

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Valutazione del ruolo della dispersità
in elettroliti polimerici a base di ossido di etilene**

Relatore: Prof.ssa Francesca Lorandi

Correlatore: Prof.ssa Carla Marega

Controrelatore: Prof. Mirko Zerbetto

Laureanda: Anna Vigolo

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

Indice

Indice	i
Lista dei simboli e delle abbreviazioni	v
1. Introduzione	1
1.1 Elettroliti polimerici.....	1
1.1.1 Elettroliti liquidi: vantaggi e svantaggi.....	4
1.1.2 Elettroliti allo stato solido: caratteristiche generali	5
1.1.3 Elettroliti polimerici (SPEs): vantaggi e svantaggi	6
1.1.4 Poli(etilene ossido) come elettrolita polimerico	7
1.1.5 Meccanismo di conduzione nel PEO.....	8
1.1.6 Elettroliti a base di polimeri a pettine	10
1.1.7 Utilizzo di P(OEG)MA e di P(OEG)A negli SPEs.....	11
1.1.8 Correlazione struttura proprietà negli SPEs	12
1.1.9 Applicazioni attuali e future delle LMBs a base di SPEs.....	15
1.2 Polimerizzazioni radicaliche a disattivazione reversibile.....	15
1.2.1 Tecniche di polimerizzazione radicalica controllata	15
1.2.2 Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (ATRP)	18
1.2.3 Controllo della crescita nelle reazioni ATRP	19
1.2.4 Correlazione struttura-reattività nell'ATRP.....	20
1.2.5 Processi ATRP	21
1.2.6 ATRP ARGET.....	22
1.2.6.1 Meccanismo ATRP ARGET	22
1.2.6.2 ATRP ARGET in ambiente acquoso	23
1.3 Dispersità della catena principale e delle catene laterali.....	24
1.3.1 Dispersità della catena principale	24
1.3.1.1 Metodi per variare la dispersità della catena principale in ATRP	25
1.3.1.2 Impatto della dispersità della catena principale sulle proprietà dei polimeri	26
1.3.2 Dispersità strutturale delle catene laterali.....	27
1.3.2.1 Impatto della dispersità strutturale delle catene laterali.....	28

1.3 Scopo della tesi.....	30
2. Materiali e metodi.....	33
2.1 Materiali.....	33
2.2 Procedure.....	33
2.2.1 Purificazione dei monomeri commerciali in monomeri discreti.....	33
2.2.2 Cromatografia liquida ad altissime prestazioni (UPLC).....	34
2.2.3 Ionizzazione elettro-nebulizzazione/Spettrometria di massa – Cromatografia liquida ad alte prestazioni (ESI/MS-HPLC).....	34
2.2.4 Procedura di preparazione della miscela di reazione.....	35
2.2.5 ARGET ATRP.....	35
2.2.6 Procedura di purificazione dei polimeri e stoccaggio.....	35
2.2.7 Procedura di mescolamento dei polimeri ai sali di Litio.....	36
2.2.8 Preparazione della cella di conducibilità.....	36
2.2.9 Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	37
2.2.10 Analisi termo gravimetrica (TGA).....	37
2.2.11 Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica.....	38
2.3 Metodi Analitici.....	38
2.3.1 Spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica (PEIS).....	38
2.3.2 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare del protone (¹ H-NMR) e del carbonio (¹³ C-NMR).....	41
2.3.3 Cromatografia a permeazione di gel (GPC).....	42
3. Risultati e discussione.....	43
3.1 Sintesi di P(OEG)_pMA e di P(OEG)₈MA tramite ARGET ATRP e caratterizzazioni.....	43
3.2.1 Caratterizzazione di P(OEG) _p MA e di P(OEG) ₈ MA dopo aggiunta di LiTFSI.....	51
3.2.2 Misure di conducibilità di P(OEG) _p MA/LiTFSI e P(OEG) ₈ MA/LiTFSI.....	52
3.2 Sintesi di P(OEG)_pA e di P(OEG)₈A tramite ARGET ATRP e caratterizzazioni.....	56
3.2.1 Caratterizzazione di P(OEG) _p A e di P(OEG) ₈ A dopo aggiunta di LiTFSI.....	61
3.2.2 Misure di conducibilità di P(OEG) _p A/LiTFSI e P(OEG) ₈ A/LiTFSI.....	62
3.3 P(OEG)_{mp}MA.....	65
3.3.1 Monomeri.....	66
3.3.2 Sintesi di P(OEG) _{mp} A tramite ARGET ATRP e caratterizzazioni.....	68

3.2.3 Misure di conducibilità di P(OEG) _{mp} MA/LiTFSI	70
3.4 Discussione.....	73
4. Conclusioni e prospettive	74
Bibliografia	77
Appendice	85
Ringraziamenti.....	93

Lista dei simboli e delle abbreviazioni

¹H-NMR	risonanza magnetica nucleare al protone	HEBIB	2-idrossietile 2-bromoisobutirrato
¹³C-NMR	risonanza magnetica nucleare al carbonio	HPLC	cromatografia liquida ad alta prestazione
A	fattore pre-esponenziale	ICEs	motori a combustione interna
ACN	acetonitrile	<i>i.e.</i>	<i>id est</i>
AGET	attivatore generato per trasferimento elettronico	In	iniziatore
Ar	argon	k_{act}	costante cinetica di attivazione
ARGET	attivatore rigenerato per trasferimento elettronico	K_{ATRP}	costante di equilibrio ATRP
Asc AC	acido ascorbico	k_{deact}	costante cinetica di disattivazione
ATRP	polimerizzazione radicalica per trasferimento di atomo	KMnO₄	permanganato di potassio
Br	bromo	<i>l</i>	spessore
C	condensatore	L	legante
CDCl₃	cloroformio deuterato	Li	litio
Cl	cloro	LiTFSI	litio
Conv	conversione		bis(trifluorometilsulfonyl)immide
Cu	rame	LIB	batteria al litio-ione
CuBr₂	bromuro di rame (II)	LMB	batteria al litio metallico
DCM	diclorometano	M	monomero
		M_0	massa molare dell'unità monomerica
DMF	dimetilformammide	MD	dinamica molecolare
DP	grado di polimerizzazione	MEHQ	metil etere idrochinone
DSC	calorimetria a scansione differenziale	MeOH	metanolo
E_a	energia di attivazione	M_n	peso molecolare medio numerico
EIS	spettroscopia di impedenza elettrochimica	mp	<i>more polydisperse</i>
EO	etilene ossido	MS	spettrometria di massa
<i>et al.</i>	et alii	M_w	peso molecolare medio ponderale
ESI	ionizzazione per elettro nebulizzazione	MWD	distribuzione di pesi molecolari
EtOAc	etil acetato	NaBr	bromuro di sodio
FRP	polimerizzazione radicalica libera	NaOH	idrossido di sodio
GPC	cromatografia a permeazione di gel	O₂	ossigeno
GPEs	elettroliti polimerici gel	OEG	oligo(etilene glicole)
<i>h</i>	ore	(OEG)A	oligo(etilene glicole) metil etere acrilato

(OEG)MA	oligo (etilene glicole) metil etere metacrilato
p	numero di unità OEG
PEO	poli(etilene ossido)
PEIS	spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica
PEs	elettroliti polimerici
P(OEG)A	poli (oligo(etilene ossido) metil etere acrilato)
P(OEG)MA	poli (oligo(etilene glicole) metil etere metacrilato)
r	concentrazione sali di litio
R	resistore
RAFT	polimerizzazione radicalica per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione
RDRP	polimerizzazione radicalica a disattivazione reversibile
R_p	velocità di reazione
RP	polimerizzazione radicalica
RX	alogenuro alchilico
SEC	cromatografia ad esclusione dimensionale
SEI	interfase elettrolita solido
SHE	elettrodo standard ad idrogeno
Si	silicio
SiO_x	ossido di silicio
SPEs	elettroliti solidi polimerici
SSEs	elettroliti allo stato solido
t	tempo
t_{Li^+}	numero di trasporto
T_d	temperatura di decomposizione
TGA	analisi termogravimetrica
UPLC	cromatografia liquida ad alte prestazioni
VFT	equazione Vogel-Fulcher-Tammann
X	alogeno
Z	impedenza
δ	<i>chemical shift</i>
\mathcal{D}	dispersità
Δm	variazione di massa
σ	conducibilità ionica

1. Introduzione

1.1 Elettroliti polimerici

Le batterie ricaricabili al litio-ione rappresentano una componente importante del panorama emergente della transizione energetica.¹ Era il 1991 quando la Sony Corporation ha introdotto la prima batteria ricaricabile al litio-ione (LIB). Questo ha promosso la commercializzazione delle LIBs ed il loro utilizzo in numerose applicazioni, come ad esempio in dispositivi elettronici portatili e in veicoli elettrici.² Circa 30 anni dopo, il settore delle batterie è ancora in costante crescita, grazie alla crescente domanda di batterie ricaricabili e, di conseguenza, ad una ricerca intensiva in questo campo.³

Prima dell'avvento delle LIBs ricaricabili, per oltre cento anni la nostra società è stata alimentata principalmente da motori a combustione interna (ICEs)—motori termici nei quali l'energia chimica è trasformata direttamente in energia meccanica attraverso la combustione di carburante e agenti ossidanti.⁴ Tuttavia, gli ICEs hanno una bassa efficienza energetica (<40%) e causano un notevole livello di inquinamento ambientale.⁵ Per questi motivi si è resa sempre più evidente la necessità di sviluppare metodi alternativi per la generazione, la conversione e l'immagazzinamento di energia sostenibile.

Le batterie ricaricabili possono convertire in modo reversibile energia chimica in elettricità con un'efficienza energetica maggiore degli ICEs, generando una minor quantità di gas serra.⁶ Il consenso sul ruolo delle batterie ricaricabili come sostituti necessari e più promettenti degli ICEs è stato riconosciuto ufficialmente anche con l'attribuzione nel 2019 del premio Nobel per la Chimica a Goodenough, Whittingham e Yoshino, onorando il loro pionieristico contributo allo sviluppo delle LIBs.⁷

Le LIBs di ultima generazione utilizzano come anodo prevalentemente grafite, come catodo ossidi metallici stratificati e come elettroliti solventi organici liquidi mescolati a sali di litio (**Figura 1.1 (a)**). Questa configurazione tipicamente offre una densità energetica specifica a livello di cella di circa 200-250 Wh/Kg: un miglioramento modesto rispetto alle prime LIBs rilasciate da SONY nel 1991, ed un valore ancora significativamente inferiore rispetto alla densità energetica della benzina, che è circa 13 000 Wh/Kg.⁸

I recenti progressi nel design delle LIBs hanno riguardato l'utilizzo di anodi contenenti silicio^{9 10}, ma la densità energetica di questo tipo di batterie sta raggiungendo un *plateau*.

La soluzione più promettente per incrementare la densità energetica delle batterie al litio ricaricabili consiste nel sostituire l'anodo di grafite (con una capacità teorica specifica di 372 mAh/g) con uno di litio metallico. Il litio metallico, infatti, ha un potenziale redox molto negativo (-3.04 V rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno, SHE), un'alta capacità teorica (3860 mAh/g) e un basso costo di mercato.¹⁰

Il litio metallico è già stato utilizzato come materiale anodico nei primi prototipi di batterie secondarie al litio, compreso un dispositivo sviluppato da Whittingham negli anni '70. Successivamente, negli anni '80, Moli Energy ha rilasciato sul mercato la prima batteria commerciale al litio che utilizzava litio metallico come anodo. Tuttavia, poco dopo il rilascio, l'azienda ha dovuto richiamare tutte le celle vendute a causa di continui incidenti, inclusi incendi ed esplosioni, segnando una battuta d'arresto nello studio degli anodi al litio metallico.²

Nel XXI secolo, lo sviluppo di tecniche avanzate di caratterizzazione insieme alla comprensione più approfondita del meccanismo di deposizione del litio, hanno riaperto la possibilità di ottenere dispositivi sicuri e stabili basati sugli anodi di litio metallico. Da quel momento la rinascita della tecnologia degli anodi di litio è diventata una necessità, tanto che, per favorire il progresso delle batterie ricaricabili al litio metallico (LMBs), vari governi hanno finanziato programmi di ricerca, come il consorzio Battery500 negli Stati Uniti (2016), il progetto RISING in Giappone (2009) ed il progetto Made in China 2025 (2015).¹¹ Anche aziende come Tesla, Toyota, Samsung, CATL ed LG Chem, insieme a start up come QuantumScape, SolidEnergy Systems e Ionic Materials hanno investito nella ricerca e nello sviluppo delle LMBs.

Per analogia con le LIBs, una batteria LMB sarà costituita da una sottile lamina di litio metallico come anodo, da una soluzione organica aprotica di litio come elettrolita e da ossidi metallici stratificati litiati, zolfo o ossigeno in presenza di leganti, come catodo (**Figura 1.1 (b)**).

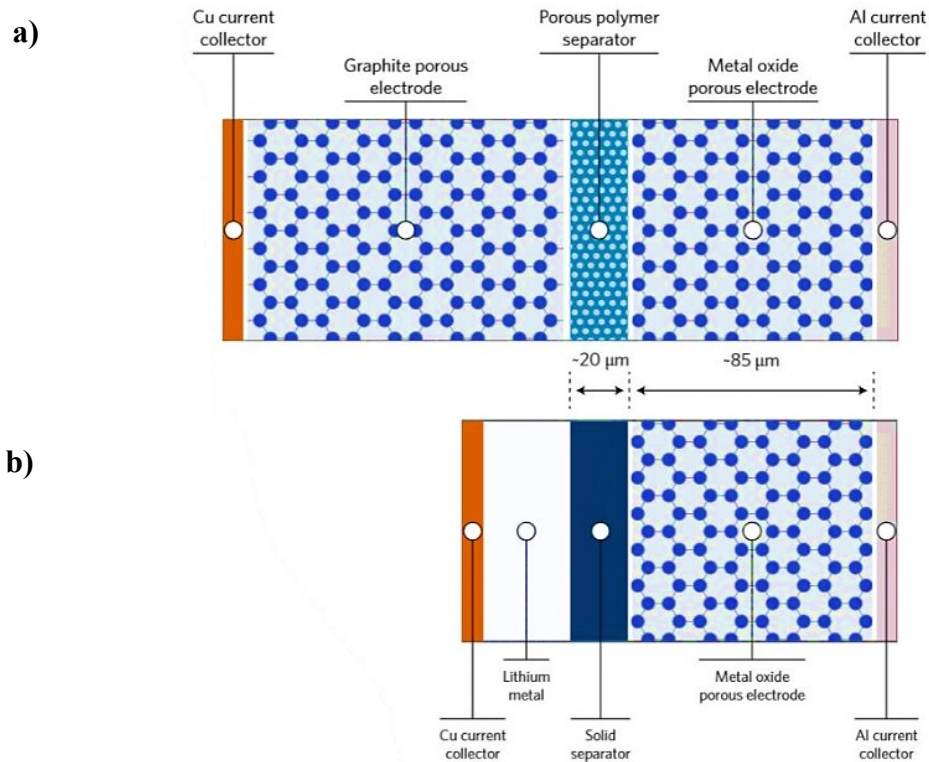


Figura 1.1: Struttura generale di una LIB (a) e di una LMB (b). In figura si può notare come la struttura di una LMB sia più compatta.

Gli elettroliti liquidi organici, però presentano alcuni svantaggi significativi perché nella maggior parte dei casi sono tossici, volatili e infiammabili, e quindi possono eventualmente degenerare in incendi o esplosioni in caso di anomalie meccaniche, termiche o elettriche.¹² Inoltre, quando posti in contatto con Li metallico, data l'elevata reattività di quest'ultimo, avvengono reazioni che decompongono parzialmente l'elettrolita e formano un'interfaccia eterogenea sull'anodo. Questa risulta in punti preferenziali di deposizione del litio durante il funzionamento della batteria che a lungo termine ne danneggiano la *performance*.

Un'alternativa che recentemente sta venendo sempre più sviluppata è la sostituzione degli elettroliti liquidi con elettroliti solidi (SSEs), che possono oltrepassare gli svantaggi dei primi. Gli SSEs, infatti, sono vantaggiosi in termini di resistenza meccanica, tossicità, stabilità elettrochimica, termoresistenza - caratteristiche che potrebbero risolvere i problemi di sicurezza causati dagli elettroliti liquidi organici presenti nelle LIBs. I materiali SSE possono essere suddivisi in due classi principali: gli elettroliti allo stato solido inorganici e gli elettroliti polimerici (PEs), inoltre questi ultimi sono organizzati in sottocategorie, tra cui gli elettroliti polimerici allo stato solido (SPEs) e gli elettroliti polimerici gel (GPEs).¹³ Se comparati agli elettroliti solidi inorganici, i benefici degli SPEs riguardano principalmente i relativi bassi costi di produzione e la rapida

processabilità. Perciò gli SPEs sono considerati fattori chiave per le LMBs a stato solido di nuova generazione.

Negli ultimi 100 anni la scienza dei polimeri ha riscosso un rapido sviluppo a partire da quando nel 1920¹⁴ Staudinger ha proposto il concetto di macromolecole, sviluppo che è culminato con l'invenzione delle tecniche avanzate di polimerizzazione controllata. Lo sviluppo di questi metodi rivoluzionari di polimerizzazione è avvenuto all'incirca nello stesso periodo della commercializzazione delle LIBs. Questi metodi includono: la polimerizzazione mediata da nitrossido¹⁵ (NMP), la polimerizzazione per metatesi dienica aciclica policondensata (ADMET)¹⁶ e per metatesi con apertura dell'anello¹⁷ (ROMP) nel 1980, la polimerizzazione radicalica per trasferimento di atomo¹⁸ (ATRP) nel 1995 e la polimerizzazione per trasferimento di catena con addizione-frammentazione reversibile¹⁹ (RAFT) nel 1998. Questi strumenti sintetici hanno permesso il design di materiali polimerici con un predeterminato peso molecolare (MW) ed una bassa dispersità (D), ovvero con distribuzione ristretta di pesi molecolari²⁰, e con morfologie, composizioni e funzionalità precisamente definite²¹, fornendo così la possibilità di sintetizzare polimeri che presentino le proprietà richieste per un'ampia gamma di applicazioni, che vanno dall'ambito biomedico ai dispositivi elettronici e di stoccaggio e conversione dell'energia.²²

1.1.1 Elettroliti liquidi: vantaggi e svantaggi

Le LIBs comunemente commercializzate utilizzano elettroliti liquidi, tipicamente composti da un sale di litio con anioni ingombranti, come il litio esafluorofosforico (LiPF_6) e solventi organici aprotici aventi una costante dielettrica elevata.²² Gli elettroliti più comuni includono carbonato di etilene e un carbonato dialchilico, come ad esempio il dimetil carbonato o il dietil carbonato.²³ È oramai risaputo che le LIBs di ultima generazione, per soddisfare le richieste del mercato, dovrebbero presentare una combinazione di anodi ad alto voltaggio e di conseguenza elettroliti stabili a potenziali elevati.⁵ Tuttavia, i convenzionali elettroliti liquidi a base di solventi carbonati sono caratterizzati da una stabilità anodica inferiore a 4.3 V vs. Li/Li^+ , quindi altamente instabili nei confronti degli anodi ad alto voltaggio. Per questo, è importante mitigare il fenomeno indesiderato della decomposizione ossidativa degli elettroliti, che può compromettere la stabilità e l'efficienza delle batterie. Un altro dei principali svantaggi

degli elettroliti liquidi tradizionali è la loro alta infiammabilità, che può comportare problemi di sicurezza in caso di corto-circuito.

Nel caso specifico delle LMBs, gli elettroliti liquidi convenzionali sono ancora più dannosi quando vengono usati in questo tipo di dispositivi²⁴, infatti il contatto tra il litio metallico, altamente reattivo, e gli elettroliti aprotici organici porta alla formazione di un'interfase elettrolita solido (SEI) altamente instabile. Il SEI, inoltre, tende a presentare una composizione non uniforme e una scarsa resistenza meccanica, che lo rendono suscettibile a fratture durante i cicli di carica e scarica della batteria. Queste fratture espongono nuovo litio all'elettrolita, favorendo ulteriori processi di decomposizione dell'elettrolita stesso.²⁵ In aggiunta, gli elettroliti liquidi presentano anche un basso numero di trasporto degli ioni di litio (t_{Li^+}). Questo parametro rappresenta la frazione di corrente trasportata dagli ioni litio e se basso può determinare la formazione di gradienti di concentrazione degli ioni, promuovendo di conseguenza la crescita di dendriti di litio, dovuta principalmente ad una deposizione non uniforme durante i cicli di carica e scarica.

1.1.2 Elettroliti allo stato solido: caratteristiche generali

Nel corso degli anni sono state esplorate differenti strategie nel design di elettroliti più sicuri e con una migliore compatibilità con il litio metallico, inclusa la variazione della composizione di elettroliti liquidi per ottenere la formazione di un SEI più uniforme e lo sviluppo di elettroliti solidi o quasi-solidi, con adeguata stabilità chimica e meccanica.²⁵ Tra le alternative agli elettroliti liquidi, gli elettroliti polimerici e i conduttori ceramici sono oggetto di crescente attenzione nella ricerca scientifica. Questi materiali mostrano prestazioni promettenti che stanno suscitando un interesse sempre maggiore tra i produttori di veicoli elettrici, contribuendo così alla loro implementazione pratica in dispositivi avanzati.²⁶

Generalmente gli elettroliti ceramici hanno un numero di trasporto degli ioni litio elevato e una conducibilità ionica (σ) comparabile a quella dei convenzionali elettroliti liquidi ($> 10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente).²⁶ Gli elettroliti ceramici, però, sebbene offrano vantaggi promettenti, presentano sfide significative: la loro fragilità e la scarsa adesione all'interfaccia con gli elettrodi possono causare una resistenza interfacciale elevata, non solo limitando l'efficienza della batteria, ma anche compromettendo le sue prestazioni durante i cicli di carica e scarica ripetuti e riducendo la durata e l'affidabilità complessiva

del sistema.²⁶ Inoltre essi non sono esenti dalla crescita di dendriti che tende ad avvenire in prossimità di difetti nella struttura.²⁷ Gli elettroliti polimerici, al contrario, offrono generalmente una buona integrità meccanica e flessibilità, insieme a una solida stabilità superficiale e ad un adeguato contatto interfacciale con gli elettrodi.²⁵

1.1.3 Elettroliti polimerici (SPEs): vantaggi e svantaggi

Un elettrolita solido polimerico (SPE) è una miscela in cui dei sali, generalmente di litio, come il litio bis(trifluorometilsulfonil)immide (LiTFSI), sono disciolti in una matrice polimerica ad alto peso molecolare senza l'aggiunta di solventi liquidi, né di plastificanti.²⁸ Gli elettroliti polimerici possono essere sintetizzati da precursori già disponibili mediante tecniche di colata da solvente, stampaggio a caldo o estrusione e processati facilmente in film sottili.²⁹ La loro struttura può essere ampiamente regolata, permettendo di regolare, di conseguenza, le proprietà meccaniche e le caratteristiche elettrochimiche. Una matrice polimerica ideale per l'uso come SPE deve soddisfare alcuni criteri essenziali, tra cui:

1. Solvatazione e coordinazione del catione: per favorire la dissociazione del sale, le interazioni polimero-catione devono rappresentare un compromesso tra una forza sufficiente a garantire la solubilità del sale attraverso la solvatazione del catione e una labilità sufficiente per favorire il meccanismo di *hopping* degli ioni Li^+ da un sito di coordinazione all'altro;
2. Costante dielettrica: una costante dielettrica elevata della matrice polimerica permette una separazione efficace delle cariche dei sali, risultando in un'alta concentrazione di portatori di carica;
3. Flessibilità delle catene polimeriche: è necessaria un'alta flessibilità delle catene polimeriche, che spesso è legata a una bassa temperatura di transizione vetrosa (T_g) la quale facilita il movimento segmentale delle catene polimeriche;³⁰
4. Alto peso molecolare della matrice polimerica: è auspicabile anche un alto peso molecolare della matrice per ottenere SPE con una migliore resistenza meccanica.

Gli elettroliti polimerici devono soddisfare contemporaneamente alcuni requisiti: i) un alto numero di trasporto degli ioni litio³¹; ii) una bassa resistenza interfacciale, dovuta al buon contatto tra l'elettrodo e l'elettrolita polimerico³²; iii) un'elevata stabilità elettrochimica che consente l'uso di materiali anodici con potenziali redox più elevati³³;

iv) un'elevata stabilità termica che garantisce un funzionamento sicuro delle batterie a temperature elevate o in condizioni operative che possono causare surriscaldamenti come nel caso di carica rapida¹²; v) una buona resistenza meccanica, che tra le altre cose facilita anche l'assemblaggio della batteria utilizzando film polimerici sottili (15-50 μm).²⁴

Tuttavia, integrare tutte queste proprietà desiderate in un elettrolita polimerico rappresenta una sfida, perciò la capacità di ingegnerizzare in maniera precisa la composizione e l'architettura di un materiale polimerico attraverso tecniche di polimerizzazione avanzate è necessario per raggiungere un punto di svolta negli elettroliti polimerici per LMBs ad alta densità di energia, sicure e stabili.

1.1.4 Poli(etilene ossido) come elettrolita polimerico

Il poli(etilene ossido) (PEO) (**Figura 1.2**) è tra i polimeri più utilizzati negli elettroliti polimerici. Nel 1978, Armand *et al.* introdussero per la prima volta un elettrolita polimerico a base di PEO mescolato con sali di litio, che mostrava una conducibilità ionica di circa 10^{-4} S/cm a temperature comprese tra 40 e 60 °C.³⁴ Da allora, nonostante siano stati testati molti altri elettroliti polimerici, il PEO è rimasto di gran lunga il più utilizzato e, per questo motivo, è stato oggetto di numerosi studi.³⁵

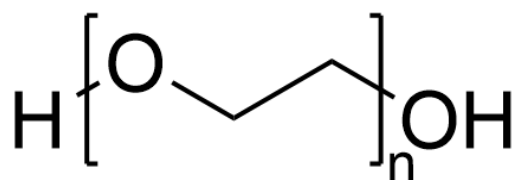


Figura 1.2: Struttura chimica del poli(etilene ossido).

Le caratteristiche che lo rendono interessante sono un'elevata capacità di complessazione dei sali di litio, una buona conducibilità ionica nello stato amorfo, una buona resistenza alla corrosione, un costo commercialmente sostenibile, flessibilità meccanica e stabilità chimica. La capacità della miscela PEO/sali di litio di condurre gli ioni Li^+ dipende dalla regione amorfa del polimero, poiché il PEO, con una temperatura di transizione vetrosa relativamente bassa ($\sim -60^\circ\text{C}$), presenta unità di ossido di etilene (EO) capaci di complessare Li^+ e facilitare così la dissoluzione del sale.³⁶ Nonostante questi vantaggi, il PEO presenta alcune limitazioni che ne restringono l'applicazione tecnologica. Uno dei principali svantaggi del PEO è la bassa conducibilità ionica a temperatura ambiente, dovuta alla sua tendenza a cristallizzare a basse temperature, in quanto i domini cristallini

hanno scarsa conducibilità ionica (tra 10^{-8} S/cm e 10^{-7} S/cm).³⁷ Tuttavia, a temperature superiori al punto di fusione, gli SPE basati su PEO mostrano una conducibilità ionica elevata grazie alla transizione dalla fase cristallina a quella amorfa. Con l'aumento della temperatura, però, la transizione allo stato fuso determina una perdita della stabilità dimensionale, risultando in un liquido altamente viscoso, con ridotta resistenza meccanica.²⁸

Pertanto, sono state condotte numerose ricerche per ingegnerizzare la struttura e la composizione degli elettroliti polimerici a base di PEO, al fine di soddisfare i requisiti per LMBs stabili a lungo termine. Contemporaneamente, sono stati esplorati altri polimeri che potessero essere impiegati come elettroliti solidi. Sono stati anche introdotti plasticizzanti e filler inorganici per migliorare rispettivamente la conducibilità e la resistenza meccanica degli elettroliti polimerici, dando origine a elettroliti polimerici gel e compositi. Negli ultimi decenni, i progressi nella chimica dei polimeri hanno permesso di ottimizzare finemente la morfologia e l'architettura dei polimeri, aprendo nuove opportunità per esplorare la relazione tra struttura e proprietà degli elettroliti polimerici.

1.1.5 Meccanismo di conduzione nel PEO

Studi spettroscopici e simulazioni di dinamica molecolare (MD) degli elettroliti polimerici a base di PEO hanno rivelato che gli ioni Li^+ sono in grado di coordinarsi agli atomi di ossigeno degli eteri presenti lungo le catene polimeriche, suggerendo che il trasporto ionico sia strettamente correlato ai moti segmentali del polimero.³⁸

Negli SPEs a base PEO, il trasporto degli ioni Li^+ nella matrice polimerica segue il meccanismo illustrato schematicamente in **Figura 1.3**.³⁹

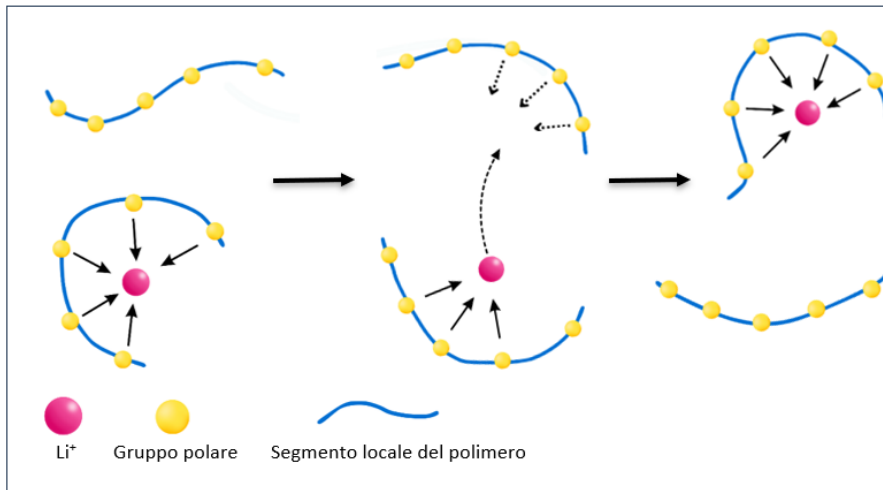


Figura 1.3: Illustrazione schematica del meccanismo di trasporto degli ioni Li⁺ negli SPEs a base di PEO.

Come rappresentato, gli ioni Li⁺ dissociati dai rispettivi controioni si coordinano con i gruppi donatori di elettroni presenti nel polimero ospitante. Sotto l'influenza di un campo elettrico, i cationi tendono a "saltare" (*hopping*) da un sito di coordinazione, solitamente costituito da più di tre gruppi donatori di elettroni, ad un altro, processo che è facilitato dai movimenti segmentali delle catene polimeriche.⁴⁰

È generalmente accettato che la conducibilità ionica negli SPEs a base di PEO avvenga principalmente nella parte amorfa della matrice e che la fase cristallina, invece, limiti in modo significativo il movimento degli ioni; di conseguenza, la conducibilità ionica in questi sistemi dipende fortemente dalla natura della matrice polimerica, in particolare dalla sua capacità di solvatare i sali di litio e dal rapporto tra fase cristallina e fase amorfa.⁴¹ Come precedentemente discusso, poiché il PEO a pesi molecolari relativamente alti presenta domini cristallini, gli SPEs a base di PEO manifestano generalmente basse conducibilità ioniche, nell'ordine di $10^{-8} \sim 10^{-7}$ S/cm a temperatura ambiente, limitando così le possibili applicazioni di tali elettroliti. Di conseguenza, per aumentare la conducibilità ionica degli SPEs a base di PEO, si sono adottate diverse strategie che vanno dall'introduzione di modifiche strutturali, all'ottimizzazione della proporzione dei sali di Li. Inoltre, al fine di ridurre la cristallizzazione del PEO si possono utilizzare approcci quali l'aggiunta di plasticizzanti, *nanofillers*, o miscele con altri polimeri. Una modifica strutturale rilevante consiste nella sintesi e impiego di polimeri in cui le unità di ossido di etilene costituiscono delle catene laterali relativamente corte, anziché essere parte della catena principale. Infatti, poiché l'innesto del PEO (o più correttamente di oligomeri a base di unità di etilene ossido) alla catena principale, *i.e.*, *backbone*, riduce la sua

tendenza alla cristallizzazione, risultando così in polimeri capaci di maggiore conducibilità ionica a temperature inferiori.⁴²

1.1.6 Elettroliti a base di polimeri a pettine

I polimeri con struttura a pettine, ovvero con una catena principale su cui si innestano catene laterali relativamente corte, sono ampiamente impiegati come matrici per SPEs. Nel caso di polimeri a pettine a base di PEO, i percorsi per la conduzione degli ioni Li^+ sono garantiti da corte catene laterali contenenti unità di etilene ossido (EO), mentre il *backbone* principale può essere di natura diversa. I polimeri di questo tipo più comuni sono basati su catene principali di poliacrilato o polimetacrilato. Questo perché monomeri (met)acrilati con catene laterali a base di unità di EO sono commerciali e si possono polimerizzare per via radicalica. In queste strutture, le unità che coordinano gli ioni Li^+ sono situate all'interno delle catene laterali che presentano mobilità più elevata rispetto al *backbone*, riducendo così la tendenza alla cristallizzazione delle unità a base di EO e aumentando la conducibilità.⁴³

Il principale vantaggio di questo tipo di architettura polimerica è rappresentato dal fatto che si possono ottenere polimeri a peso molecolare elevato dove però la cristallinità rimane bassa o assente grazie al fatto che la struttura a pettine consente la sintesi di polimeri ad alto peso molecolare mantenendo catene laterali di PEO corte e dinamiche.⁴⁹ Simulazioni di dinamica molecolare sono state ampiamente impiegate al fine di studiare i meccanismi di conduzione negli elettroliti polimerici, soprattutto in quelli a base di PEO. In particolare alcuni studi si sono concentrati sull'effetto dell'architettura polimerica, provando a determinare delle relazioni struttura-proprietà che potessero servire a guidare la sintesi di elettroliti con performance migliore.⁴⁴ In particolare è stato dimostrato che il trasporto ionico in polimeri a base PEO avviene tramite tre meccanismi principali: i) *intrachain hopping* lungo la catena principale del polimero; ii) *interchain hopping* da un segmento all'altro; iii) co-diffusione tra catene polimeriche corte (<10000 g/mol).⁴⁵ Tra questi, i movimenti *intrachain* ed *interchain* tra i siti di solvatazione sono stati intrinsecamente accoppiati alla struttura polimerica, poiché la disposizione e la flessibilità delle catene polimeriche influenzano direttamente la dinamica degli ioni all'interno del materiale; di conseguenza, comprendere questi movimenti è cruciale per ottimizzare le prestazioni degli SPEs e migliorare la loro efficienza.

