



Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE CHIMICHE

CICLO XXI

COORDINATORE Prof. Gastone Gilli

Materiali Polimerici Reticolati e Interpenetrati
ottenuti per polimerizzazione sequenziale
(Dual Curing) di oligomeri epossiacrilati
modificati

Settore Scientifico Disciplinare CHIM/03

Dottorando
Dott. Eva Busatto

Tutore
Dott. Marco Scoconi

Anni 2006/2008

Capitolo 1 Introduzione

1.1 Intepenetrated polymer networks	pag. 1
1.1.2 Proprietà e applicazioni di IPNs ottenuti per <i>UV curing</i>	pag. 4
1.1.2.1 <i>Powder Coatings</i>	pag. 7
1.1.2.2 <i>Gel polimerici biocompatibili</i>	pag. 8
1.2 Resine epossidiche	pag. 10
1.2.1 Classi di resine epossidiche	pag. 11
1.2.2 Resine epossidiche liquide (LER)	pag. 12
1.2.3 Resine epossidiche solide a base di DGEBA	pag. 17
1.2.4 Resine epossidiche multifunzionali	pag. 18
1.3 Resine epossidiche modificate	pag. 18
1.3.1 Epossi esteri	pag. 18
1.3.2 Glicidil esteri	pag. 19
1.3.3 Epossiacrilati	pag. 19
1.4 Reazioni di reticolazione (curing) delle resine epossidiche	pag. 20
1.4.1 Curing con ammine	pag. 22
1.4.2 Curing con poliesteri carbossilici e anidridi	pag. 24
1.5 Poliaddizione radicalica fotoiniziata	pag. 28
1.5.1. Cinetica della poliaddizione radicalica fotoiniziata	pag. 29
1.5.2 Fotoiniziatori radicalici	pag. 31

Indice

1.6 Effetti cinetici nella reticolazione negli IPNs pag. 35

1.7 Morfologia degli IPNs pag. 39

1.8 Riferimenti bibliografici pag...41

Capitolo 2 Parte Sperimentale

2.1 Materiali pag. 43

2.2 Preparazione delle miscele IPN pag. 44

2.2.1 Preparazione e ottimizzazione delle formulazioni termopolimerizzabili . pag. 44

2.2.2 Preparazione e ottimizzazione delle formulazioni fotopolimerizzabili ... pag. 52

2.2.3 Preparazione delle miscele ibride (IPN sequenziale)..... pag. 54

2.2.4 Preparazione della miscela contenente

oligomero modificato (*grafted* IPN) pag. 55

2.3 Peso molecolare dei polimeri pag. 58

2.3.1 Peso molecolare medio numerico pag. 58

2.3.2 Peso molecolare medio ponderale pag. 59

2.4 Determinazione del peso molecolare medio pag. 60

2.4.1 Metodi assoluti pag. 60

2.4.1.1 *Abbassamento crioscopico o innalzamento ebullioscopico* pag. 60

2.4.1.2 *Pressione osmotica* pag. 61

2.4.1.3 *Light Scattering* pag. 62

Indice

2.4.2 Metodi relativi	pag. 64
2.4.2.1 Viscosimetro	pag. 64
2.4.2.2 Melt Flow Index	pag. 65
2.4.2.3 Cromatografia	pag. 65
2.5 Caratterizzazione cromatografica delle resine epossiacrilate	pag. 72
2.6 Registrazione degli spettri ¹H-NMR	pag. 74
2.7 Determinazione delle moli di gruppi ossidrilici per unità di massa	pag. 75
2.8 Modifica chimica della resina VE 101 con anidride ftalica	pag. 76
2.9 Determinazione quantitativa dei gruppi protici con spettroscopia NMR	pag. 77
2.10 Calorimetria differenziale a scansione	pag. 78
2.10.1 Transizioni termiche dei polimeri	pag. 81
2.10.2 Studio delle cinetiche di reazione con metodo calorimetrico	pag. 82
2.11 Analisi termogravimetrica (TGA)	pag. 84
2.12 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier	pag. 85
2.12.1 Real Time FT-nIR	pag. 86
2.13 Riferimenti bibliografici	pag. 87
 Capitolo 3 Risultati e Discussione	
3.1 Caratterizzazione degli oligomeri epossiacrilati	pag. 88
3.1.1 Caratterizzazione ¹ H-NMR e ¹³ C-NMR	pag. 90
3.2 Frazionamento degli oligomeri epossidimetacrilati	pag. 91

Indice

3.2.1 Frazionamento e caratterizzazione della resina VE 101	pag. 91
3.2.2 Frazionamento e caratterizzazione della resina VE 100	pag. 94
3.2.3 Frazionamento e caratterizzazione della resina VE 250	pag. 97
3.2.4 Confronti sui risultati ottenuti nel frazionamento degli oligomeri epossiacrilati VE 101, VE 250, VE 100	pag. 100
3.3 Modifica chimica della resina VE 101 con anidride ftalica	pag. 103
3.3.1 Titolazione dei gruppi carbossilici nella resina modificata	pag. 104
3.3.2 Caratterizzazione cromatografica dell'oligomero modificato	pag. 106
3.4 Caratterizzazione Termica dei Materiali Utilizzati	pag. 108
3.4.1 Caratterizzazione Termogravimetrica	pag. 108
3.4.2 Caratterizzazione termica degli oligomeri epossidimetacrilati con calorimetria differenziale a scansione (DSC)	pag. 110
3.5 Studio della cinetica di reticolazione di IPN con DSC di reazioni di reticolazione termo- e foto-iniziate	pag. 112
3.5.1 Formazione di IPN applicando una sequenza di reazioni termo- e foto-iniziate in condizioni isoterme	pag. 114
3.5.1.1 <i>Miscela contenenti anidride nadica</i>	pag. 114
3.5.1.2 <i>IPN preparati con miscela contenenti anidride italica</i>	pag. 118
3.5.2 Studio delle reazioni di fotopolimerizzazione in condizioni Isoterme utilizzate per la preparazione degli IPN	pag. 123
3.5.3 Confronto e Discussione dei Dati Cinetici	pag. 129
3.6 Studio Cinetico sulla Polimerizzazione con FT-NIR in Tempo Reale	pag. 132
3.6.1 Cinetica di Termopolimerizzazione e di Fotopolimerizzazione	pag. 135

Indice

Conclusioni _____ pag. 141

Appendice A _____ pag. 142

Ringraziamenti _____ pag. 148

1.1 Interpenetrated Polymer Networks

Le reti polimeriche interpenetrate sono leghe polimeriche costituite da polimeri reticolati. E' stato dimostrato che le interconnessioni topologiche delle due catene polimeriche reticolate sono ottenute quando le reazioni di polimerizzazione sono indipendenti e non interferenti¹. Queste *miscele polimeriche* idealmente sono tenute insieme unicamente dall'*aggrovigliamento* dei reticoli che le formano, e che sono sintetizzati (o reticolati) in presenza l'uno dell'altro. Si differenziano pertanto dalle miscele polimeriche come schematizzato in figura 1.

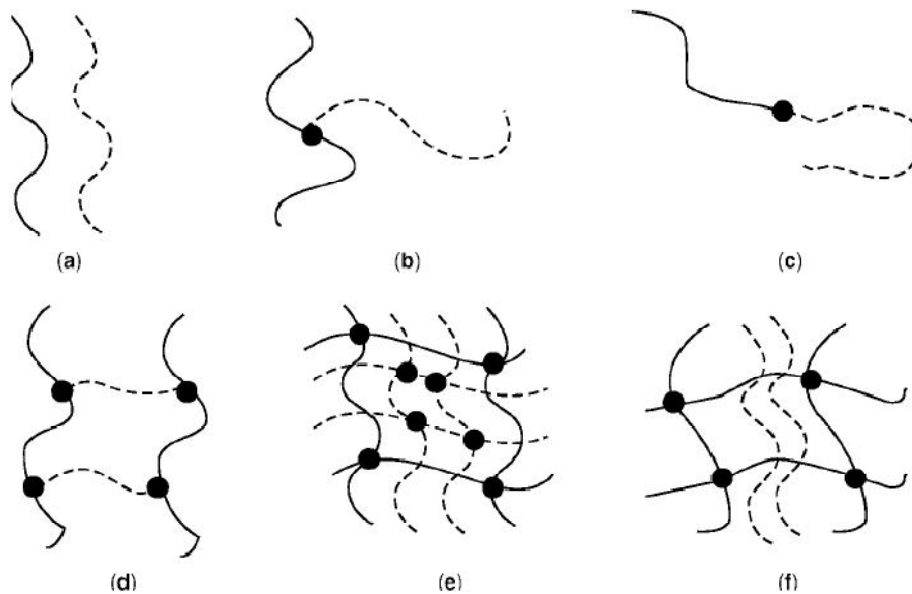


Fig. 1.1 (a) Miscela polimerica, senza legami tra le catene, (b) Copolimero aggraffato, (c) Copolimero a blocchi, (d) Copolimero reticolato di tipo AB, ciascun polimero è legato solo all'altro, (e) Interpenetrated Polymer Network, (f) Semi-IPN

Gli Intepenetrated Polymer Networks (IPNs), sono classificati in base al metodo di sintesi e al tipo di componenti. In base al metodo di sintesi vengono classificati in due categorie principali :

- **IPN simultanei** quando le miscele di monomeri e oligomeri che costituiranno i due reticoli vengono mescolate e le reazioni di reticolazione avvengono

contemporaneamente ma in modo del tutto indipendente, con meccanismi o iniziazione differenti (es. poliaddizione radicalica e policondensazione).

