

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Relazione per la prova finale

**« MONITORAGGIO ONLINE ELETTROCHIMICO DI REAZIONI DI
FOTOPOLIMERIZZAZIONE RADICALICA CONTROLLATA »**

Tutor universitario: Prof. Christian Durante

Laureando: *Eugenio Almacolle*

Padova, 17/11/2022

Online Monitoring

- Tecniche di caratterizzazione.
- In tempo reale.



- Conoscere andamento della reazione live.



- Predirre i risultati della reazione.
- Apportare correzioni per indirizzare la reazione.

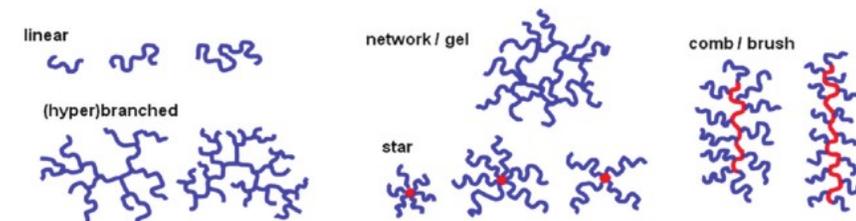
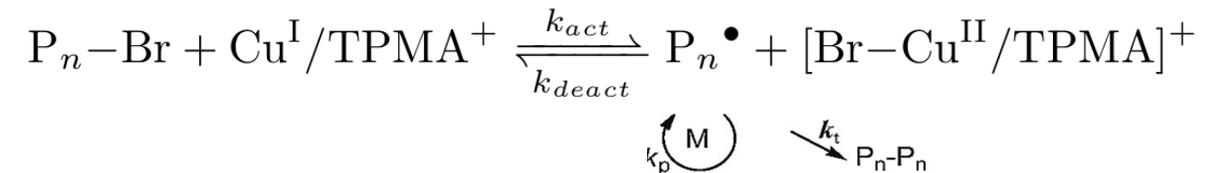
ATRP

Atomic Transfer Radical Polymerization

- Polimerizzazioni radicaliche controllate



- Polimeri con architetture complesse
- Da monomeri acrilici e idrofilici



Allo scopo di:

- Usare minori concentrazioni di catalizzatore.
- Usare catalizzatori più reattivi.



Riduzione in situ del catalizzatore

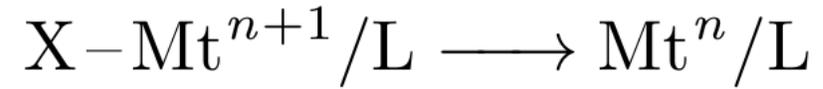
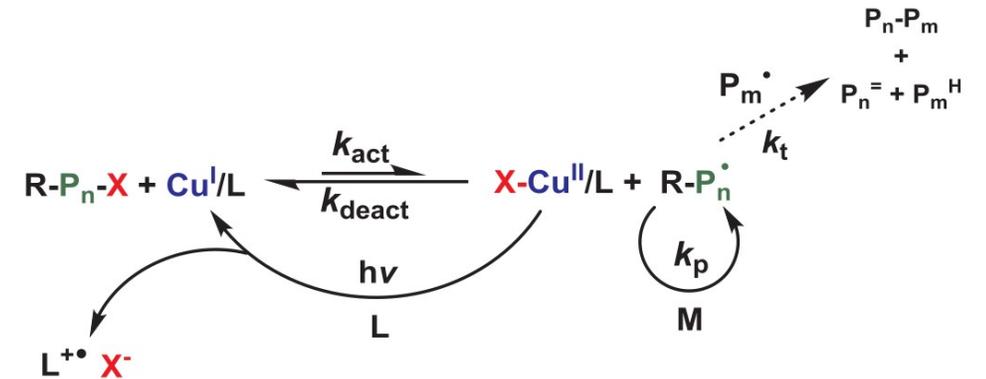