1.1.7 Utilizzo di P(OEG)MA e di P(OEG)A negli SPEs

Fino ad oggi, la maggior parte degli studi sperimentali sugli SPEs costituiti da copolimeri a pettine ha concentrato l'attenzione sui polimetacrilati con catene di PEO innestate e sui loro copolimeri.

Il poli(oligo(etilene ossido)metil etere metacrilato) (P(OEG)MA) è un polimero a pettine in cui ciascuna unità contiene un oligomero di unità EO covalentemente legato a un gruppo di metacrilato (**Figura 1.4 (a)**). Analogamente, il poli(oligo (etilene ossido)metil etere acrilato), (P(OEG)A), rappresenta la struttura corrispondente con un *backbone* acrilato (**Figura 1.4 (b)**).

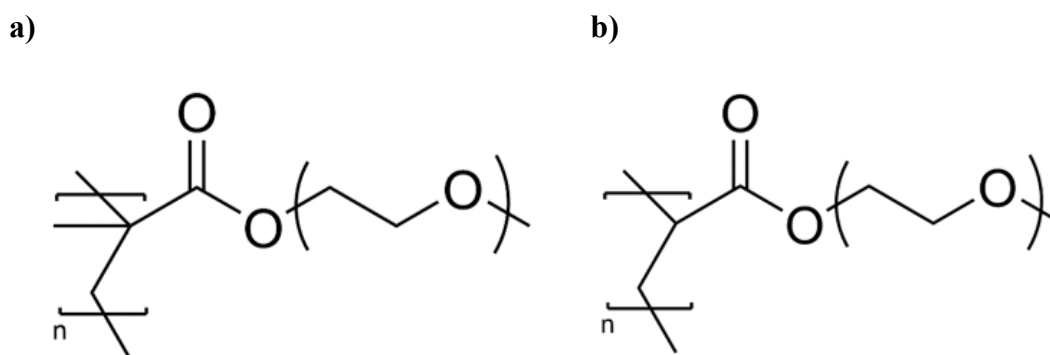


Figura 1.4: Struttura chimica a) del P(OEG)MA, b) del P(OEG)A.

Questi polimeri esibiscono a temperatura ambiente una conducibilità superiore a quella del PEO grazie all'assenza di cristallinità e alla loro T_g inferiore. A differenza del PEO e dei suoi derivati ramificati, che vengono solitamente preparati tramite polimerizzazione anionica, il P(OEG)MA ed il P(OEG)A possono essere sintetizzati tramite polimerizzazioni radicaliche, che permettono condizioni di reazioni più blande rispetto alle polimerizzazioni anioniche e perciò risultano più pratiche da un punto di vista industriale. Inoltre, utilizzando tecniche più avanzate come le polimerizzazioni radicaliche controllate (Sezione 1.2) è possibile ottenere polimeri con pesi molecolari predeterminati, distribuzione ristretta di pesi molecolari e composizione e architettura ben definite.⁴⁶

1.1.8 Correlazione struttura proprietà negli SPEs

Con l'aumento dell'interesse verso gli elettroliti polimerici, a partire dagli anni '70 è stato effettuato un numero crescente di studi per approfondire la comprensione della correlazione tra la struttura di un polimero o copolimero e le sue proprietà di conducibilità, poiché una comprensione di come i processi di trasporto ionico siano influenzati a livello molecolare dall'architettura delle catene e dalla composizione chimica è fondamentale per ottimizzare il design e lo sviluppo di questi sistemi.

Nel caso del PEO è stato dimostrato che la bassa temperatura di transizione vetrosa (T_g) è associata a dinamiche rapide, risultando in un veloce trasporto ionico. Tuttavia, un basso valore di T_g da solo non garantisce necessariamente buone proprietà di conducibilità ionica nei polimeri. In particolare, per quanto riguarda polimeri a base di PEO lineari e a pettine, il ruolo della connettività dei siti di solvatazione è stato esaminato al fine di trovare una spiegazione rispetto alle discrepanze osservate tra i valori di T_g e le proprietà di conducibilità ionica, in particolari di ioni litio. Rolland *et al.*⁴² hanno dimostrato che nel caso di polieteri ramificati la lunghezza delle catene laterali polimeriche e la spaziatura tra di esse sono parametri chiave che influenzano significativamente la conducibilità del sistema. Queste osservazioni sono state supportate da studi di MD che hanno cercato di fornire una visione meccanicistica dell'effetto dell'architettura ad innesto e della struttura delle catene laterali sul trasporto degli ioni litio.⁴⁷ Nel caso specifico del P(OEG)MA, Nealey *et al.*⁴⁸ hanno osservato che negli elettroliti a base di polimetacrilato con catene laterali contenenti un numero variabile di unità etilene ossido, la conducibilità ionica ad una data temperatura cresce di più di un ordine di grandezza con l'aumentare della lunghezza delle catene laterali (**Figura 1.5 (a)**). Tuttavia, questo effetto non è adeguatamente giustificato da differenze nelle T_g o nella dissociazione ionica. La stessa tendenza è stata confermata da studi di diffusione degli ioni Li^+ , i quali hanno evidenziato che i singoli segmenti di EO si rilassano a velocità sostanzialmente diverse in funzione della posizione lungo la catena laterale. Le unità di EO più lontane dallo scheletro di metacrilato, relativamente "immobile", mostrano velocità di rilassamento significativamente più rapide rispetto a quelle vicine allo scheletro e per questo hanno maggiore probabilità di coordinarsi con gli ioni Li^+ . Anche questa variazione spaziale nella mobilità segmentale delle catene laterali, tuttavia, non trova correlazione con una differenza significativa nella T_g .⁴⁸ Questo indica che sono

responsabili delle tendenze osservate nella conducibilità ionica le dinamiche segmentali locali dei gruppi EO: la dinamica dei segmenti EO che partecipano più frequentemente alla formazione dei siti di solvatazione ha un impatto maggiore sulla conducibilità ionica (**Figura 1.5 (b)**).⁴⁹

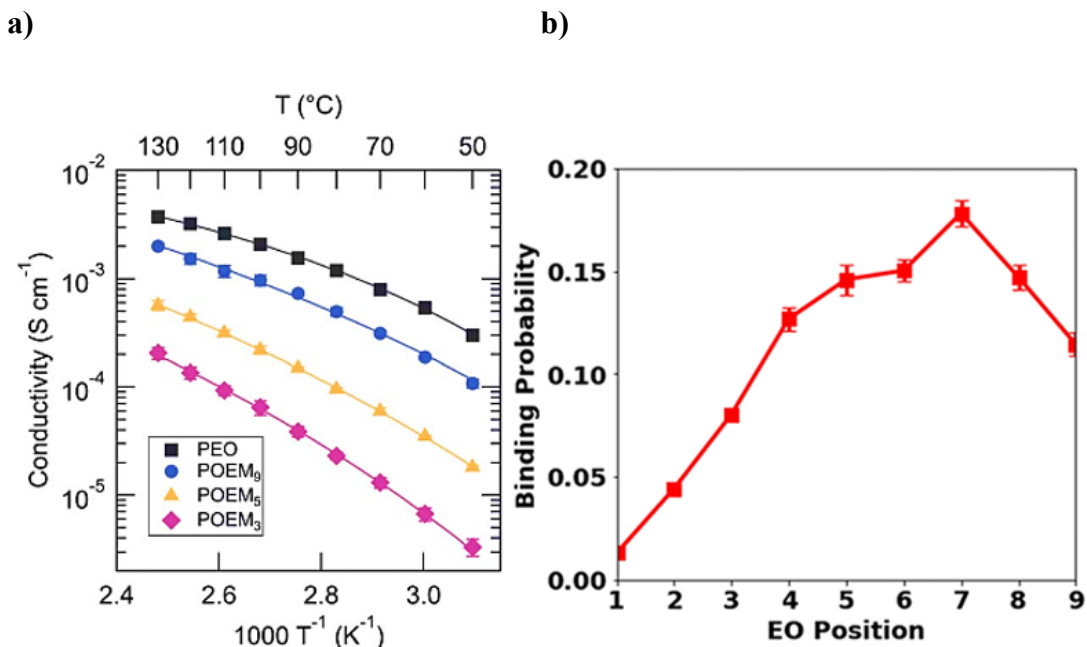


Figura 1.5: a) Andamento delle conducibilità ioniche determinate sperimentalmente per elettroliti polimerici con $r = 0.05$ aventi un numero crescente di unità di EO (rispettivamente P(OEG)MA con 3 unità, 5 unità e 9 unità EO), la conducibilità aumenta con l'aumentare della lunghezza delle catene laterali. Figura tratta da: ⁴⁸. b) Probabilità di legame degli EOs con ioni Li in funzione della posizione lungo una catena laterale di P(OEG)MA. Figura tratta da: ⁴⁹.

Inoltre, simulazioni dell'ambiente di solvatazione hanno rivelato una differenza nella solvatazione dei sali di litio che avviene nel PEO e nel P(OEG)MA. Infatti, nonostante condividano le conformazioni tipiche di coordinazione descritte precedentemente (Sezione 1.1.5), le distribuzioni di popolazione di questi motivi sono differenti: nel PEO gli ioni Li^+ tendono ad essere solvatati da una singola catena continua (**Figura 1.6 (a)**), nel P(OEG)MA sono solitamente solvatati da due catene diverse (**Figura 1.6 (b)**).⁴⁹

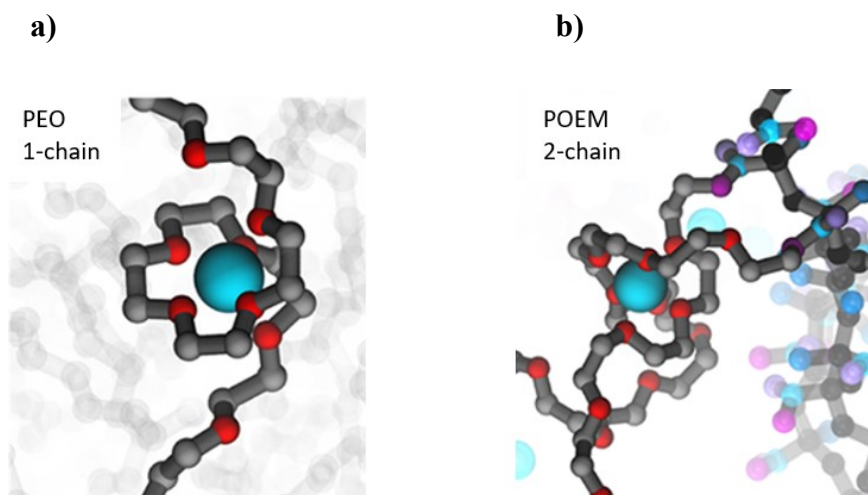


Figura 1.6: Immagini rappresentative dei principali motivi di coordinazione del Li^+ in (a) PEO e in (b) P(OEG)MA. Nella figura, gli ioni di Li^+ sono colorati in azzurro, gli atomi di EO in rosso e gli atomi di carbonio in nero. Nel P(OEG)MA (b), gli O carbonilici sono viola e gli ossigeni degli esteri sono magenta; vengono mostrate solo le catene laterali coinvolte nella solvatazione, mentre le catene laterali adiacenti sono omesse. Figura tratta da: ⁴⁹.

Questi studi hanno permesso di proporre alcuni criteri per il design ottimale di elettroliti polimerici a base di PEO: i) l'utilizzo di polimeri aventi un *backbone* più flessibile grazie ad unità più mobili per migliorare la conducibilità a bassa temperatura; ii) l'utilizzo di un polimero basato su catene laterali più lunghe. Sembra quindi possibile migliorare la conducibilità ionica sia aumentando la flessibilità della catena principale, ad esempio utilizzando un poliacrilato anziché polimetacrilato, sia aumentando relativamente la frazione di unità EO ad alta mobilità.

Anche la concentrazione di sali di litio aggiunti influenza significativamente le proprietà di conducibilità. In particolare, nel caso del LiTFSI che è il sale più utilizzato negli SPE a base di PEO, i coefficienti di diffusione degli ioni Li^+ e TFSI⁻ sono influenzati dal peso molecolare del PEO e dalla concentrazione di sale nella miscela. Infatti, a pesi molecolari del polimero maggiori e a concentrazioni maggiori di sale, il trasporto degli ioni diventa meno dipendente dai moti di rilassamento delle catene di PEO e si osservano differenze nel comportamento di trasporto atteso.⁵⁰

Nel caso di polimeri più complessi, come copolimeri di eteri vinilici aventi catene laterali con un numero variabile di unità EO, investigati da Theato *et al.*⁵¹, è stato dimostrato che i copolimeri con catene laterali di PEO più lunghe e più vicine tra di loro (ovvero con densità di catene laterali più elevata) hanno cristallinità maggiore, ma T_g minori. Inoltre, l'aggiunta di LiTFSI riduce la cristallinità grazie all'azione plastificante dell'anione TFSI⁻, mentre i cationi Li^+ aumentano la T_g creando reticolazioni dal carattere ionico tra le catene di PEO.

In conclusione, sulla base delle osservazioni riportate, è possibile affermare che ogni parametro strutturale dei polimeri a base di PEO ha effetti sia positivi che negativi sul comportamento termico del polimero, quindi sulla mobilità delle catene e sulle proprietà di trasporto ionico. Pertanto, è essenziale comprendere nel dettaglio come la struttura del monomero influisce sul comportamento segmentale e sulla diffusione degli ioni.

1.1.9 Applicazioni attuali e future delle LMBs a base di SPEs

Le batterie a stato solido a base di SPEs, essendo costituite da un sistema solido privo di solventi con proprietà di conducibilità ionica, hanno diverse applicazioni: in veicoli elettrici, in dispositivi medici impiantabili, e in generale in quei dispositivi dove la sicurezza e la durata sono fondamentali, nell'elettronica portatile e nello stoccaggio energetico per immagazzinare energia rinnovabile. Tuttavia, per poter estendere il campo di applicazione è necessario risolvere alcuni problemi, soprattutto la bassa conducibilità a temperatura ambiente. Possibili future applicazioni possono riguardare veicoli elettrici ad alte prestazioni in termini di maggiore autonomia, tempi di ricarica ridotti e maggiore sicurezza, sistemi di stoccaggio energetico su grande scala e applicazioni aerospaziali.²⁸

1.2 Polimerizzazioni radicaliche a disattivazione reversibile

1.2.1 Tecniche di polimerizzazione radicalica controllata

La polimerizzazione radicalica convenzionale o libera (*free radical polymerization*, FRP) è impiegata su scala industriale per la produzione di circa cento milioni di tonnellate di polimeri all'anno, caratterizzati da una vasta gamma di composizioni. Tuttavia, questa tecnica presenta limitazioni significative nel controllo delle proprietà dei polimeri che si ottengono. L'introduzione delle polimerizzazioni radicaliche controllate, note anche come polimerizzazioni radicaliche a disattivazione reversibile (*reversible deactivation radical polymerization*, RDRP) ha aperto nuove possibilità per la creazione di materiali avanzati con architetture molecolari precisamente controllate. Prima dello sviluppo delle RDRP, controllare l'architettura macromolecolare tramite RP era considerato

impossibile, poiché i radicali vanno rapidamente incontro a reazioni di terminazione che avvengono con velocità prossima al limite diffusivo. Solo con l'introduzione del concetto di equilibrio dinamico tra radicali transienti e persistenti, ovvero tra specie radicaliche propaganti e specie disattivate o dormienti, è stato possibile ottenere polimeri con peso molecolare precisamente controllato, distribuzione di pesi molecolari stretta ($M_w/M_n < 1.5$), *i.e.*, bassa dispersità (\mathcal{D})⁵², e architettura molecolare controllata in termini di topologia delle catene, composizione (a blocchi, ad innesto, alternati) e diverse funzionalità. In questa categoria di polimerizzazioni, sotto le appropriate condizioni, la porzione di catene terminate può essere sufficientemente piccola (tipicamente tra 1 e 10 mol%) da non interferire con l'ottenimento della struttura polimerica desiderata. Il principio generale è la combinazione di iniziazione rapida e reazioni di terminazione minimizzate, grazie all'instaurarsi di un equilibrio di attivazione e disattivazione dei radicali che è spostato verso le specie dormienti e che perciò fa sì che la concentrazione di radicali sia sempre molto bassa ($10^{-8} - 10^{-9}$ M). Infatti, l'istituzione di un equilibrio dinamico tra i radicali propaganti e le specie dormienti è centrale in tutti i sistemi di polimerizzazione radicalica controllata. Queste tecniche sono quindi caratterizzate da: i) tempo di vita delle catene crescenti che si estende da ~1 s nelle FRP fino anche ad ore nelle RDRP; ii) iniziazione delle catene rapida e contemporanea; iii) tempo di polimerizzazione relativamente più lento delle FRP a causa del tempo trascorso dalle macromolecole nella fase dormiente.²⁰

Indicatori caratteristici di una RDRP sono (**Figura 1.7**):

1. Cinetica di primo ordine in termini di consumo di monomero: correlazione lineare tra $\ln([M]_0/[M])$ ed il tempo di polimerizzazione, dove $[M]_0$ è la concentrazione di monomero iniziale ed $[M]$ è la concentrazione di monomero al tempo t ;
2. Crescita lineare del grado di polimerizzazione (DP) e di conseguenza della percentuale di conversione del monomero, con il tempo;
3. Stretta distribuzione dei pesi molecolari, definita dal parametro \mathcal{D} , che indica la dispersità e che solitamente è inferiore a 1.5 (*vide infra*).

$$R_p = k_p[M][P_n^*] = k_p K_{ATRP} \left(\frac{[P_n X][Cu^I L^+][M]}{[X-Cu^{II} L^+]} \right) \quad (\text{eq. 1.1})$$

I valori delle costanti cinetiche di attivazione e disattivazione, k_{act} e k_{deact} , ed il loro rapporto, sono fortemente influenzati dalla struttura del legante, dalla natura del monomero e specie dormienti e dalle condizioni di reazione (solvente, temperatura e pressione). La velocità della reazione ATRP aumenta con l'attività del catalizzatore. Tuttavia, l'impiego di complessi di Cu^I molto attivi in ATRP tradizionale può portare alla generazione di una concentrazione molto elevata di radicali nella fase iniziale del processo. Di conseguenza, le reazioni di terminazione radicalica vengono promosse, portando a scarsa efficienza di iniziazione e all'accumulo di disattivatore $X-Cu^{II}/L$, che risulta in un rallentamento o addirittura arresto della polimerizzazione.⁵⁴ Per questo, nello scorso decennio sono state sviluppate numerose tecniche per rigenerare continuamente la specie attivante di Cu^I durante la polimerizzazione, permettendo di utilizzare catalizzatori più attivi in minor concentrazione e condizioni di reazione più blande (Sezione 1.2.5).

1.2.3 Controllo della crescita nelle reazioni ATRP

La crescita delle catene in tutti i processi RDRP, inclusa l'ATRP, avviene attraverso la formazione di radicali che possono addizionare monomero, oppure essere disattivati a formare specie dormienti, o ancora andare incontro a reazioni di terminazione e trasferimento. In prima approssimazione, ad una data velocità di polimerizzazione corrisponde una data concentrazione di radicali propaganti e un'uguale concentrazione di catene terminate. Tuttavia, se nelle convenzionali FRP ad ogni tempo essenzialmente tutte le catene sono morte, nell'ATRP, la frazione di catene terminate è significativamente minore, poiché la maggior parte delle macromolecole si trova per la maggior parte del tempo nella condizione di specie dormienti che sono attivate in maniera intermittente. Se l'iniziazione è sufficientemente veloce, questo processo risulta nella crescita contemporanea di tutte le catene (ad eccezione della frazione ridotta di catene morte).

1.2.4 Correlazione struttura-reattività nell'ATRP

Nel contesto dell'ATRP, la struttura dei complessi utilizzati come catalizzatori, in particolare del legante, ha un impatto significativo sulla reattività del sistema, in quanto influenza la velocità di polimerizzazione, il controllo della crescita delle catene e l'efficienza nel convertire specie attive in dormienti e viceversa.

La costante di equilibrio di ATRP, infatti, dipende dalla struttura dei catalizzatori, dagli alogenuri alchilici (iniziatori e specie dormienti) e anche dal mezzo di reazione. Generalmente, K_{ATRP} aumenta in maniera significativa con l'aumentare della polarità del solvente e della temperatura. La costante di velocità di disattivazione invece, è meno influenzata dalla struttura dei reagenti e del catalizzatore utilizzati e tipicamente presenta valori elevati, tanto da avvicinarsi al limite diffusivo ($k_{\text{deact}} > 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁵⁵

La reattività degli alogenuri alchilici, che dipende sia dalla struttura del gruppo alchilico che dall'alogeno trasferibile, segue l'ordine alogenuro $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ in base all'energia di dissociazione del legame necessaria per la rottura omolitica. Risulta quindi cruciale selezionare specie sufficientemente reattive per garantire un'efficiente iniziazione del monomero nell'ATRP. Le reattività degli alogenuri alchilici impiegati seguono, inoltre, l'ordine $\text{Br} > \text{Cl}$.

Il range di attività dei complessi catalizzatori di ATRP a base di Cu ad oggi riportati, spazia oltre 10 ordini di grandezza. Il legante è determinante per l'attività del complesso di Cu. In particolare, i complessi di rame con leganti tetradentati mostrano una maggiore attività e un controllo più efficace nella polimerizzazione, poiché stabilizzano maggiormente il rame(I) e quindi mantengono un equilibrio ottimale tra specie reattive e inattive. Tra i catalizzatori più attivi rientrano quelli che presentano come liganti il tris(2-dimetilamminoetil)-ammina (Me_6TREN) ed il tris(2-piridilmetil)-ammina (TPMA) (**Figura 1.8**).

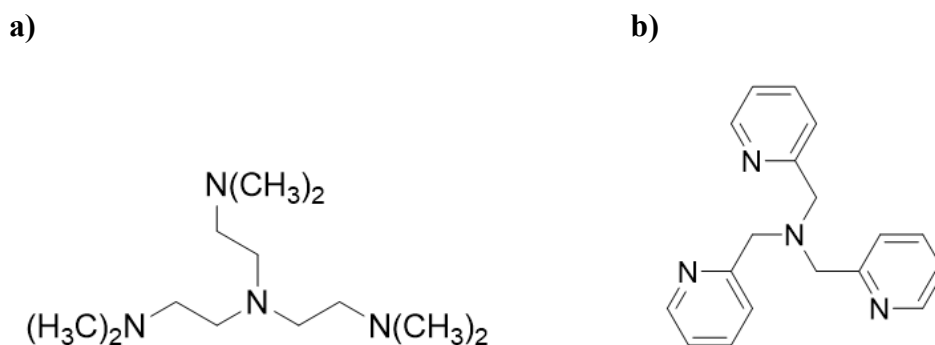


Figura 1.8: Struttura chimica dei leganti a) Me_6TREN , b) TPMA.

Nell'ATRP, le dinamiche delle reazioni di attivazione e disattivazione possono rivestire un'importanza maggiore rispetto al valore della costante di equilibrio, poiché è essenziale che i radicali vengano disattivati rapidamente. Per questo motivo, il valore di k_{deact} dovrebbe essere il più alto possibile. Per raggiungere questo obiettivo, è fondamentale che la trasformazione dalla specie $X\text{-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ alla specie $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ avvenga molto rapidamente: il rapido riarrangiamento porta ad un aumento della costante di equilibrio. Quindi, il catalizzatore ideale per ATRP dovrebbe avere un grande valore di K_{ATRP} (connesso ad alta k_{act}), e preservare un valore molto grande di k_{deact} .

I solventi hanno un'influenza molto minore sulle polimerizzazioni radicaliche che sulle polimerizzazioni ioniche; tuttavia, la scelta del mezzo di polimerizzazione può esercitare un effetto considerevole sull'equilibrio ATRP e sulle costanti cinetiche.⁵⁶ La ragione principale è il carattere meno polare dei complessi di Cu^{I} rispetto ai complessi cationici di Cu^{II} che sono fortemente stabilizzati in solventi più polari.⁵⁷

1.2.5 Processi ATRP

Negli ultimi 15 anni sono state sviluppate altre varianti alla tecnica ATRP con catalizzatore classico, che si differenziano principalmente per le condizioni di reazione e i meccanismi di controllo utilizzati.

L'ATRP originale veniva eseguita in *bulk* o in solventi organici, partendo da una concentrazione approssimativa equivalente di R-X e catalizzatore, partendo dal metallo di transizione nel suo stato di ossidazione più basso cioè in forma di attivatore ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$)¹⁸. Successivamente è stata sviluppata una variante dell'ATRP, nota come ATRP inversa, che iniziava con l'aggiunta di un complesso del metallo di transizione nel suo stato di ossidazione più elevato ($X\text{-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$), che veniva poi convertito nella specie di attivatore grazie alla generazione di specie radicaliche da parte di un iniziatore radicalico per via termica.⁵⁸

Questa evoluzione ha permesso di operare maneggiando complessi stabili all'aria che venivano ridotti nello stato di attivatori *in situ*. Tuttavia, questo processo però non era adatto a preparare copolimeri a blocchi o sistemi con un'architettura più complessa a causa della presenza inevitabile di una frazione di catene iniziate da un frammento dell'iniziatore radicalico convenzionale, anziché dall'iniziatore di ATRP. La presenza di un iniziatore radicalico convenzionale può generare catene che non seguono lo stesso

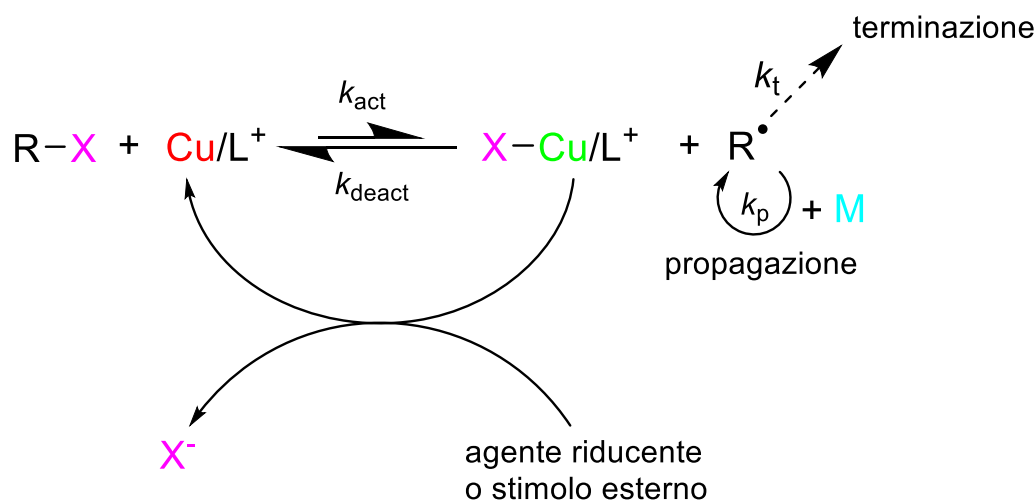
meccanismo controllato, non permettendo che tutte le catene polimeriche inizino e crescano nello stesso modo e rendendo più difficile ottenere strutture architettoniche specifiche. Una delle strategie adottate per ovviare a questo problema è rappresentata dall'aggiunta di un agente riducente, capace di ridurre i complessi X-Cu^{II}/L generando la specie attivante. Questo processo prende il nome di ATRP con attivatore generato per trasferimento elettronico (*activator generated by electron transfer*, AGET).

1.2.6 ATRP ARGET

La ATRP AGET, menzionata in precedenza, è stata precursore dell'ATRP con attivatore rigenerato per trasferimento di elettroni (*activator regenerated by electron transfer*, ARGET), in cui una piccola quantità di attivatore viene continuamente rigenerata da un agente riducente per compensare i livelli inevitabili di terminazione radicalica. L'ARGET è una procedura "green" che utilizza quantità dell'ordine di ppm di catalizzatore in presenza di un appropriato agente riducente, come l'acido ascorbico.⁵⁹

1.2.6.1 Meccanismo ATRP ARGET

Questo metodo permette di condurre il processo di polimerizzazione con una concentrazione di catalizzatore significativamente inferiore rispetto alla ATRP classica (< 1000 ppm rispetto al monomero), in presenza di un eccesso di agente riducente (Schema 1.2).



Schema 1.2: Meccanismo generale di una ATRP ARGET.

La minor quantità di catalizzatore di rame impiegato, non porta solo ad un processo più sostenibile dal punto di vista ambientale, ma diminuisce anche drasticamente le reazioni collaterali tra la catena polimerica ed il catalizzatore, permettendo di preservare meglio le funzionalità di fine catena e permettendo la sintesi di polimeri ad alto peso molecolare con bassa dispersità.

1.2.6.2 ATRP ARGET in ambiente acquoso

L'ATRP ARGET permette di sintetizzare polimeri ben controllati sotto diverse condizioni di polimerizzazione, tra cui sistemi in bulk, omogenei ed eterogenei. Tipicamente, per l'ATRP omogenea vengono usati solventi organici; tuttavia, è auspicabile sostituire solventi organici volatili e potenzialmente pericolosi con solventi sostenibili dal punto di vista ambientale come liquidi ionici o l'acqua. Quest'ultima in particolare, è un solvente non tossico, economico ed ecologicamente benigno, che può essere utilizzato per la sintesi diretta di polimeri idrofili. Tuttavia, l'ATRP in ambiente acquoso presenta alcune criticità che possono portare a livelli di controllo insoddisfacenti: i) il grande valore della costante di equilibrio dell'ATRP in ambienti acquosi porta ad elevate concentrazioni di radicali e, di conseguenza, un aumento della velocità di terminazione; ii) la parziale dissociazione dello ione alogenuro dal complesso disattivatore comporta una disattivazione inefficiente dei radicali in propagazione.⁶⁰

Sono state sviluppate, quindi, specifiche condizioni per svolgere l'ATRP ARGET in ambiente acquoso. Tra queste, i parametri critici per la preparazione di polimeri ben controllati includono l'alimentazione lenta dell'agente riducente, tipicamente l'acido ascorbico, nel mezzo di reazione e l'aggiunta di un eccesso significativo rispetto alla concentrazione di rame di un sale alogenato per garantire la presenza di una concentrazione sufficientemente alta del complesso disattivatore. Inoltre, un eccesso di legante rispetto al rame favorisce condizioni di miglior controllo.

1.3 Dispersità della catena principale e delle catene laterali

1.3.1 Dispersità della catena principale

I polimeri, a differenza delle piccole molecole, non hanno un unico peso molecolare, ma esibiscono una distribuzione di pesi molecolari (*molecular weight distribution*, MWD).⁷⁷ La dispersità, D , è una misura dell'ampiezza della distribuzione di pesi molecolari e descrive l'eterogeneità dei diversi pesi molecolari delle catene all'interno di una matrice polimerica. Essa può essere calcolata utilizzando l'**equazione 1.2**:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{eq. 1.2})$$

dove M_w (**eq. 1.3**) è il peso molecolare medio ponderale: $M_w = \frac{\sum N_j M_j^2}{\sum N_j M_j}$ (eq. 1.3)

mentre M_n (**eq. 1.4**) è il peso molecolare medio numerico: $M_n = \frac{\sum N_j M_j}{\sum N_j}$ (eq. 1.4)

N_j ed M_j sono rispettivamente il numero ed il peso molecolare della specie polimerica "j" all'interno della distribuzione.⁶¹

La tecnica maggiormente utilizzata per misurare la dispersità e la forma della MWD del polimero è la cromatografia a permeazione di gel (GPC), in cui le catene polimeriche sono separate sulla base del loro volume idrodinamico. La dispersità misurata avrà un valore uguale o maggiore di 1, anche se raggiungere l'uniformità ($D = 1$) è una sfida nella scienza dei polimeri. Tuttavia, la natura controllata di una polimerizzazione è tipicamente confermata da bassi valori di dispersità, generalmente $D \sim 1.01 - 1.50$.⁶² La dispersità è un parametro chiave, che ha un impatto sulle proprietà dei polimeri, poiché i polimeri a bassa e ad alta dispersità possono mostrare comportamenti diversi e processabilità diversa. Perciò, poter regolare la distribuzione del peso molecolare e la forma della distribuzione permette il controllo e l'ottimizzazione delle proprietà dei materiali per molteplici applicazioni.