- **IPN sequenziali** quando viene sintetizzato il primo dei polimeri reticolati e in seguito questo viene disperso nella miscela di monomeri che formerà poi il secondo reticolo. La reticolazione del secondo monomero/oligomero avviene all'interno della rete polimerica rigonfiata formatasi dalla precedente reazione di reticolazione del primo monomero/oligomero. Questo metodo è particolarmente conveniente quando si utilizzano monomeri/oligomeri polimerizzabili con due differenti meccanismi (per es. un monomero forma il suo reticolo con un meccanismo di poliaddizione e l'altro con uno di policondensazione). Infatti con i seq-IPN, un monomero può essere reticolato a temperature relativamente basse con reazioni di policondensazione, mentre il secondo monomero/oligomero origina una seconda rete polimerica indipendente con una reazione di foto polimerizzazione (UV curing). questo metodo per la formazione di seq-IPN è chiamato '*Dual curing*' e la velocità di formazione della rete polimerica generata con la reticolazione dal primo monomero/oligomero avviene spesso più lentamente di quella del secondo monomero ottenuto per polimerizzazione fotoiniziata. In queste condizioni, si osserva generalmente una separazione di fase in cui sono presenti domini segregati delle due distinte reti polimeriche.

In figura 1.2 sono riportati schematicamente i due metodi di sintesi descritti.

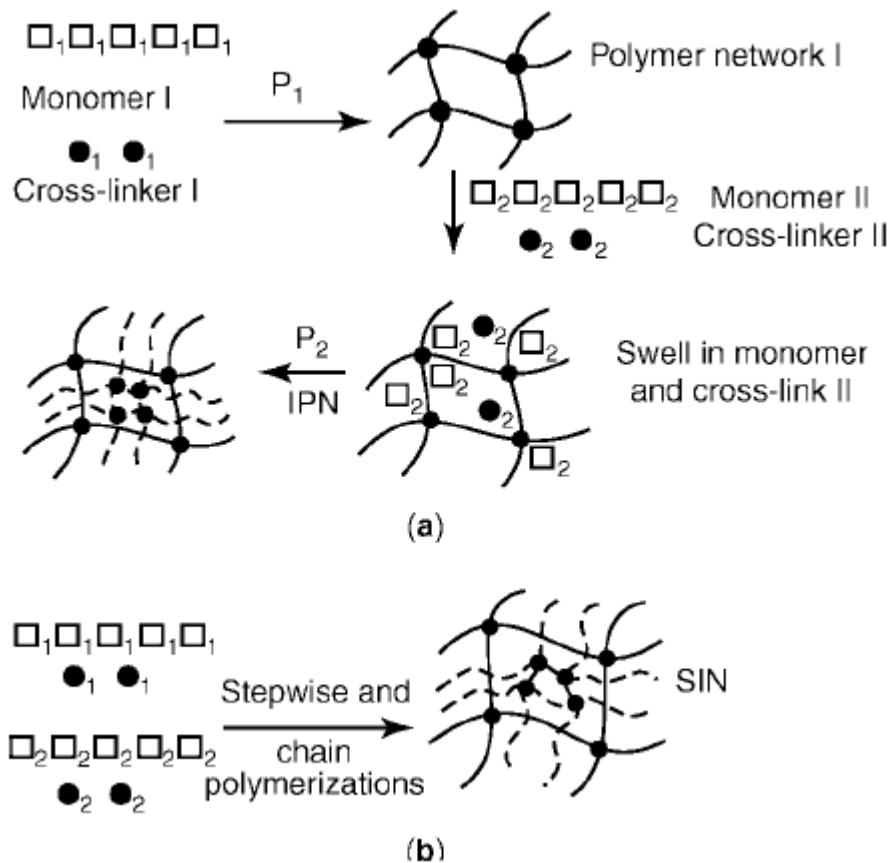


Fig. 1.2 Due metodi di sintesi di IPN : (a) IPN sequenziali, (b) IPN simultanei

Oltre ai due principali metodi di sintesi descritti precedentemente esistono altri metodi che portano a una grande varietà di materiali :

- *Latex-IPNs* : sono sintetizzati con il metodo della polimerizzazione in emulsione, ciascuna particella costituisce un micro IPN, si possono ottenere morfologie che vanno dal tipo *core-shell* a vari gradi interpenetrazione.
- *Gradient IPNs* : la composizione o il grado di reticolazione del materiale variano in maniera macroscopica da punto a punto del materiale; si può ottenere questo effetto sfruttando il metodo sequenziale.
- *IPNs termoplastici* : in questo caso si ha un crosslinking fisico tra le catene polimeriche che permette una reticolazione reversibile del materiale.
- *Semi-IPNs* : sono costituiti da un polimero reticolato e un polimero lineare (Fig. 1.1 (f))².

1.1.2 Proprietà e applicazioni di IPNs ottenuti per *UV curing*

La tecnica della fotopolimerizzazione è stata estesamente utilizzata per la sintesi di IPN simultanei e sequenziali (detti anche *dual cured*). Sono riportate le sintesi di vari tipi di semi-IPNs costituiti da acrilati foto polimerizzati in diverse matrici polimeriche come polivinilcloruro, polimetil metacrilato, e poliuretano³. La scelta cade su questa tecnica di polimerizzazione poiché è possibile raggiungere irradiando la miscela iniziale dei monomeri/oligomeri con radiazioni UV con intensità elevate, elevate velocità di reticolazione in assenza di solventi e a temperature di poco superiori a quella ambiente : quest'ultima condizione è particolarmente importante nel caso della sintesi di semi IPN, in cui è necessario che la seconda reazione di curing sia effettuata in condizioni tali da non degradare il reticolo preesistente. E' stato dimostrato come la fotopolimerizzazione sia una tecnica efficiente e rapida per ottenere materiali ibridi reticolati resistenti ai solventi, con buone proprietà ottiche di trasparenza tanto da essere utilizzabili come *vetri organici* per produrre dispositivi ottici con processi *a freddo*.

Sono state studiate numerose formulazioni di IPNs costituiti da uno o entrambi i reticoli ottenuti da monomeri o oligomeri fotopolimerizzabili⁴. Frounchi e collaboratori hanno sintetizzato un *full-IPN* da un uretano diacrilato e dietilenglicolebis(allilcarbonato), inizialmente è stata eseguita la fotopolimerizzazione del diacrilato e in seguito la polimerizzazione del monomero diallilico con benzoilperossido. In questo IPN non è stata osservata separazione di fase : il materiale mostrava una singola temperatura di transizione vetrosa intermedia tra quelle dei due sistemi reattivi iniziali. Decker⁵ e altri hanno studiato la cinetica di reazione e le proprietà di IPN simultanei costituiti da due componenti fotopolimerizzabili :

- una resina acrilata derivata dal bisfenolo A (Ebecryl 150 UCB) reticolata per poliaddizione radicalica fotoiniziata, con un iniziatore radicalico di tipo idrossifenilchetone (Darocur 1173 Ciba Specialty Chemicals) che subisce una scissione radicalica fotoindotta

- un monomero difunzionale epossidico cicloalifatico (Araldite-179 Ciba Specialty Chemicals) la cui reazione di reticolazione è iniziata da un sale di iodonio la cui scissione fotoindotta, in presenza di un donatore di idrogeno, genera ioni H^+ , i quali iniziano la reazione di polimerizzazione con un meccanismo cationico per apertura dell'anello epossidico.

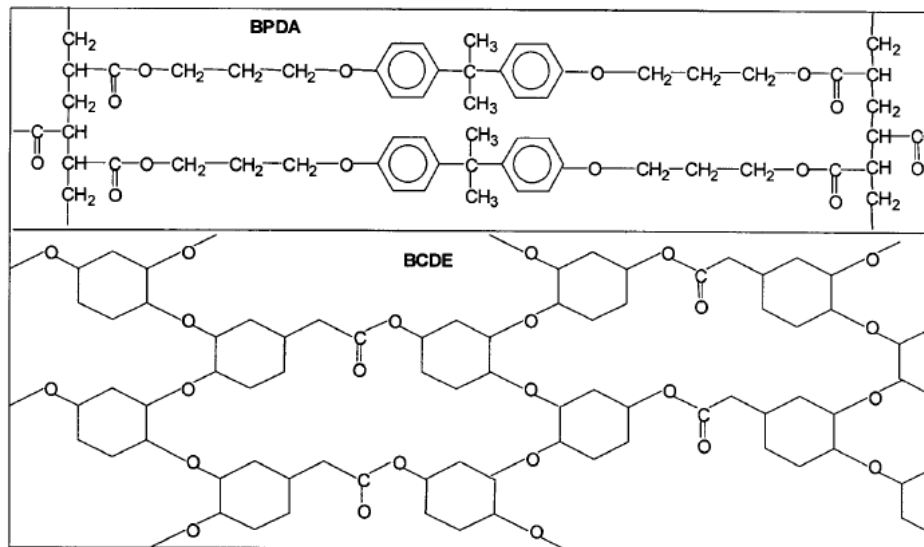


Fig. 1.3 Reticoli polimerici formati dalla polimerizzazione del derivato diacrilato del bisfenol A e del diepossido dicicloalifatico

I due monomeri reagiscono secondo meccanismi differenti: gli acrilati reticolano rapidamente per poliaddizione radicalica in presenza di opportuni fotoiniziatori in grado di generare concentrazioni elevate di radicali, mentre gli epossidi, meno reattivi, reagiscono con ioni H^+ foto generati dal sale di iodonio inducendo una reazione di apertura dell'anello epossidico. Le due reazioni sono simultanee e indipendenti, in quanto procedono con meccanismi diversi. La polimerizzazione del monomero acrilico in presenza del monomero di-epossidico procede più velocemente della polimerizzazione cationica dell'eossido e raggiunge una conversione pressochè totale. Questa elevata reattività non si osserva per la reazione di fotopolimerizzazione dello stesso monomero in assenza del secondo monomero. Inoltre la polimerizzazione cationica, dato il suo carattere di *polimerizzazione vivente*, prosegue anche dopo il curing fotochimico portando a un polimero interpenetrato con elevato grado di

reticolazione. Inoltre gli IPN ottenuti con questi materiali e questa tecnica di reticolazione non mostrano separazione di fase.