Photo induced ATRP



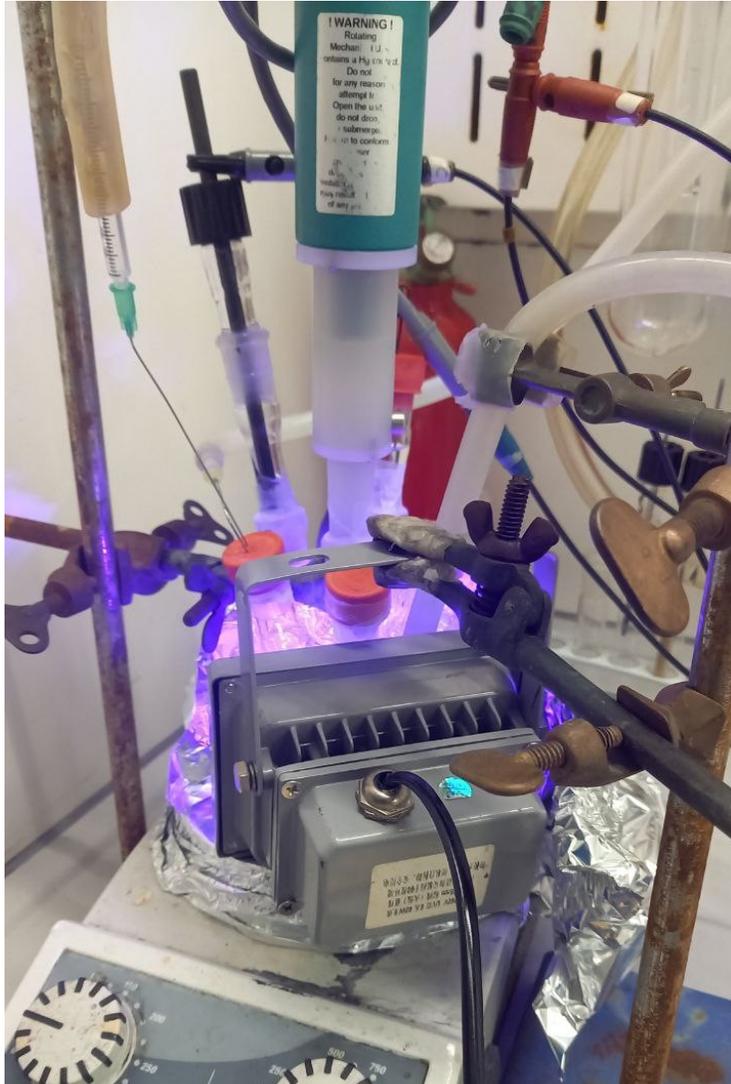
Online monitoring di Photo-ATRP

Tecniche Spettroscopiche

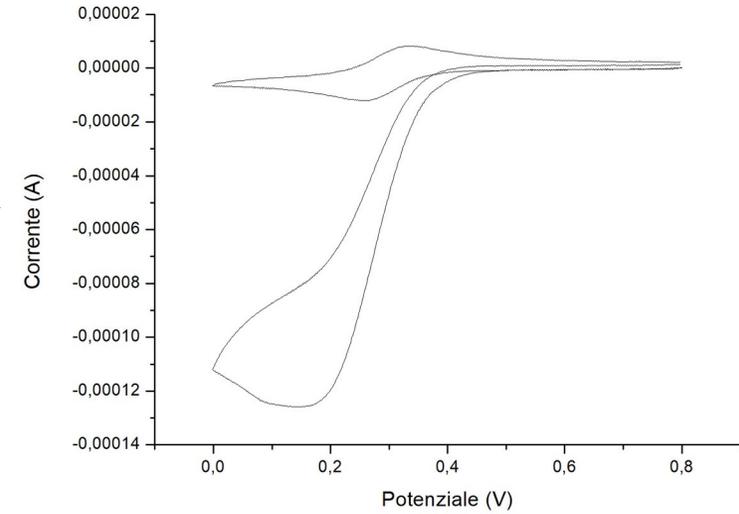
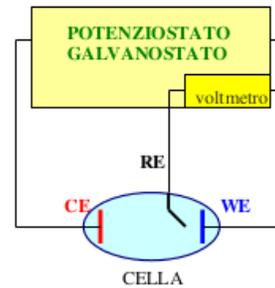