1.3.1.1 Metodi per variare la dispersità della catena principale in ATRP

Al fine di sfruttare la dispersità di un polimero e le proprietà che essa determina per specifiche applicazioni, è necessario sviluppare metodologie robuste in grado di fornire accesso a un'ampia gamma di \mathcal{D} , mantenendo al contempo un'elevata fedeltà dei gruppi funzionali, in particolar modo terminali, per accedere poi ad architetture macromolecolari complesse. Poiché ottenere sia un preciso valore medio del peso molecolare che una distribuzione di pesi modulabile in un singolo processo sintetico è complesso, la strategia maggiormente impiegata per variare la distribuzione dei pesi molecolari consiste nel mescolare (*blending*) polimeri pre-sintetizzati con \mathcal{D} e/o pesi molecolari diversi.⁶³ Tuttavia, con lo sviluppo delle tecniche RDRP è stato possibile definire modelli predittivi che consentono la progettazione mirata delle distribuzioni di peso molecolare delle macromolecole sintetizzate.⁶⁴

Nel caso dell'ATRP, uno tra i metodi usati per modulare il valore di \mathcal{D} (tra ~ 1.1 e ~ 2.0) consiste nella miscelazione di due iniziatori ATRP commercialmente disponibili con costanti di attivazione diverse.⁶⁵ È preferibile che i due iniziatori abbiano strutture chimiche simili, possiedano lo stesso grado di sostituzione e un gruppo α finale identico per assicurare comportamenti comparabili durante la polimerizzazione. Allo stesso tempo devono avere velocità di reazione diverse con i catalizzatori ATRP, condizione garantita, ad esempio, dalla presenza di diversi alogeni terminali.⁶⁵ Al variare dei rapporti molari tra i due iniziatori con reattività diverse, è possibile modulare la \mathcal{D} del polimero (**Figura 1.9**).

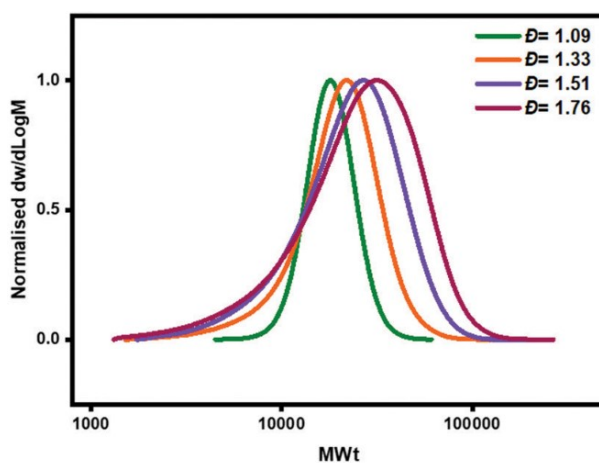


Figura 1.9: Analisi GPC di poli(metil acrilato) (PMA) sintetizzato tramite ATRP, che illustra la variazione della dispersità al variare dei rapporti molari tra due iniziatori con reattività diverse. Figura tratta da: ⁶⁴

Un metodo alternativo consiste nel modulare la concentrazione del catalizzatore di rame. Le polimerizzazioni con basse concentrazioni di catalizzatore determinano polimeri con una distribuzione più ampia di pesi molecolari, mentre concentrazioni più elevate generano polimeri con una MWD più stretta.⁶³ Modulando la concentrazione di catalizzatore, infatti, è possibile controllare la velocità della reazione di disattivazione, quindi il numero di unità monomeriche aggiunte durante ogni ciclo di attivazione. Entro un certo limite, questi approcci permettono di variare la dispersità lasciando pressoché inalterata la funzionalità di fine catena, consentendo perciò di ottenere copolimeri a blocchi, con distribuzione del peso molecolare controllata per ciascun blocco. Per ATRP in ambiente acquoso è inoltre possibile sfruttare la minore affinità, rispetto ai solventi organici, degli alogenuri per i complessi di Cu^{II} impiegati in ATRP. Aggiungendo nella miscela di reazione NaOH si favorisce la dissociazione dello ione bromuro, data la competizione con OH⁻. Questo risulta in minore concentrazione di disattivatore e conseguente aumento della dispersità del polimero.

1.3.1.2 Impatto della dispersità della catena principale sulle proprietà dei polimeri

Per diversi anni dallo sviluppo delle prime RDRP si è ritenuto che preparare polimeri a bassa dispersità ($D < 1.5$) fosse il principale obiettivo. Solo di recente, la possibilità di modulare la dispersità entro un range di valori relativamente ampio ha permesso di esplorarne l'effetto su proprietà e applicazioni specifiche.⁶³ In aggiunta, è stato dimostrato che anche la forma della MWD ha un impatto sulle proprietà dei polimeri, dal comportamento reologico fino alle morfologie ottenute in seguito all'autoassemblaggio dei copolimeri a blocchi.⁶⁶

In generale i polimeri che presentano una stretta distribuzione di pesi molecolari sono caratterizzati da proprietà meccaniche più uniformi e prevedibili, grazie alla presenza di catene di lunghezza simile, a differenza dei polimeri con una distribuzione di pesi molecolari più ampia, che hanno caratteristiche più complesse. Nello specifico, la dispersità del *backbone* polimerico influenza i seguenti parametri:⁶⁷

1. Proprietà meccaniche:

- D maggiori possono indurre eterogeneità nella forza meccanica e nella tenacità del polimero. Catene di lunghezza variabile possono anche creare

disomogeneità nella distribuzione delle tensioni all'interno del materiale durante l'applicazione di uno sforzo;

- D minori conferiscono proprietà meccaniche più costanti e, in alcuni casi una maggiore resistenza alla trazione, poiché catene più uniformi possono allinearsi meglio e interagire in maniera più efficace;
2. Proprietà di cristallinità e fusione:
- D maggiori ampliano il range di temperature di fusione e diminuiscono la cristallinità, poiché l'eterogeneità delle catene rende più complesso un arrangiamento ordinato;
 - D minori risultano in temperature di fusione più definite e maggiore cristallinità;
3. Proprietà reologiche:
- D maggiori determinano comportamenti reologici più complessi, con comportamento viscoso eterogeneo;
 - D minori conferiscono viscosità e proprietà reologiche uniformi e prevedibili;
4. Processabilità:
- D maggiori possono richiedere una maggiore attenzione nei processi di lavorazione, poiché alcune frazioni di polimero potrebbero comportarsi in modo differente rispetto ad altre;
 - D minori risultano in polimeri più semplici da processare.

La dispersità, inoltre, è un parametro fondamentale nei copolimeri a blocchi caratterizzati da segmenti scarsamente compatibili e che perciò tendono a segregare in microfasi distinte.⁶⁸ A seconda della composizione dei blocchi si ottengono nanostrutture ordinate di diverso tipo, da impaccamenti cubici compatti di sfere ad impaccamenti esagonali compatti di cilindri, fino a morfologie continue di giroidi e lamelle. Un elevato valore di D può portare a morfologie meno definite o disordinate, che può risultare svantaggioso per applicazioni specifiche.⁶⁹

1.3.2 Dispersità strutturale delle catene laterali

In alcune classi di polimeri, in particolari nei polimeri a pettine, non è la sola dispersità del *backbone* l'unico parametro strutturale modulabile, ma lo è anche la dispersità delle catene laterali, che può essere definita anche dispersità strutturale⁸⁸ (**Figura 1.10**).

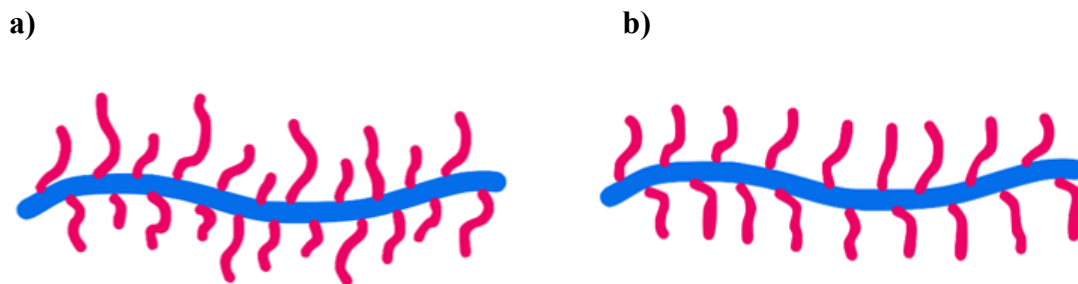


Figura 1.10: Struttura generica di un polimero a pettine, il cui backbone è rappresentato in blu, mentre le catene laterali in rosa. Esse, in termini di lunghezza, possono essere a) eterogenee o b) omogenee.

Un esempio tipico di polimeri aventi la struttura appena descritta sono il P(OEG)MA e il P(OEG)A preparati dai rispettivi monomeri commerciali che presentano un *backbone* costituito da unità ripetitive di metacrilato o di acrilato e catene laterali costituite da un numero variabile di unità di etilene ossido. Infatti, (OEG)MA e (OEG)A sono “macromonomeri” costituiti da catene laterali oligomeriche, perciò sono intrinsecamente dispersi in quanto le catene laterali presentano una distribuzione di lunghezze. D’ora in avanti nella tesi, quando si vuole indicare specificatamente i macromonomeri commerciali e i polimeri ottenuti da essi verrà usato il pedice “p” ad indicare “polidisperso”: (OEG)_pMA, (OEG)_pA, e i corrispondenti P(OEG)_pMA e P(OEG)_pA.

1.3.2.1 Impatto della dispersità strutturale delle catene laterali

Numerosi studi si sono focalizzati sull’influenza che la dispersità della catena principale dei polimeri ha sulle loro proprietà, mentre l’effetto che comporta la variazione della dispersità strutturale delle catene laterali in relazione a diverse applicazioni è stato studiato solo marginalmente.

Uno studio recente ha mostrato come l’eterogeneità nella lunghezza delle catene laterali di poli[oligo(2-etil-2-ossazolina) metacrilati] (POEOXMA) utilizzati per formare film di spazzole polimeriche influisca sulla proprietà interfacciali di questi assemblati polimerici. Spazzole polimeriche a base di POEOX_nMA con valori distinti di n sono state assemblate su superfici di Au e confrontate con spazzole polimeriche analoghe, ma con n variabile entro un range relativamente stretto. I polimeri con catene polimeriche disperse hanno dato luogo a film più idratati, meno adesivi, più lubrificanti e biopassivi rispetto a film analoghi ottenuti da POEOX_nMA con valore di n definito evidenziando che la dispersità strutturale influisce significativamente sulle proprietà dei polimeri.⁷⁰

L'effetto di catene laterali discrete è stato studiato anche nel caso di film polimerici comprendenti polimetacrilati con catene di OEG laterali (P(OEG)MA). Macromonomeri discreti, ovvero con un numero preciso di unità EO nella catena laterale, sono stati ottenuti attraverso purificazione cromatografica di macromonomeri (OEG)MA commerciali. I film ottenuti da P(OEG)MA con catene laterali uniformi hanno mostrato una maggiore idratazione e una riduzione dell'adesione rispetto ai loro analoghi con catene laterali disperse. Tali differenze sono state attribuite alla capacità di catene laterali di pari lunghezza di diminuire le interazioni idrofobiche intramolecolari e intermolecolari, promuovendo invece l'associazione di molecole d'acqua come (**Figura 1.11**). Catene laterali discrete mostrano una ridotta interpenetrazione e forniscono maggiore stabilizzazione sterica, generando così rivestimenti che sono più lubrificanti e repellenti per le proteine rispetto agli analoghi con maggiore dispersità strutturale.⁷¹

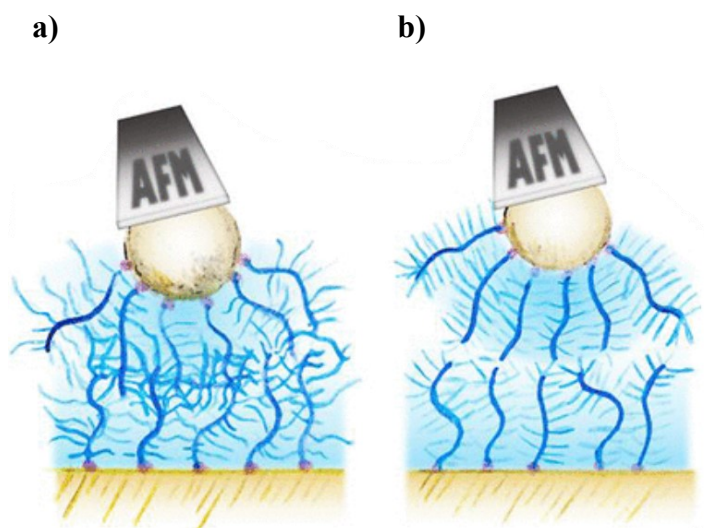


Figura 1.11: a) Catene di P(OEG)_pMA aggraffate a superfici, dove la presenza di lunghezze di catena laterale diverse favorisce l'interpenetrazione che risulta in proprietà adesive e scarsamente lubrificanti. Al contrario, ricoprimenti di P(OEG)₈MA con catene laterali uniformi (b) determinano una significativa riduzione dell'attrito. Figura tratta da:⁷¹

Inoltre, Hawker *et al.*⁷² hanno analizzato l'influenza della dispersità strutturale di polietere con catene laterali oligomeriche contenenti diversi gruppi funzionali cationici, come ammoni quaternari. Questi gruppi funzionali conferiscono proprietà antibatteriche, ma presentano anche tossicità verso le cellule umane. L'eterogeneità delle catene laterali influenza la tossicità (**Figura 1.12 (a)**), in quanto i polimeri con distribuzione omogenea della lunghezza delle catene laterali (**Figura 1.12 (b)**), hanno mostrato tossicità maggiore (**Figura 1.12 (a)**).

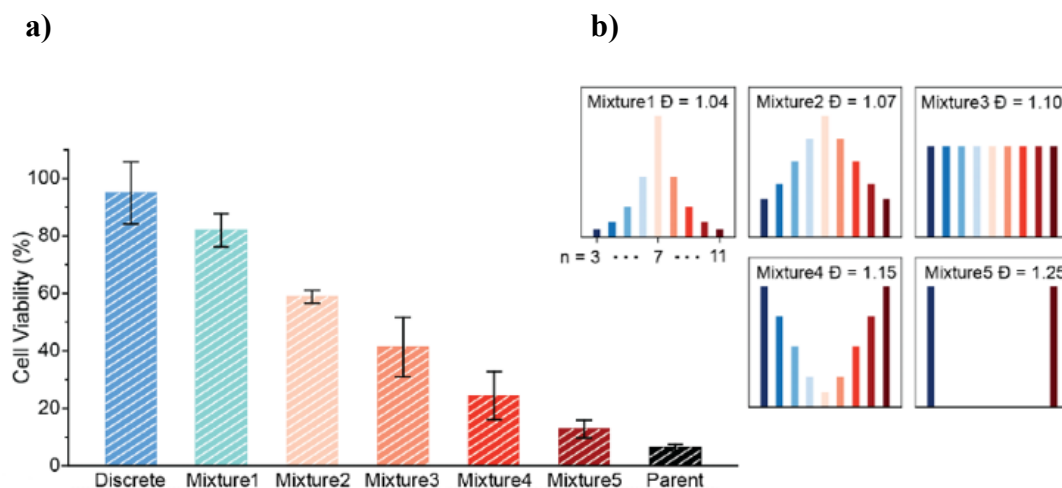


Figura 1.12: (a) Viabilità cellulare di cellule trattate con il medesimo quantitativo di oligomeri con diverse dispersità. Le barre di errore rappresentano la deviazione standard di 3 repliche. (b) Illustrazione schematica di miscele di oligomeri polidispersi formulate artificialmente con diversi rapporti molari di ciascuna lunghezza. Figura tratta da: ⁷²

Questi ed altri esempi mostrano come non solo la dispersità del *backbone* di un polimero, ma anche l'omogeneità nella lunghezza delle catene laterali influenzano proprietà dei materiali polimerici rilevanti per diverse applicazioni. Perciò, la capacità di modulare la dispersità strutturale potrebbe aprire nuove prospettive nella progettazione di materiali polimerici avanzati.

Questo lavoro di tesi si concentra sull'analisi dell'effetto dell'omogeneità delle catene laterali a base di unità EO in relazione alla struttura della catena principale, sulle proprietà di conducibilità degli ioni litio.

1.3 Scopo della tesi

La letteratura ha esaminato come le proprietà di polimetacrilati con catene laterali a base di PEO, una volta miscelati con quantità adeguate di sali di litio, influenzino direttamente la conducibilità ionica: è stato studiato il contributo della natura della catena principale, della sua flessibilità e della temperatura di transizione vetrosa (T_g). Inoltre, l'effetto della dispersità della catena principale sulla conducibilità è stato studiato nel caso di polimeri a blocchi poli(stirene-*b*-etilene ossido-*b*-stirene) (bSOS) dopati con sali di litio.⁷³ Questi copolimeri tendono ad organizzarsi con morfologia lamellare, tuttavia quelli caratterizzati dal blocco centrale di PEO con alta dispersità ($D \sim 1.5$) presentano una maggiore spaziatura tra le lamelle. Tale dilatazione però viene meno all'aumentare della concentrazione di sale di litio, il quale viene prevalentemente solvatato nei domini di

PEO. L'effetto della dispersità, in particolar modo della dispersità strutturale, sul trasporto degli ioni litio non è però stato analizzato in maniera sistematica.

Tipicamente, per la sintesi di poli(metacrilati) con catene laterali a base di PEO si utilizzano monomeri commerciali che presentano una grande varietà nelle lunghezze delle catene laterali. Di conseguenza, il polimero ottenuto risulta caratterizzato da un'eterogeneità nelle catene laterali. Tuttavia, non è ancora stato esplorato se e in che misura l'omogeneità delle catene laterali influisce sulla conducibilità del sistema.

Al fine di analizzare il ruolo della dispersità delle catene laterali sul trasporto ionico in elettroliti polimerici a base di etilene ossido, sono stati sintetizzati tramite ATRP ARGET e sottoposti a prove di conducibilità, due diversi set di polimeri: il primo gruppo è stato ottenuto utilizzando monomeri commerciali, mentre il secondo è stato prodotto a partire da monomeri discreti, ottenuti per purificazione dei primi tramite separazione cromatografica.

Inoltre, l'effetto dell'uniformità delle catene laterali è stato correlato alla natura della catena principale, considerando due diverse categorie di polimeri, P(OEG)MA ed P(OEG)A. Nel dettaglio, è stato sintetizzato il polimero P(OEG)_pMA a partire dal monomero commerciale (OEG)_pMA con $M_n \sim 500 \text{ g mol}^{-1}$, dove il numero di unità EO nelle catene laterali varia da 2 a ~16; mentre per l'analogo polimero con catene laterali uniformi, il P(OEG)₈MA, è stato utilizzato solamente il macromonomero con 8 unità EO in catena laterale, precedentemente separato dalla miscela commerciale. Lo stesso *modus operandi* è stato applicato per la sintesi dei corrispondenti polimeri acrilati: P(OEG)_pA e P(OEG)₈A. Dopo mescolamento con LiTFSI a diverse concentrazioni di sale ($r = [\text{Li}^+] / [\text{EO}]$) è stata testata la conducibilità degli elettroliti polimerici tramite spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica (PEIS). Non sono state riscontrate differenze significative nelle misure di conducibilità tra i polimeri P(OEG)_pA e P(OEG)₈A, mentre sono state osservate differenze tra i polimeri P(OEG)_pMA e P(OEG)₈MA, in particolare il polimero con unità laterali omogenee ha presentato conducibilità inferiore.

Per valutare in modo più completo queste differenze è stato sintetizzato un nuovo polimero, il P(OEG)_{mp}MA, dove “mp” sta per “*more polydisperse*”, infatti esso è stato progettato razionalmente per accentuare la disomogeneità delle catene laterali mantenendo comunque pressoché invariato il numero totale di unità EO. P(OEG)_{mp}MA è stato preparato mescolando i macromonomeri commerciali (OEG)MA con $M_n \sim 300 \text{ Da}$ e con *range* di unità di catene laterali da 4 a 6, il secondo con $M_n \sim 500 \text{ Da}$ e con *range* di unità di catene laterali da 2 a ~15 e il terzo con $M_n \sim 950 \text{ Da}$ e con *range* di unità di

catene laterali da ~13 a ~31. Dopo mescolamento con LiTFSI è stata testata la conducibilità anche di questo polimero tramite PEIS, confermando che l'eterogeneità strutturale data da catene laterali non omogenee ha un effetto positivo sul trasporto degli ioni litio a determinate concentrazioni di sale.

Figura 1.13 e **Figura 1.14** è rappresentata graficamente la distribuzione idealizzata delle macromolecole di (OEG)MA e (OEG)A discrete all'interno dei macromonomeri utilizzati per preparare i polimeri discussi nel lavoro di tesi.

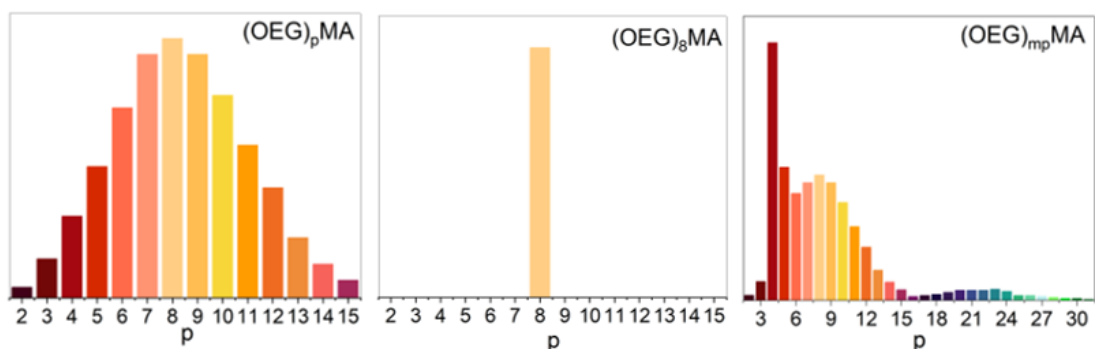


Figura 1.13: Illustrazione schematica delle percentuali molari di miscele di oligomeri: commerciale $(OEG)_pMA$, discreto $(OEG)_8MA$, e "more polydisperse" in cui la disomogeneità delle catene laterali è stata accentuata.

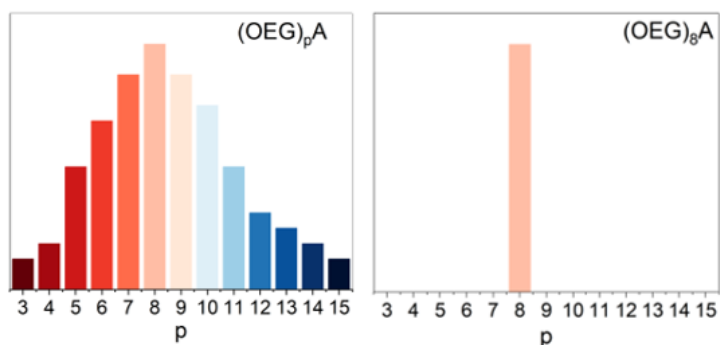


Figura 1.14: Illustrazione schematica delle percentuali molari di miscele di oligomeri: commerciale $(OEG)_pA$ e discreto $(OEG)_8A$.

2. Materiali e metodi

2.1 Materiali

Tris(2-piridilmetil)ammina (TPMA, 98%), acido ascorbico, 2-idrossietil 2-bromo isobutirrato (HEBIB, 95%), litio bis(trifluorometano)sulfonimide (LiTFSI, 99.95%) e bromuro di sodio (NaBr, $\geq 99.5\%$) sono stati usati senza purificazione.

Oligo(etilene glicole) metil etere metacrilato ((OEG)_pMA con $M_n \sim 500$ Da, $M_n \sim 300$ Da, $M_n \sim 950$ Da); i monomeri sono stati purificati facendoli passare attraverso una colonna di ossido di alluminio basico per rimuovere gli inibitori butilidrossitoluene (BHT) e metil etere idrochinone (MEHQ) prima dell'uso.

Oligo (etilene glicole) metil etere acrilato ((OEG)_pA) con $M_n \sim 480$ Da; il monomero è stato purificato facendolo passare attraverso una colonna di ossido di alluminio basico per rimuovere gli inibitori (BHT e MEHQ) prima dell'uso.

L'acqua MilliQ è stata ottenuta da un sistema di purificazione Millipore Direct-Q 5 o un sistema di purificazione Milli-Q[®] IQ 7003.

2.2 Procedure

2.2.1 Purificazione dei monomeri commerciali in monomeri discreti

Il monomero commerciale (OEG)_pMA con $M_n \sim 500$ Da è stato sciolto nell'eluente (98/2 EtOAc/MeOH) in preparazione alla cromatografia flash su colonna per cui è stato usato gel di silice (Macherey-Nagel 60, granulometria delle maglie di 230-400 (0.063-0.040 mm)) sotto pressione di aria compressa. La rilevazione della singola frazione è stata effettuata utilizzando fogli TLC rivestiti di SiO₂ (Macherey-Nagel Polygram[®]SILG/UV254, spessore della silice 0.2 mm, Duren, Germania) colorati con una soluzione di KMnO₄ e immersi nella fase mobile precedentemente citata. La frazione discreta è stata isolata per evaporazione a pressione ridotta e successivamente è stato aggiunto metil idrochinone (MeHQ, 300 ppm). Prima dell'uso, è stato conservato a

-20 °C e caratterizzato con $^1\text{H-NMR}$ e UPLC.

La medesima procedura è stata utilizzata per isolare e caratterizzare il monomero discreto $(\text{OEG})_8\text{A}$ a partire dal monomero commerciale $(\text{OEG})_p\text{A}$ con $M_n \sim 480$ Da.

2.2.2 Cromatografia liquida ad altissime prestazioni (UPLC)

La purezza dei composti è stata determinata con analisi UPLC utilizzando un Agilent 1290 Infinity LC System (Agilent Technologies, Milan, Italy), equipaggiato con una pompa binaria e un array di fotodiodi come rivelatore (190-250 nm) settato a 220 nm e una colonna ZORBAX Eclips XDB-C18 (2.1 x 50 mm, 1.8 μm). Per $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 500$ Da, $(\text{OEG})_p\text{A}$ con $M_n \sim 480$ Da, $(\text{OEG})_8\text{MA}$ e $(\text{OEG})_8\text{A}$ il metodo prevedeva un gradiente di concentrazione da 95/5 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetonitrile}$ (ACN) (entrambi con 0.1% di acido trifluoroacetico (TFA)) a 100% ACN in una corsa di 25 min. Per $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 300$ Da il gradiente di concentrazione era da 95/5 $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ (entrambi con 0.1% TFA) a 60% ACN in una corsa di 20 min. Per $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 950$ Da il gradiente di concentrazione era da 75/25 $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ (entrambi con 0.1% TFA) a 100% ACN in una corsa di 25 min.

2.2.3 Ionizzazione elettronebulizzazione/Spettrometria di massa – Cromatografia liquida ad alte prestazioni (ESI/MS-HPLC)

Gli spettri di massa a bassa risoluzione dei monomeri precedentemente citati sono stati ottenuti con un sistema 1100 Series Agilent Technologies, equipaggiato con una pompa binaria e con uno spettrometro di massa con trappola MSD SL (G2445D). Le analisi di massa ad alta risoluzione dei composti finali sono state ottenute con uno Xevo G2-XS Q-ToF. In tutti i casi gli strumenti erano equipaggiati con una sorgente ESI in modalità positiva. Le soluzioni dei campioni sono state preparate in ACN per raggiungere una concentrazione dell'ordine di 10^{-3} – 10^{-4} M.

2.2.4 Procedura di preparazione della miscela di reazione

Tutte le soluzioni di polimerizzazione sono state preparate con lo stesso rapporto di H₂O MilliQ e (OEG)MA o (OEG)A: 80/20 monomero/H₂O v/v%. È stato mantenuto costante anche il rapporto tra catalizzatore di rame (CuBr₂) e legante (TPMA) 1:1,2, preparati in un'unica soluzione stock di dimetilformammide (DMF). Anche i rapporti tra monomero, iniziatore (HEBiB), CuBr₂ e, nel solo caso dell'(OEG)MA, NaBr, sono stati mantenuti costanti. Nel caso di (OEG)MA con DP = 100: [(OEG)MA]:[HEBiB]:[CuBr₂]:[NaBr] = 100:1:0.15:7.5, per (OEG)MA DP = 70: [(OEG)MA]:[HEBiB]:[CuBr₂]:[NaBr] = 70:1:0.2:10; per (OEG)A DP = 110: [(OEG)MA]:[HEBiB]:[CuBr₂] = 110:1:0.35.

2.2.5 ARGET ATRP

Tutte le polimerizzazioni sono state condotte all'interno di uno Schlenk in atmosfera inerte, dopo deossigenazione dell'ambiente di reazione sotto flusso di Argon per 30 min e a temperatura ambiente; contemporaneamente, una soluzione di acido ascorbico in acqua è stata degasata con la medesima procedura.

Successivamente la soluzione di acido ascorbico (AscAc) è stata aggiunta alla soluzione di polimerizzazione, mantenendo per tutte le polimerizzazioni un rapporto tra monomero e AscAc di 1:0.18 per l'(OEG)MA con DP = 70, 1:0.09 per l'(OEG)MA con DP = 100 e 1:0.3 per l'(OEG)A. Nel caso dell'(OEG)A, l'acido ascorbico necessario è stato aggiunto in una sola volta al t₀ di reazione, nel caso dell'(OEG)MA la quantità di acido ascorbico necessario è stata suddivisa in 5 aggiunte, addizionate all'ambiente di reazione al t₀, al t = 1 h, t = 2 h, t = 3 h, t = 6 h.

2.2.6 Procedura di purificazione dei polimeri e stoccaggio

Tutti i polimeri ottenuti sono stati diluiti con tetraidrofurano (THF) per diminuirne la viscosità e successivamente fatti passare attraverso una colonna di allumina neutra per eliminare il CuBr₂ residuo. La soluzione ottenuta è stata ulteriormente purificata tramite processo di dialisi per eliminare eventuali monomeri residui e successivamente sottoposta a liofilizzazione. I polimeri così ottenuti sono stati conservati in frigo a temperatura di 4 °C.

2.2.7 Procedura di mescolamento dei polimeri ai sali di Litio

Prima di mescolare i polimeri ai sali di litio, i polimeri di interesse sono stati posti in stufa a 80 °C per una notte, mentre i sali di litio sono stati trattati a 120 °C per eliminare eventuali tracce di umidità. Successivamente è stata preparata una soluzione stock di sali di litio in THF anidro. Ogni polimero è stato mescolato con diverse quantità di LiTFSI, con concentrazioni variabili di sale espresse come percentuale in peso (% wt) rispetto alla massa totale del polimero, pari a circa 10%, 20%, 30% e 35%, che corrispondono rispettivamente a rapporti molari ($r = [\text{Li}^+] / [\text{EO}]$) di $r = 0.02$, $r = 0.05$, $r = 0.08$, $r = 0.1$. Le soluzioni ottenute sono state poste in stufa a 80 °C per favorire l'evaporare del THF.

2.2.8 Preparazione della cella di conducibilità

I campioni sono poi stati stoccati all'interno di una glove box (GS Glovebox Systemtechnik GmbH) con atmosfera inerte di azoto, mantenendo livelli di ossigeno inferiori a 20 ppm e livelli di umidità inferiori a 0.5 ppm. I campioni sono stati introdotti tramite la camera di trasferimento, in cui tre cicli di vuoto/azoto sono stati effettuati al fine di rimuovere l'aria e sostituirla con atmosfera inerte. Per le misurazioni di conducibilità è stata utilizzata una cella simmetrica di conducibilità (EL-CELL ECC-Std) (**Figura 2.1**) equipaggiata con un separatore in politetrafluoroetilene (PTFE) di diametro esterno 18 mm e diametro interno di 8 mm e di altezza 0.1 mm e assemblata con i polimeri/LiTFSI all'interno della glovebox.

a)



b)

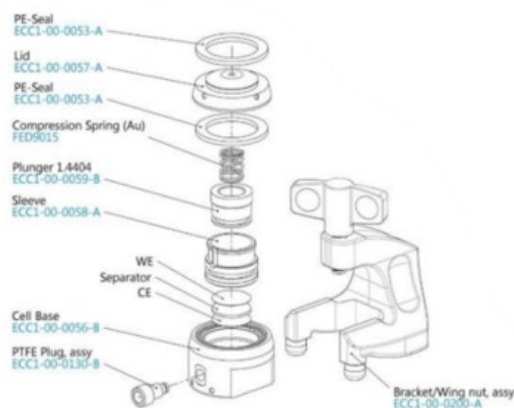


Figura 2.1: Struttura a) compatta e b) espansa che evidenzia i vari componenti di una EL-CELL® modello ECC-Std.
Figura tratta da:⁷⁴

Dopo l'assemblaggio, la cella di conducibilità è stata mantenuta per una notte in forno a 80 °C per garantire l'omogeneità della temperatura. Successivamente, sono state eseguite le misurazioni della conducibilità registrando i dati ad intervalli di 10 °C, da 80 °C a 30 °C. Tra ciascuna misura, la cella è stata lasciata nuovamente nella stufa per un periodo di 2-3 ore, per assicurare un equilibrio termico stabile prima di procedere alla rilevazione successiva.