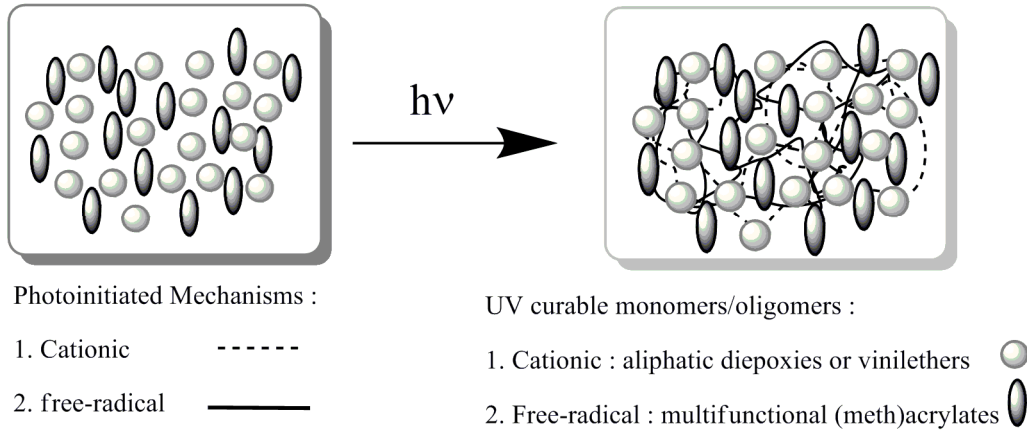


Fig. 1.4 Formazione di due reticoli polimerici interpenetrati ottenuti per UV curing

Chou e Lee ⁶ hanno studiato invece la morfologia e il comportamento dinamico meccanico di IPNs preparati con un poliuretano e un poliestere insaturo fotopolimerizzato : è stato osservato come la struttura e le proprietà di tali materiali fossero dipendenti dalla sequenza di reticolazione dei due polimeri componenti il materiale interpenetrato. Sistemi analoghi, costituiti da diacrilati fotopolimerizzati e poliuretani reticolati termicamente, sono stati studiati da Yang e collaboratori ⁷; in questo caso è stata osservata una evidente ed estesa separazione di fase tra i due componenti, quando il monomero acrilato era reticolato prima di quello uretanico, mentre mentre invertendo la sequenza di reazioni di reticolazione (curing) si ottenevano strutture più omogenee, con domini di fase di dimensioni inferiori a 20 nm e temperatura di transizione vetrosa intermedia tra quelle dei singoli componenti dell'IPN. Gli IPNs ottenuti da monomeri e oligomeri fotopolimerizzabili trovano oggi trovano larga applicazione nelle formulazioni per vernici in polvere (*powder coatings*), nastri adesivi (meglio noti come *pressure sensitive adhesives - PSA*) e gel polimerici biocompatibili per rilascio controllato di farmaci e per la crescita cellulare.

1.1.2.1 Powder Coatings

I powder coatings sono “vernici in polvere” le quali, dopo essere state caricate in modo elettrostatico, sono depositate sul substrato e poi reticolate termicamente a temperature comprese tra 100°C e 140 °C. Questo tipo di “vernici” sono impiegate per ottenere con una ottima adesione a superfici metalliche, vetro e compositi (MDF = medium-density-fibreboard), una buona resistenza chimica e un comportamento poco fragile se confrontate con le vernici tradizionali, di solito utilizzate nell’industria dell’auto, dell’arredamento e degli elettrodomestici. Per questo tipo di applicazioni sono utilizzati IPN sequenziali, in genere formulati con oligomeri, come poliuretani o poliesteri uretani terminati con gruppi isocianato, e resine epossidiche polifunzionali che danno luogo a reazioni di reticolazione veloci ed efficienti in seguito a trattamento termico a 110-140°C, in presenza di oligomeri e monomeri acrilati fotopolimerizzabili.

Il primo trattamento termico, della durata di alcuni minuti, crea un film omogeneo e adesivo sulla superficie trattata; la successiva reazione di fotopolimerizzazione in pochi secondi permette di completare la formazione di un rivestimento resistente e con buona adesione alla superficie del substrato. Siccome il processo di *UV curing* avviene a temperature molto inferiori rispetto a quelle necessarie per il trattamento termico, vengono utilizzati oligomeri (met)acrilati polifunzionali o iper-ramificati ad elevato punto di ebollizione^{8,9}.

In generale i powder coatings che reticolano termicamente presentano alcune proprietà fisico-meccaniche, come la resistenza all’impatto, la resistenza a trazione, la flessibilità e durezza migliori rispetto a quelli *di tipo ‘UV curable’*; tuttavia determinate applicazioni nel settore automobilistico, e nell’industria del legno e della plastica richiedono temperature di curing inferiori a 100°C. In questi campi di applicazioni il powder coating foto-polimerizzabile fornisce una soluzione praticabile per far avvenire la reazione di polimerizzazione a temperature di poco superiori a quella ambiente, per la bassa (o addirittura trascurabile) emissione di composti organici volatili (VOC), l’elevata velocità di reazione e minori rischi per la salute dell’uomo¹⁰. I componenti di queste formulazioni sono principalmente :

- 1) resine epossidiche a base bisfenolo A, novolacche, diepossidi cicloalifatici, glicidilmetacrilati e glicidilacrilati che reagiscono attraverso il meccanismo di poliaddizione cationica;
- 2) poliesteri insaturi, poliuretani diacrilati e vinilesteri maleati che reagiscono con un meccanismo radicalico. Le minori qualità fisico-meccaniche dei powder coatings fotopolimerizzabili sono state migliorate attraverso l'uso di IPNs formulati miscelando oligomeri epossidici con oligomeri acrilati. Questi materiali ibridi hanno mostrato proprietà meccaniche, come adesione, durezza, resistenza all'impatto, resistenza a solventi e alla corrosione nettamente migliori rispetto a quelle esibite dai componenti singoli.

1.1.2.2 Gel polimerici biocompatibili

Un campo di applicazione sempre crescente di IPNs e soprattutto semi-IPNs è la preparazione di idrogeli biocompatibili. Questi materiali sono generalmente costituiti da polisaccaridi naturali come alginati, destrani, chitosani, oppure da polimeri molto idrofilici come il polivinilalcol e la poliacrilammide. Questi idrogeli sono largamente utilizzati come biomateriali in quanto possiedono caratteristiche come l'elevata idrofilicità, la capacità di assorbire liquidi corporei e la somiglianza strutturale con la matrice extracellulare di molti tessuti, oltre alla consistenza morbida ed elastica, che li rendono particolarmente adatti ad applicazioni in campo biomedico come medicazioni per ferite ed ustioni, o come veicoli per il lento rilascio di farmaci (*drug delivery*). Lo svantaggio principale di questi geli è la scarsità di proprietà meccaniche. Parallelamente in campo biomedico si sta affermando l'uso di materiali elastomerici biocompatibili, per lo più poliuretani e polisilossani, grazie proprio alle loro proprietà meccaniche che soddisfano le richieste di svariate applicazioni, soprattutto per quello che riguarda la protezione delle ferite. Sfortunatamente questi materiali sono spesso idrofobici e non possono assorbire grandi quantità di fluidi corporei che possono essere secreti nel caso di ferite profonde ed essudanti. Molti studi sono rivolti alla sintesi di materiali che combinino entrambe le caratteristiche : idrofilicità e buone proprietà meccaniche. In questo senso la sintesi di IPNs e semi-IPNs che combinano

idrogels ed elastomeri biocompatibili si è rivelata la strategia che ha permesso di ottenere migliori risultati grazie all'effetto di sinergismo che accentua le proprietà di ciascun polimero.

L'uso di oligomeri o prepolimeri, o idrogels modificati *UV curable* risulta particolarmente vantaggioso in quanto permette la polimerizzazione *in situ* del secondo reticolo che costituirà il materiale finito. Recentemente è stata studiata la sintesi di un tipo di IPN sequenziale utilizzato come dispositivo per il rilascio controllato di farmaci : questo è costituito un reticolo di Ca (II)-alginato e un derivato del destrano ottenuto per metacrilazione dei gruppi ossidrilici di quest'ultimo, le catene di destrano metacrilato sono disperse nell'idrogel di alginato ottenendo un semi-IPN che dopo la reticolazione fotoindotta dei gruppi metacrilici mostra proprietà meccaniche molto diverse da quelle dei due polimeri separati. Questo materiale può essere iniettato in uno specifico sito dopo l'aggiunta del composto biologicamente attivo che deve essere rilasciato, e quindi fotoreticolato *in situ*¹¹.