Elettrochimica

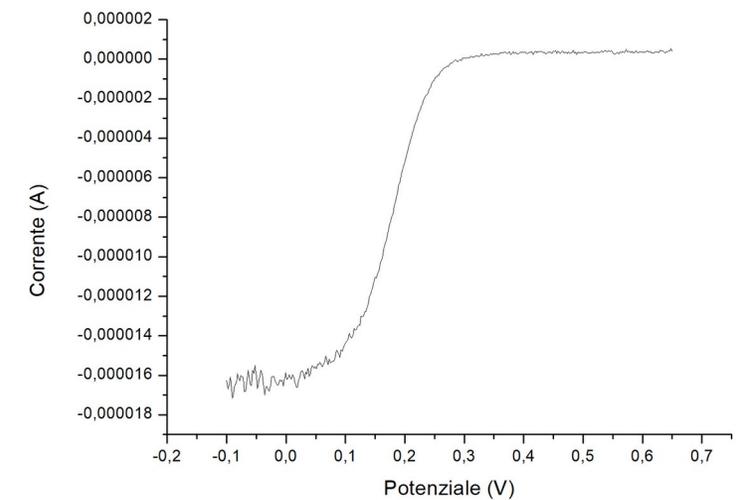




Voltammetria ciclica (CV)



Voltammetria a scansione lineare (LSV)



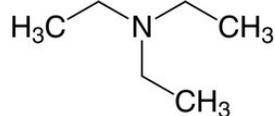
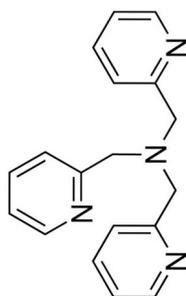
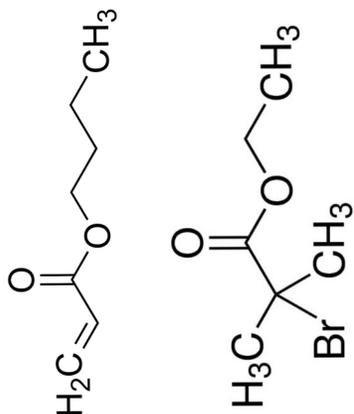
Ambiente Organico

- Cella 10ml.
- Lampada 9W 365nm.
- Solvente: DMF, f.v. 0,5.
- Elettrolita di supporto: TEATFB.

RAPPORTI MOLARI

BA - EBIB - CuBr₂ - TPMA - TEA

200 - 1 - 0,03 - 0,03 - 0,22



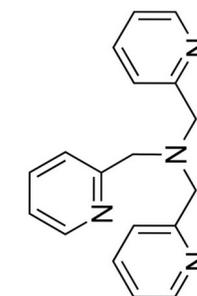
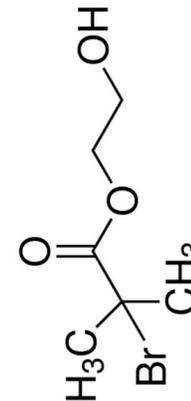
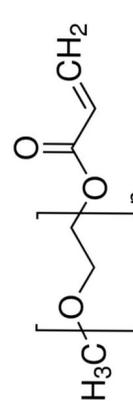
Ambiente Acquoso