2.2.9 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Prima della misura i campioni sono stati posti in stufa per una notte a 80 °C. La temperatura di transizione vetrosa dei polimeri P(OEG)_pMA, P(OEG)₈MA, P(OEG)_pA e P(OEG)₈A e delle rispettive miscele con i sali di litio aventi $r = 0.08$, è stata misurata con la calorimetria a scansione differenziale (DSC), utilizzando lo strumento TA Instrument Q20. Il campione è stato sottoposto a due cicli di riscaldamento da -80 °C a +100 °C con una velocità di riscaldamento costante di 10 °C/min. Questa misura è stata effettuata dal gruppo della Prof.ssa R. Pasquino del Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università degli Studi di Napoli Federico II.

2.2.10 Analisi termo gravimetrica (TGA)

Prima della misura i campioni sono stati posti in stufa per una notte a 80 °C. La temperatura di decomposizione (T_d) dei polimeri P(OEG)_pMA, P(OEG)₈MA, P(OEG)_pA e P(OEG)₈A e delle rispettive miscele con i sali di litio aventi $r = 0.08$, è stata misurata con l'analisi termogravimetrica (TGA), utilizzando lo strumento TA Instruments Trios V5.7.1.74 e applicando un intervallo di temperatura compreso tra 10 °C e 600 °C, con incrementi progressivi di 10 °C.

2.2.11 Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica

La conducibilità è stata misurata tramite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica (PEIS) con un analizzatore di impedenza (Metrohm VIONIC, con software INTELLO 1.4) ed utilizzando un range di frequenze da 1 Hz a 1 MHz. In particolare, la conducibilità dei campioni di polimero/LiTFSI con $r = 0.08$ è stata misurata in triplice replicato per il P(OEG)MA ed in duplice replicato per il P(OEG)A, utilizzando in alcuni casi nuove soluzioni preparate con gli stessi polimeri, in altri soluzioni preparate con polimeri provenienti da nuovi batch di reazione per garantire la ripetibilità e la robustezza dei risultati. Allo stesso modo le conducibilità del P(OEG)MA/LiTFSI con $r = 0.05$ sono state misurate in duplice replicato.

Per ciascun set di dati ottenuti dal Nyquist plot per i polimeri/LiTFSI con $r = 0.08$ è stato fatto un fitting utilizzando l'equazione Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), espressa come segue (eq. 2.1):

$$\sigma(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B \left(\frac{1000}{T-T_0}\right)}\right) \quad (\text{eq. 2.1})$$

in cui $\sigma(T)$ è la conducibilità a temperatura T , A è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione, k_B è la costante di Boltzmann e T_0 è la temperatura di Vogel, convenzionalmente definita come $T_0 (\text{K}) = T_g (\text{K}) - 50 \text{ K}$.

2.3 Metodi Analitici

2.3.1 Spettroscopia di impedenza elettrochimica potenziostatica (PEIS)

La PEIS è una tecnica ampiamente utilizzata per indagare i processi fisici e chimici nelle batterie Li-ione e Li-metallico. Le misure di PEIS, il set-up della cella e l'approccio modellistico possono essere differenti in relazione alla differente chimica degli elettroliti—qui verrà trattata nell'ambito dell'applicazione ai sistemi allo stato solido. La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica non distruttiva che opera in un range di circa 9 ordini di grandezza nel dominio della frequenza (da mHz a MHz) e

permette di monitorare il contributo del campione alla resistenza del sistema rispetto a parametri quali la temperatura, la pressione applicata, ecc.⁷⁵

In un tipico esperimento di PEIS, viene applicata una piccola perturbazione sinusoidale di tensione, $E(t)$, ad un sistema elettrochimico e si misura l'andamento della corrente conseguente (**Figura 2.2**): la densità di corrente lineare risultante, $j(t)$, condivide la stessa frequenza dell'input, ma la sua fase e ampiezza possono differire.

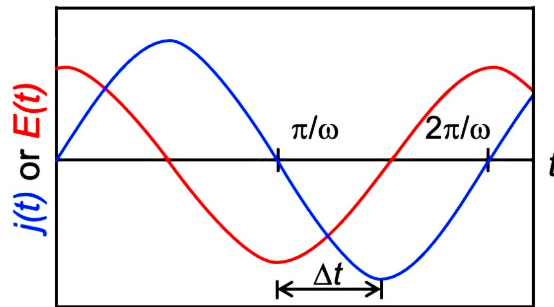


Figura 2.2: Grafico che descrive la relazione tra la tensione di ingresso, $E(t)$, e la corrente di uscita, $j(t)$ (o viceversa).

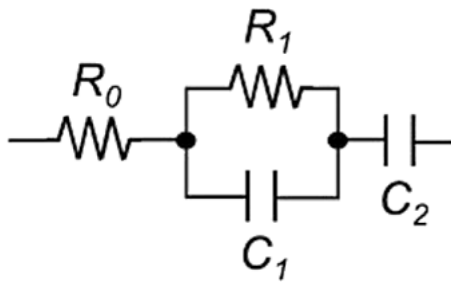
Il rapporto di queste due quantità è l'impedenza, $Z(t)$ (eq. 2.2):

$$Z(t) = \frac{E(t)}{j(t)} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Le grandezze $E(t)$ e $j(t)$ contengono informazioni sia di ampiezza che di fase, per questo possono essere rappresentate come numeri complessi; quindi, anche $Z(t)$ è un numero complesso con componenti reale ($\text{Re}(Z)$) e immaginaria ($\text{Im}(Z)$). Variando la frequenza applicata viene acquisita una quantità significativa di informazioni. Per rappresentare questo dataset complesso generalmente si utilizzano due grafici: i grafici di Nyquist e di Bode. Poiché essi offrono una diversa visualizzazione degli stessi dati e il Nyquist plot permette di ricavare direttamente il dato di resistenza cercato in questo lavoro, di seguito viene discusso esclusivamente il grafico di Nyquist (**Figura 2.3 (b)**).

La deconvoluzione dei processi e dei loro tempi caratteristici viene realizzata modellando il sistema elettrochimico come un circuito elettrico equivalente, contenente resistenze e condensatori combinati tra loro in serie e in parallelo. Una combinazione di elementi comunemente impiegata è un resistore (R) e un condensatore (C) in parallelo, quindi un'unità "RC" che possiede una costante di tempo caratteristica. Generalmente viene utilizzato un modello per misurare la conducibilità dei sistemi in cui si assume che la conduzione sia puramente ionica. Esso è costituito da un resistore, R_0 , in serie con un elemento $(RC)_1$ e con un condensatore, C_2 (**Figura 2.3 (a)**).

a)



b)

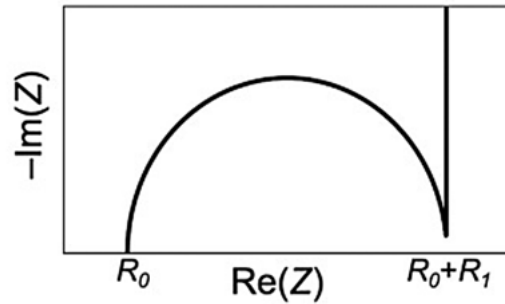


Figura 2.3: a) Circuito equivalente per il trasferimento di un singolo elettrone e la migrazione degli ioni nell'elettrolita; b) Grafico di Nyquist dell'impedenza reale rispetto all'impedenza immaginaria, che mostra la resistenza dell'elettrolita.

Come è mostrato in **Figura 2.3 (b)** il Nyquist plot ($-\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$), contiene un arco di circonferenza simmetrico, corrispondente alla resistenza, R_0 , mentre il capacitore C_2 , si manifesta come una linea verticale. I due andamenti descritti rappresentano i casi limite, poiché il comportamento dell'impedenza osservato sperimentalmente tende ad essere generalmente intermedio, con un grafico che combina entrambi gli andamenti dei casi limite, come illustrato in **Figura 2.4**.

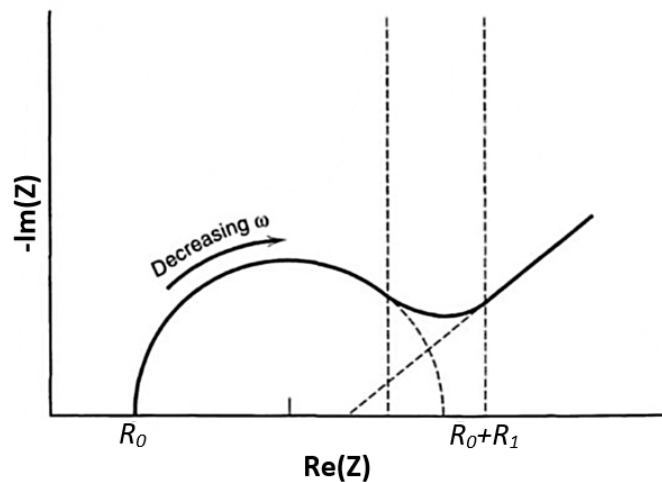


Figura 2.4: Andamento reale dell'impedenza nel piano complesso per una generica cella.

La misura di impedenza di una cella che utilizzi due elettrodi simmetrici bloccanti, ovvero che non contribuiscono alla resistenza totale poiché costituiti da materiale inerte (acciaio), è comunemente usata per estrapolare la conducibilità ionica, σ , degli elettroliti solidi ed è calcolata grazie alla formula (eq. 2.3):

$$\sigma = \frac{l}{R_{\text{total}} A} \quad (\text{eq. 2.3})$$

dove, R_{total} è la resistenza totale di un campione di elettrolita (corrisponde a R_1 in **Figura 2.3 (b)**), l è lo spessore del campione (nel caso in esame $l = 0.1$ mm) e A è l'area (nel caso in esame $A = 50.3$ mm²).

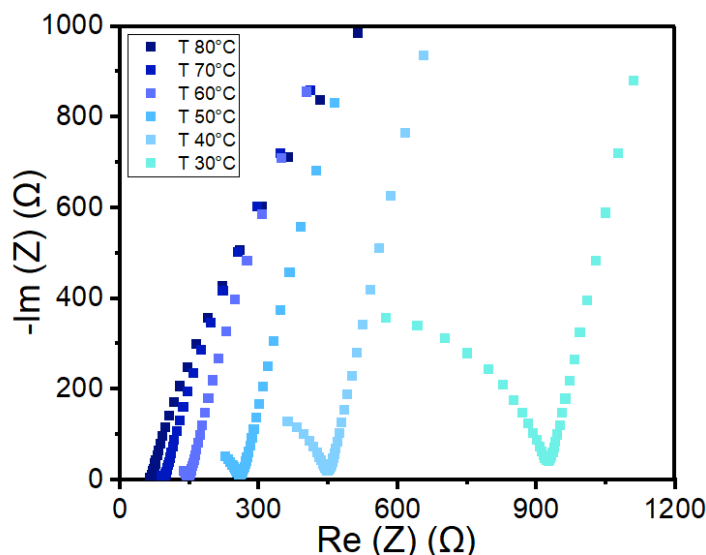


Figura 2.5: Evoluzione del Nyquist plot relativo al P(OEG)₈MA/LiTFSI con $r = 0.08$.

La **Figura 2.5** mostra l'evoluzione del Nyquist plot ottenuto tramite PEIS del P(OEG)₈MA/LiTFSI con $r = 0.08$ al variare della temperatura. Le misurazioni sono state effettuate partendo da 80 °C e registrate a decrementi di 10 °C fino al raggiungimento dei 30 °C. Si nota come le curve del Nyquist plot cambiano con la diminuzione della temperatura, evidenziando le variazioni nella risposta di impedenza del sistema. Un comportamento analogo è stato osservato in tutte le altre miscele di polimero/LiTFSI a diversi rapporti r .

2.3.2 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare del protone (¹H-NMR) e del carbonio (¹³C-NMR)

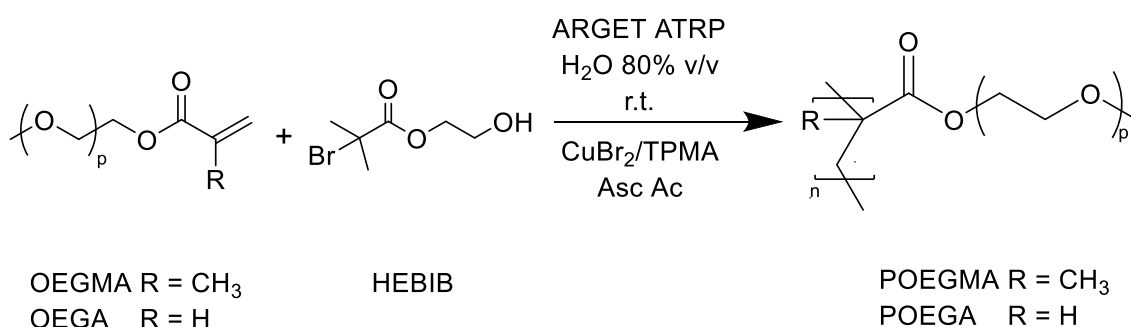
Gli spettri ¹H-NMR sono stati acquisiti utilizzando spettrometri Bruker Avance III da 400 MHz e 500 MHz a temperatura ambiente, con D₂O come solvente per monitorare le cinetiche di reazione o CDCl₃ per la caratterizzazione finale dei polimeri. Gli spostamenti chimici (δ) sono espressi in ppm, fissando il valore di δ del segnale relativo al solvente residuo nel solvente deuterato in accordo con valori di letteratura. Gli spettri ¹³C-NMR sono stati acquisiti utilizzando i medesimi spettrometri da 125.8 MHz, con CDCl₃ come solvente.

2.3.3 Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

La cromatografia a permeazione di gel è stata eseguita utilizzando un sistema Viskotek 302-TDA dotato di un rilevatore dell'indice di rifrazione (RI), di una pre-colonna GRAM *pre-column* (50 x 8 mm, 10 μm , Agilent PSS) e di due colonne GRAM *analytical linear columns* (300 x 8 mm, 10 μm , Agilent PSS) collegate in serie per determinare il peso molecolare medio numerico (M_n) e la dispersità (D) dei polimeri. Il compartimento della colonna ed il rilevatore RI erano mantenuti a 60 °C, e l'eluente utilizzato era DMF contenente 10 mM di LiBr con una portata di 1 mL/min. Ogni campione (concentrazione del polimero ~2 mg/mL) è stato preparato facendolo fluire attraverso un filtro in PTFE con porosità 0.20 μm . Il sistema delle colonne è stato calibrato con 12 standard lineari di polimetilmetacrilato ($M_n = 400\cdot000 - 2\cdot680$ Da).

3. Risultati e discussione

Per poter confrontare in modo accurato l'effetto della omogeneità delle catene laterali sui polimeri P(OEG)MA e P(OEG)A, è fondamentale che le altre variabili strutturali relative al *backbone*, siano mantenute il più possibile costanti, nello specifico, il peso molecolare e la dispersità (D) del polimero di base devono essere comparabili tra i campioni. Questo approccio sperimentale è cruciale per isolare e valutare l'impatto specifico della dispersità strutturale o della regolarità nelle catene laterali. Si è reso quindi necessario identificare le condizioni di polimerizzazione che permettessero di sintetizzare polimeri con valori e distribuzione di pesi molecolari precisamente controllati e confrontabili. Di seguito è riportato lo schema di reazione (**Schema 3.1**) utilizzato per la sintesi di P(OEG)MA e di P(OEG)A.



Schema 3.1: Schema di reazione ATRP ARGET utilizzato per sintetizzare il P(OEG)MA e il P(OEG)A.

3.1 Sintesi di P(OEG)_pMA e di P(OEG)₈MA tramite ARGET ATRP e caratterizzazioni

Per la sintesi di P(OEG)_pMA è stato utilizzato il macromonomero disponibile in commercio, (OEG)_pMA ($M_n \sim 500$ Da). Tale macromonomero è una miscela composta da diverse frazioni di molecole di metacrilato che differiscono per il numero di unità OEG (p) nelle loro catene laterali. È stato possibile identificare e quantificare ciascun componente tramite UPLC-ESI-MS.

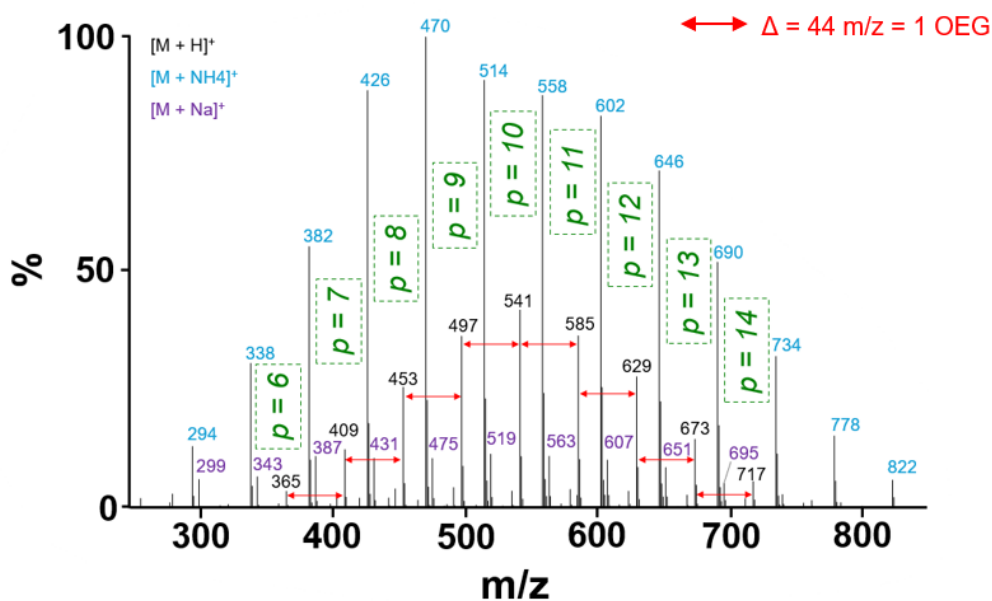


Figura 3.1: Spettro UPLC-ESI-MS del monomero commerciale (OEG)_pMA, in cui è visibile la distribuzione delle masse, le specie molecolari protonate (nero), o addizionate a ione ammonio (azzurro), o sodio (viola).

Si osserva una distribuzione delle masse che riflette la presenza di una catena di ossido di etilene (-CH₂CH₂O-, massa molecolare = 44 Da) ripetuta; infatti, sono presenti frammenti che corrispondono alla rottura di questa catena. Nello spettro di massa riportato in **Figura 3.1**, le specie molecolari protonate [M + H]⁺, rappresentate in nero, corrispondono alla perdita sequenziale di una o più unità di ossido di etilene, con una distribuzione regolare caratterizzata da una differenza di massa di 44 Da, che corrisponde appunto alla massa molecolare di un'unità di ossido di etilene. In azzurro sono evidenziate le medesime specie molecolari, ma legate ad uno ione ammonio [M + NH₄]⁺, mentre in verde sono riportate le specie molecolari legate ad uno ione sodio [M + Na]⁺. A partire dallo spettro di massa, è poi possibile fare le assegnazioni corrette al cromatogramma UPLC (**Figura 3.2 (a)**), che mostra una distribuzione che varia da p = 2 a p = 15 unità EO, con il componente più abbondante e centrale rappresentato dall'ottamero (p = 8). L'OEGMA con 8 unità di etilene glicole, (OEG)₈MA, è stato selezionato e isolato tramite flash-cromatografia su colonna e successivamente caratterizzato mediante UPLC-ESI-MS (**Figura 3.2 (b)**), in cui il picco teorico atteso per la specie neutra è $M_{w_{th}} (m/z) = 452$, ed il picco osservato è $M_{w_{obs}} (m/z) = 453 [(OEG)_8MA + H]^+$.

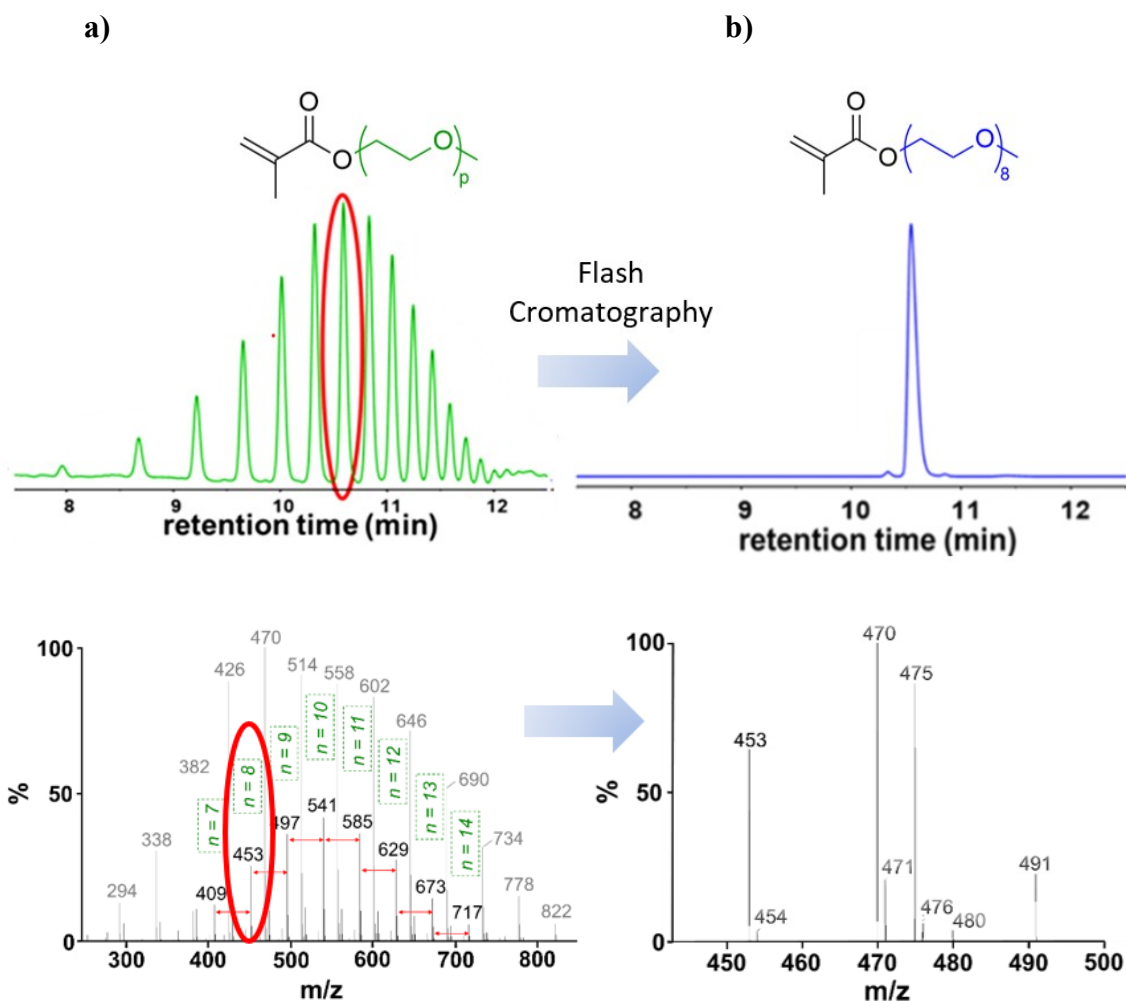


Figura 3.2: Grafici di a) eluizione UPLC e b) UPLC-ESI-MS che mostrano la distribuzione di pesi molecolari del monomero commerciale prima (verde) e dopo (blu) la purificazione.

In **Tabella 3.1** sono riportate le percentuali molari (mol%) delle frazioni ottenute dalla caratterizzazione UPLC:

Tabella 3.1: Percentuali relative di ciascuna frazione in funzione del valore di p per (OEG)MA $M_n \sim 500$ Da, calcolate a partire dall'intensità relativa dei picchi nello spettro UPLC.

OEGMA ₅₀₀	
p = 2	1 mol%
p = 3	2 mol%
p = 4	5 mol%
p = 5	7 mol%
p = 6	11 mol%

p = 7	14 mol%
p = 8	15 mol%
p = 9	14 mol%
p = 10	11 mol%
p = 11	9 mol%

p = 12	6 mol%
p = 13	3 mol%
p = 14	2 mol%
p = 15	1 mol%

La frazione monodispersa dell'ottamero è stata utilizzata per sintetizzare il corrispondente P(OEG)₈MA con catene laterali discrete e per confrontare le sue proprietà con quelle dei polimeri ottenuti utilizzando il macromonomero polidisperso commerciale ((OEG)_pMA). Le polimerizzazioni sono state fatte tramite tecnica ATRP ARGET in acqua, secondo la procedura descritta nella Sezione 2.2.5.

Per ciascun polimero, sono stati determinati e analizzati i profili cinetici della polimerizzazione attraverso campionamenti ripetuti durante il processo. I campioni prelevati sono stati successivamente analizzati utilizzando tecniche spettroscopiche e cromatografiche, come la spettroscopia ¹H-NMR per determinare il grado di conversione monomerica e la GPC per valutare il peso molecolare e la distribuzione molecolare dei polimeri formati.

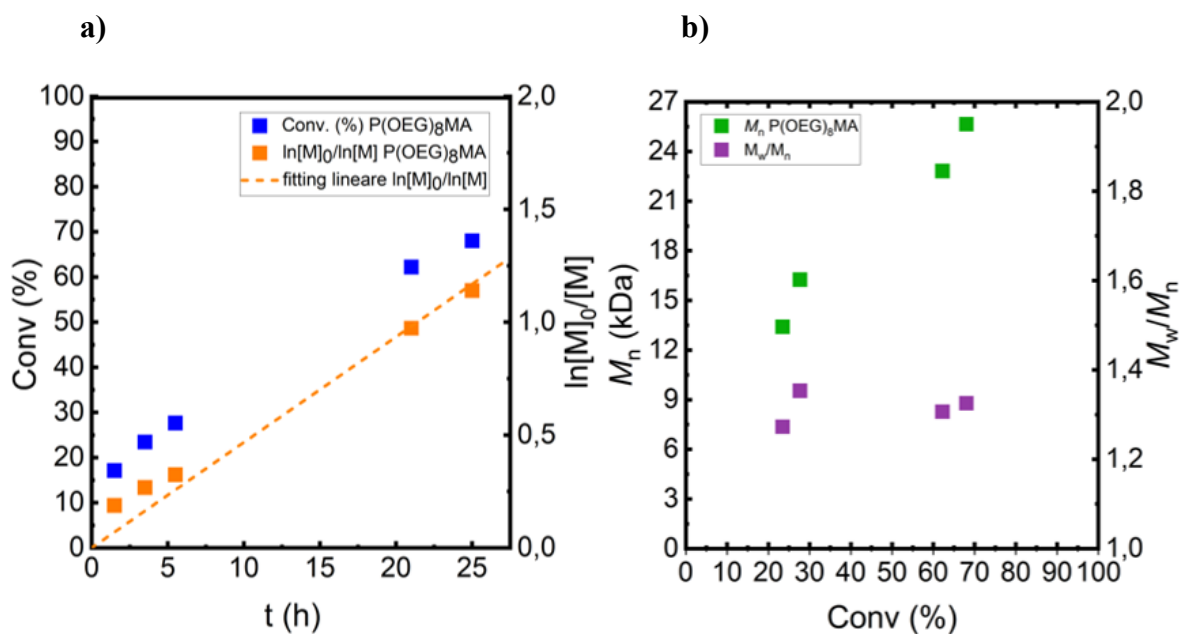
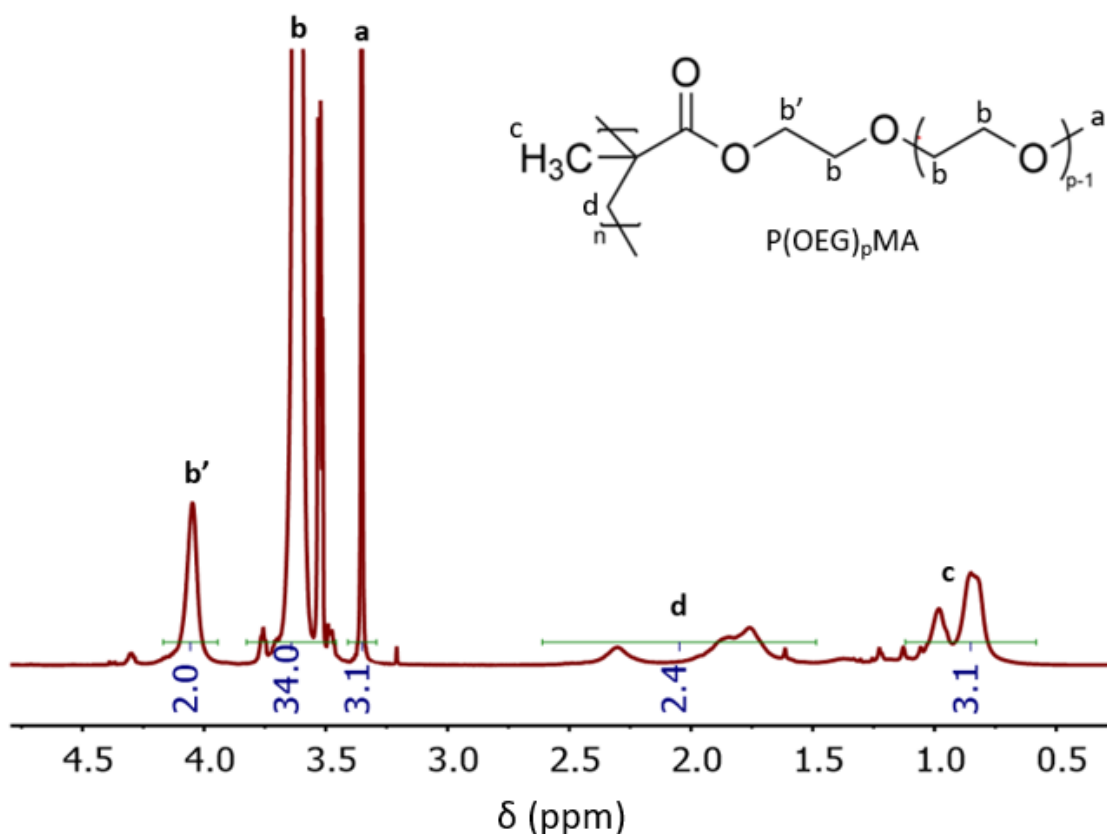


Figura 3.3: Grafici cinetici della polimerizzazione P(OEG)₈MA, nella figura a) è riportata la percentuale di conversione e l'andamento cinetico rispetto al tempo di reazione, nella figura b) è riportato l'aumento dei pesi molecolari e l'andamento della dispersità rispetto alla percentuale di conversione.

Poiché i profili cinetici e i valori ottenuti dai grafici risultano essere molto simili per entrambi i polimeri sintetizzati, nella **Figura 3.3** sono riportati esclusivamente i dati relativi alla polimerizzazione del polimero discreto P(OEG)₈MA. I profili cinetici del polimero ottenuto dal macromonomero commerciale, P(OEG)_pMA sono riportati nella **Figura A1** in Appendice. In una cinetica di polimerizzazione, il termine $\ln[M]_0/[M]$ è utilizzato per esprimere l'andamento della conversione del monomero in funzione del tempo, dove M_0 rappresenta la concentrazione iniziale di monomero ed M la concentrazione del monomero al tempo t , durante la polimerizzazione. L'espressione

$\ln[M]_0/[M]$ quindi, fornisce una misura del progresso della reazione e può essere utilizzato per determinare l'ordine di reazione rispetto al monomero. Nel grafico semilogaritmico in **Figura 3.3 (a)** si può notare come la variazione di $\ln[M]_0/[M]$ nel tempo abbia un andamento lineare; quindi, la cinetica del processo segue un andamento di pseudo-primo ordine, in linea con le attese per un processo di polimerizzazione controllata. I polimeri ottenuti sono stati diluiti con THF per diminuirne la viscosità e successivamente fatti passare attraverso una colonna di allumina neutra per eliminare il CuBr_2 residuo. La soluzione ottenuta è stata ulteriormente purificata tramite processo di dialisi per eliminare eventuali monomeri residui e successivamente sottoposta a liofilizzazione. I polimeri così ottenuti sono stati conservati in frigo a temperatura di 4 °C. Sono poi stati acquisiti i rispettivi spettri $^1\text{H-NMR}$ riportati in **Figura 3.4**, nei quali è stato possibile assegnare i picchi osservati (**Tabella 3.2**) e stimare il numero di unità di etilene ossido presenti mediamente nelle catene laterali.



