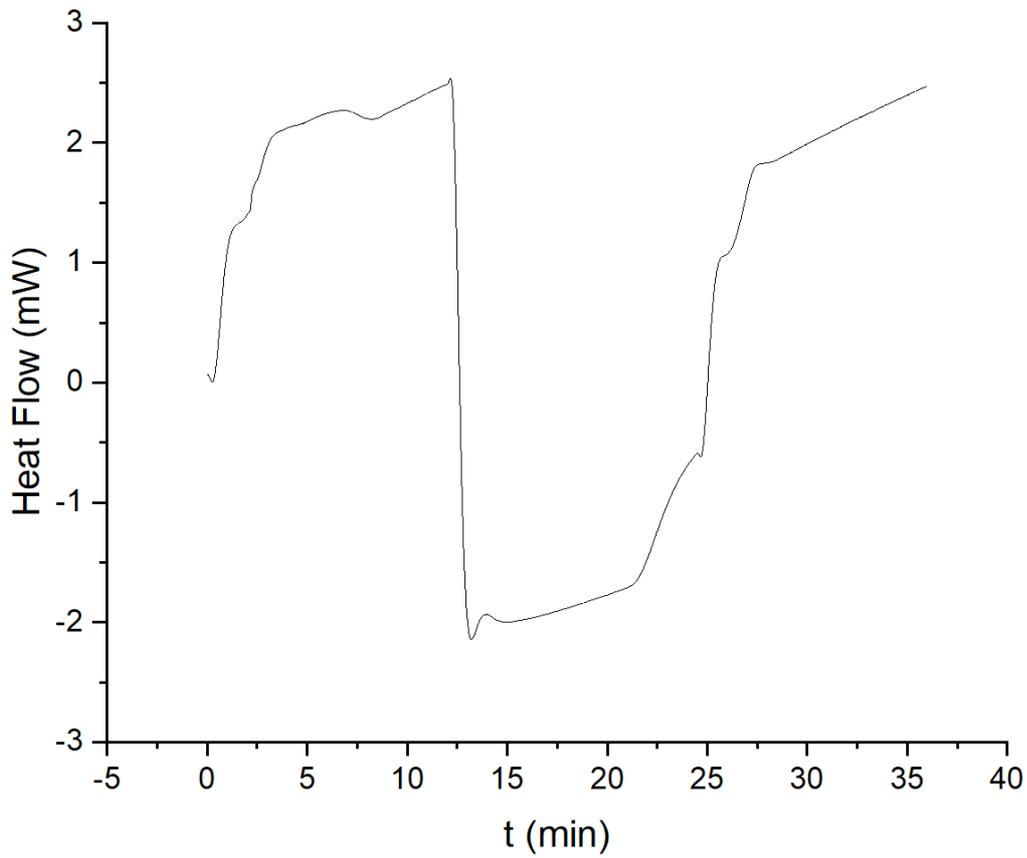


Figura S20: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 45/55, flusso di calore (mW) in funzione del tempo (min).

