

**Corso di Laurea in Scienza dei Materiali**

**Dipartimento di Scienze Chimiche**

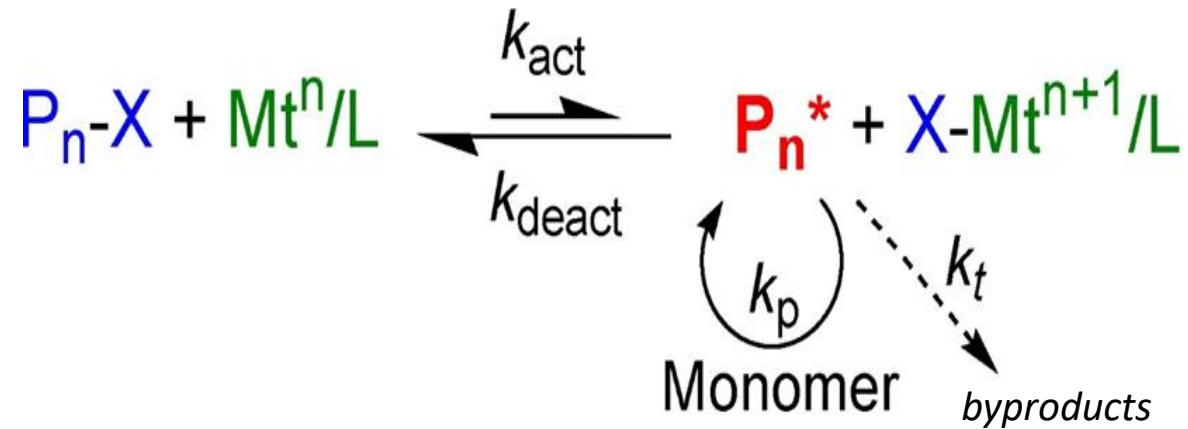
**POLIMERIZZAZIONI CONTROLLATE PER LO SVILUPPO E LA  
FUNZIONALIZZAZIONE DI BIOMATERIALI**

*Sintesi di metil metacrilati contenenti glicole polietilenico  
con indice di polidispersione controllato*