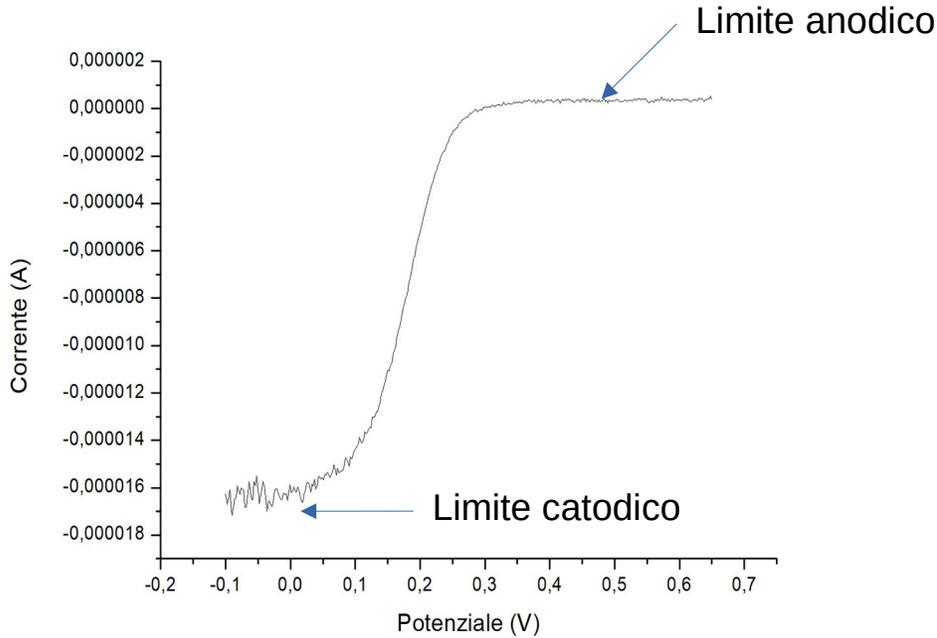
- Cella 10ml.
- lampada LED 12 W 400nm.
- elettrolita di supporto: Sodio Piruvato.
- soluzione tampone fosfati 10mM.

RAPPORTI MOLARI

OEOA - HEBIB - CuBr₂ - NaBr - TPMA

200 - 1 - 0,004 - 8,81 - 0,017





Equazione di Levich

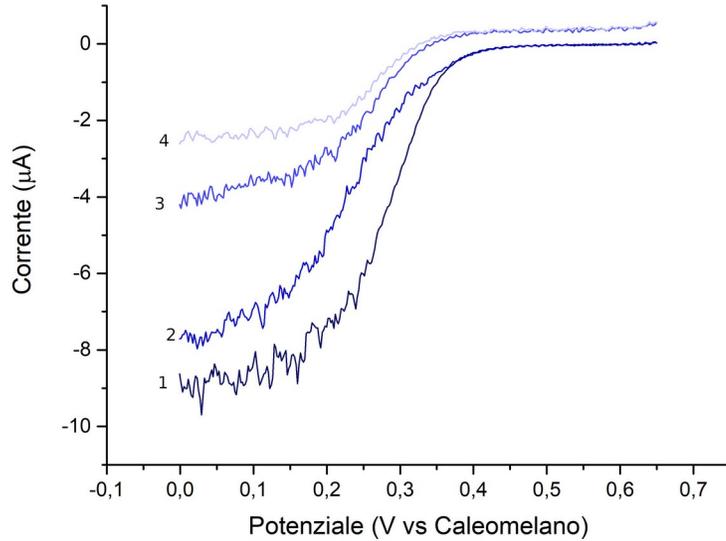
$$I_L = 0.62 \frac{nFA D^{2/3} w^{1/2} C}{v^{1/6}}$$

$$\frac{I_{L,A}}{I_{L,C}} = \frac{C_{Mt_n}}{C_{Mt_{n+1}}}$$

$$[Mt_{n+1}] = \frac{[Mt_0]}{\left(1 + \frac{I_{L,A}}{I_{L,C}}\right)}$$

$$\begin{cases} \frac{I_{L,A}}{I_{L,C}} = \frac{[Mt_n]}{[Mt_{n+1}]} \\ [Mt_n] + [Mt_{n+1}] = [Mt_0] \end{cases}$$

