

RELAZIONE "SHORT TERM MOBILITY" Federica Zuppari, CNR-IPCB Pozzuoli, Napoli

Stage presso Università di Lione Univ. Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265, Laboratorio di Chimica, Catalisi, Polimeri e Processi (C2P2), Equipe LCPP Bat 308F, 43 Boulevard du 11 novembre 1918, F-69616 Villeurbanne, Francia.

Obiettivo dello stage:

Sintesi di copolimeri anfifilici a base di pentafluorostirene (PFS) e poli(etilenglicole) metil etere metacrilato (OEGMA) mediante polimerizzazione controllata RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer Polymerization).

Come prefissato, durante il periodo svolto presso il laboratorio C2P2 dell'istituto CPE di Lione, sotto la guida del Dott. Franck D'Agosto, sono stata formata sulla reazione di polimerizzazione RAFT, allo scopo di applicare le già consolidate conoscenze del gruppo in materia di polimerizzazioni controllate ai monomeri pentafluorostirene (PFS) e poli(etilenglicole) metil etere metacrilato (OEGMA), già oggetto della mia ricerca presso l'istituto IPCB di Pozzuoli.

Avendo già precedentemente studiato il comportamento di questi copolimeri anfifilici, sintetizzati mediante polimerizzazione radicalica libera, e avendo compreso le potenzialità di questi polimeri con proprietà di Self-assembly, è sembrato opportuno cercare di controllare la struttura, e quindi le proprietà, di tali copolimeri e delle nanoparticelle da essi formati in soluzione acquosa mediante un metodo di polimerizzazione radicalica controllata.

In particolare, nel periodo finanziato dal programma Short Term Mobility, dal 09/04/16 al 30/04/2016, è stata eseguita la sintesi dell'Agente di Trasferimento di catena (CTA), reagente-chiave nelle polimerizzazioni RAFT, che consente di controllare le masse molecolari delle catene polimeriche in crescita durante la polimerizzazione e di ottenere quindi un polimero 'vivente' con Indice di Polidispersità basso.

L'Agente Raft (CTA) è un composto insaturo con un doppio legame reattivo, tipicamente un legame tiocarbonilico, la cui formula generica è illustrata in Fig.1.

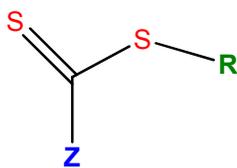


Fig.1

I gruppi Z ed R presenti in questa struttura giocano un ruolo fondamentale nel meccanismo di reazione delle polimerizzazioni RAFT (illustrato in Fig.2.) e in particolare nello step di equilibrio addizione-frammentazione (chain equilibration); essi sono rispettivamente un gruppo attivante (Z), che deve attribuire reattività nello step di addizione dei macroradicali e stabilità all'intermedio radicalico, e un buon gruppo uscente (R) capace inoltre, quale radicale, di reiniziare la polimerizzazione. L'efficienza di un agente RAFT (monofunzionale come ditiocarbonati) è altamente condizionata dalla natura di questi due gruppi: gruppi alchilici o arilici risultano essere gruppi Z attivanti mentre per R sono determinanti sia fattori sterici, che termodinamici, che polari.