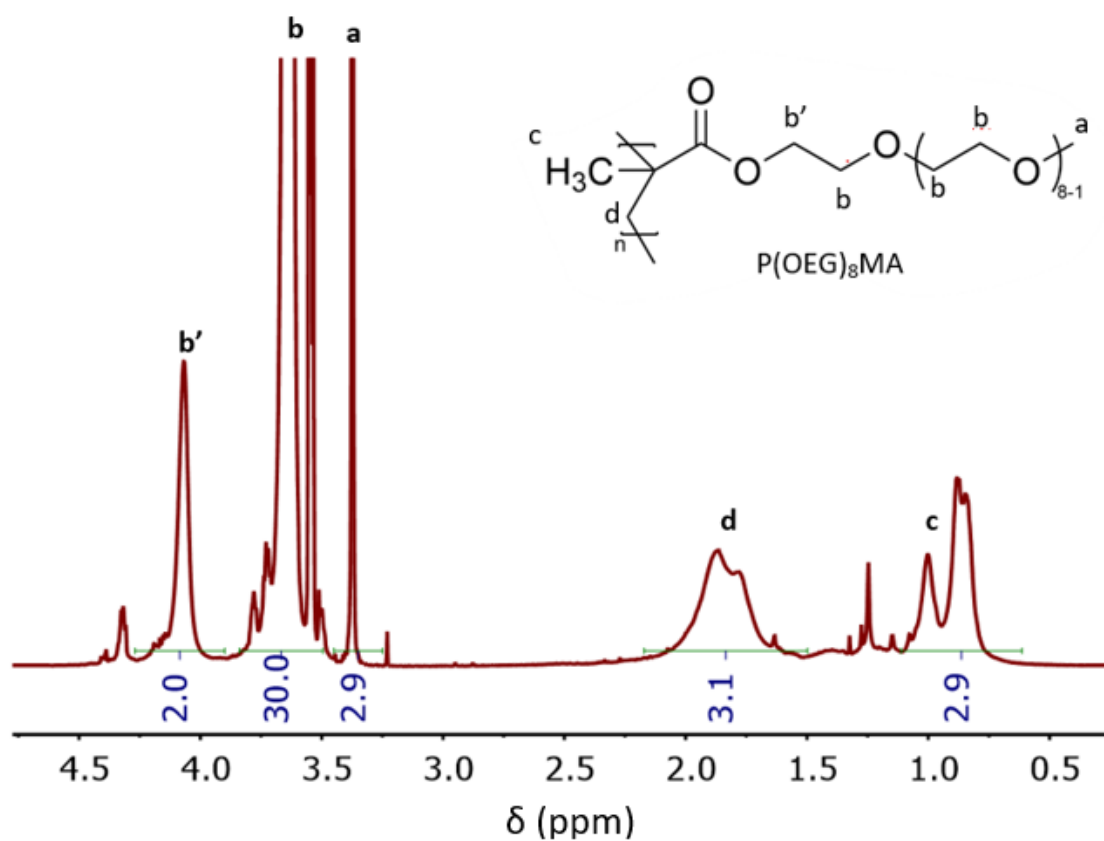


Figura 3.4: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $\text{P(OEG)}_p\text{MA}$ e $\text{P(OEG)}_8\text{MA}$, in CDCl_3 , 500 MHz, con le rispettive assegnazioni ed integrazioni.

Tabella 3.2: Tabella riassuntiva dei picchi relativi alle unità EO ottenuti dallo spettro $^1\text{H-NMR}$. I dati presentati includono la posizione dei picchi, le integrazioni corrispondenti e le attribuzioni delle specie chimiche associate.

P(OEG) _p MA		P(OEG) ₈ MA			
Posizione (ppm)	Numero protoni	Posizione (ppm)	Numero protoni	Gruppo assegnato	Etichetta
4.04	2.0	4.06	2.0	CH ₂ vicino al backbone	b'
3.65	34.0	3.64	30.0	CH ₂ unità EO	b
3.35	3.1	3.37	2.9	-OCH ₃ terminale	a

È interessante notare che i picchi relativi alle unità di ossido di etilene si osservano tra ~4.00 ppm e ~3.65 ppm. Tra questi il segnale a 4.00 ppm, utilizzato anche per la normalizzazione dello spettro, è associato ai due protoni più vicini alla catena principale della prima unità di etilene ossido. La maggiore vicinanza al *backbone* provoca un minor effetto di schermatura elettronica su questi protoni, giustificando il loro spostamento chimico verso campi più bassi.

Dall'analisi delle integrazioni dei picchi relativi ai protoni presenti nelle unità di etilene ossido negli spettri ¹H-NMR dei due polimeri, è stato possibile stimare che il numero medio di unità di EO per unità monomerica all'interno del polimero è approssimativamente 9 nel caso del P(OEG)_pMA e, in accordo con le attese, 8 nel caso del P(OEG)₈MA. Infatti, l'integrazione dei picchi relativi agli idrogeni presenti nelle unità di etilene ossido ha rivelato un totale di ~36 protoni per il polimero polidisperso e di ~32 protoni per il polimero discreto, a cui si aggiungono i 3 protoni del gruppo -OCH₃ terminale. Questi valori sono stati successivamente normalizzati sul numero di idrogeni per unità (4), ottenendo così le stime del numero medio di unità di etilene ossido nelle catene laterali riportate. A partire da questi valori è stato quindi stimato che il peso molecolare medio numerico per unità monomerica è $M_n = 452$ Da nel caso del P(OEG)₈MA e $M_n = 500$ Da per P(OEG)_pMA.

Dallo spettro ¹H-NMR dei polimeri è stata effettuata una stima del DP effettivo e, di conseguenza, del peso molecolare dei polimeri (Sezione 3 dell' Appendice).

Le stime dei pesi molecolari così calcolate ($M_{n,NMR}$) sono riportate nella tabella sottostante (**Tabella 3.3**) insieme ai dettagli delle condizioni di reazione. Inoltre, sono presentati i dati relativi alla percentuale di conversione di monomero determinata quando la polimerizzazione è stata interrotta (% Conv.), il peso molecolare teorico calcolato ($M_{n,th} = \text{massa molecolare}_{HEBiB} + (\% \text{ Conv.}) * DP_{target}$, dove $DP_{target} = [M]_0/[HEBiB]_0$), il peso molecolare determinato tramite analisi GPC ($M_{n,GPC}$), e il valore della dispersità dei polimeri acquisita tramite GPC (D). I polimeri presentano valori comparabili sia per quanto riguarda il peso molecolare sia per la dispersità. Sono riportati valori relativi a due diverse polimerizzazioni di P(OEG)₈MA e di P(OEG)_pMA, ma nella discussione dei risultati verranno trattati come un'unica entità, poiché le caratterizzazioni hanno dimostrato che i polimeri risultanti presentano caratteristiche simili.

Tabella 3.3: Condizioni di reazione, percentuale di conversione (% Conv.), peso molecolare teorico calcolato ($M_{n,th}$), peso molecolare determinato con NMR ($M_{n,NMR}$) e con GPC ($M_{n,GPC}$) e dispersità (\mathcal{D}) dei polimeri $P(OEG)_pMA$ e $P(OEG)_8MA$.

Monomero	[M]/[HEBIB]/[CuBr ₂]/[Asc]	Conv. (%)	$M_{n,th}$ (kDa)	$M_{n,NMR}$ (kDa)	$M_{n,GPC}$ (kDa)	\mathcal{D}
$(OEG)_pMA$	70:1:0.2:0.18	95	33.5	30.0	29.1	1.35
$(OEG)_8MA$	100:1:0.15:0.09	68	34.0	35.0	25.0	1.33
$(OEG)_8MA$	100:1:0.15:0.09	62	31.3	27.9	26.9	1.44

Il polimero con catene laterali eterogenee è stato caratterizzato anche mediante spettroscopia ¹³C-NMR, senza accoppiamento con l'idrogeno. L'assegnazione dei picchi osservati è riportata in **Figura A.7** dell'appendice.

Le temperature di decomposizione di entrambi i polimeri sono state analizzate mediante TGA (**Figura 3.5**), dalla quale si osserva che essi presentano temperature di decomposizione (T_d) pressoché equivalenti, indicando simile stabilità termica: per $P(OEG)_pMA$ $T_d = 367$ °C, mentre per $P(OEG)_8MA$ $T_d = 371$ °C.

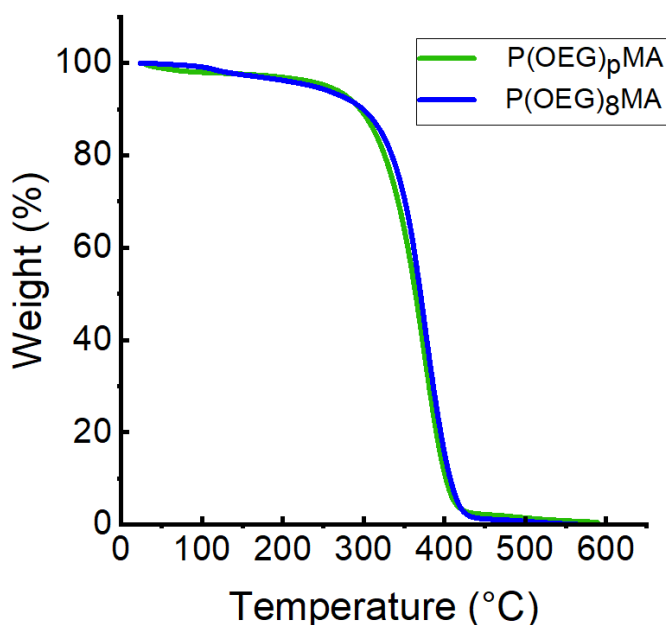


Figura 3.5: Rappresentazione grafica dell'analisi termogravimetrica (TGA) di $P(OEG)_pMA$ e di $P(OEG)_8MA$, evidenziando i profili di perdita di peso in funzione della temperatura.

3.2.1 Caratterizzazione di P(OEG)_pMA e di P(OEG)₈MA dopo aggiunta di LiTFSI

I polimeri, dopo essiccazione in stufa per una notte a 80 °C, sono stati suddivisi in aliquote di pochi milligrammi, a ciascuna delle quali sono state aggiunte concentrazioni crescenti di LiTFSI precedentemente sciolti in una soluzione stock di THF anidro. Le rispettive percentuali in peso (% wt) di sale aggiunto a ciascuna aliquota sono riportate nella tabella seguente (**Tabella 3.4**), insieme al valore r che indica il rapporto molare tra unità di etilene ossido e cationi Li^+ . Il parametro r viene comunemente usato nella letteratura sugli SPE poichè consente di valutare la conducibilità ionica in funzione del numero di ioni litio presenti nel campione in relazione al numero di atomi di ossigeno in grado di coordinarli.

Tabella 3.4: Percentuali in peso (% wt) di LiTFSI aggiunto ai polimeri P(OEG)_pMA e P(OEG)₈MA per ciascun valore di r analizzato ($r = [\text{Li}^+]/[\text{EO}]$).

Polimero	$r = 0.02$	$r = 0.05$	$r = 0.08$	$r = 0.1$
P(OEG) _p MA	9.4	20.5	29.5	34.1
P(OEG) ₈ MA	9.2	20.3	28.9	33.7

Sulla base delle evidenze della letteratura⁷⁶, che indicano che in polimeri simili la conducibilità è massima nel range di rapporto $r = 0.05$ e $r = 0.08$, è stato scelto di testare con la calorimetria a scansione differenziale la miscela di polimero e LiTFSI, la cui struttura chimica è riportata in **Figura 3.6**, avente $r = 0.08$ per ottenere dati rappresentativi sulle proprietà termiche del sistema. I risultati, riportati in **Tabella 3.5**, evidenziano temperature simili per entrambi i polimeri in presenza di sale. Inoltre, si vede come la T_g aumenta con l'aggiunta del sale di litio. Questo aumento è tipicamente osservato negli elettroliti polimerici ed è attribuito alle interazioni fisiche che si instaurano tra le catene polimeriche a causa della coordinazione degli ioni.⁵¹ Queste interazioni, definite come reticolazioni “quasi-ioniche”, riducono la mobilità delle catene e portano ad un innalzamento della T_g .

Tabella 3.5: Temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei polimeri discreti e dispersi senza e con LiTFSI ($r=0.08$).

Polimero	T_g (°C)
P(OEG) _p MA	-
P(OEG) _p MA + LiTFSI	-41
P(OEG) ₈ MA	-62
P(OEG) ₈ MA + LiTFSI	-47

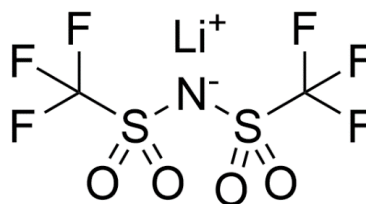


Figura 3.6: Struttura chimica di LiTFSI.

3.2.2 Misure di conducibilità di P(OEG)_pMA/LiTFSI e P(OEG)₈MA/LiTFSI

È stata quindi misurata la conducibilità dei polimeri mescolati a diverse concentrazioni di sali di litio. In particolare, sono stati esaminati i campioni con i valori di $r = [\text{Li}^+] / [\text{EO}]$: $r = 0.02$, $r = 0.05$, $r = 0.08$, $r = 0.1$, replicando la misura tre volte per $r = 0.08$ e due volte per $r = 0.05$. Nei grafici in cui viene rappresentata la conducibilità ottenuta da misure ripetute sono state riportate le relative barre d'errore calcolate utilizzando la semidispersione massima.

In figura (**Figura 3.7**) è riportato l'andamento della conducibilità di P(OEG)_pMA e P(OEG)₈MA al variare della temperatura a due diverse concentrazioni di LiTFSI ($r = 0.05$ e $r = 0.08$). I dati di conducibilità per il campione con $r = 0.08$ sono stati interpolati utilizzando l'equazione Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) considerando i valori di temperatura di transizione vetrosa specifica per quella concentrazione di sale determinati via DSC (**Tabella 3.5**). I grafici relativi alle conducibilità di campioni di P(OEG)_pMA/LiTFSI con diverse concentrazioni di sale ($r = 0.02$, $r = 0.05$, $r = 0.1$) non sono stati analizzati mediante fitting perché la temperatura di transizione vetrosa specifica per quelle concentrazioni non è stata misurata. Grazie all'applicazione dell'equazione VFT è stato possibile determinare il fattore pre-esponenziale (A) e l'energia di attivazione (E_a) del trasporto ionico per ciascun polimero mescolato ai sali di litio.

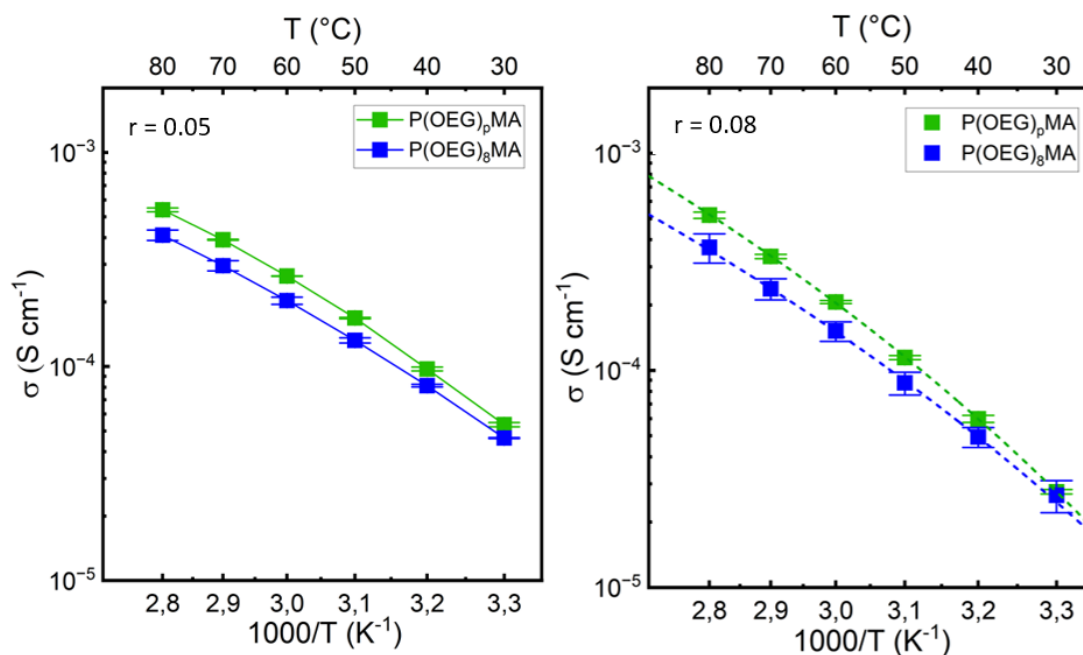


Figura 3.7: Confronto degli andamenti di conducibilità di $P(OEG)_pMA/LiTFSI$ e $P(OEG)_8MA/LiTFSI$ a due diverse concentrazioni di $LiTFSI$ ($r = 0.05$ e $r = 0.08$). Nel caso di $P(OEG)MA/LiTFSI$ con $r = 0.08$ è stato eseguito il fitting dei dati mediante l'equazione VFT.

Ad entrambe le concentrazioni di sali di litio, si osserva una conducibilità ionica leggermente maggiore nel polimero con catene laterali eterogenee rispetto a quello con catene laterali discrete. Sebbene la differenza sia piccola è da considerarsi significativa in quanto le misure sono state svolte su campioni preparati in momenti diversi e a partire da polimeri differenti. L'effetto osservato può essere spiegato considerando che il polimero con catene laterali di lunghezza diversa possiede unità EO nelle catene relativamente più lunghe che sono più facilmente accessibili agli ioni litio e che perciò partecipano maggiormente al processo di trasporto tramite *hopping* intra-catena dei cationi. Inoltre, studi precedenti su polimeri simili aggraffati a superfici hanno mostrato proprietà adesive per $P(OEG)_pMA$ dovute ad interazioni di tipo Van der Waals tra le catene, promosse dall'eterogeneità nelle lunghezze di catena.⁷¹ Mentre polimeri $P(OEG)_8MA$ non mostrano comportamento adesivo, probabilmente perché la regolarità strutturale incrementa la stabilizzazione sterica e riduce notevolmente l'interpenetrazione tra le catene. Si può ipotizzare che negli elettroliti polimerici a base di $P(OEG)_pMA$, l'interpenetrazione tra catene laterali di diversa lunghezza favorisce il trasporto di ioni litio inter-catena. Inoltre, è possibile che la maggiore stabilizzazione sterica data dall'uniformità strutturale in $P(OEG)_8MA$ risulti in un incremento di rigidità del *backbone*, il quale determina una diminuzione della mobilità segmentale, riducendo la

conducibilità. La differenza di conducibilità tra i due polimeri risulta meno marcata al diminuire della temperatura, particolarmente per $r = 0.08$. Questo può essere dovuto al fatto che aumentando la concentrazione di sale aumenta l'effetto di reticolazione che esso esercita; quindi, il sistema diventa più "rigido" e la conducibilità diminuisce. Questa diminuzione è relativamente più accentuata nel caso di catene con lunghezza diversa data la maggiore accessibilità di alcune unità EO agli ioni litio. Tuttavia, alzando la temperatura l'effetto di reticolazione quasi-ionica diminuisce. In generale, a temperature più basse, le differenze strutturali tra le catene laterali hanno un impatto meno significativo sulla mobilità ionica.

In conseguenza di questi andamenti, i valori dell'energia di E_a ed A per il trasporto ionico sono diversi per i due polimeri, come riassunto in **Tabella 3.6**: il polimero con catene laterali eterogenee presenta un'energia di attivazione leggermente inferiore e, invece, un fattore pre-esponenziale maggiore rispetto al polimero con catene laterali discrete. L'energia di attivazione rappresenta la quantità di energia necessaria affinché gli ioni possano superare le barriere energetiche al movimento all'interno della matrice polimerica. Un valore di E_a inferiore indica che gli ioni possono muoversi più facilmente attraverso la struttura del polimero, portando ad una maggiore conducibilità ionica, che viene generalmente attribuita a moti segmentali più elevati. Il fattore pre-esponenziale A, invece, è un termine indicativo della concentrazione effettiva di trasportatori di carica nel sistema. Il valore di A significativamente più elevato nel caso di $P(\text{OEG})_p\text{MA}$ suggerisce che nel sistema con eterogeneità strutturale la frazione di ioni che contribuisce alla conducibilità è maggiore, sebbene la concentrazione di sale per numero di siti di coordinazione sia analoga.⁷⁷

Tabella 3.6: Energie di attivazione (E_a) e fattori pre-esponenziali (A) calcolati per $P(\text{OEG})_p\text{MA}/\text{LiTFSI}$ e $P(\text{OEG})_8\text{MA}/\text{LiTFSI}$ $r = 0.08$ mediante l'equazione di Vogel- Fulcher-Tammann (VFT).

Polimero	A (S/cm)	E_a (kJ/mol ⁻¹)
$P(\text{OEG})_p\text{MA} + \text{LiTFSI}$	0.54 ± 0.02	9.69 ± 0.04
$P(\text{OEG})_8\text{MA} + \text{LiTFSI}$	0.38 ± 0.05	10.21 ± 0.19

Le misure effettuate a $r = 0.02$ e a $r = 0.1$ corrispondono a concentrazioni di sali di litio non ottimali, poiché a $r = 0.02$ la quantità di sali è bassa, mentre a $r = 0.1$ la concentrazione elevata riduce la mobilità delle catene creando reticolazioni quasi-ioniche, abbassando quindi la conducibilità. In queste condizioni, la differenza di conducibilità ionica tra il polimero con catene laterali discrete e quello con catene laterali eterogenee si riduce fino a far apparire i valori di conducibilità dei due sistemi pressoché uniformi. Questo comportamento può essere attribuito a una minore quantità di ioni disponibili per il trasporto ionico, che riduce l'influenza della struttura delle catene laterali sul movimento degli ioni. A concentrazioni di sali di litio eccessivamente elevate o eccessivamente ridotte (**Figura 3.8**), il sistema potrebbe trovarsi in una situazione in cui il trasporto ionico è limitato non tanto dalle proprietà strutturali delle catene laterali, ma dalla carenza di ioni mobili, causando una convergenza nelle prestazioni di entrambi i polimeri

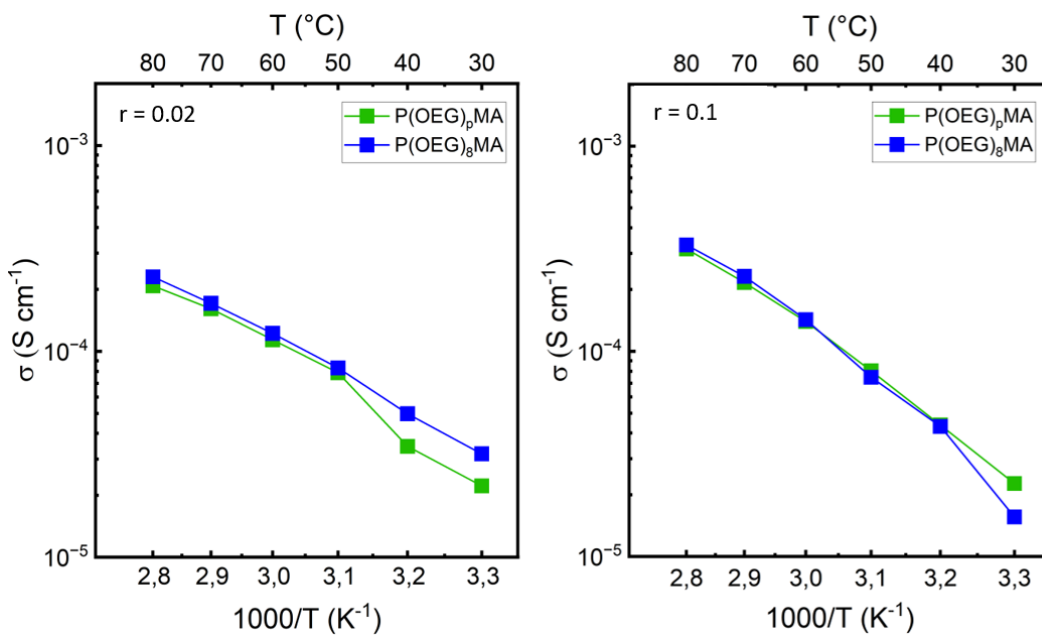


Figura 3.8: Confronto degli andamenti di conducibilità di P(OEG)_pMA e P(OEG)₈MA a due diverse concentrazioni di LiTFSI ($r = 0.02$ e $r = 0.1$).

È opportuno considerare anche l'analisi della variazione della conducibilità di un determinato polimero in relazione alla variazione di concentrazione di sali di litio. Nella **Figura 3.9**, ogni grafico rappresenta le conducibilità di uno stesso polimero per vari rapporti r . I dati indicano che la conducibilità aumenta con l'aumentare della concentrazione di LiTFSI fino a raggiungere un picco per $r = 0.05$, poi rimane quasi costante per $r = 0.08$ e diminuisce per $r = 0.1$. Questo comportamento conferma che esiste

una concentrazione ottimale di sale che massimizza la conduzione ionica, mentre concentrazioni superiori possono provocare effetti di saturazione o di formazione di aggregati che ostacolano la mobilità ionica.

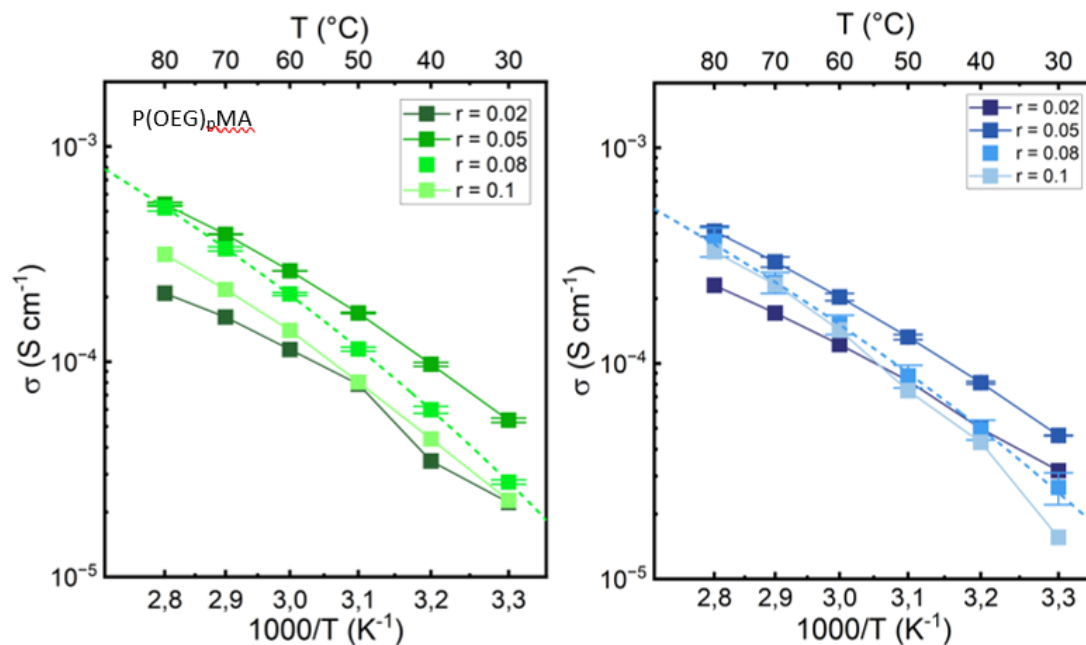


Figura 3.9: Confronto degli andamenti di conducibilità di $P(OEG)_pMA$ e di $P(OEG)_8MA$ al variare di r .

3.2 Sintesi di $P(OEG)_pA$ e di $P(OEG)_8A$ tramite ARGET ATRP e caratterizzazioni

Per la sintesi di $P(OEG)_pA$ è stato utilizzato il macromonomero disponibile in commercio, OEGA ($M_n \sim 480$ Da). Analogamente al monomero metacrilato $(OEG)_pMA$, anche nel caso in esame il monomero è una miscela di macromonomeri composta da diverse frazioni che differiscono per il numero di unità OEG (p) nelle loro catene laterali. Anche in questo caso è stato possibile separare e quantificare ciascun componente tramite UPLC. Il cromatogramma (Figura 3.10) mostra una distribuzione che varia da $p = 3$ a $p = 15$ unità OEG, con il componente più abbondante e centrale rappresentato dall'ottamero.

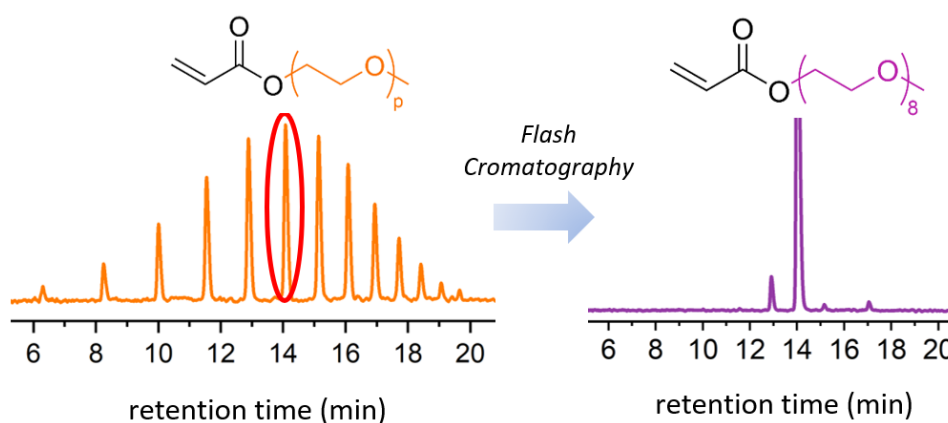


Figura 3.10: Grafici di eluizione UPLC che mostrano la distribuzione di pesi molecolari del monomero commerciale prima (arancione) e dopo (viola) la purificazione.

In **Tabella 3.7** sono riportate le percentuali molari (mol%) delle frazioni ottenute dalla caratterizzazione UPLC:

Tabella 3.7: Percentuali relative di ciascuna frazione in funzione del valore di p per (OEG) $_p$ A $M_n \sim 480$ Da, calcolate a partire dall'intensità relativa dei picchi nello spettro UPLC.

OEGA ₄₈₀	
p = 3	2 mol%
p = 4	3 mol%
p = 5	8 mol%
p = 6	11 mol%
p = 7	14 mol%

p = 8	16 mol%
p = 9	14 mol%
p = 10	12 mol%
p = 11	8 mol%
p = 12	5 mol%

p = 13	4 mol%
p = 14	3 mol%
p = 15	2 mol%

L'OEGA con 8 unità di etilene glicole, (OEG)₈MA, è stato selezionato e isolato tramite flash-cromatografia su colonna, raggiungendo una percentuale di purezza del 93%, determinata tramite UPLC (**Figura 3.10**). La frazione monodispersa dell'ottamero è stata utilizzata per sintetizzare il corrispondente P(OEG)₈A con catene laterali discrete e per confrontare le proprietà del polimero sintetizzato con quello ottenuto utilizzando la miscela polidispersa commerciale, P(OEG)_pA. I polimeri sono stati preparati anche in questo caso tramite ATRP in acqua, utilizzando la procedura indicata in Sezione 2.2.5.

In questo caso le diverse condizioni di reazione rispetto a quelle utilizzate nella sintesi del P(OEG)_pMA, sono dovute alla diversa reattività dei rispettivi monomeri. Nel caso dei metacrilati, i radicali propaganti sono terziari e quindi più reattivi dei radicali di (poli)acrilati. Questo comporta che per il P(OEG)_pMA vi sia una più rapida attivazione, che risulta in una concentrazione più elevata di radicali e quindi una maggiore tendenza alla terminazione. Al tempo stesso, probabilmente a causa del maggiore ingombro sterico,

i radicali metacrilici presentano valori di k_{deact} inferiori rispetto ai corrispondenti radicali di acrilati. Di conseguenza, nelle ATRP di acrilati le reazioni di terminazione sono generalmente meno significative, perciò non è necessario continuare a rigenerare la specie attiva di Cu^{I} dalle specie di Cu^{II} che si accumulano a causa delle terminazioni. Allo stesso modo, la molto bassa concentrazione di radicali all'equilibrio fa sì che la disattivazione sia efficiente anche senza aggiungere NaBr per aumentare la concentrazione di specie $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$.^{52,60}

Per ciascun polimero sono stati determinati e analizzati i profili cinetici della polimerizzazione riportati in **Figura 3.11**, effettuando campionamenti ripetuti durante il processo e analizzando i campioni tramite $^1\text{H-NMR}$ e GPC.