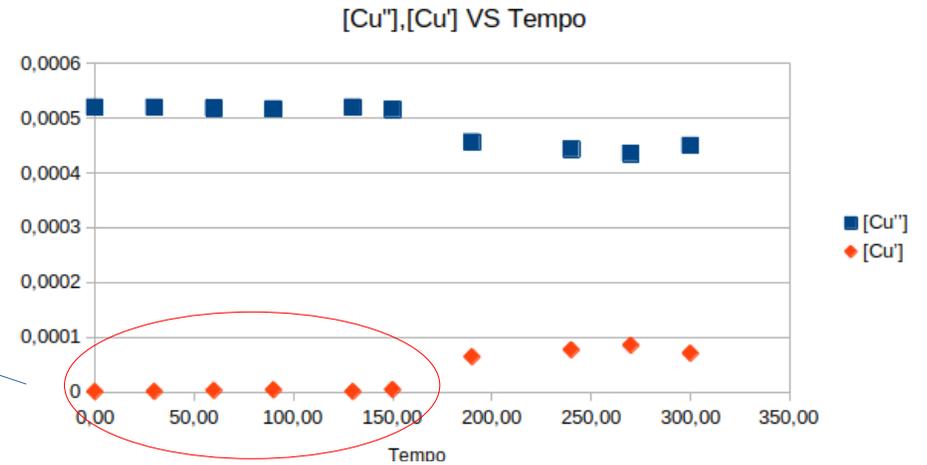
La concentrazione totale è sempre costante.



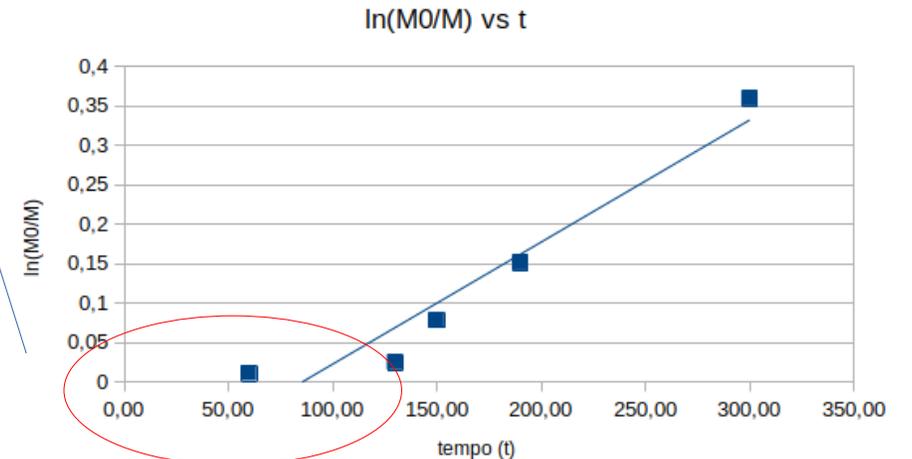
Alcune voltammetrie lineari raccolte durante le polimerizzazione, in ordine di tempo.

In entrambi i grafici si riscontra un tempo di induzione di circa 150 minuti.

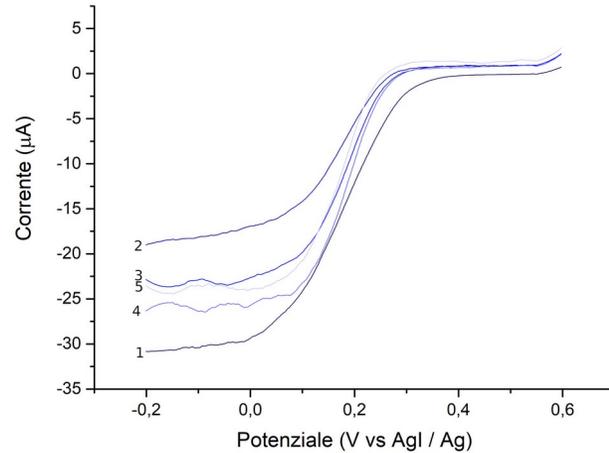
Andamento delle concentrazioni dei composti del rame.