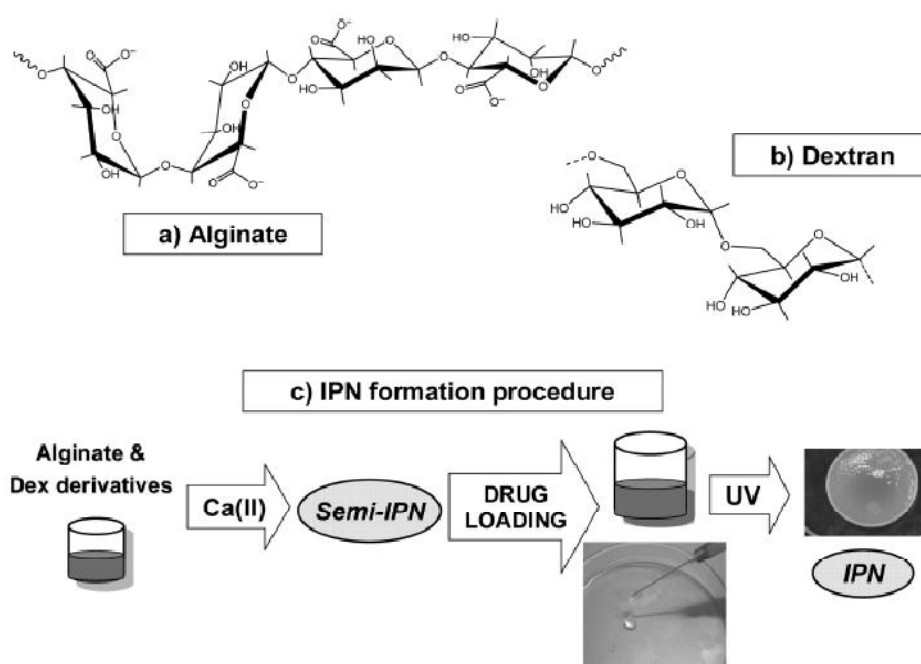


Fig. 1.5 Schema della procedura adottata per la sintesi del seq-IPN a base alginato e destrano modificato¹¹

Un altro tipo di IPN *UV curable* è composto da un idrogelo derivato da collagene (gelatina) modificato con gruppi metacrilici e da un elastomero a base poliuretanic (Hydro-Thane™), i due componenti sono stati miscelati tra loro in soluzione di DMSO con l'aggiunta di un fotoiniziatore radicalico, l'esposizione a luce UV provoca la reticolazione dei gruppi metacrilici. Il biomateriale composito idrogel-elastomero mantiene alcune delle proprietà caratteristiche dei due partner come l'assorbimento di fluidi e le proprietà meccaniche nonostante le interazioni a livello molecolare tra i due reticoli ne limitino la manifestazione. Inoltre questo materiale ha mostrato buona stabilità in soluzione acquosa e in siero, oltre alle buone proprietà meccaniche dovute alla componente elastomerica, caratteristiche che rendono questo tipo di materiali ibridi adatti alla protezione di ferite e ustioni¹².

Altri autori hanno suggerito l'uso di polimeri biocompatibili sintetici come polidimetilsilossani dimetacrilati (PDMS-DMA) dispersi in chitosano o polivinilalcol per preparare idrogel semi-IPN fotoreticolati¹³.

1.2 Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono un'importante classe di materiali polimerici caratterizzate dalla presenza di due o più gruppi epossidi (o ossirani). Il termine resine epossidiche dovrebbe essere riferito solo ad oligomeri (o monomeri) contenenti i gruppi epossidici, ma in pratica viene utilizzato anche per indicare i sistemi epossidici reticolati. La maggior parte delle resine epossidiche industriali sono bi- o multifunzionali. Gli epossidi monofunzionali sono principalmente utilizzati come diluenti reattivi, modificatori di viscosità e promotori di adesione¹⁴.

Gli epossidi sono una delle classi di materiali polimerici termo-indurenti tra i più versatili e trovano impiego come rivestimenti per metalli, semiconduttori, adesivi, circuiti stampati, compositi strutturali e laminati. Negli ultimi anni sono stati impiegati nell'industria automobilistica come adesivi strutturali per l'assemblaggio delle macchine. Per esempio nell'industria automobilistica è applicato un gel, a base di

resine epossidiche prereticolate, che ha la funzione di incollare temporaneamente alcuni pannelli costituenti la carrozzeria¹⁵.

Molte resine epossidiche reticolate danno origine a materiali termoindurenti amorfi che possiedono combinazioni di proprietà che generalmente non si trovano in altri materiali polimerici, come un'eccellente resistenza a sforzi meccanici, resistenza chimica alla corrosione e all'umidità e buone proprietà termiche, elettriche e di adesione.

Le resine epossidiche commerciali possono essere formate da catene alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche e sono disponibili in un ampio intervallo di pesi molecolari variabile da alcune centinaia a alcune decine di migliaia. I monomeri maggiormente utilizzati nelle resine epossidiche commerciali sono i derivati del glicidil etere bisfenol-A (DEGB-A). I materiali termoindurenti epossidici altamente reticolati sono molto fragili e spesso vengono modificati con dei rinforzanti per dare resistenza all'impatto. Più del 50% delle resine epossidiche viene utilizzato per rivestimenti protettivi, il resto, invece, viene utilizzato in applicazioni strutturali come i circuiti stampati, laminati, semiconduttori, compositi strutturali e adesivi. E' in via di sviluppo una nuova applicazione che include inchiostri litografici e fotopolimerizzabili per le industrie elettroniche.

1.2.1 Classi di resine epossidiche

Le resine epossidiche più importanti sono preparate da una reazione di accoppiamento tra un composto che contiene almeno due atomi di idrogeno reattivi con l'epicloridrina seguita da una deidroalogenazione:

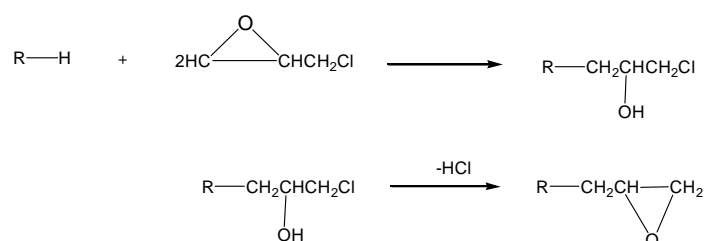


Fig 1.4 Reazione dell'epicloridrina con un composto contenente atomi di idrogeno e deidroalogenazione

Nella tabella 1.1 vengono riportate le principali classi di resine con le rispettive applicazioni.

Tabella 1.1 classi di resine con rispettive applicazioni

Resina	Applicazioni
Resina epossidica liquida (diglicidil etere del bisfenol-A)	Rivestimenti, pavimentazioni, compositi, adesivi
Resina epossidica solida (SER)	Polvere per rivestimenti, esteri epossidici per rivestimenti,
Epossido del bisfenol-F	Rivestimenti
Multifunzionali	
- epossidi fenol Novolacche	Rivestimenti e laminati
- epossidi cresol Novalacche	Materiali elettronici, rivestimenti in polvere, laminati
Altri epossidi multifunzionali	Compositi, adesivi, laminati, materiali per l'elettronica
Epossidi cicloalifatici	Materiali per l'elettronici fotopolimerizzabili
Epossidi bromurati	Compositi, circuiti stampati resistenti alla fiamma
Epossivinil esteri	Compositi
Resine fenoliche	Rivestimenti, laminati

1.2.2 Resine epossidiche liquide (LER)

La maggior parte delle resine epossidiche commerciali sono prodotte dalla reazione di condensazione dell'epicloridrina con il bisfenol-A (BPA) in presenza di una base come catalizzatore e vengono spesso definite come resine epossidiche liquide

(LER). Le LER sono utilizzate per rivestimenti e per la formulazione di compositi a causa della loro bassa viscosità. La maggior parte delle LER viene utilizzata come materiale di partenza per creare delle resine epossidiche solide con elevato peso molecolare, resine epossidiche bromurate e per la produzione di resine epossiacrilate. Le resine epossidiche derivate dal bisfenol-A sono spesso reticolate con composti chiamati induritori quali: le anidridi, le ammine alifatiche e aromatiche, i fenoli e poliammidi a seconda delle proprietà finali richieste. Le LER sottoposte a processo di polimerizzazione (cura) formano strutture poco reticolate con limitata flessibilità e resistenza.

L'epicloridrina, o il 3-cloro-1,2 dieossi propano (p.f. 115°C) è comunemente preparata a partire dal propilene per clorurazione dell'allil cloruro seguito dal trattamento con acido ipocloroso. Questa reazione produce la glicerol dicloridrina, la quale è deidroclorurata con idrossido di sodio o di calcio (Fig. 1.5) ¹⁶.

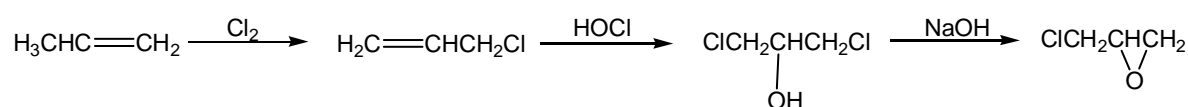


Fig. 1.5 Reazione di sintesi dell'epicloridrina

In ambito industriale l'epicloridrina viene preparata dalla diretta cloroidrogenazione dell'allil cloruro in cloro e acqua.

Il bisfenol-A o 2,2bis(p-idrossifenil)propano (p.f. 153°C) può essere ottenuto per reazione di 2 moli di fenolo e 1 mole di acetone (Fig. 1.6) ¹⁷.

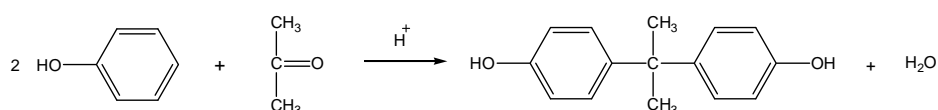


Fig. 1.6 Reazione di sintesi del bisfenol-A

La reazione tra bisfenol-A (BPA) e epicheloridrina (ECH) avviene in tre stadi successivi (Fig.1.7)¹⁸.