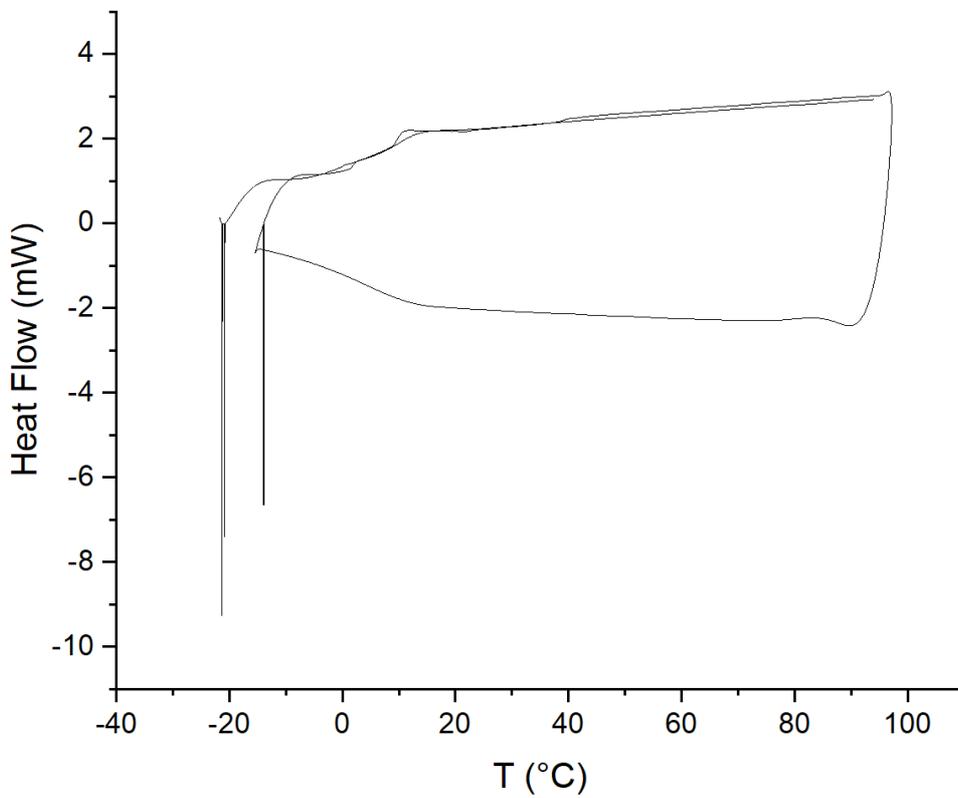


Figura S21: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 55/45, flusso di calore (mW) in funzione della temperatura (°C).

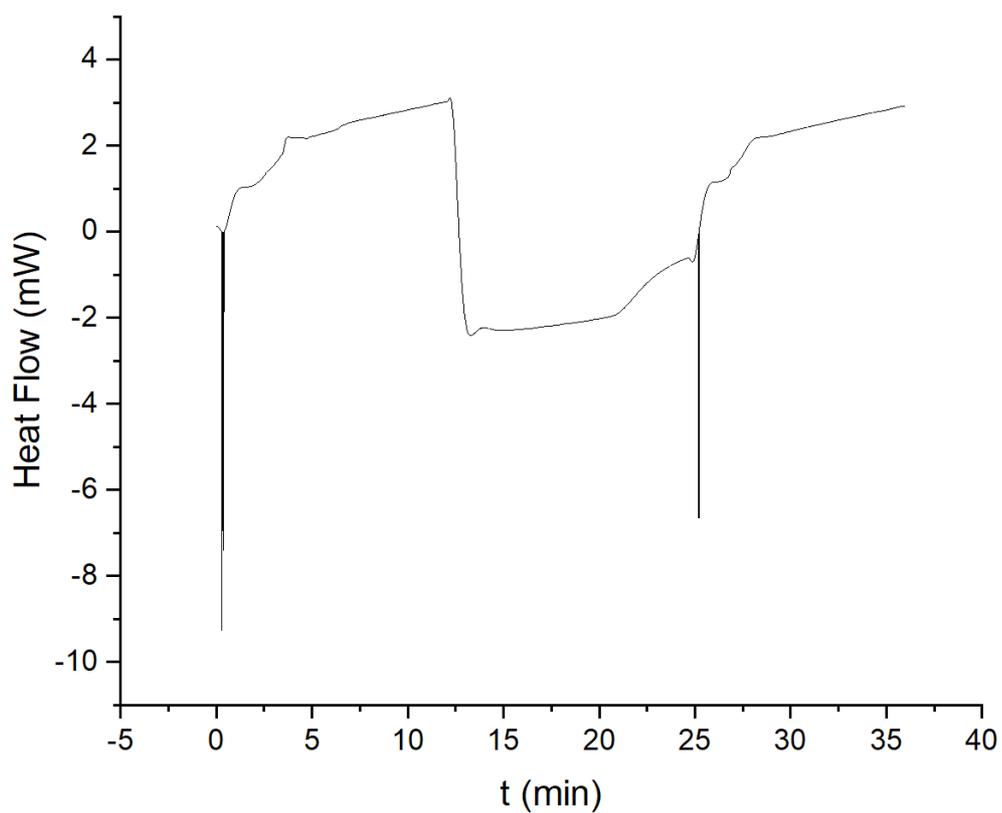


Figura S22: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 55/45, flusso di calore (mW) in funzione del tempo (min).