**Relatore: prof. Edmondo Benetti**

**Laureando: Samuele Zambonin**

**Anno Accademico 2021/2022**



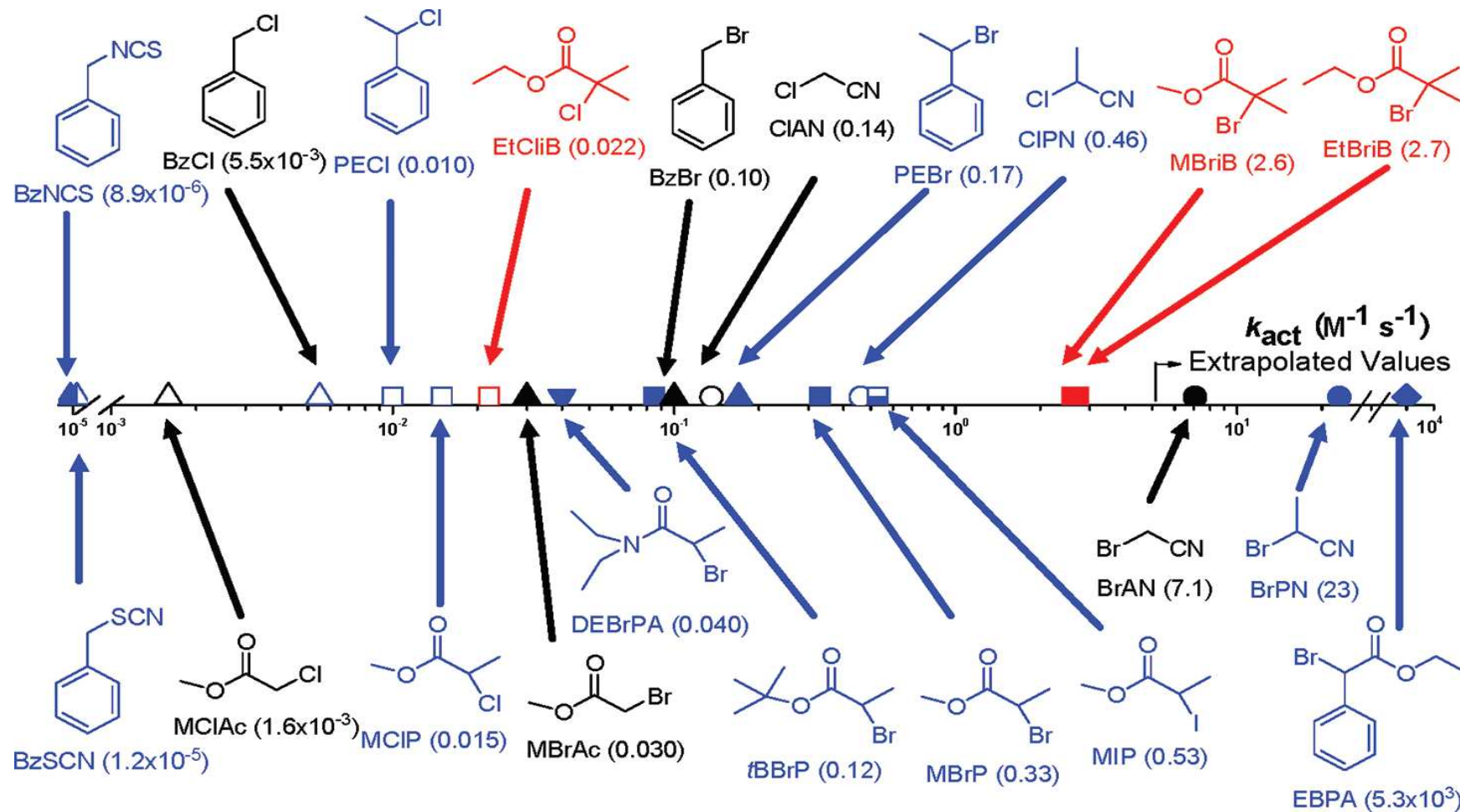
Equilibrio con  $K_{act} < K_{deact}$  è necessario per mantenere il controllo sulla polimerizzazione

$$K_{ATRP} = \frac{K_{act}}{K_{deact}} = \frac{[P_n^*][Cu^{II}X/L]}{[Cu^I/L][P_n - X]}$$

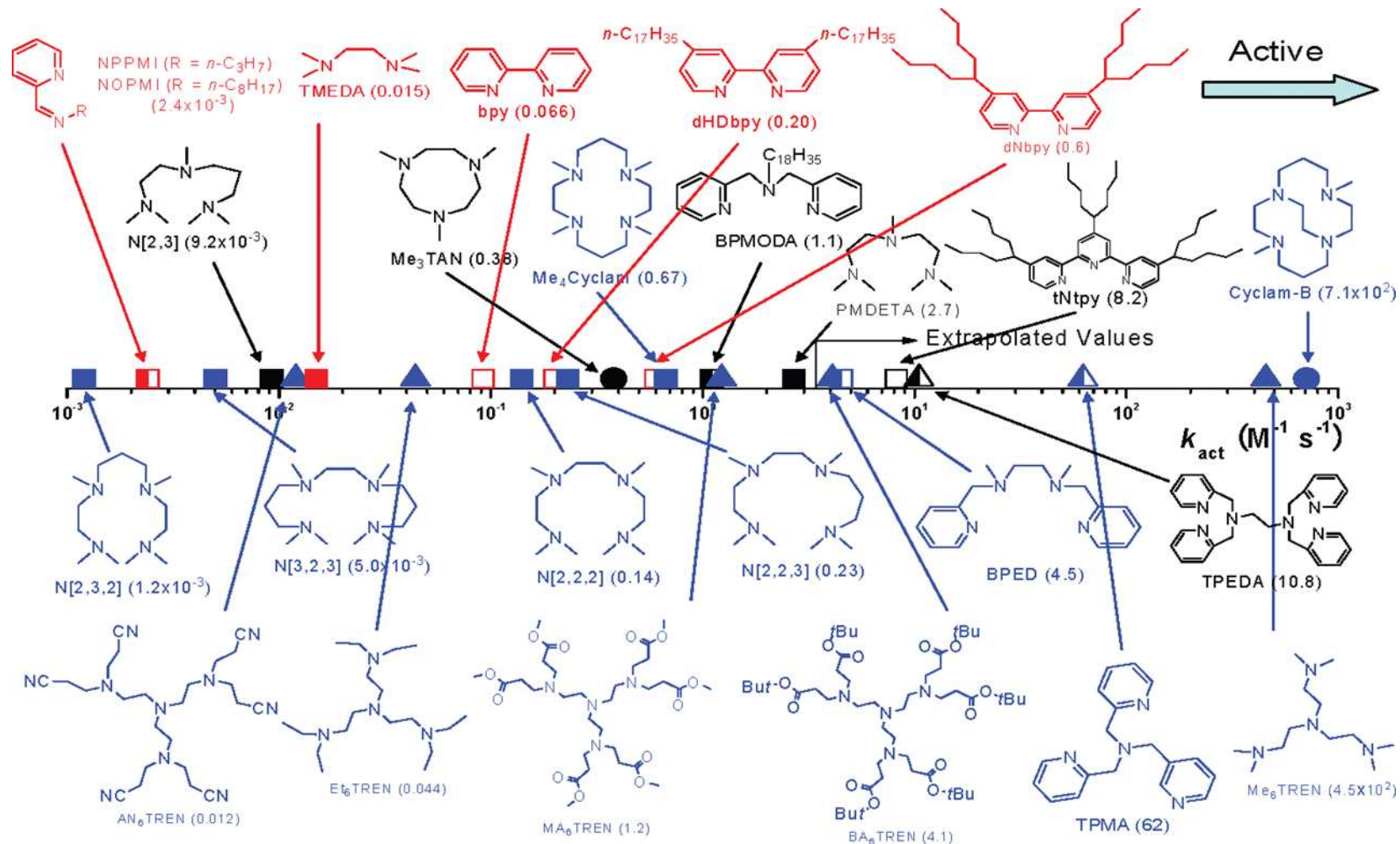
$$R_p = K_p [P_n^*] [M] = K_p K_{ATRP} [P - X] \frac{[Cu^I/L]}{[Cu^{II}X/L]} [M]$$