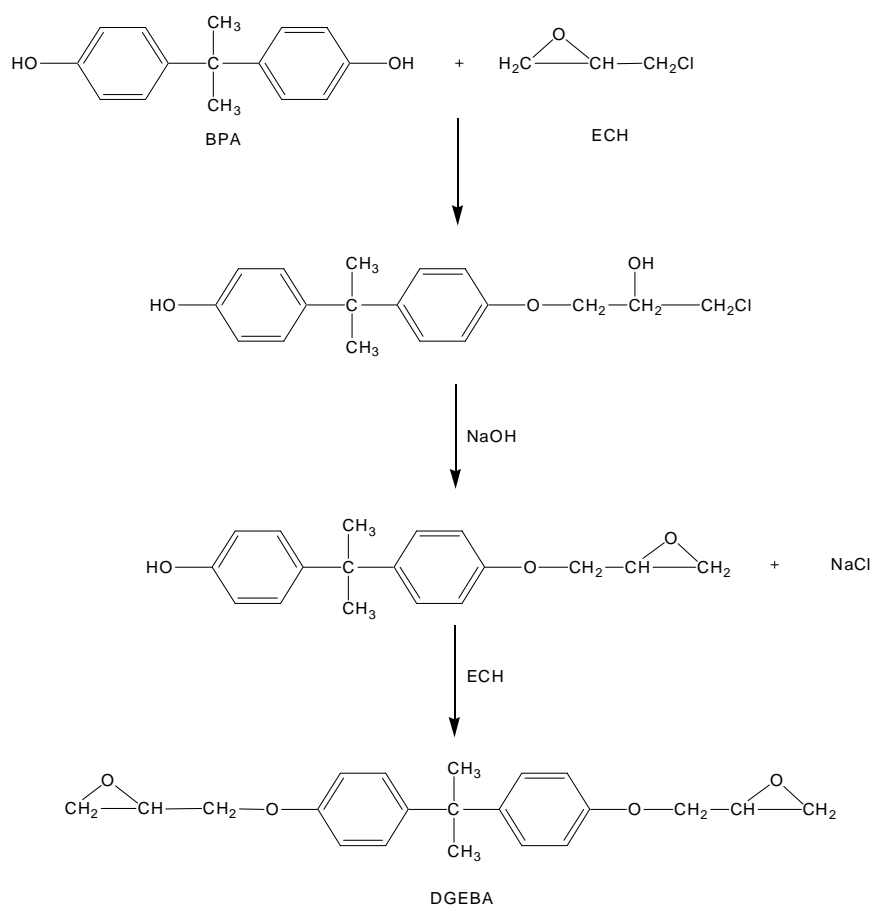


Fig. 1.7 Reazione di sintesi del DGEBA

Inizialmente il BPA reagendo con l'idrossido di sodio forma il fenato di sodio corrispondente:

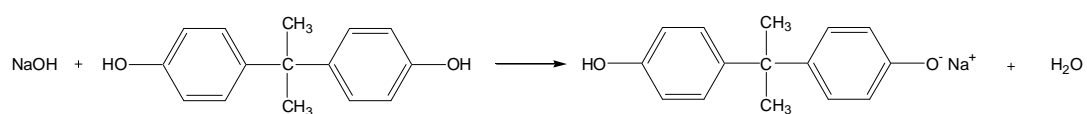


Fig. 1.8 Formazione anione fenato

L'anione fenato così formato reagisce con l'epicloridrina :

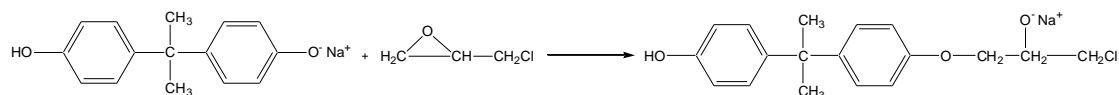


Fig. 1.9 Reazione ione fenato con epicloridrina

e successivamente con un'altra molecola di BPA rigenerando, così, lo ione fenato e una glicerol cloridrina.

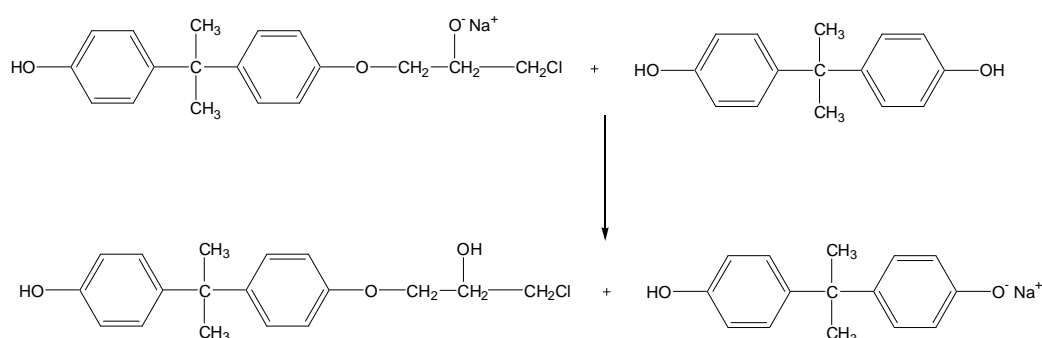


Fig. 1.10 Reazione sintesi della glicerol cloridrina

La glicerol cloridrina è instabile in soluzione alcalina e si decompone rapidamente formando un gruppo epossidico e il cloruro di sodio (Fig. 1.11).

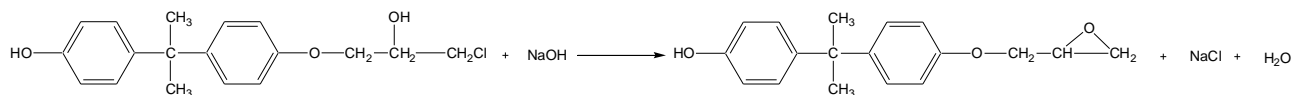


Fig. 1.11 Reazione di decomposizione della glicerol cloridrina

Questa molecola può reagire con un'altra molecola di epicloridrina dando origine al diglicidil etere del BPA (DGEBA), resina bifunzionale costituita da due gruppi epossidi terminali. La reazione con un eccesso di epicloridrina porta ad un oligomero lineare o

ramificato a seconda del grado finale di polimerizzazione raggiunto. Il peso molecolare dell'oligomero (grado di polimerizzazione) può essere controllato dall'eccesso stechiometrico di epicloridrina utilizzato in modo da ottenere resine liquide/viscose o solide.

Gli anelli aromatici del bisfenol-A conferiscono buone proprietà termiche e di resistenza meccanica anche ad alte temperature, mentre i gruppi idrossilici e quelli alifatici in catena forniscono rispettivamente proprietà adesive e flessibilità.

Le resine epossidiche commerciali non sono necessariamente lineari o terminate con gruppi epossidici. L'eccesso stechiometrico iniziale tra DGEBA e BPA può essere utilizzato per creare una grande varietà di polimeri ad alto e basso peso molecolare (resine). In particolare, nelle condizioni di polimerizzazione può avvenire la reazione di apertura dell'anello epossidico anche ad opera dei gruppi ossidrilici laterali alla catena delle macromolecole (reazioni di ramificazione). Il rapporto di epicloridrina e di bisfenol-A determina il grado di polimerizzazione medio degli oligomeri (cioè il valore di n). Aumentando n aumenta anche il punto di rammollimento della resina e si ha una variazione del numero di gruppi epossidici e ossidrilici contenuti nelle catene macromolecolari.

Esistono molti termini utilizzati per indicare il numero di gruppi epossidici per molecola, il più comune è il peso equivalente epossidico EEW (epoxide equivalent weight) definito come il peso di resina che contiene un grammo equivalente di gruppi epossidi.

1.2.3 Resine epossidiche solide a base di DGEBA

Le resine epossidiche solide (SER) ad alto peso molecolare basate sul DGEBA sono caratterizzate da una unità ripetitiva che contiene un gruppo idrossilico secondario con un grado di polimerizzazione compreso tra 2 e 35 e generalmente possiedono due gruppi epossidici terminali (Fig. 1.12).

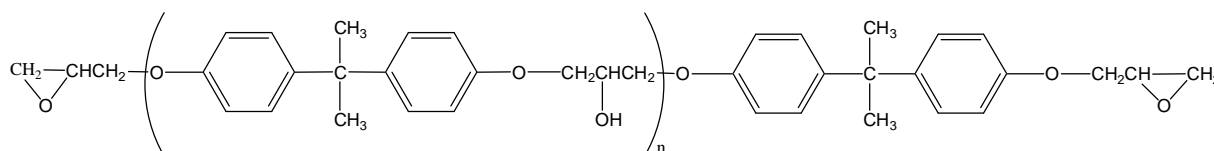


Fig. 1.12 Struttura SER a base di DGEBA

Le SER a base di DGEBA vengono principalmente utilizzate per rivestimenti polimerici. I gruppi idrossilici che si trovano lungo la catena di queste resine possono reagire con reticolanti come fenol-formaldeidi o isocianati per creare diverse strutture e per dare particolari proprietà. Le SER possono essere preparate con due processi diversi: il processo *taffy* e il processo *advancement* o di *fusione*. Il primo è dato dalla reazione dell'epicloridrina con il bisfenol-A in presenza di una quantità stechiometrica di NaOH. Questo processo è simile a quello utilizzato per preparare le LER.

Il processo *taffy* viene utilizzato per preparare resine solide a basso peso molecolare con un EEW massimo di 1000. Lo svantaggio di questo metodo è che si crea un polimero insolubile con difficoltà di manipolazione e di eliminazione.