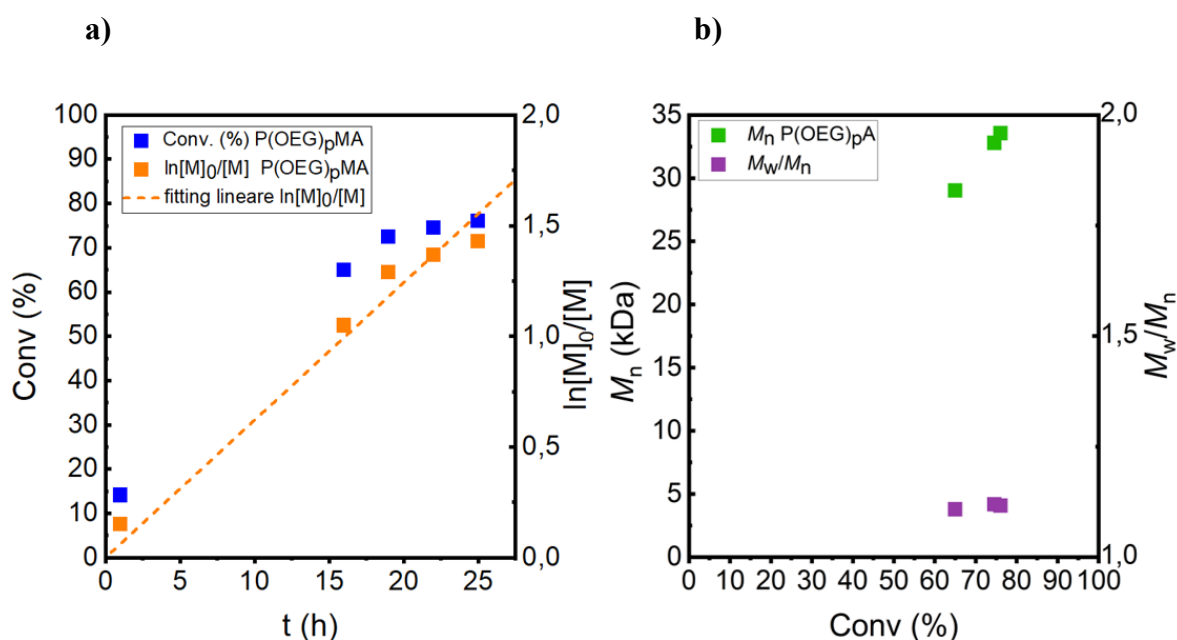


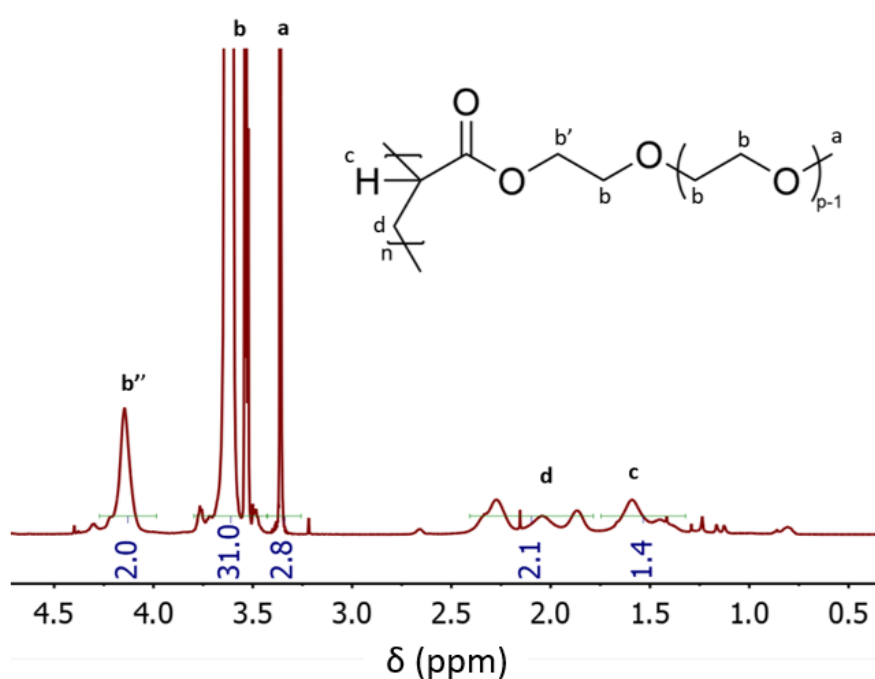
Figura 3.11: Grafici cinetici della polimerizzazione di P(OEG)_pA, nella figura a) è riportata la percentuale di conversione e l'andamento cinetico rispetto al tempo di reazione, nella figura b) è riportato l'aumento dei pesi molecolari e l'andamento della dispersità rispetto alla percentuale di conversione.

Poiché l'andamento cinetico e i valori plottati nei grafici sono risultati molto simili per entrambi i polimeri sintetizzati, in **Figura 3.12** sono stati riportati esclusivamente i dati relativi alla polimerizzazione del polimero con lunghezza eterogenea delle catene laterali, P(OEG)_pA. I grafici relativi alla polimerizzazione del polimero con catene discrete sono riportati in **Figura A4** dell'Appendice. Anche in questo caso il grafico cinetico semilogaritmico mostra un andamento lineare che però tende a deviare negativamente dalla linearità ad alte conversioni. Questo comportamento è probabilmente dovuto alla maggiore viscosità del sistema ad alte conversioni di monomero che rallenta la diffusione

delle varie specie. In aggiunta, la crescita dei pesi molecolari con la conversione e la dispersità del *backbone* relativamente bassa indicano che il processo è controllato.

I polimeri sono stati successivamente purificati come descritto in sezione 2.2.6 e caratterizzati con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e analisi termogravimetrica.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$, riportati in **Figura 3.12**, e le cui assegnazioni sono riassunte in **Tabella 3.8** hanno permesso di calcolare il numero di unità di etilene ossido presenti in ciascuna catena laterale, risultando in una media di ~ 8.3 unità di EO nel polimero con catene eterogenee ($31\text{H} + 2\text{H} = 33\text{H}$) e una media di ~ 8 unità nel polimero discreto ($30\text{H} + 2\text{H}$).



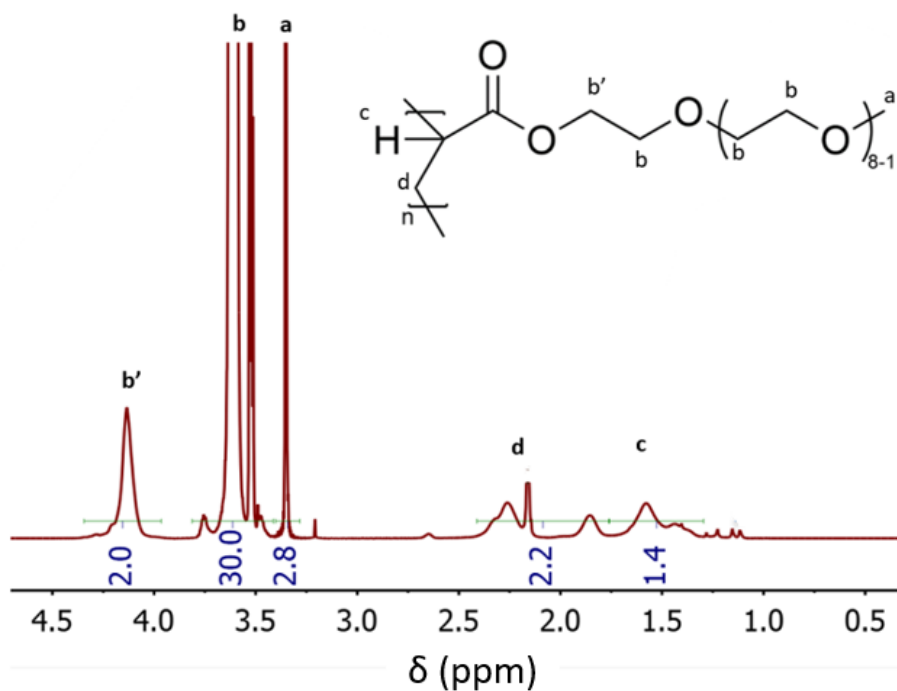


Figura 3.12: Spettri $^1\text{H-NMR}$ di $\text{P(OEG)}_p\text{A}$ e $\text{P(OEG)}_8\text{A}$, in CDCl_3 , NMR 500 MHz, in cui sono visibili le assegnazioni dei picchi e le rispettive integrazioni.

Tabella 3.8: Tabella riassuntiva dei picchi relativi alle unità EO ottenuti dallo spettro $^1\text{H-NMR}$. I dati presentati includono la posizione dei picchi, le integrazioni corrispondenti e le attribuzioni delle specie chimiche associate.

$\text{P(OEG)}_p\text{A}$		$\text{P(OEG)}_8\text{A}$			
Posizione (ppm)	Numero protoni	Posizione (ppm)	Numero protoni	Gruppo assegnato	Etichetta
4.14	2.0	4.13	2.0	CH_2 vicino al <i>backbone</i>	b'
3.63	31.0	3.62	30.0	CH_2 unità EO	b
3.36	2.8	3.35	2.8	$-\text{OCH}_3$ terminale	a

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ dei polimeri è stata effettuata una stima del DP, come descritto nella sezione 3 dell'Appendice, e, di conseguenza, del peso molecolare dei polimeri $\text{P(OEG)}\text{A}$, riassunti nella **Tabella 3.9**. I poliacrilati ottenuti presentano pesi molecolari e dispersità del *backbone* confrontabili.

Tabella 3.9: Condizioni di reazione, percentuale di conversione (% Conv.), peso molecolare teorico calcolato ($M_{n,th}$), peso molecolare determinato con NMR ($M_{n,NMR}$) e con GPC ($M_{n,GPC}$) e dispersità (\mathcal{D}) dei polimeri P(OEG)_pA e P(OEG)₈A.

Monomero	[M]/[HEBIB]/[CuBr ₂]/[Asc]	Conv. (%)	$M_{n, th}$ (kDa)	$M_{n, NMR}$ (kDa)	$M_{n, GPC}$ (kDa)	\mathcal{D}
(OEG) _p A	110:1:0.35:0.3	76	40.1	38.4	33.5	1.15
(OEG) ₈ A	110:1:0.35:0.3	79	42.2	36.2	32.3	1.18

Come osservato per P(OEG)MA, anche in questo caso l'omogeneità delle catene laterali non influisce sulla stabilità termica (Figura 3.13), risultando in temperature di decomposizione confrontabili per entrambi i polimeri: per P(OEG)_pA $T_d = 386$ °C, per P(OEG)₈A $T_d = 386$ °C.

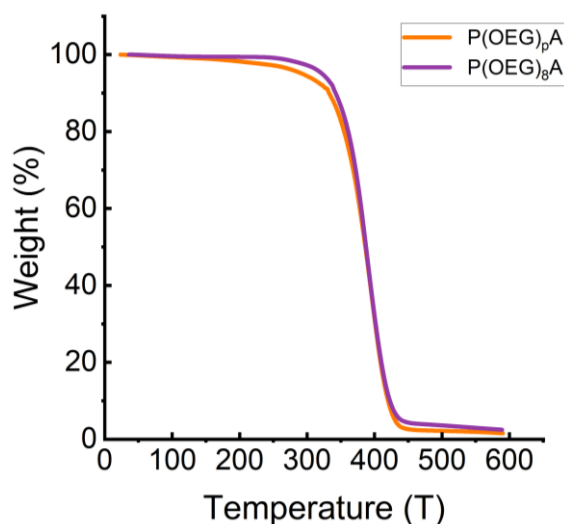


Figura 3.13: Analisi termo gravimetrica di P(OEG)_pA e di P(OEG)₈A a confronto.

3.2.1 Caratterizzazione di P(OEG)_pA e di P(OEG)₈A dopo aggiunta di LiTFSI

Sono state aggiunte quantità crescenti di LiTFSI a diverse aliquote dei due polimeri, dopo essiccazione in stufa per una notte a 80 °C. Le percentuali in peso (% wt) di sale aggiunto sono riportate in Tabella 3.10.

Tabella 3.10: Percentuali in peso (% wt) di LiTFSI aggiunto ai diversi rapporti r ($r = [Li^+] / [EO]$) per i polimeri $P(OEG)_pA$ e $P(OEG)_8A$.

Polimero	$r = 0.02$	$r = 0.05$	$r = 0.08$	$r = 0.1$
$P(OEG)_pA$	9.5	21.0	29.6	34.4
$P(OEG)_8A$	9.5	21.0	29.6	34.4

La calorimetria a scansione differenziale (DSC), le cui misure sono riassunte in **Tabella 3.11** ha evidenziato un aumento della temperatura di transizione vetrosa (T_g) in seguito all'incorporazione di sali di litio, come descritto precedentemente per i campioni di $P(OEG)MA$.

Tabella 3.11: Temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei polimeri discreti e dispersi con LiTFSI ($r = 0.08$).

Polimero	T_g (°C)	Polimero	T_g (°C)
$P(OEG)_pA$	-63	$P(OEG)_8A$	-64
$P(OEG)_pA + LiTFSI$	-45	$P(OEG)_8A + LiTFSI$	-47

3.2.2 Misure di conducibilità di $P(OEG)_pA/LiTFSI$ e $P(OEG)_8A/LiTFSI$

È stata misurata la conducibilità dei polimeri mescolati a diverse concentrazioni di sali di litio, nello specifico sono stati esaminati i rapporti $r = [Li^+] / [EO]$: $r = 0.02$, $r = 0.05$, $r = 0.08$, $r = 0.1$, replicando la misura due volte nel caso di $r = 0.08$. Le misure registrate sono state riportate in **Figura 3.14** nei grafici in funzione della temperatura per determinare l'andamento della conducibilità a due diverse concentrazioni di LiTFSI ($r = 0.05$ e $r = 0.08$); i dati relativi a $r = 0.08$ includono le barre d'errore calcolate utilizzando la semidispersione massima. Conoscendo la temperatura di transizione vetrosa relativa alla concentrazione di sali di $r = 0.08$, è stato possibile applicare il fitting dei dati mediante l'equazione VFT e calcolare l'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale (**Tabella 3.12**).

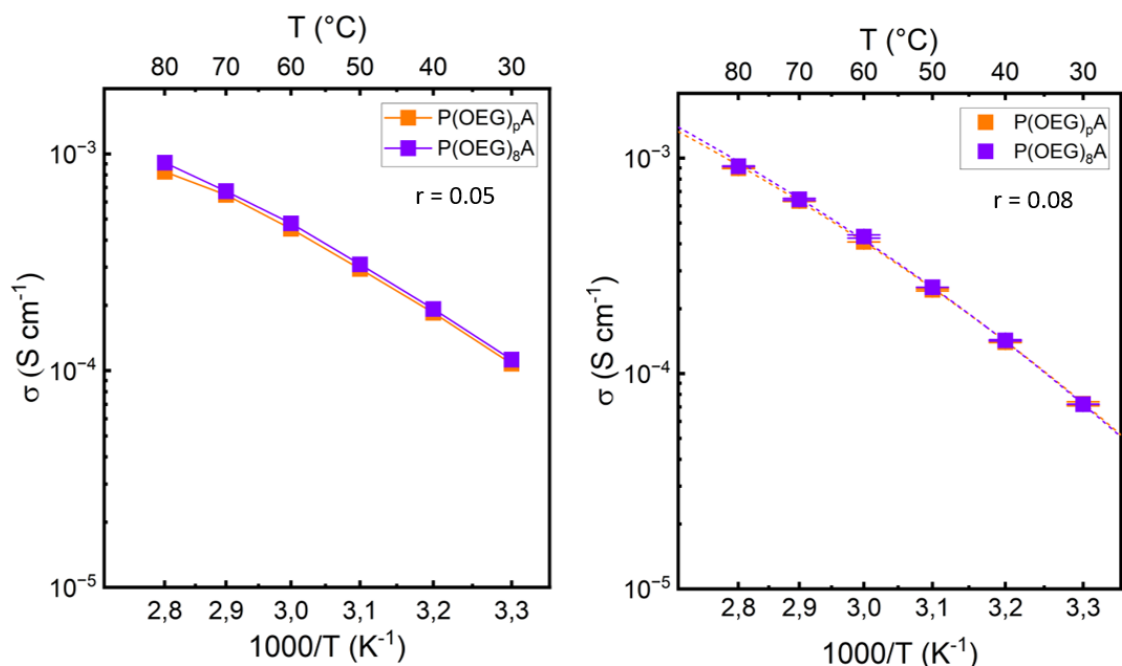


Figura 3.14: Confronto degli andamenti di conducibilità di $P(OEG)_pA$ e $P(OEG)_8A$ a due diverse concentrazioni di LiTFSI ($r = 0.05$ e $r = 0.08$).

A queste concentrazioni di sali di litio, non si osservano differenze significative nella conducibilità tra i due polimeri. Il polimero con catene laterali discrete mostra un'energia di attivazione inferiore rispetto a quello con catene eterogenee, ma presenta anche un fattore pre-esponenziale ridotto, e in ogni caso queste differenze sono inferiori rispetto agli analoghi polimeri metacrilati. È plausibile che questi due effetti si bilancino, risultando in valori di conducibilità molto simili tra i due materiali. Tuttavia, le conducibilità dei poliacrilati sono ad ogni temperatura più elevate delle conducibilità dei corrispondenti polimetacrilati. Questo fenomeno è da attribuirsi alla maggiore flessibilità del *backbone* acrilico rispetto a quello metacrilico.⁴⁸ Si può pertanto presumere che la maggiore flessibilità della catena principale renda relativamente meno importante il contributo della mobilità delle catene laterali, minimizzando l'effetto della dispersità strutturale sul trasporto ionico.

Tabella 3.12: Energie di attivazione (E_a) e fattori pre-esponenziali calcolati per $P(OEG)_pA/LiTFSI$ e $P(OEG)_8A/LiTFSI$ $r = 0.08$ mediante l'equazione di Vogel- Fulcher-Tammann (VFT).

Polimero	A (S/cm)	E_a (kJ/mol)
$P(OEG)_pMA + LiTFSI$	0.53 ± 0.04	9.26 ± 0.10
$P(OEG)_8MA + LiTFSI$	0.69 ± 0.01	9.65 ± 0.02

Una tendenza simile, con conducibilità quasi sovrapponibili tra i due polimeri, si osserva anche nel caso di concentrazioni di sali $r = 0.02$ e $r = 0.1$, come mostrato in **Figura 15**.

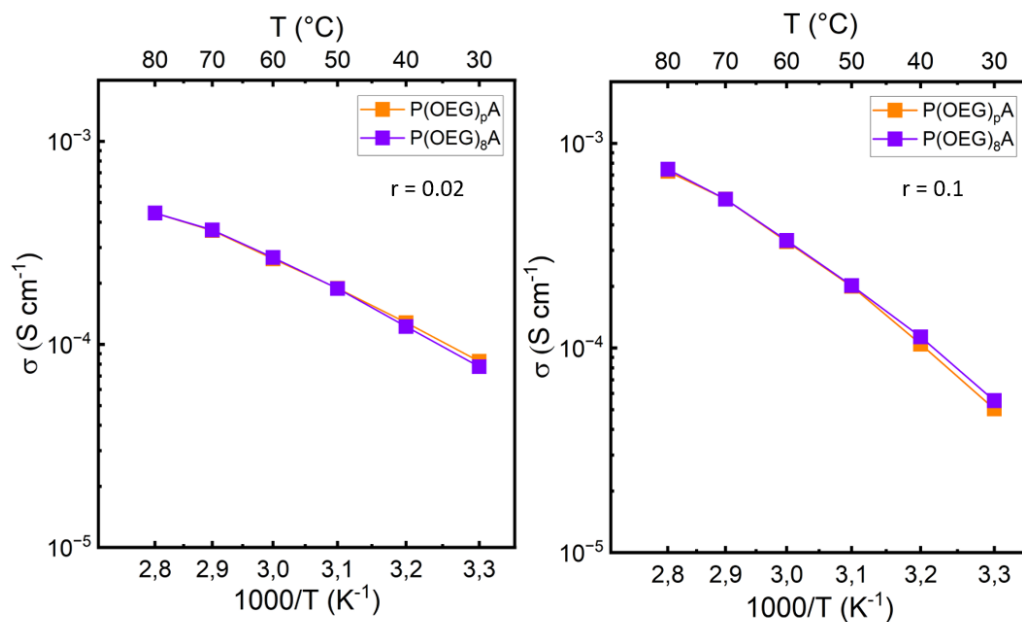


Figura 3.15: Confronto degli andamenti di conducibilità di $P(OEG)_6A$ e $P(OEG)_8A$ a due diverse concentrazioni di LiTFSI ($r = 0.02$ e $r = 0.1$).

Infine, per completezza, i dati di conducibilità del medesimo polimero sono stati confrontati a diverse concentrazioni di LiTFSI, e sono riportati in **Figura 3.16**. Da questo confronto emerge che i rapporti ottimali si trovano intorno a $r = 0.05$ e $r = 0.08$, mentre si osserva una riduzione della conducibilità per $r = 0.1$ e $r = 0.02$, a causa delle reticolazioni create dalla concentrazione elevata di ioni nel primo caso, e dalla bassa quantità di sale nel secondo. L'entità della variazione della conducibilità per i due polimeri risulta essere confrontabile, indicando un comportamento simile in termini di risposta alle diverse concentrazioni di sale.

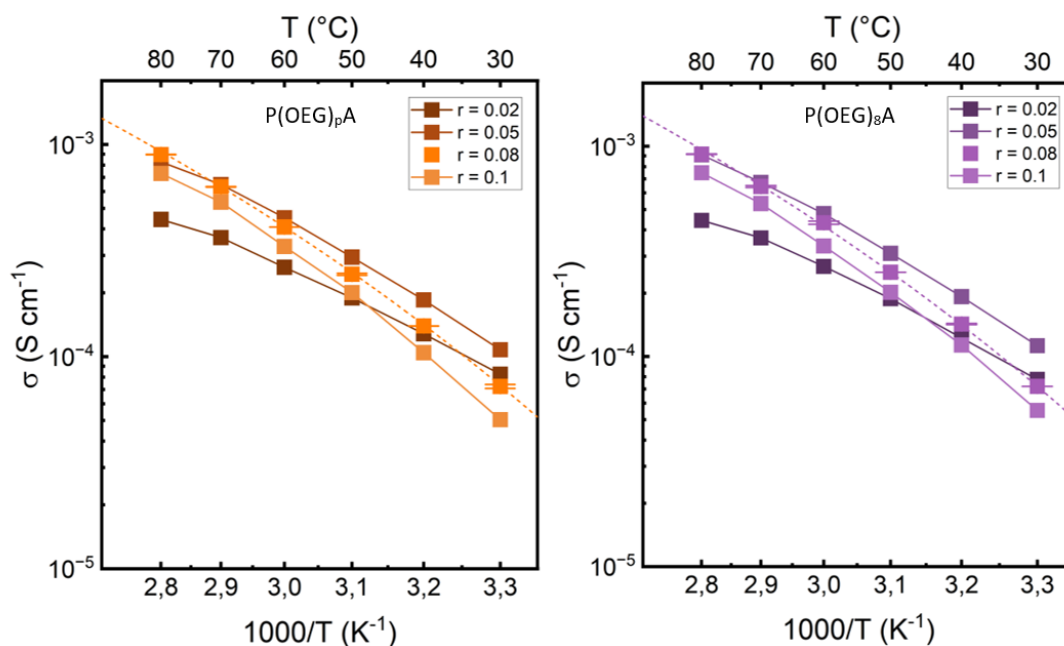


Figura 3.16: Confronto degli andamenti di conducibilità di $P(OEG)_pA$ e di $P(OEG)_8A$ al variare di r ($r = [Li^+] / [EO]$).

3.3 $P(OEG)_{mp}MA$

Il confronto delle conducibilità degli elettroliti polimerici di $P(OEG)_pMA$ e $P(OEG)_8MA$ ha evidenziato un effetto dell'eterogeneità delle catene laterali sull'andamento della conducibilità, per questo può essere interessante includere nella comparazione un terzo set di elettroliti polimerici, in cui i polimeri presentano un'estensione maggiore dell'eterogeneità delle catene laterali. Per questo motivo è stata esplorata la possibilità di miscelare razionalmente diversi macromonomeri commercialmente disponibili di $(OEG)_pMA$, caratterizzati da diverse distribuzioni eterogenee delle lunghezze delle catene laterali, al fine di ampliare ulteriormente la differenza di dispersità strutturale tra i set di elettroliti polimerici. Il polimero ottenuto dalla miscelazione razionale di vari macromonomeri $(OEG)_pMA$ è stato denominato $P(OEG)_{mp}MA$, dove “mp” significa “*more polydisperse*” per indicare una distribuzione più ampia delle catene laterali rispetto a $P(OEG)_pMA$.

3.3.1 Monomeri

I cromatogrammi UPLC dei macromonomeri (OEG)_pMA commercialmente disponibili ($M_n \sim 300, 500, 950$ Da) sono riportati di seguito (**Figura 17 e Figura 18**).

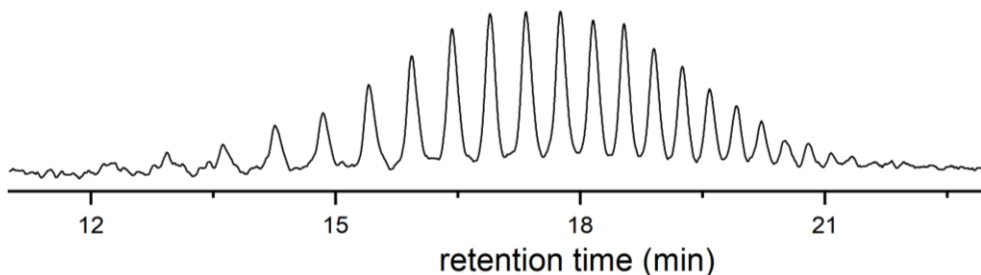
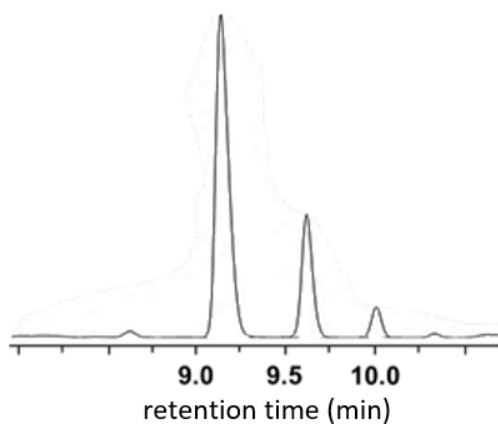


Figura 3.17: Traccia UPLC della miscela commerciale di (OEG)_pMA con $M_n \sim 950$ Da.

a)



b)

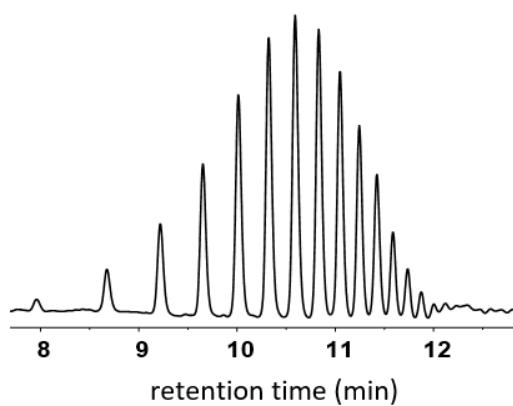


Figura 3.18: Traccia UPLC di a) una miscela di (OEG)_pMA commerciale con $M_n \sim 300$ Da e b) di una miscela con $M_n \sim 500$ Da.

Il cromatogramma ESI-MS di (OEG)_pMA con $M_n \sim 500$ Da è riportato in **Figura 3.1**, quello di (OEG)_pMA con $M_n \sim 950$ Da è riportato in **Figura A.8** dell'Appendice, quello di (OEG)_pMA con $M_n \sim 300$ Da è riportato di seguito in **Figura 3.19**.

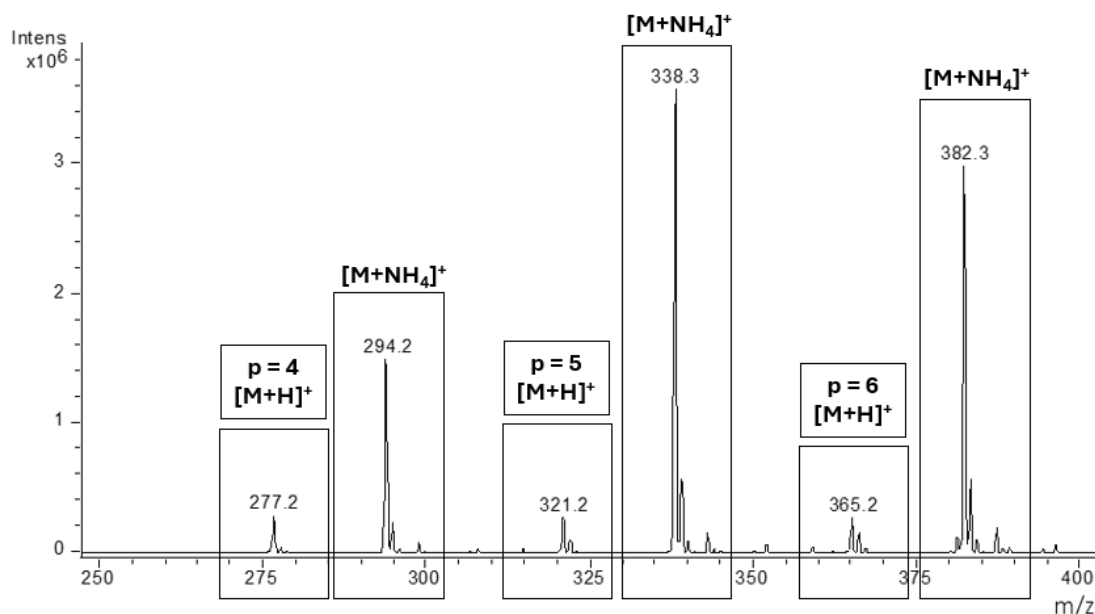


Figura 3.19: Traccia UPLC-ESI-MS della miscela commerciale di $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 300$ Da con l'assegnazione dei picchi ai frammenti specifici, sono visibili sia gli ioni protonati, sia i rispettivi addizionati con ioni ammonio.

L'integrazione dei picchi e la conseguente attribuzione tramite analisi ESI-MS hanno fornito frazioni relative approssimative per ciascun macromonomero nelle singole miscele: per l' $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con peso molecolare $M_n \sim 300$ Da (OEGMA_{300}), le frazioni osservabili nell'eluogramma UPLC corrispondono a oligomeri con numero di unità di etilene ossido tra $p = 4$ e $p = 6$. Per l' $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 500$ Da (OEGMA_{500}), le frazioni visibili si estendono da $p = 2$ a $p = 15$, mentre per l' $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 950$ Da (OEGMA_{950}), si osservano oligomeri con numero di unità di etilene ossido compresi tra $p = 16$ e $p = 31$. A partire dall'intensità relativa dei picchi nello spettro UPLC, è stato possibile stimare la percentuale molare di ciascuna frazione con uno specifico valore di p all'interno del macromonomero (**Tabella 3.13**).

Tabella 3.13: Percentuali molarie relative di ciascuna frazione in funzione del valore di p per diversi $(\text{OEG})_p\text{MA}$ (OEGMA_{300} , OEGMA_{500} e OEGMA_{950}) calcolate a partire dall'intensità relativa dei picchi nello spettro UPLC.

OEGMA₃₀₀		OEGMA₅₀₀				
$p = 4$	72 mol%	$p = 2$	1 mol%	}	$p = 9$	14 mol%
$p = 5$	23 mol%	$p = 3$	2 mol%		$p = 10$	11 mol%
$p = 6$	5 mol%	$p = 4$	5 mol%		$p = 11$	9 mol%
		$p = 5$	7 mol%		$p = 12$	6 mol%
		$p = 6$	11 mol%		$p = 13$	3 mol%
		$p = 7$	14 mol%		$p = 14$	2 mol%
		$p = 8$	15 mol%		$p = 15$	1 mol%

OEGMA ₉₅₀							
p = 16	4 mol%	}	p = 21	10 mol%	}	p = 26	5 mol%
p = 17	5 mol%		p = 22	10 mol%		p = 27	4 mol%
p = 18	6 mol%		p = 23	11 mol%		p = 28	3 mol%
p = 19	8 mol%		p = 24	9 mol%		p = 29	2 mol%
p = 20	10 mol%		p = 25	5 mol%		p = 30	2 mol%

La progettazione razionale della nuova miscela ha avuto l'obiettivo di incrementare l'eterogeneità della lunghezza delle catene laterali, ma con il vincolo che la distribuzione finale dei macromonomeri dovesse essere centrata sull'ottamero ($p \sim 8$ unità di OEG). Questo vincolo garantisce che il numero medio di unità di EO sia mantenuto pressoché costante tra i diversi set.

Per ottenere una distribuzione mirata delle unità di etilene ossido lungo la catena polimerica i tre macromonomeri (OEG)MA, caratterizzati da differenti pesi molecolari (OEGMA₃₀₀, OEGMA₅₀₀ e OEGMA₉₅₀), sono stati miscelati in proporzioni definite razionalmente: le percentuali molari utilizzate per la miscelazione sono state 24 mol% di OEGMA₃₀₀, 68 mol% di OEGMA₅₀₀ e 8 mol% di OEGMA₉₅₀. In **Figura 1.13** è rappresentata un'illustrazione schematica delle percentuali molari di miscele di oligomeri.