$R_p$  non dipende dalla quantità generale di catalizzatore ma dal rapporto  $Cu^I/Cu^{II}$

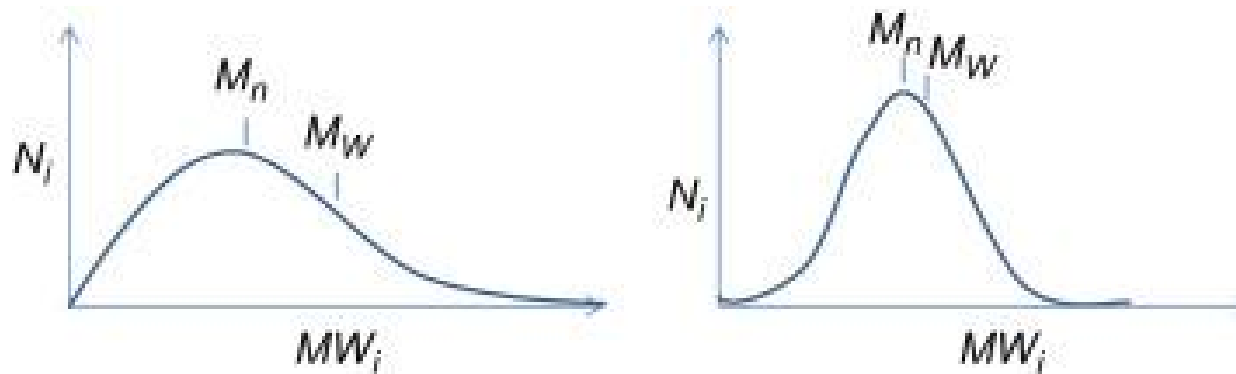
## Effetto del iniziatore sulla $K_{act}$