Il processo *advancement* permette, invece, di ottenere un prodotto di polimerizzazione facilmente isolabile con valori di 'n' molto più elevati di quelli che si ottengono con il *taffy*. Questo processo si basa sulla reazione della resina epossidica liquida con il bisfenol-A in presenza di un catalizzatore. La reazione procede con o senza la presenza di solventi. Le soluzioni che si ottengono vengono largamente utilizzate per rivestimenti grazie alla loro facilità di manipolazione e al loro elevato peso molecolare¹⁰.

1.2.4 Resine epossidiche multifunzionali

La multifunzionalità di queste resine produce un'elevata densità di reticolazione che permette di ottenere una resistenza termica e chimica migliore di quella delle resine del bisfenol-A. Le resine multifunzionali che hanno una rilevante importanza commerciale sono resine di tipo fenolico, come le Novolacche e Cresol-Novolacche¹⁹. Le epossinovolacche sono epossidi multifunzionali ottenuti dalla funzionalizzazione di resine novolacche-fenol-formaldeide. Gli agenti reticolanti per queste resine sono ammine aromatiche, fenoli e anidridi che conferiscono un'elevata stabilità termica rendendole idonee per l'industria aerospaziale.

1.3 Resine epossidiche modificate

La presenza di gruppi epossidici terminali consente la successiva modifica chimica di questi polimeri per creare, quindi, nuove macromolecole in grado di soddisfare diverse richieste tecnologiche. Le resine epossidiche vengono frequentemente modificate per migliorare le caratteristiche chimiche e la resistenza alla corrosione, per renderle solubili in acqua e per permettere reazioni di reticolazione fotoiniziate. Le reazioni di modifica più diffuse sono:

- Esterificazione con acidi o particolari acidi grassi per produrre epossiesteri.
- Acrilazione con (met)acrilati per formare epossimetacrilati
- Reazione con dioli per conferire flessibilità al materiale
- Reazioni con poliesteri terminati acidi per formare materiali ibridi con natura sia termoplastica che termo-indurente²⁰.

1.3.1 Epossiesteri

L'esterificazione delle resine epossidiche con acidi grassi commerciali è uno dei processi maggiormente utilizzati nell'industria dei rivestimenti. L'acido carbossilico

viene esterificato con i gruppi epossidici terminali o con i gruppi idrossilici presenti in catena. Gli epossidici possono essere utilizzati per produrre rivestimenti per elettrodeposizione.

1.3.2 Glicidil esteri

I glicidil esteri sono preparati per reazione dell'acido carbossilico con l'epicloridrina seguita dalla deidroclorurazione con soda caustica. Queste resine possiedono una viscosità piuttosto bassa e la loro reattività è simile alla resine a base di bisfenol-A. Di grande importanza commerciale sono i glicidil metacrilati (GMA), monomeri bifunzionali che contengono sia un gruppo epossidico terminale sia un legame C=C acrilico. Sono prodotti attraverso la reazione dell'acido metacrilico con l'epicloridrina. La doppia funzionalità dei GMA permette di avere sia le proprietà degli epossidi sia del metacrilato. I GMA vengono utilizzati come comonomeri nella sintesi di polimeri contenenti epossidi per polimerizzazione radicalica.

1.3.3 Epossiacrilati

Gli oligomeri epossiacrilati sono ottenuti per reazione dei gruppi terminali epossidici con acido acrilico-metacrilico (Fig. 1.13). Gli oligomeri multiacrilici possono essere reticolati con reazioni di poliaddizione radicaliche termo- o foto- iniziate grazie alla presenza del doppio legame terminale²¹. Il principale campo di applicazione di queste resine sono i rivestimenti, ma possono essere utilizzate, anche, per gli inchiostri, gli adesivi, le vernici, i laminati e fotoresist.

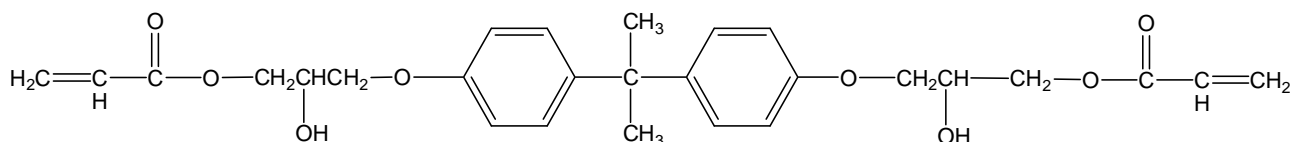


Fig 1.13 Struttura epossiacrilato a base di DGEBA

Per produrre le resine epossiacrilate vengono spesso utilizzate le resine epossidiche liquide a base di DGEBA, invece, quando sono richieste elevate proprietà termiche vengono utilizzate resine multifunzionali come le epossi novolacche. Gli epossiacrilati mostrano buona adesione alle fibre di vetro o di carbonio e buone proprietà termo-meccaniche. Queste resine sono utilizzate per la produzione di compositi strutturali grazie alla loro eccezionale resistenza chimica e alle loro proprietà termo-meccaniche. Le resine sono preparate per reazione della resina epossidica con l'acido metacrilico e diluite con stirene. Nelle formulazioni industriali viene aggiunto un perossido per iniziare la reazione radicalica del doppio legame metacrilico e dello stirene ottenendo un copolimero random termoindurente. Il gruppo funzionale vinil estere permette un'eccezionale resistenza chimica e all'idrolisi.

Durante la reazione di acrilazione, oltre alla reazione di esterificazione del gruppo epossidico, si può verificare la reazione dell'eossido con i gruppi idrossilici secondari in ambiente acido, questo comporta un aumento della ramificazione degli oligomeri a base DGEBA.

1.4 Reazioni di reticolazione (curing) delle resine epossidiche

Tutte le resine epossidiche sono utilizzate per ottenere materiali strutturali (termoindurenti) con opportuni trattamenti termici formanti strutture tridimensionali insolubili, infusibili per reazioni con un agente reticolante, detto indurente o agente di cura. L'indurente influenza la viscosità, la reattività della miscela e il tipo di legami che si formano e portano a gradi elevati di reticolazione. Le resine epossidiche contengono due gruppi funzionali chimicamente reattivi: epossidi e idrossidi. Le reazioni di reticolazione coinvolgono sia i gruppi epossidici sia i gruppi idrossilici secondari e possono essere di tre diversi tipi:

1. reazione del gruppo epossido con un reticolante come ammine, anidridi o diacido carbossilici e poliammido-ammine

2. reazione del gruppo idrossilico con un reticolante come metiloli, fenoli o isocianati
3. reazione di copolimerizzazione con altri monomeri/oligomeri epossidici.

Le resine a basso peso molecolare come le LER sono considerate dei monomeri epossidici difunzionali o prepolimeri e solitamente ad essere trattato è il gruppo epossido. Mentre nelle SER l'aumento del peso molecolare provoca la diminuzione del contenuto di gruppi epossido e l'aumento di quelli idrossido, quindi in queste resine è possibile far reagire, con un'opportuna scelta dell'agente reticolante e delle condizioni di reazione, sia i gruppi epossidici che quelli idrossilici.

Gli agenti reticolanti possono essere catalizzatori o induritori. Un agente di cura che opera come catalizzatore si comporta come iniziatore di omopolimerizzazione della resina epossidica o come accelerante in presenza di un altro agente induritore (reticolante), mentre l'induritore agisce come un comonomero nel processo di reticolazione. Gli agenti di reticolazione che si comportano come catalizzatori sono un gruppo di composti che promuovono sia le reazioni di apertura d'anello dei gruppi epossidici sia la reazione di reticolazione. La maggior parte degli epossidi vengono reticolati attraverso un meccanismo di apertura d'anello con un iniziatore anionico, che avviene in presenza di un nucleofilo. Gli induritori per le resine epossidiche sono composti con atomi di idrogeno attivi come le ammine primarie e secondarie, fenoli, tioli e acidi carbossilici. Catalizzatori dei processi di 'cura' sono, invece, acidi e basi di Lewis.

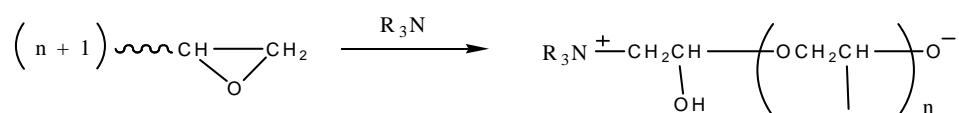


Fig 1.14 Reazione di omopolimerizzazione di epossidi in presenza di un'ammina terziaria come catalizzatore

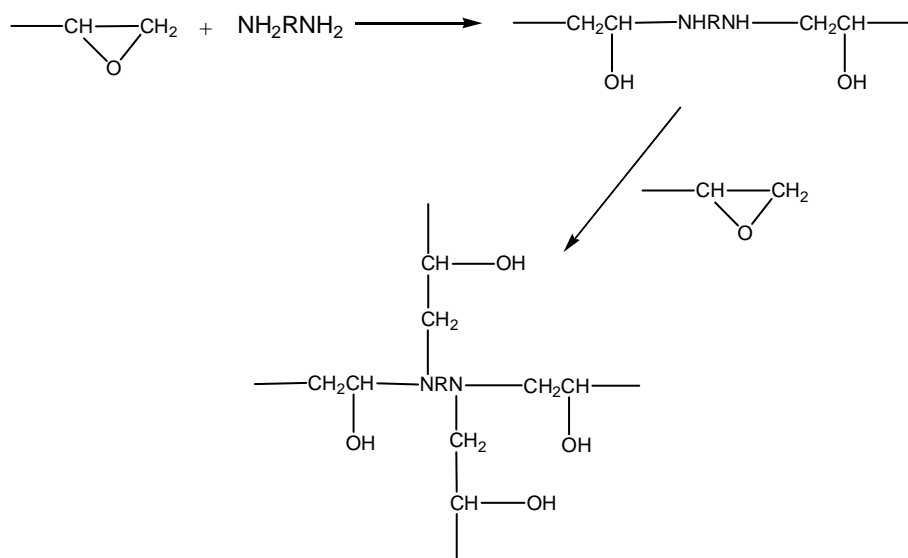


Fig. 1.15 Reazione con agente induritore

La presenza di altri gruppi funzionali nella resina epossidica possono influenzare il processo di reticolazione. Gruppi elettron-attrattori vicini all'anello epossidico aumentano la reattività della resina per i reagenti nucleofili, mentre per quelli elettrofili si ha una diminuzione della velocità di reticolazione^{22, 23, 24}.