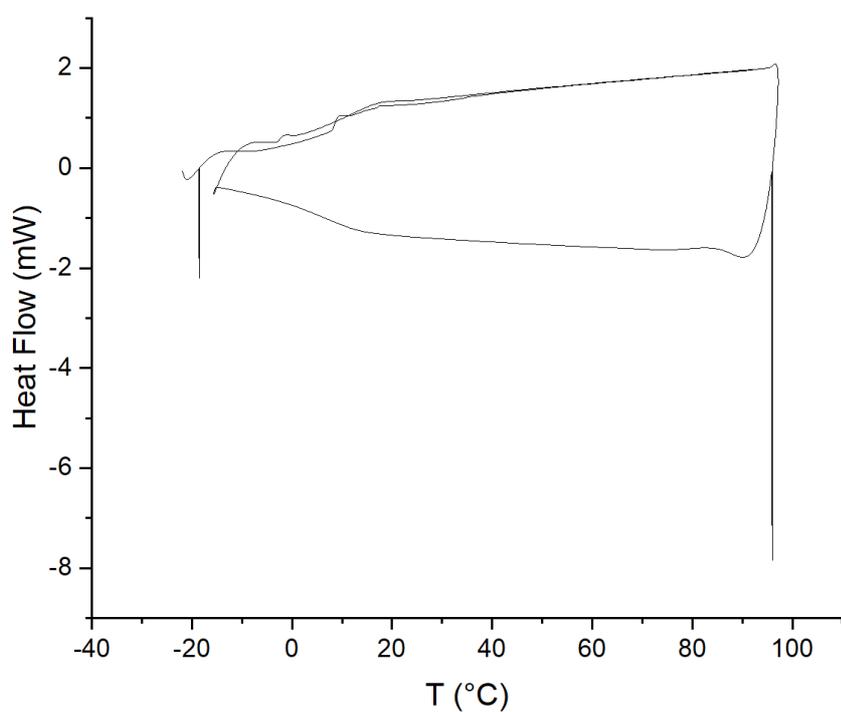


Figura S23: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 60/40, flusso di calore (mW) in funzione della temperatura (°C).

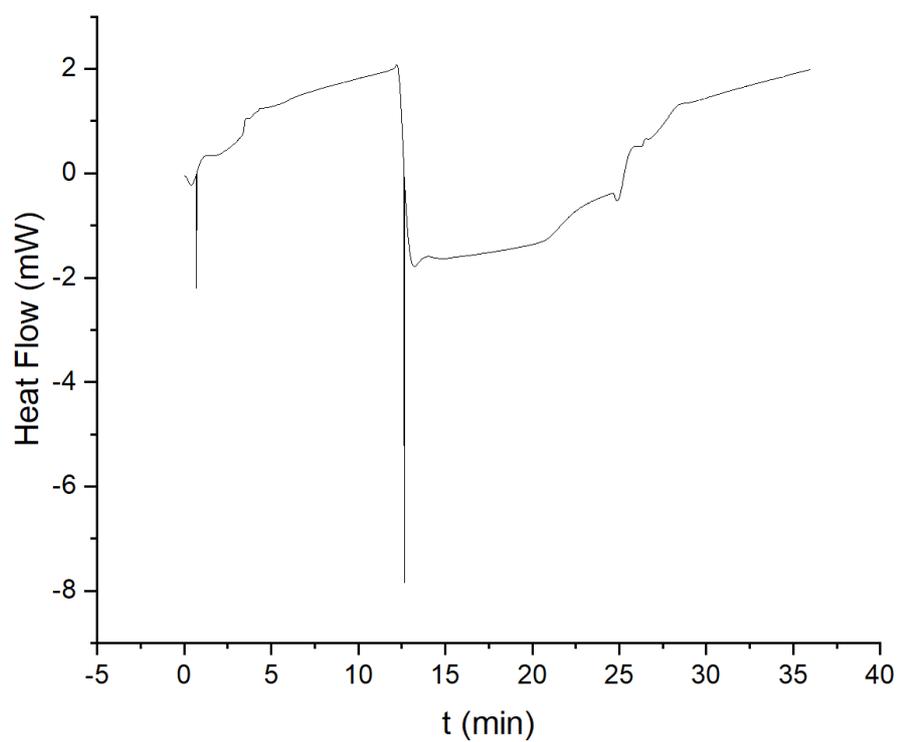


Figura S24: tracciato DSC del copolimero (p-(BMA-ran-MA)) 60/40, flusso di calore (mW) in funzione del tempo (min).