3.3.2 Sintesi di P(OEG)_{mp}A tramite ARGET ATRP e caratterizzazioni

La polimerizzazione è stata eseguita tramite ATRP ARGET utilizzando le stesse condizioni sperimentali impiegate per la sintesi del P(OEG)_pMA e del P(OEG)₈MA, al fine di garantire la comparabilità dei risultati. I grafici relativi agli andamenti cinetici sono riportati in **Figura A.3** dell'Appendice. I dati ottenuti, quali la percentuale di conversione (% Conv.), il peso molecolare teorico ($M_{n,th}$), il peso molecolare stimato tramite analisi ¹H-NMR ($M_{n,NMR}$), il peso molecolare misurato attraverso GPC ($M_{n,GPC}$) e la dispersità molecolare (D), sono riassunti in **Tabella 3.14**, e sono confrontabili con quelli ottenuti per P(OEG)_pMA e P(OEG)₈MA.

Tabella 3.14: Condizioni di reazione, percentuale di conversione (% Conv), peso molecolare teorico calcolato ($M_{n,th}$), peso molecolare stimato con NMR ($M_{n,NMR}$) e con GPC ($M_{n,GPC}$) e dispersità (\mathcal{D}) del polimero $P(OEG)_{mp}MA$.

Monomero	[M]/[HEBIB]/[CuBr ₂]/[Asc]	Conv. (%)	$M_{n, Th}$ (kDa)	$M_{n, NMR}$ (kDa)	$M_{n, GPC}$ (kDa)	\mathcal{D}
(OEG) _{mp} MA	70:1:0.2:0.18	96	30.9	27.6	26.8	1.25

Dopo aver purificato i polimeri ottenuti mediante la procedura descritta in sezione 2.2.6, è stato acquisito lo spettro ¹H NMR, riportato in **Figura 3.20**, che ha confermato la struttura del polimero sintetizzato, evidenziando la presenza dei segnali caratteristici associati alle unità monomeriche e riassunti in **Tabella 3.15**.

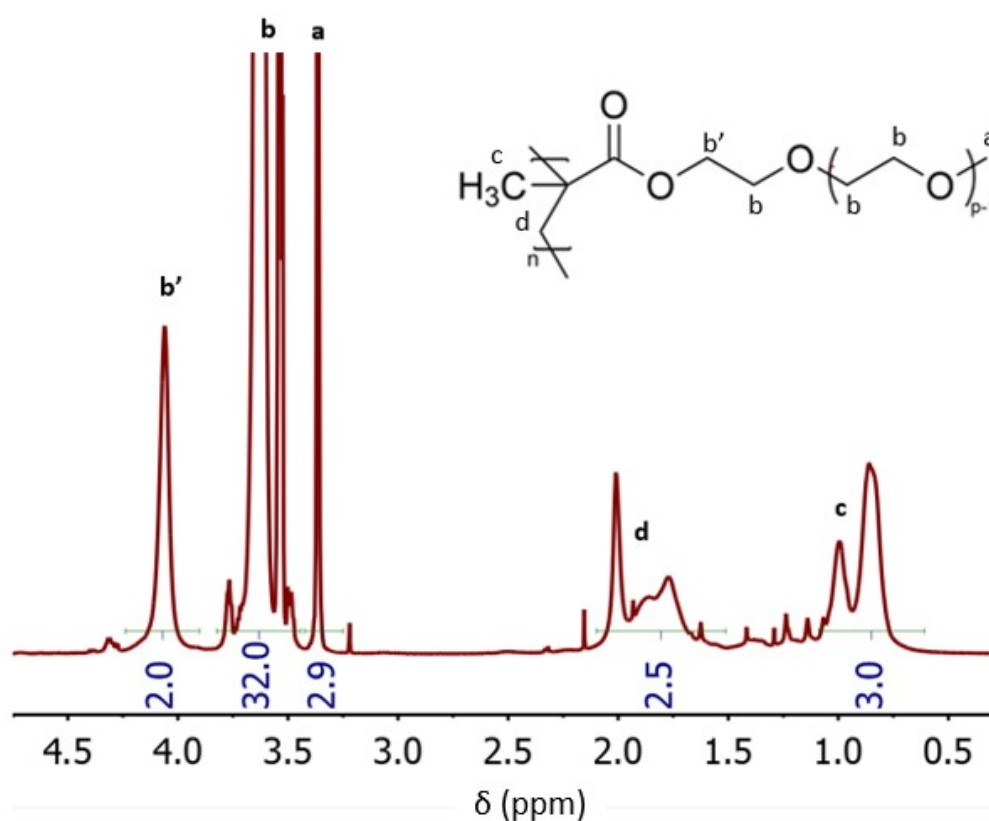


Figura 3.20: Spettro ¹H-NMR, in CDCl₃ a 500 MHz del $P(OEG)_{mp}MA$ con le relative assegnazioni e integrazioni dei picchi. Il polimero in esame è denominato $P(OEG)_{mp}MA$, dove mp indica more polydisperse, mentre nella figura il numero di unità EO nella catena laterale è indicato genericamente con p.

Tabella 3.15: Tabella riassuntiva dei picchi relativi alle unità EO ottenuti dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ di $\text{P(OEG)}_{\text{mp}}\text{MA}$. I dati presentati includono la posizione dei picchi, le integrazioni corrispondenti e le attribuzioni delle specie chimiche associate.

Posizione (ppm)	Numero protoni	Gruppo assegnato	Etichetta
4.06	2.0	CH_2 vicino al <i>backbone</i>	b'
3.63	31.0	CH_2 unità EO	b
3.36	2.8	$-\text{OCH}_3$ terminale	a

Dalle integrazioni dei segnali relativi ai protoni delle unità di etilene ossido nello spettro $^1\text{H-NMR}$, è stato calcolato un totale di ~ 34 protoni associati a queste unità ($32\text{H} + 2\text{H}$). Normalizzando per i 4 protoni che caratterizzano ciascuna unità di etilene ossido, si ottiene un valore medio di ~ 8.5 unità di etilene ossido per unità monomerica. Questo risultato è in linea con le previsioni teoriche basate sulle proporzioni dei monomeri utilizzate nella miscelazione iniziale, dove le quantità sono state razionalmente scelte per ottenere una media di 8.5 unità di etilene ossido per catena polimerica. Il peso molecolare calcolato per unità monomerica risulta quindi essere pari a $M_n = 471$ Da.

Questo polimero, essendo stato sintetizzato in una fase successiva, attualmente non è stato sottoposto ad analisi termogravimetrica per la determinazione della temperatura di decomposizione (T_d), né a calorimetria a scansione differenziale (DSC) per l'analisi della temperatura di transizione vetrosa (T_g). Tuttavia, considerando che i risultati ottenuti per gli altri polimeri della stessa serie mostrano proprietà termiche sostanzialmente equivalenti, non ci si attende variazione significativa nelle caratteristiche termiche di questo campione.

3.2.3 Misure di conducibilità di $\text{P(OEG)}_{\text{mp}}\text{MA/LiTFSI}$

Anche per il $\text{P(OEG)}_{\text{mp}}\text{MA}$ sono state testate diverse miscele di polimero e LiTFSI a concentrazioni crescenti di sali. I rapporti in peso (% wt) tra il polimero e i sali aggiunti a ciascuna aliquota sono riportati in **Tabella 3.16**.

Tabella 3.16: Percentuali in peso (% wt) di LiTFSI aggiunto a diversi rapporti $r = [\text{Li}^+] / [\text{EO}]$ ai polimeri $\text{P(OEG)}_{\text{mp}}\text{MA}$.

Polimero	$r = 0.02$	$r = 0.05$	$r = 0.08$	$r = 0.1$
$\text{P(OEG)}_{\text{mp}}\text{MA}$	9.4	21.1	29.3	34.1

Le misure di conducibilità elettrica sono state effettuate in triplicato per concentrazioni di LiTFSI con $r = 0.08$ e in duplicato per concentrazioni con $r = 0.05$ permettendo così di rappresentare i risultati ottenuti (**Figura 3.21**) con le proprie barre d'errore ottenute dalla semidispersione massima.

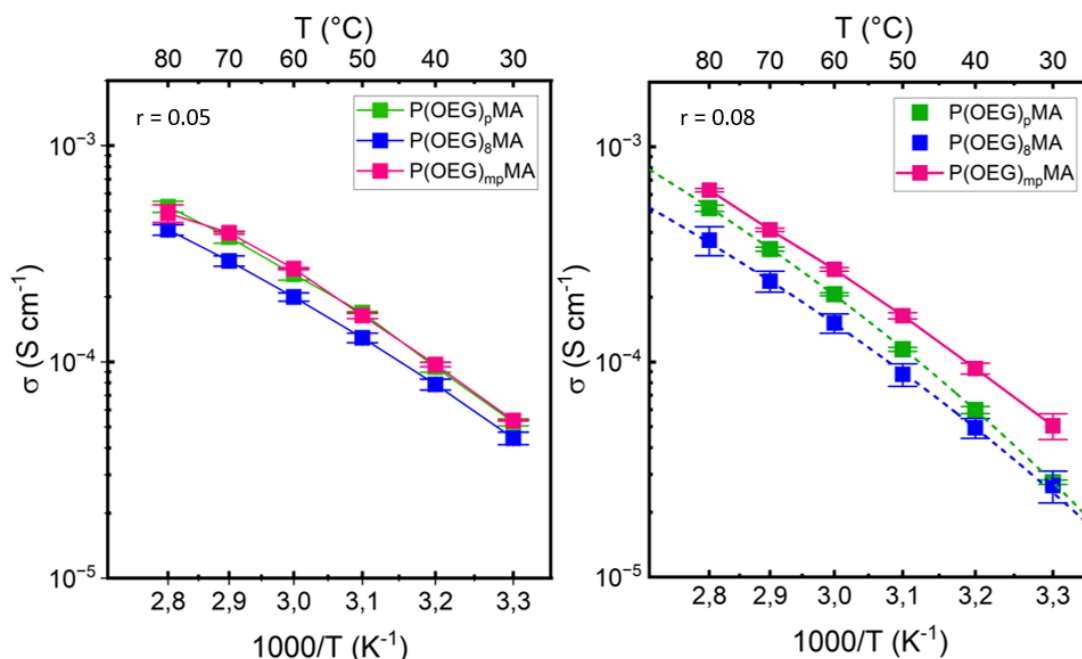


Figura 3.21: Confronto degli andamenti di conducibilità di $P(OEG)_pMA/LiTFSI$, $P(OEG)_8MA/LiTFSI$ e $P(OEG)_{mp}MA/LiTFSI$ a $r = 0.05$ e a $r = 0.08$.

Il test condotto sul polimero con catene laterali più polidisperse supporta le tendenze osservate nei polimeri dello stesso set, $P(OEG)_8MA$ e $P(OEG)_pMA$. Infatti, è stato rilevato un incremento nella conducibilità ionica per il $P(OEG)_{mp}MA$, rispetto ai polimeri con catene più uniformi, in particolare per $r = 0.08$. Inoltre, questo incremento di conducibilità diventa più pronunciato con la diminuzione della temperatura. Una maggiore eterogeneità delle catene laterali porta, dunque, ad un incremento nella conducibilità degli elettroliti polimerici con *backbone* di polimetacrilato, come è ulteriormente evidenziato dalle misure di conducibilità effettuate a concentrazioni $r = 0.02$ e $r = 0.1$ in **Figura 3.22**. I dati ottenuti mostrano un incremento della conducibilità ionica con l'aumento della dispersità delle catene laterali.

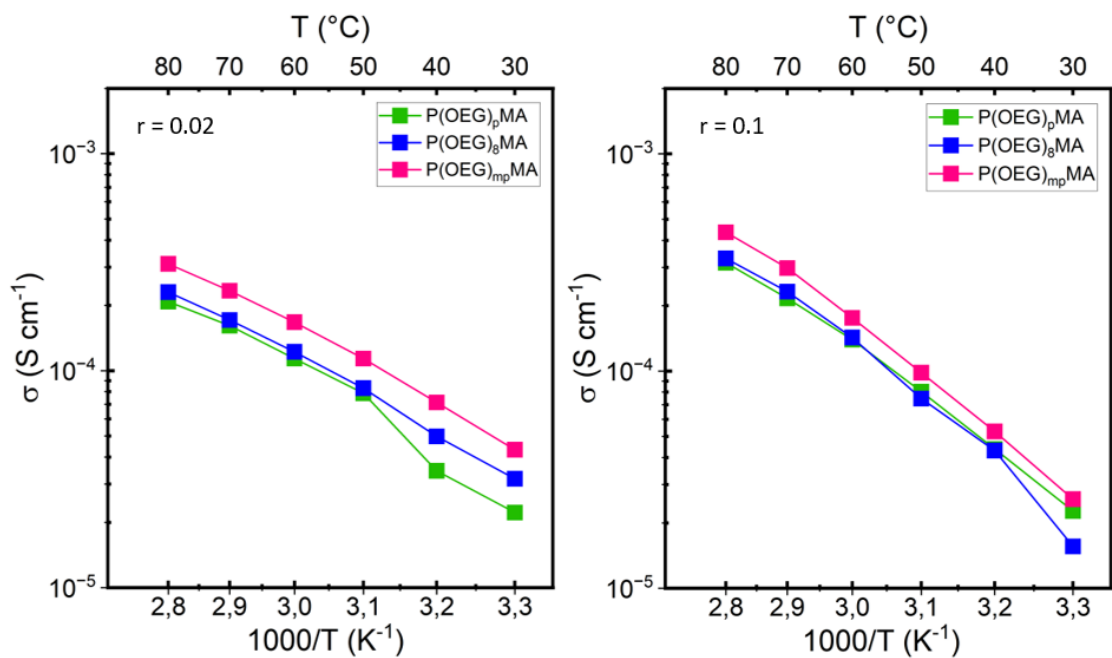


Figura 3.22: Confronto degli andamenti di conducibilità di $P(OEG)_pMA$, $P(OEG)_8MA$ e $P(OEG)_{mp}MA$ a due diverse concentrazioni di LiTFSI ($r = 0.02$ e $r = 0.1$).

Infine, sono stati confrontati gli andamenti della conducibilità ionica a diverse concentrazioni di sale ($r = 0.02$, $r = 0.05$, $r = 0.08$, $r = 0.1$) per lo stesso polimero, $P(OEG)_{mp}MA$. I risultati, riportati in **Figura 3.23**, mostrano che la conducibilità aumenta fino a raggiungere un massimo a concentrazioni di sale comprese tra $r = 0.05$ e $r = 0.08$, successivamente diminuisce con l'ulteriore incremento della concentrazione di sali.

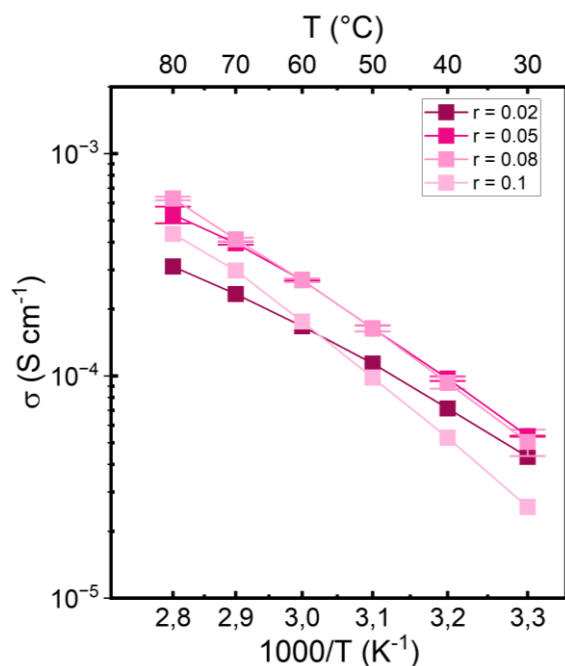


Figura 3.23: Confronto degli andamenti di conducibilità di $P(OEG)_{mp}MA$ a diverse concentrazioni di sale.

3.4 Discussione

I test di conducibilità condotti su due set di polimeri differenti, poli(etilene glicole)metil etere acrilato (P(OEG)A) e poli(etilene glicole)metil etere metacrilato (P(OEG)MA), ciascuno sintetizzato sia nella forma con catene laterali discrete che con catene laterali eterogenee, hanno evidenziato che l'effetto dell'omogeneità delle catene laterali sulla conducibilità è dipendente dalla rigidità del *backbone* polimerico.

Nel caso del P(OEG)A, in cui la catena principale mostra una minore rigidità dovuta alla natura meno ingombrata del poliacrilato rispetto al polimetacrilato, le conducibilità degli elettroliti polimerici con catene laterali eterogenee (P(OEG)_pA) e omogenee (P(OEG)₈A) risultano praticamente identiche a qualsiasi concentrazione di LiTFSI. Nel caso del P(OEG)MA, la presenza di un gruppo metile nel *backbone* conferisce una maggiore rigidità ai polimeri che risulta in un contributo più importante della mobilità delle catene laterali sul trasporto ionico. Si osserva quindi un incremento della conducibilità ionica all'aumentare dell'eterogeneità, con i valori di conducibilità del P(OEG)_{mp}MA che risultano generalmente superiori a quelli del P(OEG)_pMA, a loro volta superiori a quelli di P(OEG)₈MA. Il P(OEG)_{mp}MA, caratterizzato da una maggiore eterogeneità delle catene laterali, mostra inoltre una minore diminuzione di conducibilità all'aumentare della concentrazione di ioni litio e al diminuire della temperatura, in confronto agli altri polimeri. Questo suggerisce che l'incremento della dispersità strutturale consente di mantenere una maggiore mobilità delle catene laterali anche in presenza di quantità maggiori di cationi.

Per tutti i polimeri preparati si nota che la quantità ottimale di ioni litio per massimizzare la conducibilità è compresa tra $r = 0.05$ e 0.08 . La diminuzione di conducibilità nel caso di $r = 0.02$ e $r = 0.1$ è dovuta ai seguenti effetti:

1. a concentrazioni troppo basse ($r = 0.02$) il numero di ioni nel sistema è basso;
2. a concentrazioni troppo elevate ($r = 0.1$), si possono verificare situazioni in cui due diverse catene di unità di etilene ossido si coordinano a uno stesso ione Li^+ , dando origine a fenomeni di cross-linking che riducono la mobilità complessiva.

Nel P(OEG)_{mp}MA, invece, la maggiore conducibilità osservata può essere attribuita al maggiore disordine strutturale, dove le unità di etilene ossido più distanti dalla catena principale risultano maggiormente accessibili esercitando un'influenza predominante sulla conducibilità complessiva.

4. Conclusioni e prospettive

In questo lavoro di tesi è stato studiato l'effetto della dispersità strutturale di P(OEG)MA e P(OEG)A, ovvero dell'eterogeneità nella lunghezza delle catene laterali di questi polimeri sulla loro conducibilità di ioni Li^+ .

Inizialmente è stato ottimizzato un protocollo robusto di polimerizzazione via ATRP ARGET che consentisse di ottenere polimeri con pesi molecolari e dispersità della catena principale confrontabili, in modo che eventuali differenze di proprietà e *performance* potessero essere spiegate sulla base delle sole differenze nelle catene laterali. Sono stati quindi sintetizzati polimeri con catene laterali eterogenee, $\text{P(OEG)}_p\text{MA}$ e $\text{P(OEG)}_p\text{A}$, partendo dai corrispondenti macromonomeri commerciali, e i relativi polimeri con catene laterali uniformi e contenenti 8 unità EO, $\text{P(OEG)}_8\text{MA}$ e $\text{P(OEG)}_8\text{A}$ partendo dai corrispondenti macromonomeri discreti ottenuti tramite purificazione cromatografica dei macromonomeri commerciali.

Successivamente è stato sviluppato un protocollo per il mescolamento dei polimeri con il sale di litio LiTFSI e per le modalità di assemblaggio e termostatazione della cella elettrochimica in modo da garantire la riproducibilità delle misure di conducibilità, che è stata verificata per i diversi polimeri e per alcune delle concentrazioni di sale utilizzate. Le misure di conducibilità sono state ottenute mediante misura di impedenza elettrochimica potenziostatica e per ogni campione è stato osservato l'effetto della temperatura (nel range 30-80 °C) e della concentrazione di sali di litio ($r = 0.02$, $r = 0.05$, $r = 0.08$, $r = 0.1$, dove $r = [\text{Li}^+]/[\text{OE}]$). Tramite misura della conducibilità a diverse temperature e della temperatura di transizione vetrosa in presenza di una determinata concentrazione di LiTFSI, è stato possibile usare l'equazione VFT per calcolare l'energia di attivazione (E_a) ed il fattore pre-esponenziale (A) relativi al trasporto di ioni litio nei diversi polimeri.

Dal confronto tra le misure di conducibilità nei polimetacrilati è emerso che la presenza di catene laterali con diversa lunghezza permette di ottenere valori di conducibilità generalmente superiori rispetto al polimero analogo con catene laterali uniformi. Questo effetto può essere dovuto al fatto che il $\text{P(OEG)}_p\text{MA}$ presenta alcune catene laterali relativamente lunghe in cui gli atomi di ossigeno sono maggiormente accessibili agli ioni litio. Infatti, studi teorici riportati in letteratura che hanno motivato questo lavoro sperimentale hanno dimostrato che la capacità delle unità di EO di trasportare Li^+ in questi

polimeri dipende dalla loro posizione nella catena laterale ed è tanto più efficace quanto più queste unità sono lontane dal *backbone* del polimero. Inoltre, è plausibile che catene laterali uniformi portino ad una maggiore rigidità delle catene polimeriche che si traduce in ridotti moti segmentali e quindi minore conducibilità. Tuttavia, questa osservazione necessita di essere supportata da misure del coefficiente di diffusione delle catene e da misure reologiche. È stato poi osservato che l'effetto della dispersità strutturale è pressoché nullo quando la concentrazione di ioni litio è molto bassa o troppo alta, quindi l'effetto reticolante dei cationi incrementa la rigidità e riduce la conducibilità per tutti i polimeri. Inoltre, nel caso dei poliacrilati non vi sono differenze di conducibilità in funzione della dispersità strutturale, probabilmente a causa della maggiore flessibilità del *backbone* di poliacrilato che risulta in conducibilità maggiori rispetto ai corrispondenti polimetacrilati e rende meno importante il contributo delle catene laterali. Queste osservazioni hanno portato a progettare e poi ottenere un polimero (P(OEG)_{mp}MA) con dispersità delle catene laterali razionalmente incrementata. Questo polimero presenta conducibilità più elevata rispetto a P(OEG)₈MA e P(OEG)_pMA, supportando le osservazioni precedenti e permettendo di concludere che un'eterogeneità strutturale in questo tipo di polimetacrilati ha effetto positivo sul trasporto di Li⁺.

I risultati ottenuti sono incoraggianti; tuttavia, è necessario approfondire ulteriormente l'indagine su questo fenomeno per comprenderne appieno i meccanismi sottostanti.

Tecniche di caratterizzazione avanzata, come la spettroscopia NMR allo stato solido e la spettroscopia dielettrica a banda larga, permetterebbero di studiare nel dettaglio i fenomeni di diffusione e di solvatazione degli ioni in questi polimeri, nonché la mobilità delle catene polimeriche stesse, scomponendo i contributi della catena principale e di quelle laterali. In questo contesto, l'integrazione con studi di dinamica molecolare consentirebbe lo sviluppo di modelli teorici in grado di correlare i dati di diffusione con le proprietà del polimero, mirando a stabilire una relazione tra struttura e conducibilità.

In conclusione, i dati sperimentali raccolti ed elaborati evidenziano come la dispersità strutturale sia un parametro rilevante al fine ottimizzare le proprietà di conducibilità di elettroliti polimerici. Questo offre la possibilità di progettare razionalmente elettroliti solidi con adeguate *performance* per essere applicati in numerosi dispositivi di stoccaggio dell'energia di nuova generazione.

Bibliografia

- (1) Zheng, Q.; Pesko, D. M.; Savoie, B. M.; Timachova, K.; Hasan, A. L.; Smith, M. C.; Miller, T. F. I. I. I.; Coates, G. W.; Balsara, N. P. Optimizing Ion Transport in Polyether-Based Electrolytes for Lithium Batteries. *Macromol* **2018**, 51 (8), 2847–2858.
- (2) Blomgren, G. E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *J Electrochem Soc* **2017**, 164 (1), A5019–A5025.
- (3) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mat Tod* **2015**, 18 (5), 252–264.
- (4) Naber, J. D.; Johnson, J. E. Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance: Towards Zero Carbon Transportation, Michigan, *Woodhead publishing*, **2014**, 197–224.
- (5) Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J Am Chem Soc* **2013**, 135 (4), 1167–1176.
- (6) Hoekstra, A. The Underestimated Potential of Battery Electric Vehicles to Reduce Emissions. *Joule* **2019**, 3 (6), 1412–1414.
- (7) Stephan, A. K. The Age of Li-Ion Batteries. *Joule* **2019**, 3 (11), 2583–2584.
- (8) Rahman, Md. A.; Wang, X.; Wen, C. High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. *J Electrochem Soc* **2013**, 160 (10), A1759–A1771.
- (9) Liu, Z.; Yu, Q.; Zhao, Y.; He, R.; Xu, M.; Feng, S.; Li, S.; Zhou, L.; Mai, L. Silicon Oxides: A Promising Family of Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chem Soc Rev* **2019**, 48 (1), 285–309.
- (10) Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nat* **2017**, 12 (3), 194–206.
- (11) Lu, Y.; Rong, X.; Hu, Y. S.; Chen, L.; Li, H. Research and Development of Advanced Battery Materials in China. *Ener Stor Mat* **2019**, 23, 144–153.

- (12) Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nat* **2001**, 414 (6861), 359–367.
- (13) Aziz, S. B.; Woo, T. J.; Kadir, M. F. Z.; Ahmed, H. M. A Conceptual Review on Polymer Electrolytes and Ion Transport Models. *J of Sci* **2018**, 3 (1), 1–17.
- (14) Schubert, U. S.; Zechel, S. The Year of Polymers – 100 Years of Macromolecular Chemistry. *Macromol* **2020**, 41 (1).
- (15) Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Prog Polym Sci* **2013**, 38 (1), 63–235.
- (16) Lindmark-hamberg, M.; Wagener, K. B. Acyclic Metathesis Polymerization. The Olefin Metathesis Reaction of 1,5-Hexadiene and 1,9-Decadiene. *Macromol* **1987**, 20 (11), 2949–2951.
- (17) Breslow, D. S. Metathesis Polymerization. *Prog Polym Sci* **1993**, 18 (6), 1141–1195.
- (18) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J Am Chem Soc* **1995**, 117 (20), 5614–5615.
- (19) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromol* **1998**, 31 (16), 5559–5562.
- (20) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Prog Polym Sci* **2007**, 32 (1), 93–146.
- (21) Yan, J.; Bockstaller, M. R.; Matyjaszewski, K. Brush-Modified Materials: Control of Molecular Architecture, Assembly Behavior, Properties and Applications. *Prog Polym Sci* **2020**, 100, 101180.
- (22) Li, S.; Lorandi, F.; Wang, H.; Liu, T.; Whitacre, F.F.; Matyjaszewski, K. Functional Polymers for Lithium Metal Batteries. *Polym Sci* **2021**, 101453

- (23) Chen, S.; Wen, K.; Fan, J.; Bando, Y.; Golberg, D. Progress and Future Prospects of High-Voltage and High-Safety Electrolytes in Advanced Lithium Batteries: From Liquid to Solid Electrolytes. *J of Mat Chem A* **2018**, 6 (25), 11631-11663.
- (24) Zhou, D.; Shanmukaraj, D.; Tkacheva, A.; Armand, M.; Wang, G. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. *Chem* **2019**, 5 (9), 2326–2352.
- (25) Tikekar, M. D.; Choudhury, S.; Tu, Z.; Archer, L. A. Design Principles for Electrolytes and Interfaces for Stable Lithium-Metal Batteries. *Nat* **2016**, 1 (9), 1–7.
- (26) Xia, S.; Wu, X.; Zhang, Z.; Cui, Y.; Liu, W. Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Chem* **2019**, 5 (4), 753–785.
- (27) Huo, H.; Liang, J.; Zhao, N.; Li, X.; Lin, X.; Zhao, Y.; Adair, K.; Li, R.; Guo, X.; Sun, X. Dynamics of the Garnet/Li Interface for Dendrite-Free Solid-State Batteries. *ACS En Lett* **2020**, 5 (7), 2156–2164.
- (28) Ngai, K. S.; Ramesh, S.; Ramesh, K.; Juan, J. C. A Review of Polymer Electrolytes: Fundamental, Approaches and Applications. *Ion* **2016**, 22 (8), 1259–1279.
- (29) Yue, L.; Ma, J.; Zhang, J.; Zhao, J.; Dong, S.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L. All Solid-State Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Ion Batteries. *En Stor Mat* **2016**, 5, 139–164.
- (30) Mindemark, J.; Lacey, M. J.; Bowden, T.; Brandell, D. Beyond PEO—Alternative Host Materials for Li⁺-Conducting Solid Polymer Electrolytes. *Prog Polym Sci* **2018**, 81, 114–143.
- (31) Zhao, Q.; Liu, X.; Stalin, S.; Khan, K.; Solid-State Polymer Electrolytes with in-Built Fast Interfacial Transport for Secondary Lithium Batteries. *Nat* **2019**, 4, 365.
- (32) Wang, Y.; Zhong, W. H. Development of Electrolytes towards Achieving Safe and High-Performance Energy-Storage Devices: A Review. *ChemElectroChem* **2015**, 2 (1), 22–36.
- (33) Armand, M.; Duclot, M.; Ionics, P.; Polymer Solid Electrolytes: Stability Domain. *Elsevier* **1981**, 4, 429-430.
- (34) Shriver, D. F.; Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Dupon, R.; Wong, T.; Brodwin, M. Structure and Ion Transport in Polymer-Salt Complexes. *Solid State Ion* **1981**, 5 (C), 83–88.

- (35) Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Rigaud, P. Microscopic Investigation of Ionic Conductivity in Alkali Metal Salts-Poly(Ethylene Oxide) Adducts. *Solid State Ion* **1983**, 11 (1), 91–95.
- (36) Jiang, Y.; Yan, X.; Ma, Z.; Mei, P.; Xiao, W.; You, Q.; Zhang, Y. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries. *Polym. 10*, **2018**, 10 (11), 1237.
- (37) Nie, K.; Wang, X.; Qiu, J.; Wang, Y.; Yang, Q.; Xu, J.; Yu, X.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L. Increasing Poly (Ethylene Oxide) Stability to 4.5 V by Surface Coating of the Cathode. *ACS En Lett* **2020**, 5 (3), 826–832.
- (38) Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. Vibrational Spectroscopic Determination of Structure and Ion Pairing in Complexes of Poly(Ethylene Oxide) with Lithium Salts. *J Electrochem Soc* **1982**, 129 (7), 1434–1438.
- (39) MacGlashan, G. S.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. Structure of the Polymer Electrolyte Poly(Ethylene Oxide)₆:LiAsF₆. *Nat* **1999**, 398 (6730), 792–794.
- (40) Chen, R.; Qu, W.; Guo, X.; Li, L.; Wu, F. The Pursuit of Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: From Comprehensive Insight to Emerging Horizons. *Mater Horiz* **2016**, 3 (6), 487–516.
- (41) Meyer, W. H. Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Adv Mat* **1998**, 10 (6), 439–448.
- (42) Rolland, J.; Brassinne, J.; Bourgeois, J. P.; Poggi, E.; Vlad, A.; Gohy, J. F. Chemically Anchored Liquid-PEO Based Block Copolymer Electrolytes for Solid-State Lithium-Ion Batteries. *J Mater Chem A* **2014**, 2 (30), 11839–11846.
- (43) Young, W. S.; Kuan, W. F.; Epps, T. H. Block Copolymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. *J Polym Sci* **2014**, 52 (1), 1–16.
- (44) Webb, M. A.; Jung, Y.; Pesko, D. M.; Savoie, B. M.; Yamamoto, U.; Coates, G. W.; Balsara, N. P.; Wang, Z. G.; Miller, T. F. Systematic Computational and Experimental Investigation of Lithium-Ion Transport Mechanisms in Polyester-Based Polymer Electrolytes. *ACS Cent Sci* **2015**, 1 (4), 198–205.

- (45) Golodnitsky, D.; Strauss, E.; Peled, E.; Greenbaum, S. Review—On Order and Disorder in Polymer Electrolytes. *J Electrochem Soc* **2015**, 162 (14), A2551–A2566.
- (46) Kuan, W. F.; Remy, R.; Mackay, M. E.; Epps, T. H. Controlled Ionic Conductivity via Tapered Block Polymer Electrolytes. *RSC Adv* **2015**, 5 (17), 12597–12604.
- (47) Karo, J.; Brandell, D. A Molecular Dynamics Study of the Influence of Side-Chain Length and Spacing on Lithium Mobility in Non-Crystalline LiPF₆·PEO_x; x = 10 and 30. *Solid State Ion* **2009**, 180 (23–25), 1272–1284.
- (48) Bennington, P.; Deng, C.; Sharon, D.; Webb, M. A.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F.; Patel, S. N. Role of Solvation Site Segmental Dynamics on Ion Transport in Ethylene-Oxide Based Side-Chain Polymer Electrolytes. *J Mater Chem A* **2021**, 9 (15), 9937–9951.
- (49) Deng, C.; Webb, M. A.; Bennington, P.; Sharon, D.; Nealey, P. F.; Patel, S. N.; De Pablo, J. J. Role of Molecular Architecture on Ion Transport in Ethylene Oxide-Based Polymer Electrolytes. *Macromol* **2021**, 54 (5), 2266–2276.
- (50) Timachova, K.; Watanabe, H.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Ion Transport and the Transference Number in Polymer Electrolytes. *Macromol* **2015**, 48 (21), 7882–7888.
- (51) Butzelaar, A. J.; Liu, K. L.; Brunklaus, G.; Winter, M.; Theato, P. A Systematic Study of Vinyl Ether-Based Poly (Ethylene Oxide) Side-Chain Polymer Electrolytes. *Appl Pol Mat*, **2021**, 2021 (3), 1573–1582.
- (52) Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromol* **2012**, 45 (10), 4015–4039.
- (53) Dworakowska, S.; Lorandi, F.; Gorczyński, A.; Matyjaszewski, K. Toward Green Atom Transfer Radical Polymerization: Current Status and Future Challenges. *Adv Sci* **2022**, 9 (19), 2106076.
- (54) Fischer, H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem Rev* **2001**, 101 (12), 3581–3610.