## Effetto del legante sulla $K_{act}$

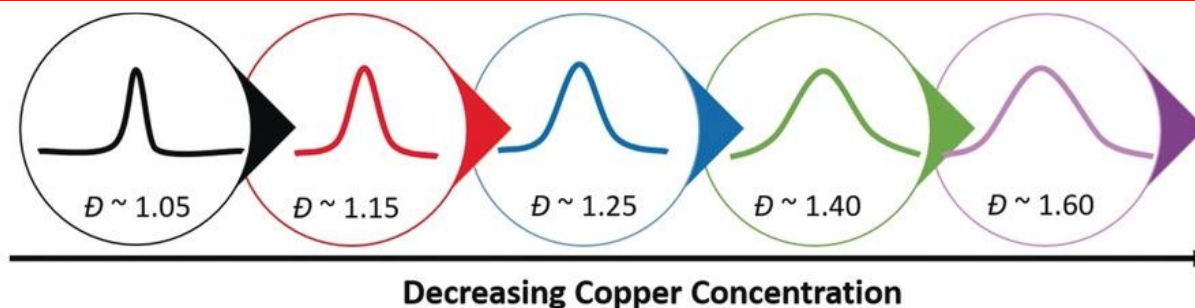


Il peso molecolare di un polimero è definito come una distribuzione



L'indice di polidispersione è definito come  $\mathcal{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ :

- $\mathcal{D}=1$  caso ideale: catene della stessa lunghezza;
- Influisce sulle proprietà del polimero.