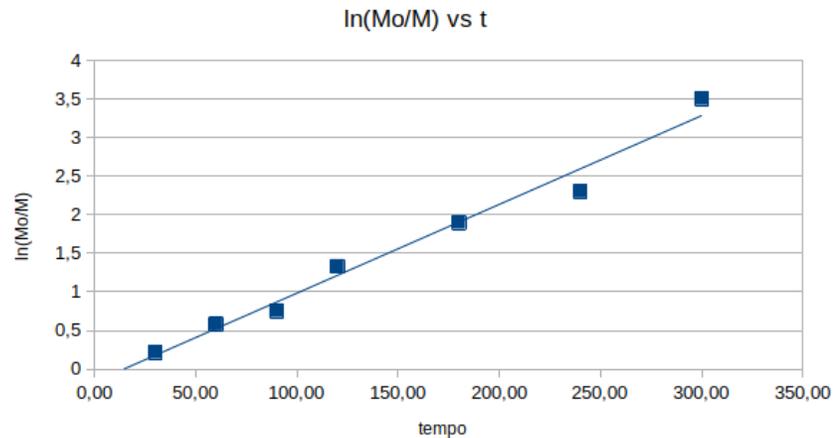
Andamento logaritmico della concentrazione del monomero.



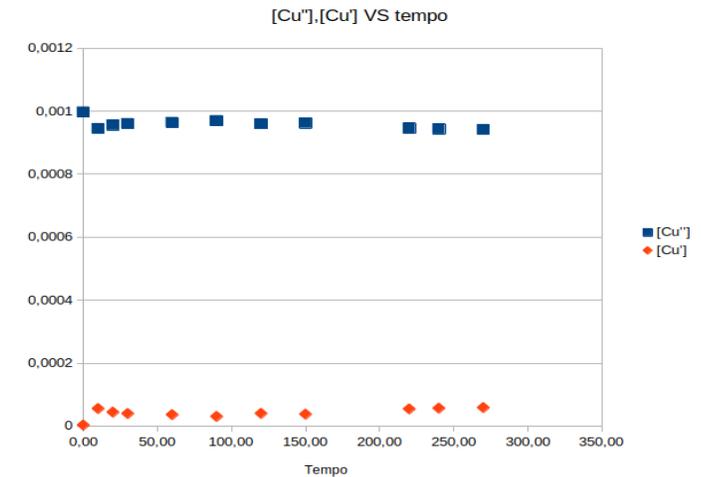
Voltammetrie Lineari



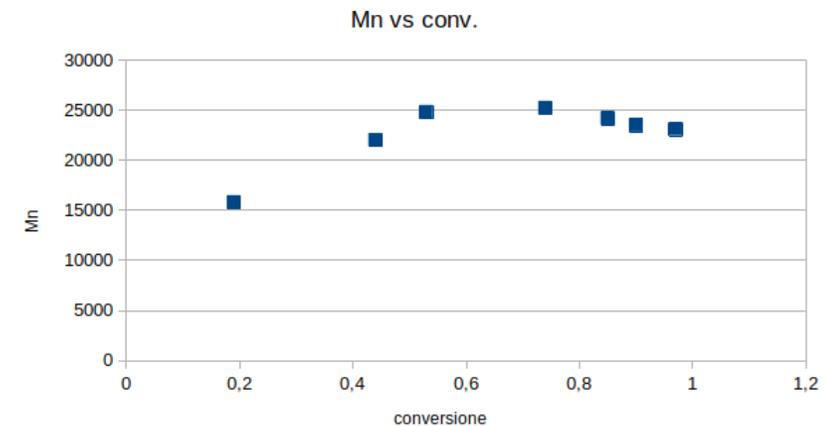
Andamento logaritmico della concentrazione del monomero.