- (55) Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N. V.; Coote, M. L.; Matyjaszewski, K. Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants. *J Am Chem Soc* **2008**, 130 (32), 10702–10713.
- (56) Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Jasieczek, C. B. Polymerization of N-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents. *Macromol* **1998**, 31 (5), 1535–1541.
- (57) Bortolamei, N.; Isse, A. A.; Di Marco, V. B.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Thermodynamic Properties of Copper Complexes Used as Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol* **2010**, 43 (22), 9257–9267.
- (58) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. “Living”/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator. *Macromol* **1995**, 28 (22), 7572–7573.
- (59) Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. ARGET ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Nitrogen-Based Ligands as Reducing Agents. *Polym Int* **2009**, 58 (3), 242–247.
- (60) Simakova, A.; Averick, S. E.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K. Aqueous ARGET ATRP. *Macromol* **2012**, 45 (16), 6371–6379.
- (61) Whitfield, R.; Truong, N.; Messmer, D.; Parkatzidis, K.; Rolland, M.; Anastasaki, A. Tailoring Polymer Dispersity and Shape of Molecular Weight Distributions: Methods and Applications. *Chem Sci* **2019**, 10, 8724-8734.
- (62) Parkatzidis, K.; Wang, H. S.; Truong, N. P.; Anastasaki, A. Recent Developments and Future Challenges in Controlled Radical Polymerization: A 2020 Update. *Chem* **2020**, 6 (7), 1575–1588.
- (63) Whitfield, R.; Parkatzidis, K.; Rolland, M.; Truong, N. P.; Anastasaki, A. Tuning Dispersity by Photoinduced Atom Transfer Radical Polymerisation: Monomodal Distributions with Ppm Copper Concentration. *Angew Chemie Int Ed* **2019**, 58 (38), 13323–13328.
- (64) Wang, H. S.; Parkatzidis, K.; Harrison, S.; Truong, N. P.; Anastasaki, A. Controlling Dispersity in Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization: Rapid and Quantitative Synthesis of One-Pot Block Copolymers. *Chem Sci* **2021**, 12 (43), 14376–14382.

- (65) Parkatzidis, K.; Rolland, M.; Truong, N.P.; Anastasaki, A. Tailoring Polymer Dispersity by Mixing ATRP Initiators. *Pol Chem* **2021**, 12, 5583-5588.
- (66) Shimizu, T.; Whitfield, R.; Jones, G.; Raji, I.; Konkolewicz, D.; Truong, N.D.; Anastasaki A. Controlling Primary Chain Dispersity in Network Polymers: Elucidating the Effect of Dispersity on Degradation. *Chem Sci* **2023**, 14, 13419-13428.
- (67) Gentekos, D. T.; Sifri, R. J.; Fors, B. P. Controlling Polymer Properties through the Shape of the Molecular-Weight Distribution. *Nat* **2019**, 4 (12), 761–774.
- (68) Doncom, K. E. B.; Blackman, L. D.; Wright, D. B.; Gibson, M. I.; O'Reilly, R. K. Dispersity Effects in Polymer Self-Assemblies: A Matter of Hierarchical Control. *Chem Soc Rev* **2017**, 46 (14), 4119–4134.
- (69) Oschmann, B.; Lawrence, J.; Schulze, M. W.; Ren, J. M.; Anastasaki, A.; Luo, Y.; Nothling, M. D.; Pester, C. W.; Delaney, K. T.; Connal, L. A.; McGrath, A. J.; Clark, P. G.; Bates, C. M.; Hawker, C. J. Effects of Tailored Dispersity on the Self-Assembly of Dimethylsiloxane-Methyl Methacrylate Block Co-Oligomers. *ACS Macro Lett* **2017**, 6 (7), 668–673.
- (70) Romio, M.; Grob, B.; Trachsel, L.; Mattarei, A.; Morgese, G.; Ramakrishna, S. N.; Niccolai, F.; Guazzelli, E.; Paradisi, C.; Martinelli, E.; Spencer, N. D.; Benetti, E. M. Dispersity within Brushes Plays a Major Role in Determining Their Interfacial Properties: The Case of Oligoxazoline-Based Graft Polymers. *J Am Chem Soc* **2021**, 143 (45), 19067–19077.
- (71) Pavón, C.; Ongaro, A.; Filipucci, I.; Ramakrishna, S. N.; Mattarei, A.; Isa, L.; Klok, H. A.; Lorandi, F.; Benetti, E. M. The Structural Dispersity of Oligoethylene Glycol-Containing Polymer Brushes Determines Their Interfacial Properties. *J Am Chem Soc* **2024**, 146 (24), 16912–16919.
- (72) Chen, J.; Bhat, V.; Hawker, C. J. High-Throughput Synthesis, Purification, and Application of Alkyne-Functionalized Discrete Oligomers. *J Am Chem Soc* **2024**, 146 (12), 8650–8658.
- (73) Xu, H.; Greve, E.; Mahanthappa, M.K. Morphological Impact of Segment Dispersity in Lithium Salt-Doped Poly (Styrene)/Poly (Ethylene Oxide) Triblock Polymers. *Macromol* **2024**, 08 (15), 37.
- (74) <https://www.el-cell.com/products/test-cells/> (Consultato il 24/09/2024).

- (75) Vadhva, P.; Hu, J.; Johnson, M. J.; Stocker, R.; Braglia, M.; Brett, D. J. L.; Rettie, A. J. E. Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook. *ChemElectroChem* **2021**, 8 (11), 1930–1947.
- (76) Panday, A.; Mullin, S.; Gomez, E. D.; Wanakule, N.; Chen, V. L.; Hexemer, A.; Pople, J.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes. *Macromol* **2009**, 42 (13), 4632–4637.
- (77) Bulut, S.; Eiden, P.; Beichel, W.; Slattery, J. M.; Beyersdorff, T. F.; Schubert, T. J. S.; Krossing, I. Temperature Dependence of the Viscosity and Conductivity of Mildly Functionalized and Non-Functionalized [Tf₂N]⁻ Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2011**, 12 (12), 2296–2310.

Appendice

In questa sezione sono riportate le informazioni supplementari che integrano e completano i dati discussi nella tesi.

1. Grafici cinetici delle polimerizzazioni

Di seguito sono riportati i grafici cinetici delle polimerizzazioni analizzate all'interno della tesi e presentate in Tabella 3.3, Tabella 3.9, Tabella 3.14. Inoltre, per ciascuna polimerizzazione, il grafico di sinistra riporta l'andamento della percentuale di conversione (Conv %) e del termine $\ln[M]_0/[M]$ rispetto al tempo, mentre il grafico di destra l'aumento dei pesi molecolari e l'andamento della dispersità rispetto alla percentuale di conversione.

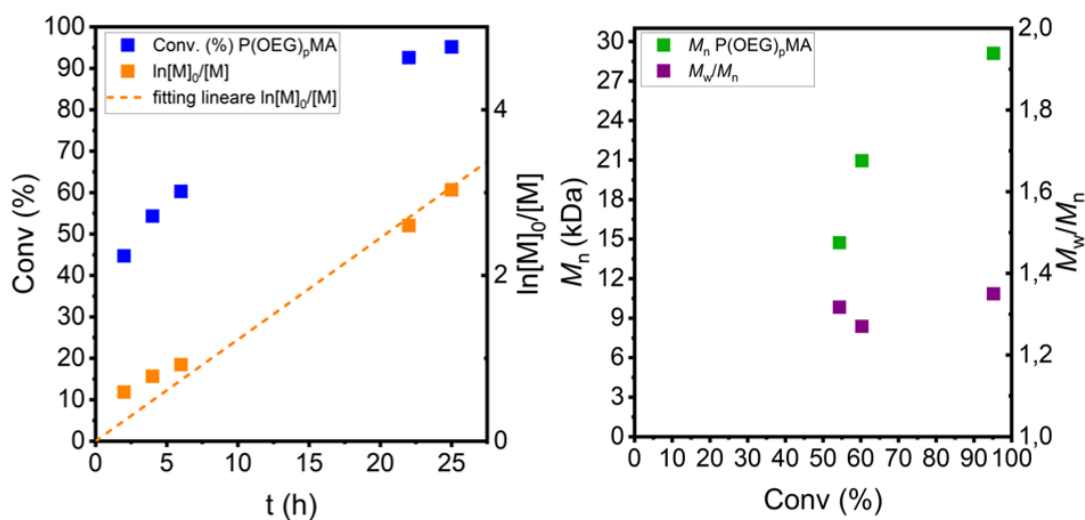


Figura A.1: Grafici cinetici della polimerizzazione P(OEG)_pMA, utilizzando le condizioni: [(OEG)MA]:[HEBiB]:[CuBr₂]:[L]:[NaBr]:[AscAc] = 70:1:0.2:0.24:10:0.18.

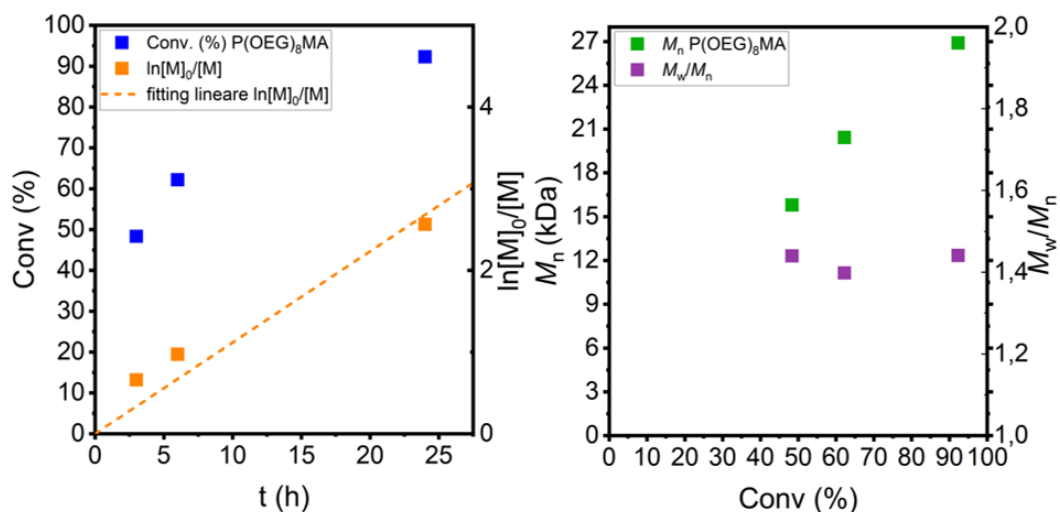


Figura A.2: Grafici cinetici della polimerizzazione P(OEG)₈MA (92% Conv.), utilizzando le condizioni [(OEG)MA]:[HEBiB]:[CuBr₂]:[L]:[NaBr]:[AscAc] = 70:1:0.2:0.24:10:0.18.

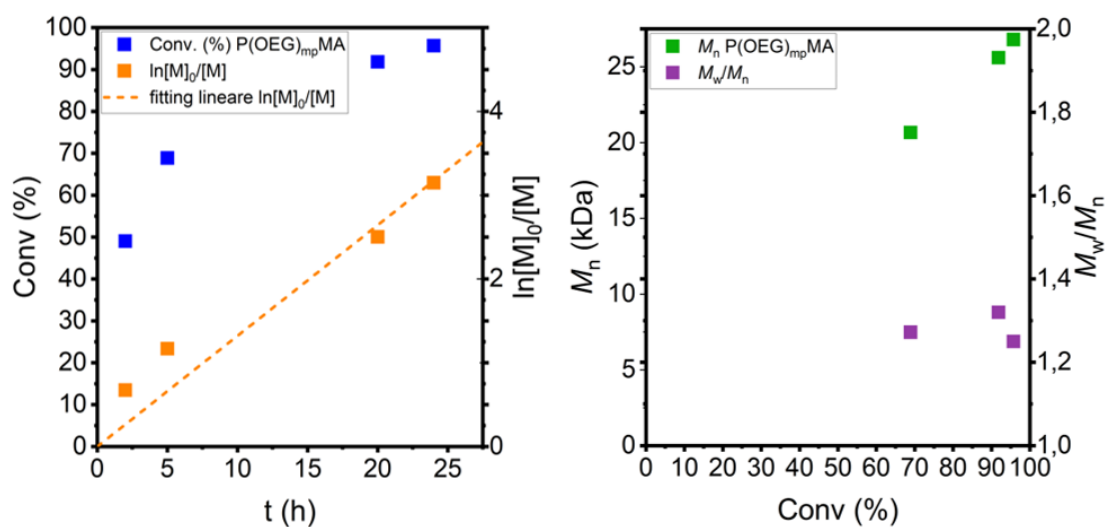


Figura A.3: Grafici cinetici della polimerizzazione P(OEG)_{mp}MA, utilizzando le condizioni [(OEG)MA]:[HEBiB]:[CuBr₂]:[L]:[NaBr]:[AscAc] = 70:1:0.2:0.24:10:0.18.

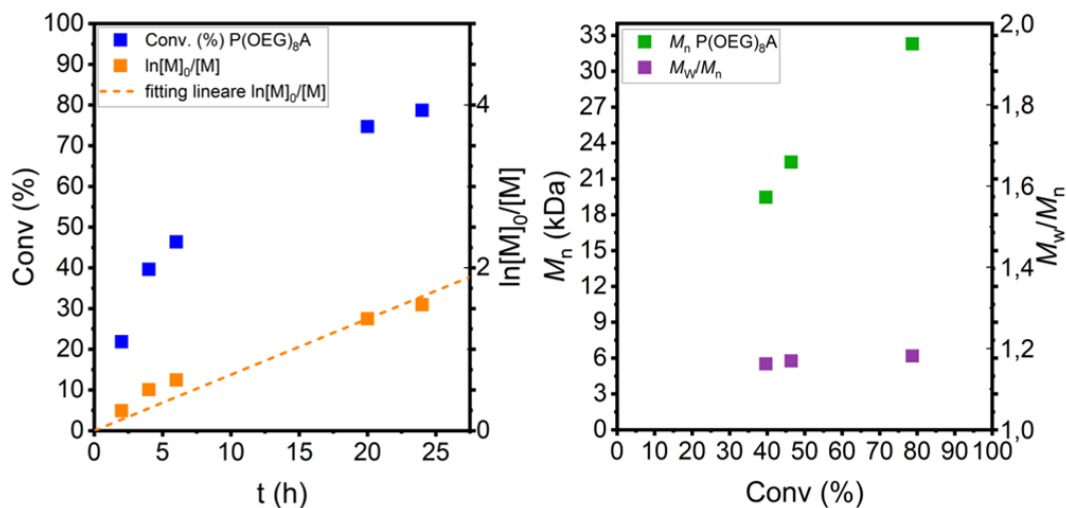
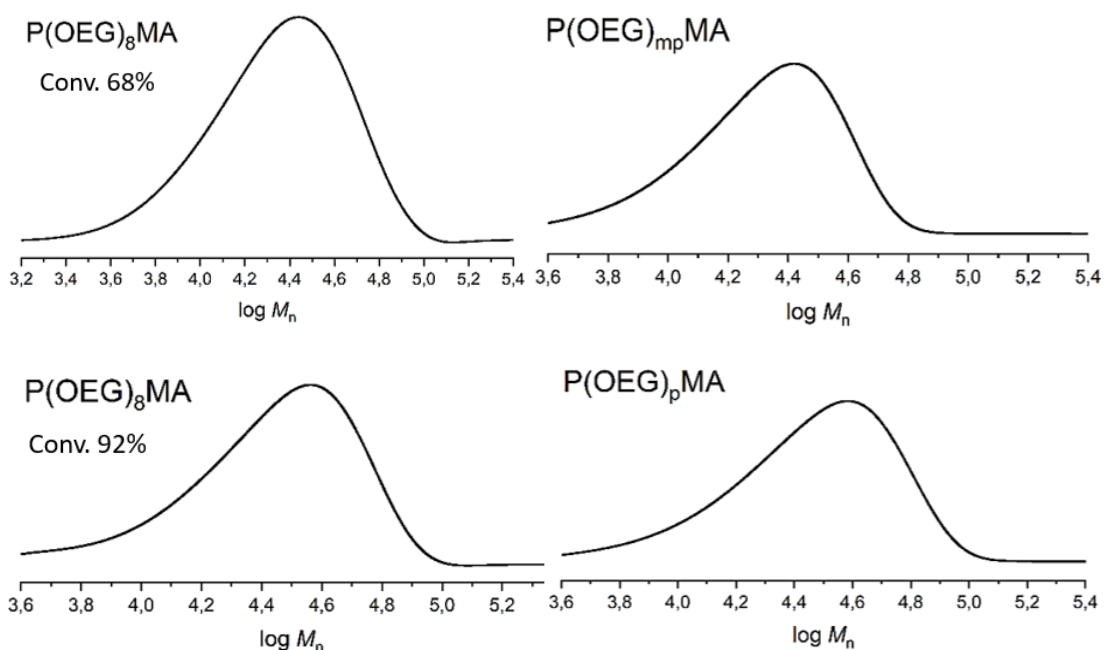


Figura A.4: Grafici cinetici della polimerizzazione P(OEG)₈A, utilizzando le condizioni [(OEG)A]:[HEBiB]:[CuBr₂]:[L]:[AscAc] = 110:1:0.35:0.42:0.3.

2. Tracce GPC dei polimeri purificati

Di seguito sono riportate le tracce GPC dei polimeri purificati, i cui pesi molecolari calcolati con analisi GPC ($M_{n,GPC}$), peso teorico ($M_{n,th}$) e dispersità (\mathcal{D}) sono riportati in **Tabella A1**.



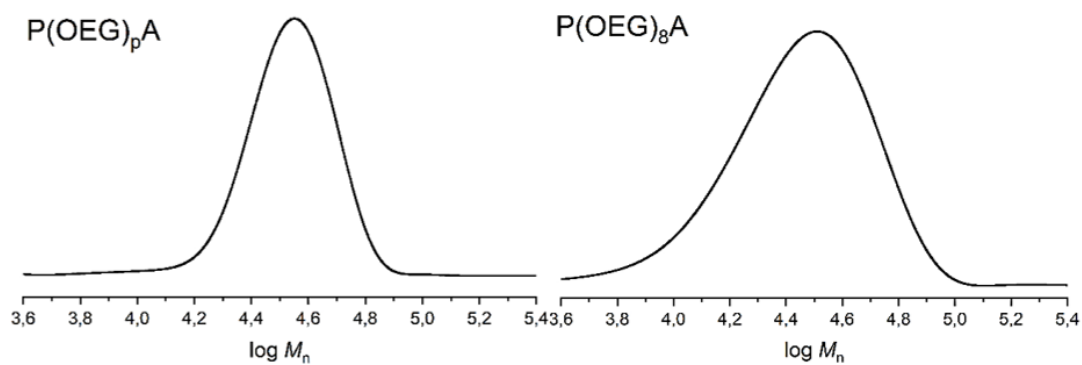


Figura A.5: Tracce GPC dei polimeri sintetizzati calibrate su standard di PMMA.

Tabella A.1: percentuale di conversione (% Conv), peso molecolare teorico calcolato ($M_{n,th}$), peso molecolare stimato con GPC ($M_{n,GPC}$) e dispersità (\mathcal{D}) dei polimeri sintetizzati.

Polimero	% Conv	$M_{n,th}$ (kDa)	$M_{n,GPC}$ (kDa)	\mathcal{D}
P(OEG) ₈ MA	92	31.3	26.9	1.44
P(OEG) ₈ MA	68	34.0	25.0	1.33
P(OEG) _p MA	95	33.5	29.1	1.35
P(OEG) _{mp} MA	96	30.9	26.8	1.25
P(OEG) _p A	76	40.1	33.5	1.15
P(OEG) ₈ A	79	42.2	32.3	1.18

3. Stima del peso molecolare con NMR ($M_{n,NMR}$)

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ dei polimeri è stata effettuata una stima del grado di polimerizzazione (DP) e, di conseguenza, del peso molecolare dei polimeri.

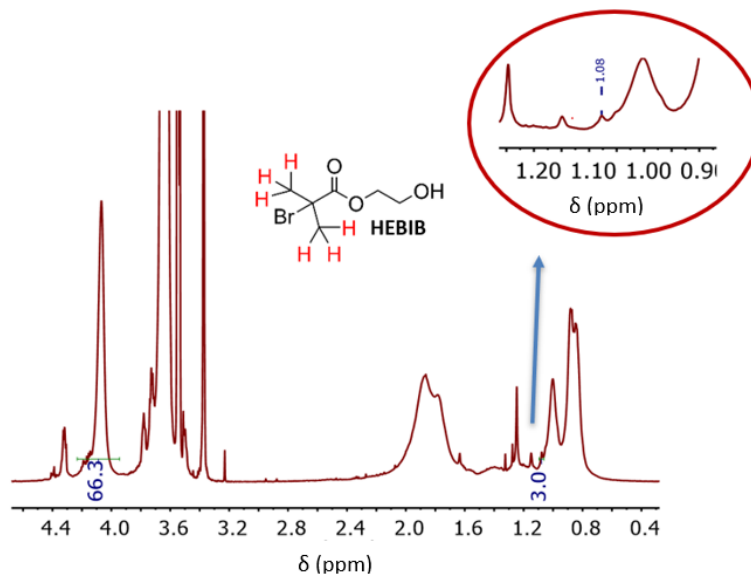


Figura A.6: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $\text{P(OEG)}_8\text{MA}$, in CDCl_3 , NMR 500 MHz, in cui viene illustrata la procedura di calcolo del grado di polimerizzazione (DP) tramite normalizzazione del picco relativo ai protoni dell'iniziatore (HEBIB), di cui è riportata la struttura chimica.

Poiché ogni catena polimerica contiene una molecola di iniziatore, è possibile stimare il DP normalizzando lo spettro NMR con il picco relativo ai 6 idrogeni dell'HEBIB e successivamente integrando il picco associato alle unità di EO. Normalizzando l'area integrata delle unità di EO sul numero di protoni per unità di EO e confrontandola con l'integrazione del picco dell'HEBIB, si ottiene una stima del grado di polimerizzazione (DP), quindi del numero medio di unità $(\text{OEG})_8\text{MA}$ nel polimero. Questo approccio consente di stimare il DP effettivo basandosi sulla relazione tra l'integrazione dei picchi dei protoni caratteristici della catena polimerica e quelli dei gruppi terminali, in questo caso dell'iniziatore. La stessa procedura è stata seguita anche per calcolare il DP del $\text{P(OEG)}_p\text{MA}$. Nel caso dei polimetacrilati però il segnale dei protoni dei gruppi metilici di HEBIB è parzialmente sovrapposto alla banda relativa ai protoni del gruppo $-\text{CH}_3$ del gruppo metacrilico; pertanto, l'integrazione è piuttosto imprecisa e la stima ottenuta è molto approssimativa.

4. Spettro ^{13}C -NMR del P(OEG)MA

Il polimero con catene laterali eterogenee è stato caratterizzato mediante spettroscopia ^{13}C -NMR, senza accoppiamento con l'idrogeno. L'assegnazione dei picchi osservati è riportata in **Figura A.7**.

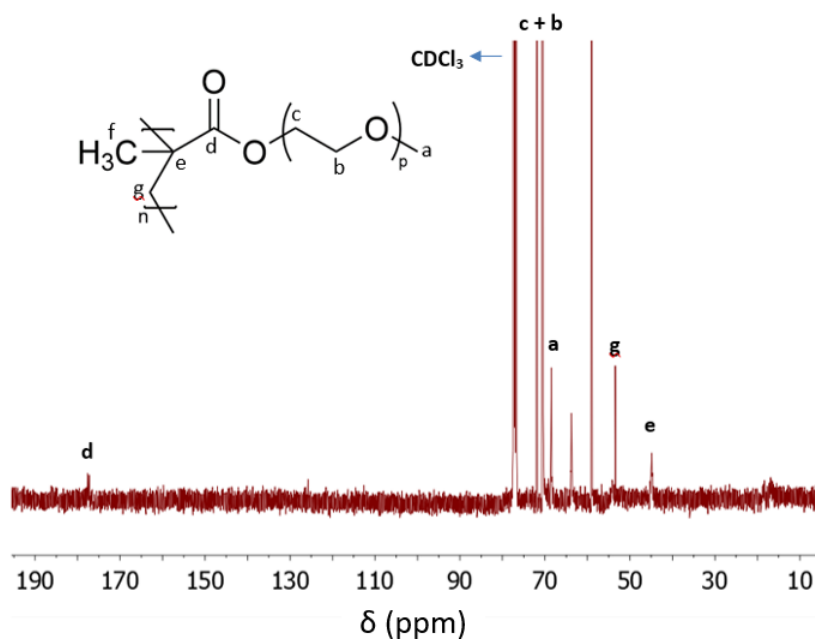


Figura A.7: Spettro ^{13}C -NMR di $\text{P(OEG)}_p\text{MA}$ in CDCl_3 , NMR 125.8 MHz, con le rispettive assegnazioni dei picchi presenti.

5. Caratterizzazione ESI-MS $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 950$ Da

Lo spettro di massa relativo ad $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 950$ Da (**Figura A.8 e A.9**) ottenuto tramite UPLC-ESI-MS presenta una doppia distribuzione di pesi molecolari, indicando che le catene più lunghe si frammentano in modo da generare picchi corrispondenti a frammenti con pesi molecolari inferiori.

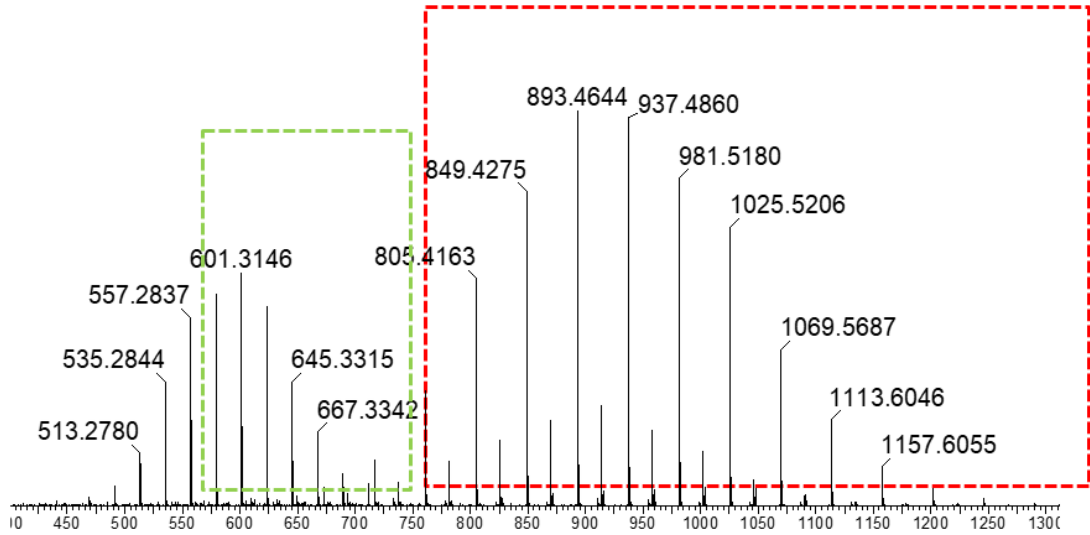


Figura A.8: Traccia UPLC-ESI-MS della miscela commerciale di $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 950$ Da. La distribuzione evidenziata in rosso definisce i picchi corrispondenti alle catene da $p = 16$ a $p = 24$, mentre la distribuzione evidenziata in verde definisce i picchi corrispondenti alle catene da $p = 25$ a $p = 30$.

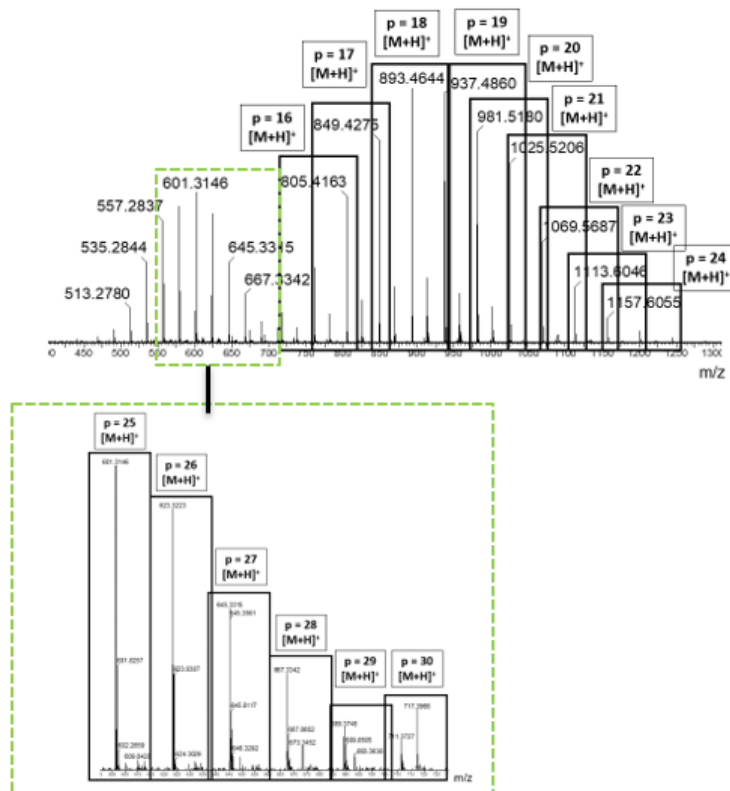


Figura A.9: Traccia UPLC-ESI-MS della miscela commerciale di $(\text{OEG})_p\text{MA}$ con $M_n \sim 950$ Da con l'assegnazione dei picchi ai frammenti specifici.

Ringraziamenti

Riassumere a parole tutto ciò che hanno significato per me questi anni di università non è semplice. Andando con ordine però, sicuramente i mesi di ricerca hanno rappresentato una crescita culturale e professionale, che è stata possibile grazie alla dedizione e alla passione che quotidianamente la Prof.ssa Francesca Lorandi ha trasmesso a me e dedicato al nostro progetto. Grazie Francesca per essere stata un punto di riferimento e un sostegno sempre presente. Un sentito ringraziamento anche al Prof. E. M. Benetti e a tutto il *team* del *Macromolecular and Organic Chemistry (MOC) Group*, per il prezioso supporto e l'aiuto che non sono mai mancati. Un ringraziamento alla prof.ssa C. Marega, mia correlatrice in questo progetto di tesi. Grazie Rachele, Francesco, Pietro, Daniele, Emanuele per essere stati dei veri amici d'avventura. Grazie Carlos per avermi trasmesso l'arte della *flash chromatography* e molto di più, e per tutti i "Non serve neanche che chiedi se ti serve una mano".

Volendo fare un bilancio di tutto il percorso, direi che in generale sono stati anni di arricchimento e di crescita personale, con tanti momenti felici, altri più *brillanti* e altri, pochi per fortuna, che hanno richiesto più resilienza. Ma la parte più bella di tutto il percorso è stato il privilegio di aver condiviso con voi ogni singolo momento.

Grazie alle mie amiche di sempre Marika, Giulia, Riccarda, Anna, Carlota, Annamaria e Gaia, che siamo cresciute assieme e continuiamo ad essere sempre in prima fila a gioire dei traguardi l'una dell'altra. Grazie a tutti gli amici della *Crew* per aver fatto il tifo per me. Grazie Elisa per avermi fatto apprezzare i vicoli di Padova, l'orto botanico e i viaggi in corriera. E grazie cara Haidi che fin dal primo anno di università, anche quando fisicamente lontana, sei sempre stata a fianco a me.

Grazie zii Roberta e Giuliano per essere degli zii così speciali.

Grazie alle mie nonne Delfina e Natalina, che non passa settimana senza che mi chiedano "Come va all'università" e grazie ai miei nonni Pietro e Floriano, perché se ho raggiunto questo traguardo, è merito anche dei loro insegnamenti che porto nel cuore.

Concludendo, il grazie più importante lo dedico alla mia famiglia.

Grazie al mio fratellino Pietro, che con la sua sensibilità e la sua dolcezza, fa splendere il sole nella mia vita.

Grazie papà per tutte le volte che mi hai dimostrato il tuo amore con la sveglia alle 6.00, per avermi insegnato il valore del lavoro e della determinazione. Grazie mamma per essere la mia sostenitrice più grande, credendo in me anche quando io non riesco a farlo e per essere la mia forza.

Grazie mamma e grazie papà, perché solo a voi devo il privilegio di aver avuto la possibilità di inseguire i miei sogni e di essere quindi felice.

Grazie.