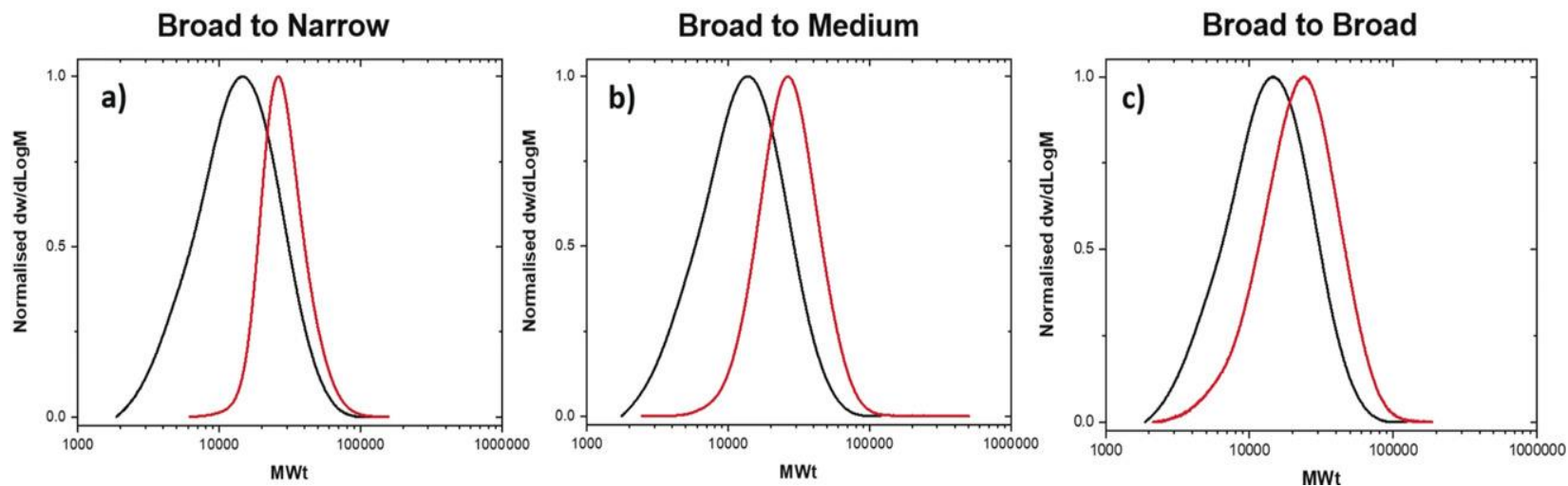
Minor concentrazione  
di catalizzatore

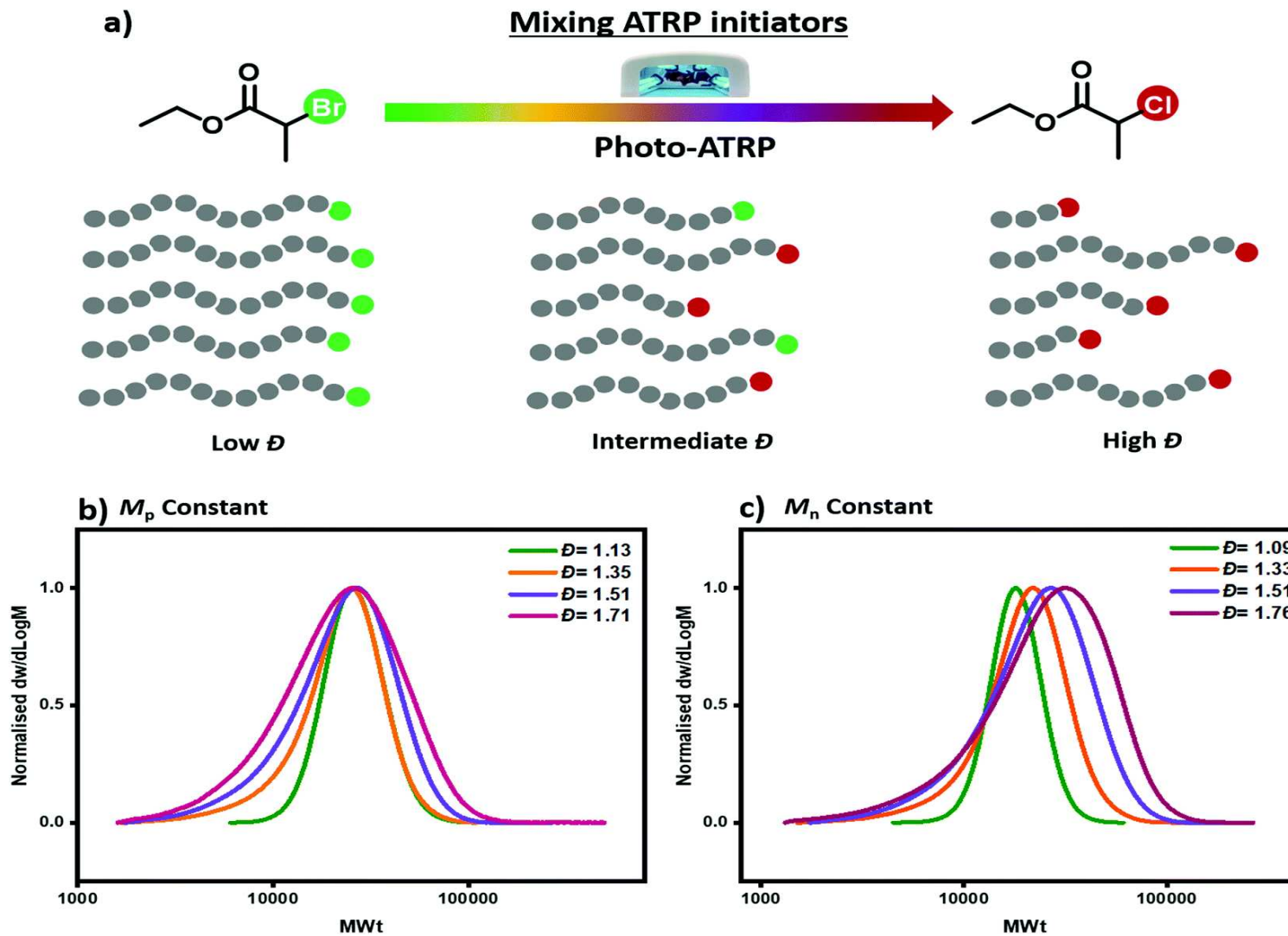


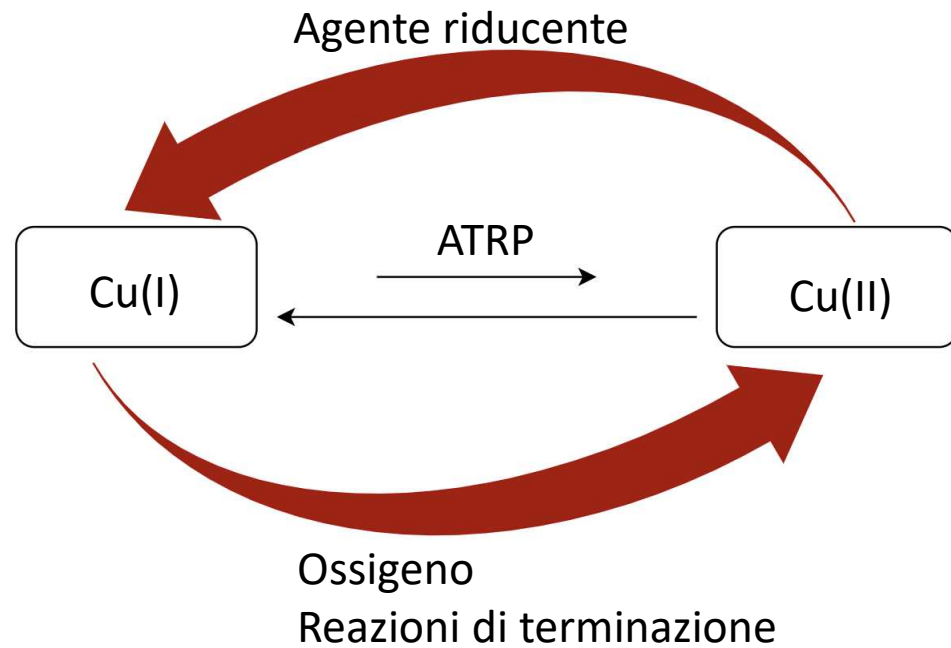
Minor efficienza nel  
deattivare le catene



Aumento della  
dispersione





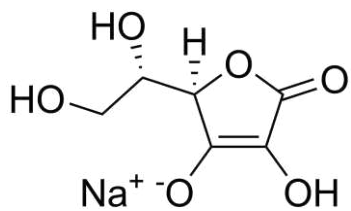


Agente riducente genera Cu(I)  
a partire da Cu(II):

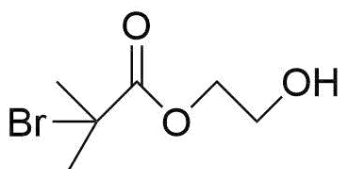
- Minore sensibilità al ossigeno;
- Minore concentrazione di catalizzatore.



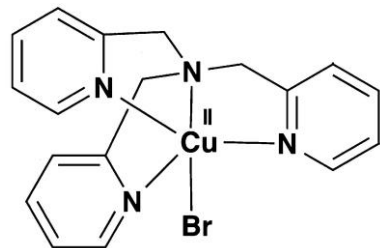
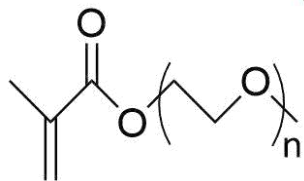
ascorbato di sodio  
Agente riducente