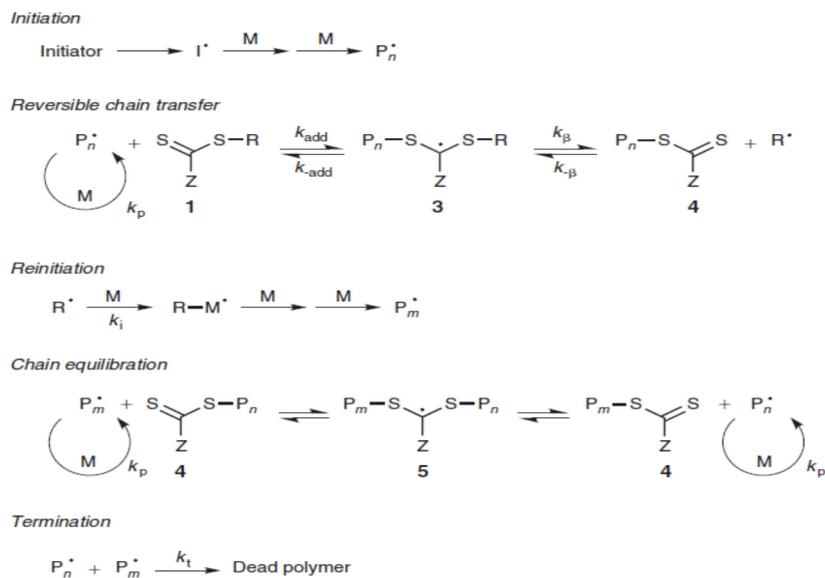


Fig.2. meccanismo delle polimerizzazioni RAFT.

E' riportato in letteratura che tritiocarbonati terminanti con gruppi carbossilici risultano avere un'alta efficienza quali trasferitori di catena e consentono un ottimo controllo sulla polimerizzazione di alchil-acrilati, acido acrilico e stirene. Uno degli Agenti Raft spesso utilizzati nel laboratorio che mi ha ospitato per la sua efficienza e versatilità è infatti il CTPPA, l'acido(cianopropil tritiocarbonil) pentanoico (struttura in Fig.3a).

Data la natura chimica dei monomeri di mio interesse, in particolare l'OEGMA, si è scelto di sintetizzare e successivamente utilizzare un differente Agente Raft, il CTPPC, ciano isopropil propan tritiocarbonato (struttura in Fig.3b).

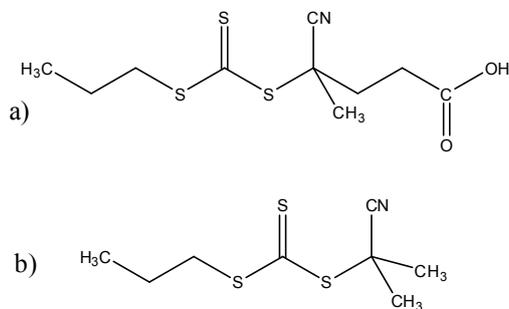


Fig.3. Struttura degli agenti Raft: a) CTPPA; b) CTPPC.

Come strategia sintetica, si è scelto di sintetizzare il CTPPC in tre step, partendo da propantiolato di sodio e disolfuro di carbonio, secondo lo schema di reazioni in Fig.4:

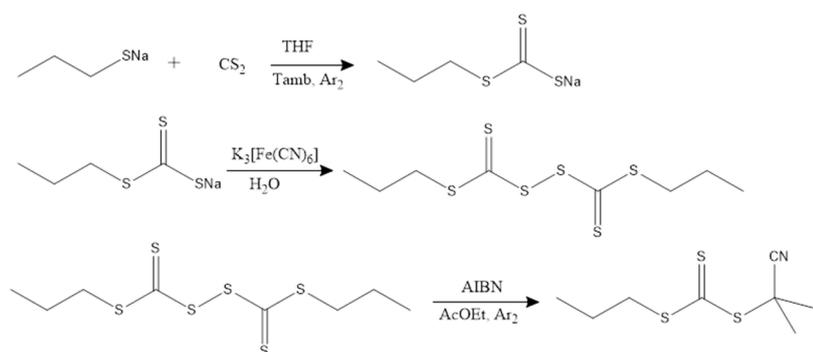
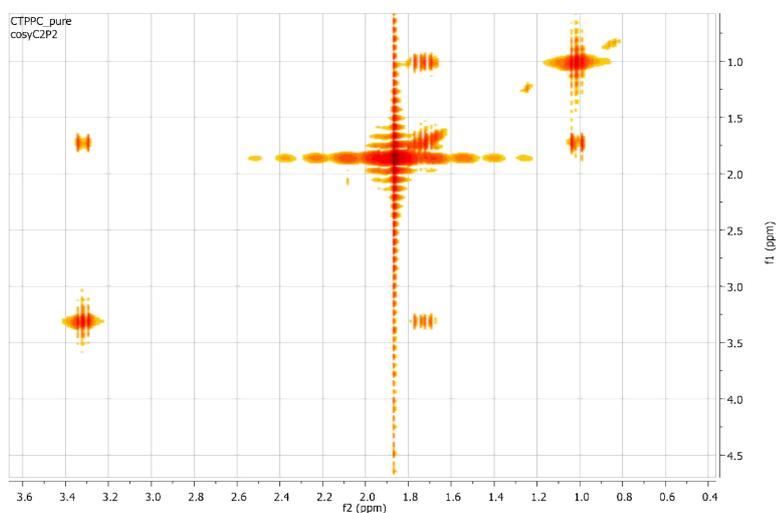
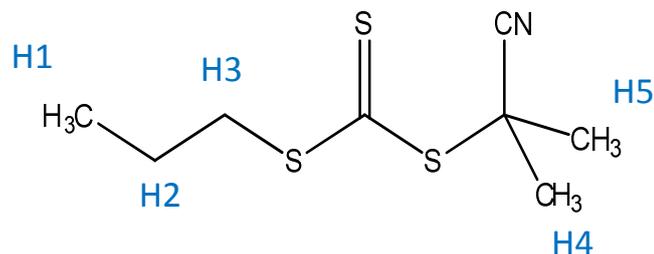
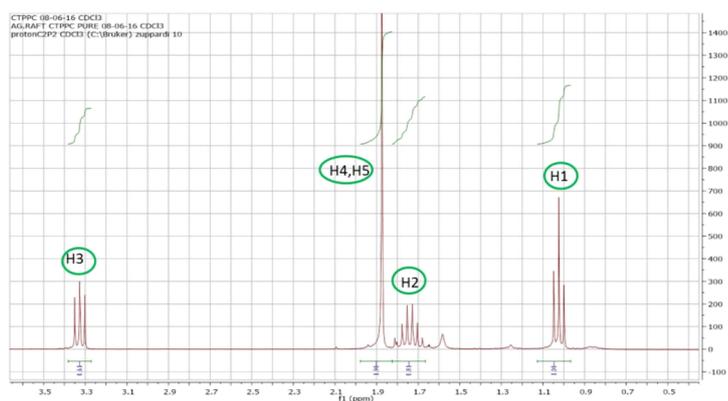


Fig.4. Schema di reazioni per la sintesi dell'Agente Raft CTPPC.

Il prodotto finale, purificato cromatograficamente, è stato caratterizzato mediante analisi NMR protonica (Fig.4a) e bidimensionale (Fig.4b):



Una volta ottenuto l'agente Raft puro, ben seccato e cristallizzato, si è proceduto alla sintesi del copolimero PFG30 (rapporto in moli dei monomeri PFS/OEGMA=0,42) mediante polimerizzazione Raft, condotta in presenza del CTPPC e dell'iniziatore radicalico AIBN in diossano a 70°C sotto atmosfera inerte di N₂. La quantità di monomeri (PFS e OEGMA M_n=300g mol⁻¹) necessaria è stata calcolata partendo dalla Massa Molecolare del polimero-target a conversione del 100%. Durante la reazione, sono stati fatti dei piccoli prelievi dalla miscela di reazione a tempi prefissati, per poter seguire la cinetica di reazione.

Ciascun prelievo, insieme alla miscela di reazione al tempo t=0 e al prodotto finale prima e dopo purificazione, è stato analizzato mediante spettroscopia ¹H NMR e cromatografia GPC al fine di valutare il grado di conversione dei monomeri per ciascun tempo e la distribuzione delle Masse Molecolari delle catene polimeriche in crescita, entrambi parametri essenziali per comprendere se il prodotto della RAFT è effettivamente un polimero con struttura controllata.