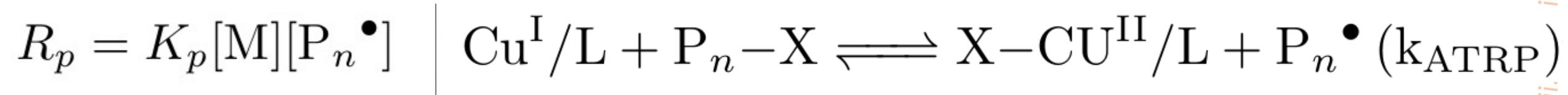


Andamento delle concentrazioni dei composti del rame.



Andamento del peso medio molecolare rispetto alla conversione





$$R_p = -\frac{\partial [M]}{\partial t} = K_p K_{\text{ATRP}} [M] [P_n - X] \frac{[\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}]}{[X - \text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}]}$$

$$\frac{\partial [M]}{[M]} = -K_p K_{\text{ATRP}} [P_n - X] \frac{[\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}]}{[X - \text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}]} \partial t$$

$$\frac{d([M])}{[M]} = -K_p K_{\text{ATRP}} [P_n - X] \frac{[\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}]}{[X - \text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}]} d(t)$$

$$\int_{[M_0]}^{[M_t]} \frac{d([M])}{[M]} = - \int_{t_0}^t K_p K_{\text{ATRP}} [P_n - X] \frac{[\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}]}{[X - \text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}]} d(t)$$

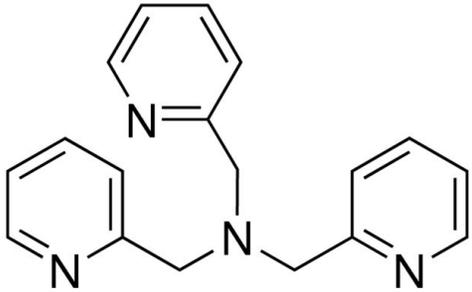
$$\ln\left(\frac{[M_0]}{[M_t]}\right) = K_p K_{\text{ATRP}} [P_n - X] \frac{[\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}]}{[X - \text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}]} (t - t_0) + C_0$$

AMBIENTE ORGANICO: $K_{\text{atrp}} = 5 \cdot 10^{-7}$, rispetto a un valore di letteratura pari a $8 \cdot 10^{-7}$.

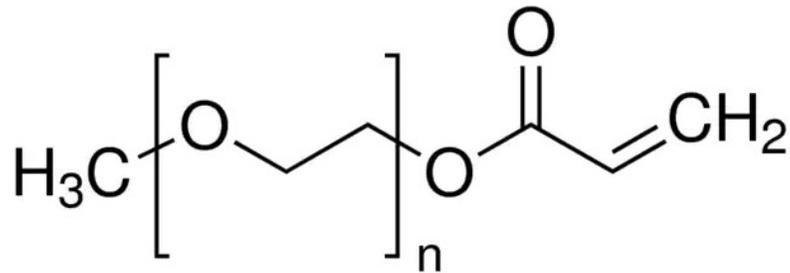
AMBIENTE ACQUOSO: $K_{\text{atrp}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ rispetto a un valore di letteratura di circa $6 \cdot 10^{-5}$.

- È possibile monitorare efficacemente le concentrazioni di Cu^{2+} e Cu^+ in soluzione elettrochimicamente.
- Le variazioni di concentrazione di Cu^+ e Cu^{2+} nel tempo offrono una buona correlazione con ciò che sta avvenendo in soluzione.
- È possibile inoltre calcolare parametri termodinamici e cinetici della reazione live (K_{ATRP} , k_{deact} , k_{act}).