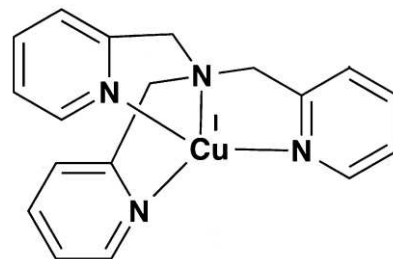
HEBIB  
iniziatore



OEGMA  
monomero

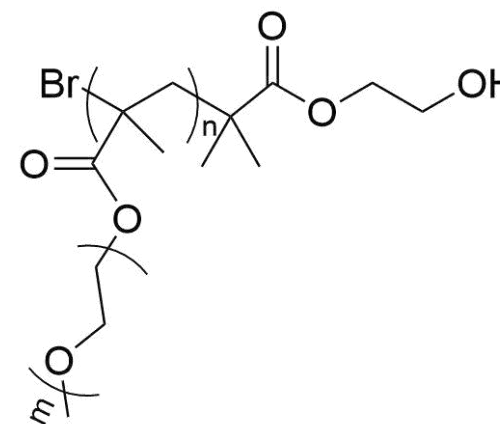


Complesso  
Cu(II)/TPMA



Complesso  
Cu(I)/TPMA

POEGMA



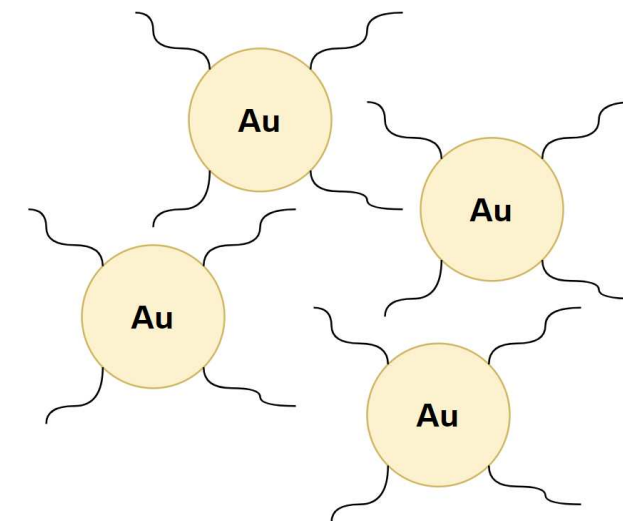
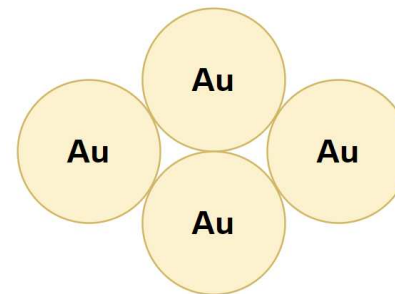
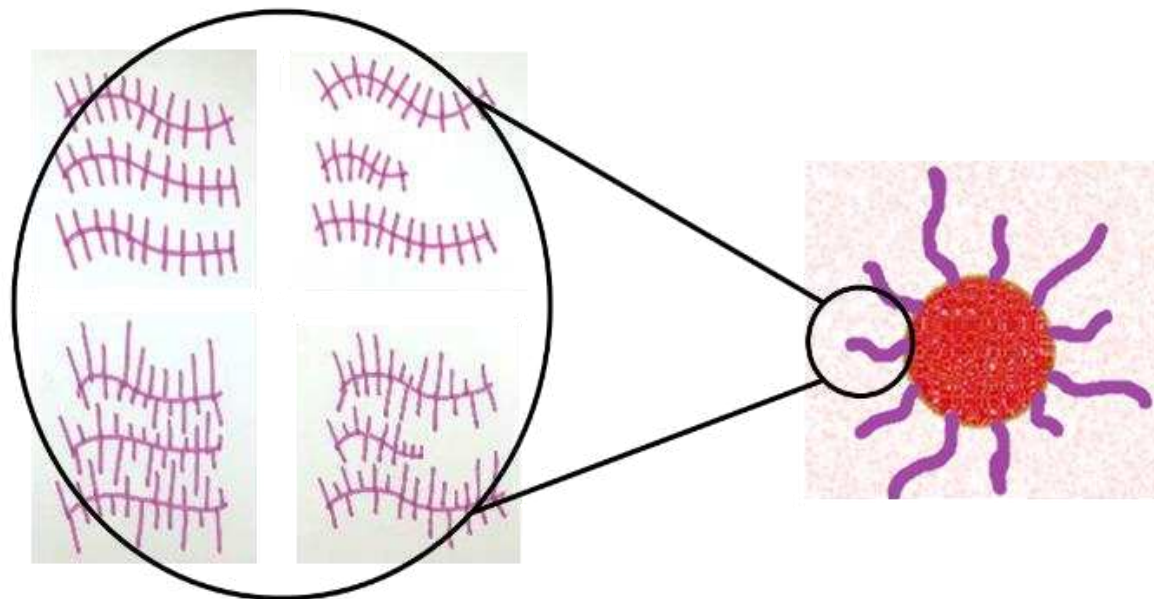
MAIN CHAIN