Di seguito, in Fig.5, sono riportati i grafici del grado di conversione in funzione del tempo di reazione (Fig.5a), calcolato per ogni prelievo dallo spettro NMR, e i cromatogrammi risultanti dall'analisi GPC in THF per ciascun prelievo (Fig.5b), dai quali si può notare come lo spostamento del picco cromatografico verso Masse Molecolari maggiori durante il decorrere della reazione, con Indici di Polidispersità PDI < 1,4, sia compatibile con un tipo di polimerizzazione radicalica controllata. I dati relativi a ciascuna curva, analizzata con il metodo della calibrazione convenzionale e con riferimento il PS, sono riassunti nella tabella Tab.1.

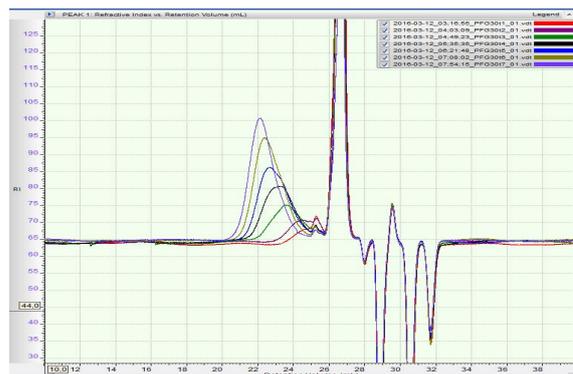
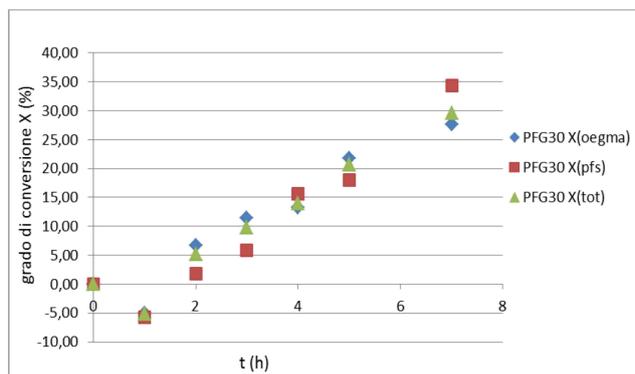


Fig.5

a)

b)

PFG30	V (ml)	Mn	Mw	PDI
T1 (30min)	24,9	1800	1900	1,09
T2 (1h)	24,5	1900	2100	1,15
T3 (2h)	23,5	2800	3800	1,34
T4 (3h)	23,2	3600	4900	1,35
T5 (4h)	22,6	4300	6000	1,40
T6 (5h)	22,3	5300	7300	1,37
T7 (7h)	22,1	6600	9000	1,36
T7 PURIF	22,1	6600	8800	1,34

Tab.1. valori dei Pesì Molecolari e dell'indice di dispersione calcolati dai cromatogrammi GPC.

Infine, nel grafico di Fig.6 è riportata la curva di interpolazione dei valori delle Masse Molecolari Mn in funzione del grado di conversione totale dei monomeri: l'andamento lineare tra questi due parametri è infatti una caratteristica tipica delle polimerizzazioni RAFT, a ulteriore prova di avere ottenuto un polimero statistico PFS-co-OEGMA 30:70 con Peso Molecolare controllato e prossimo al valore teorico atteso.

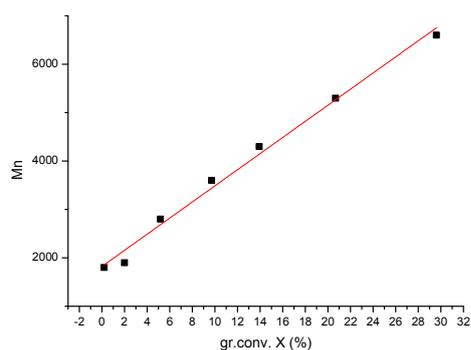


Fig.6. valori delle Masse Molecolari, Mn, calcolate tramite GPC, in funzione del Grado di conversione totale dei monomeri, X, per ciascun prelievo.

Napoli, 22 luglio 2016

Federica Zuppardi

Federica Zuppardi