1.4.1 Curing con ammine

Le ammine primarie, avendo due atomi di idrogeno attivi, possono reagire con due gruppi epossidici, mentre le ammine secondarie solamente con uno. Le ammine terziarie, invece, non avendo idrogeni attivi non sono in grado di reagire con il gruppo epossidico, ma possono agire come catalizzatori come spiegato in precedenza (Fig. 1.14).

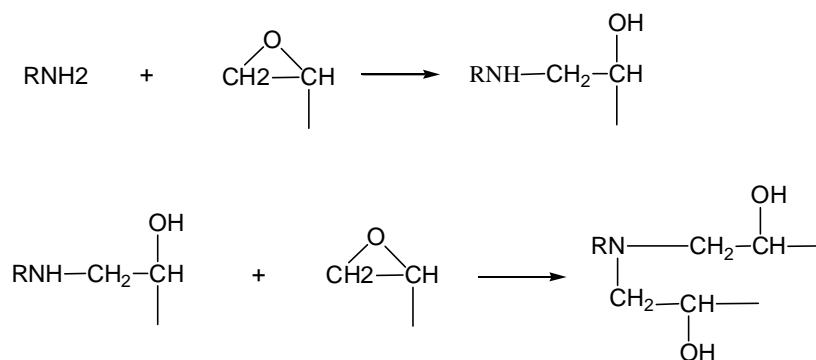


Fig. 1.16 Reazione delle ammine con gruppo epossido e gruppo idrossilico

Le ammine primarie reagiscono più velocemente di quelle secondarie ²⁵. La reazione del gruppo epossidico con un'ammina primaria inizialmente produce un alcol secondario e un'ammina secondaria, che a sua volta è in grado di reagire con un altro gruppo epossidico per dare un'ammina terziaria e due gruppi idrossilici secondari ²⁶.

I composti idrossilici accelerano la reazione con le ammine. Infatti l'atomo di idrogeno del gruppo ossidrilico può formare un legame idrogeno con l'atomo di ossigeno dell'anello epossidico portando all'attivazione del metilene e ad un attacco nucleofilo da parte dell'ammina [10]. Gli epossidi reticolati con le ammine aromatiche hanno una migliore resistenza chimica e termica rispetto a quelle trattate con ammine alifatiche o cicloalifatiche. Uno degli agenti di 'cura' maggiormente utilizzati sono le poliammidi, disponibili in una grande varietà di pesi molecolari e composizioni. Le poliammidi reagiscono con il gruppo epossidico attraverso il gruppo amminico presente come terminale di catena. I gruppi ammidici (polari) della catena invece conferiscono buone proprietà meccaniche. La diciandiamide (DICY) è un induritore molto usato per le resine epossidiche e permette di ottenere dei materiali termoindurenti molto reticolati con buone proprietà meccaniche, termiche, buona resistenza chimica e eccellenti proprietà elettriche.

1.4.2 Curing con poliesteri carbossilici e anidridi

Rappresentano la seconda classe di agenti di cura più importante per gli epossidi. I poliesteri vengono principalmente utilizzati per rivestimenti in polvere in formulazione con le resine epossidiche. Le anidridi, invece, hanno sostituito con successo molte ammine aromatiche e alifatiche tossiche nella preparazione di compositi strutturali.

Il meccanismo di reticolazione di un polimero termoindurente poliesteri-epossido coinvolge la reazione dell'acido funzionalizzato con l'epossido seguita dall'esterificazione del gruppo idrossilico dell'epossido con l'acido (Fig. 1.17)²⁷. La reazione è catalizzata da ammine o sali di fosfonio.

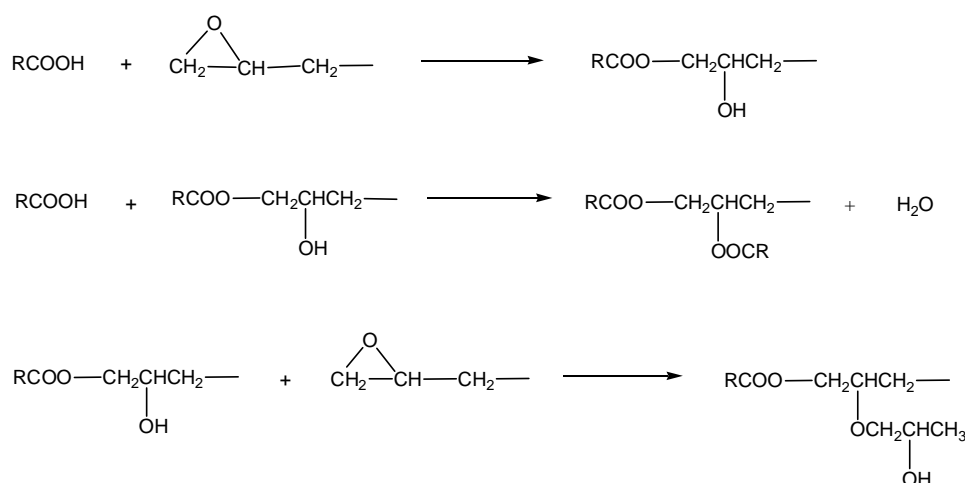


Fig. 1.17 Reazione di un acido con il gruppo epossidico

Il primo prodotto è un β-idrossipropil estere il quale reagisce con una seconda mole di acido carbossilico e forma un diestere. L'idrossi estere può inoltre dare una reazione di polimerizzazione attraverso la reazione del suo gruppo idrossilico secondario con un gruppo epossidico (Fig. 1.17).

Il meccanismo di reazione delle anidridi è complesso a causa della possibilità di molte reazioni competitive. La reazione non catalizzata delle resine epossidiche con anidridi acide procede lentamente al di sotto di 50°C e si possono verificare sia

l'esterificazione che l'eterificazione. Il gruppo idrossilico dell'epossido reagisce con l'anidride per dare un estere in grado di reagire con un altro gruppo epossidico formando un di-estere (Fig. 1.18).

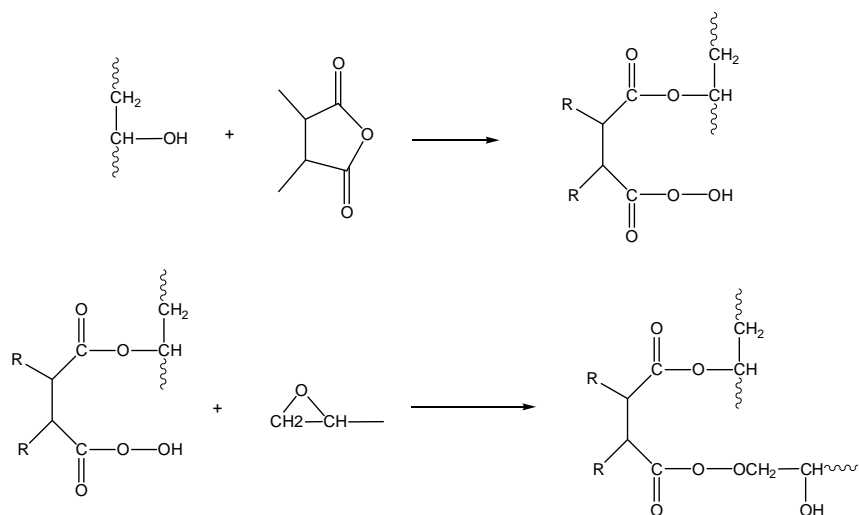


Fig. 1.18 Reazione esterificazione del gruppo idrossilico con l'anidride

Una reazione competitiva è l'eterificazione dell'epossido con il gruppo idrossilico secondario, che si trova lungo la catena o con quello che si forma durante l'esterificazione, formando un β -idrossietere (Fig. 1.19).

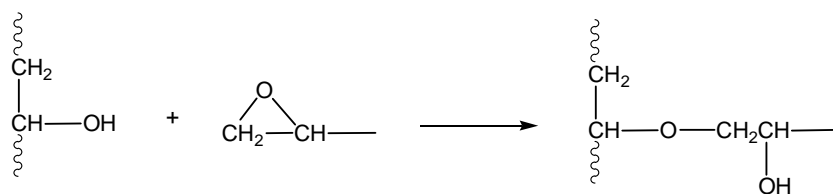


Fig. 1.19 Reazione di eterificazione del gruppo epossidico con il gruppo idrossilico

Per catalizzare la reazione tra epossidi e anidridi viene utilizzata una base di Lewis, come un'ammina terziaria, derivati dell'imidazolo e mercaptani. Il meccanismo di reazione è costituito da uno stadio iniziale in cui il catalizzatore basico reagisce con l'anidride per formare un sale interno. Lo stadio di propagazione di reticolazione consiste nella reazione dell'anione carbossilato con il gruppo epossido per generare un alcossido. L'alcossido può reagire con un'altra anidride dando origine ad un altro

carbossilato che è in grado di continuare la reazione di propagazione della reticolazione reagendo con un altro epossido. Il risultato finale è la formazione di un poliestere reticolato. In pratica è stato osservato che le proprietà ottimali dei materiali reticolati si ottengono quando vengono utilizzate quantità stechiometriche degli equivalenti di gruppi epossidici e di anidride, in quanto con rapporti stechiometrici anidride/epossidi non corretti si possono generare materiali reticolati con scarse proprietà termo-meccaniche e di adesione.