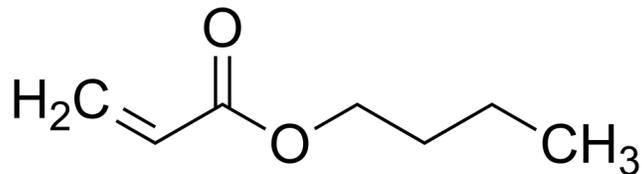
TPMA - Tris(2-pyridylmethyl)amine



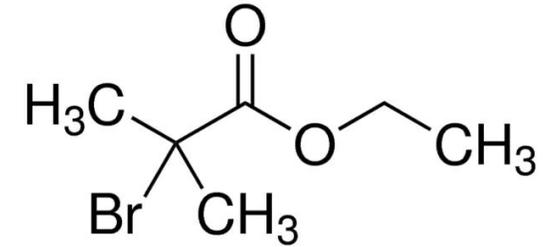
OEOA - Poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate



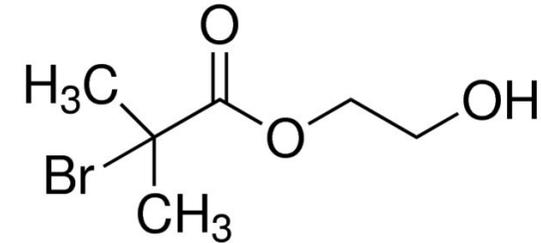
Butil Acrilato



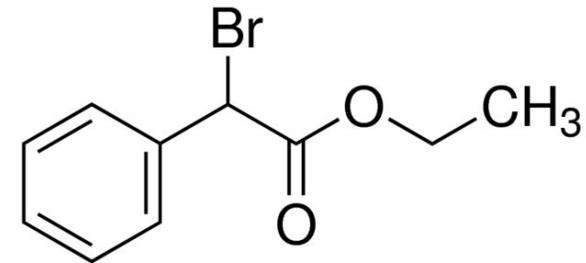
EBIB - Etil Bromo iso-butirrato



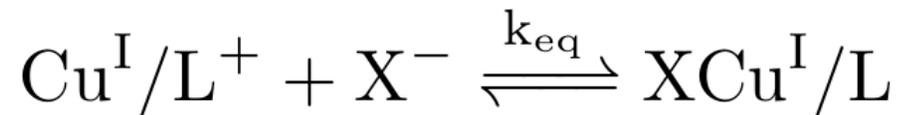
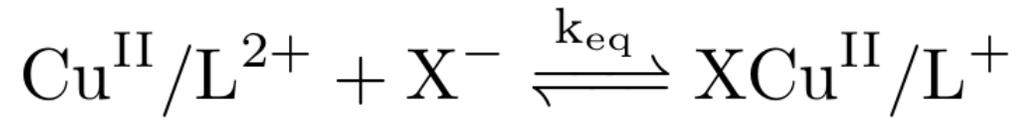
HEBIB – Idrossi etil bromoisobutirrato



EBPA - Etil alpha – bromofenilacetato



In ambiente acquoso è necessario apportare una correzione al calcolo della K_{ATRP} dovuta alla seguente reazione di equilibrio che coinvolge il CuTPMA:



La quantità di Cu coinvolto nella reazione di polimerizzazione diminuisce. Le concentrazioni Cu^I e Cu^{II} utili alla K_{ATRP} vengono calcolate risolvendo gli equilibri di speciazione.

Una volta calcolate le concentrazioni di composti utili alla reazione ATRP, si può quindi procedere al calcolo della K_{atrp} , che per l'esperimento in ambiente acquoso risulta:

$$K_{\text{atrp}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

In questo caso il confronto con la letteratura è stato fatto a partire dalla K_{act} , la K_{deact} sperimentale è stata ricavata dalla dispersità.

$$K_{\text{atrp}} \text{ dalla letteratura} = 3,23 \cdot 10^{-5}$$