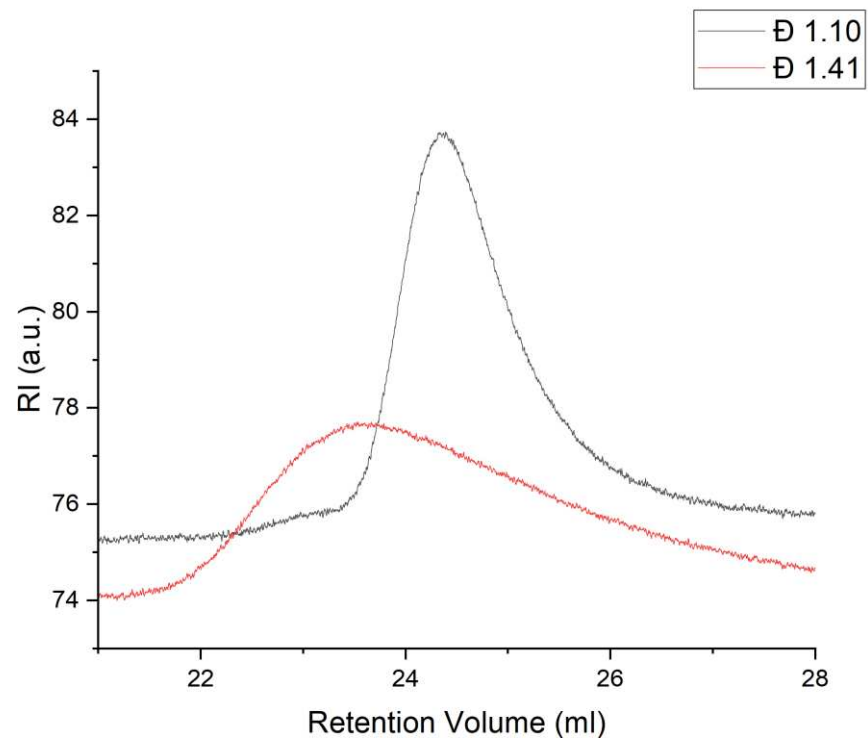
MONODISPERSE

POLYDISPERSE

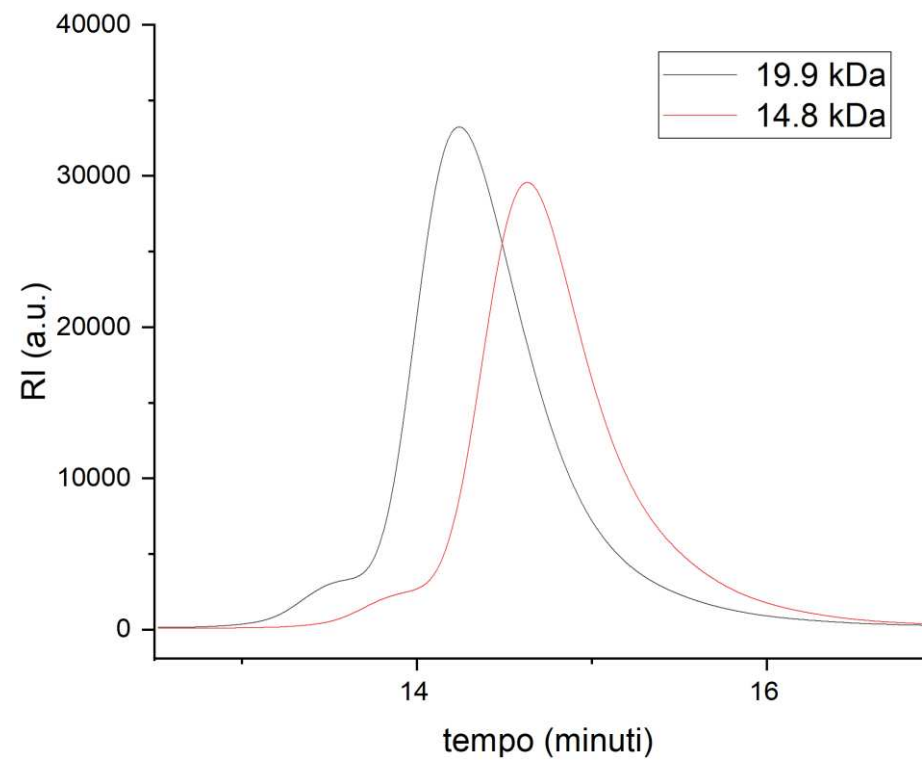
MONODISPERSE

POLYDISPERSE





Peso (kDa)	Đ sperimentale
19.8	1.10
19.6	1.41



Peso (kDa)	Đ sperimentale
19.9	1.15
14.8	1.15

Tramite polimerizzazione radicalica controllata è possibile controllare la dispersione dei polimeri tramite:

- Variazione della concentrazione di catalizzatore
- Utilizzo di due iniziatori

Polimeri con diverso grado di dispersione possono essere applicati a nanoparticelle modificandone le proprietà:

- Stabilizzazione sterica delle nanoparticelle
- Protezione dalle proteine del siero umano