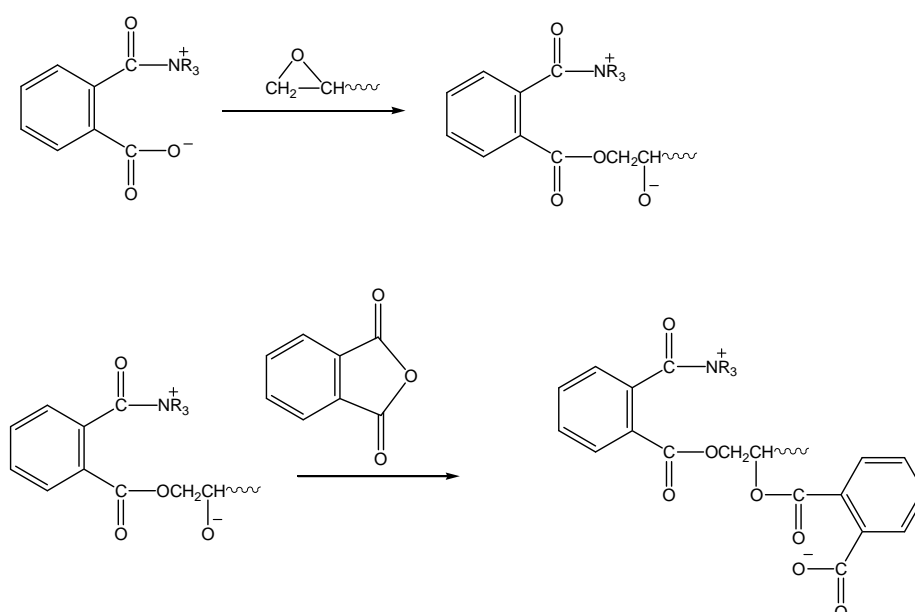


Fig. 1.20 Reazione dell'anione carbossilato con l'eossido

Diverse anidridi vengono utilizzate come agenti induritori per le resine epossidiche, ma la maggior parte sono liquide per la loro facilità formulativa. Tra le anidridi quella più usata è l'anidride ftalica (Fig 1.21).

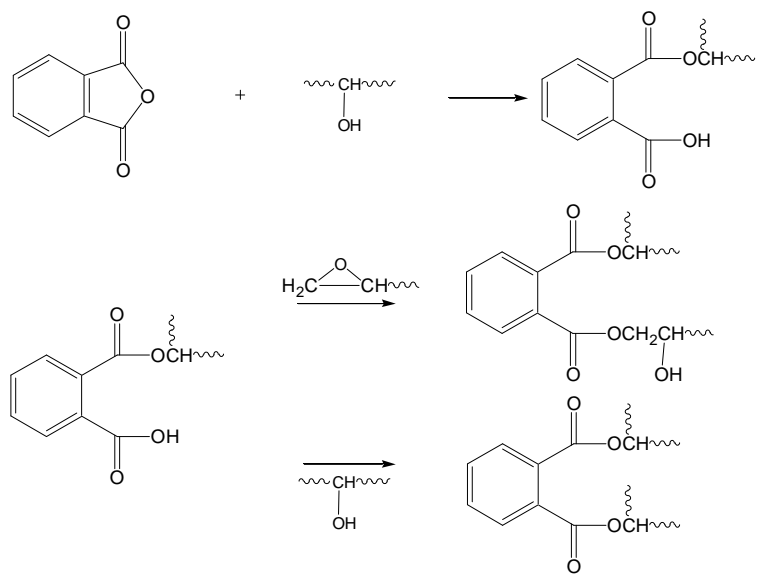
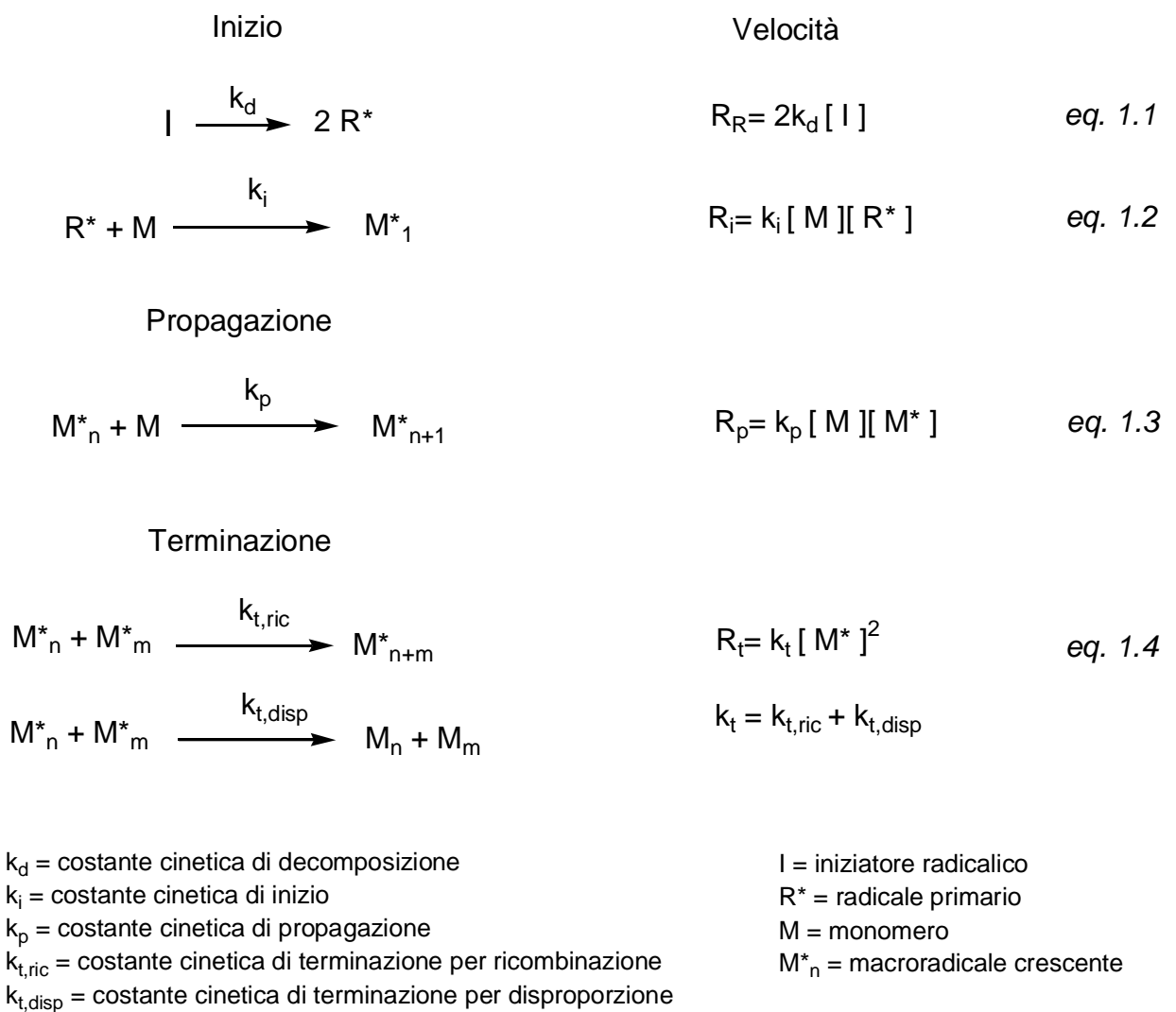


Fig. 1.21 Reazione dell'anidride ftalica con i gruppi epossido e idrossido

1.5 Poliaddizione radicalica fotoiniziata

Le poliaddizioni radicaliche sono reazioni a catena che possono essere suddivise in tre fasi : inizio, propagazione e terminazione. Nella fase di iniziazione si verifica la produzione di radicali liberi mediante dissociazione omolitica di un iniziatore. Questi radicali si aggiungono al monomero formando una nuova specie radicalica M^*_1 . La propagazione consiste nella crescita di questa nuova specie radicalica. La sequenza delle reazioni coinvolte in una reazione di poliaddizione radicalica sono illustrate nello schema 1.1



Schema 1.1 Schema cinetico della poliaddizione radicalica convenzionale

1.5.1. Cinetica della poliaddizione radicalica fotoiniziata

Nella poliaddizione radicalica fotoiniziata i radicali primari sono generati per via fotochimica in presenza di radiazione visibile o ultravioletta. In generale, la formazione di uno stato eccitato, per assorbimento di una radiazione di opportuna lunghezza d'onda, in alcuni composti organici l'assorbimento di luce può indurre :

1. la formazione di specie radicaliche per fotolisi di un legame C-C, come per es. nei derivati delle acilfosfine e del benzoino.
2. La formazione di un complesso eccitato con una seconda molecola. I complessi eccitati possono generare due tipi di reazioni : 1) una reazione di trasferimento elettronico o 2) un trasferimento di energia. Nel primo caso si possono generare radicali anioni o radicali cationi in grado di fotoiniziare reazioni di polimerizzazione, mentre nel secondo caso l'energia di eccitazione è trasferita ad un secondo composto che non ha assorbito la radiazione incidente (fotosensibilizzazione).

I composti che originano un trasferimento di energia sono anche chiamati *fotosensibilizzatori*. In seguito questa definizione è stata abbandonata, poiché il meccanismo di fotoinizio non è sempre chiaro, per cui oggi il termine *fotosensibilizzatore* è usato per indicare qualsiasi composto che aumenta la velocità di fotopolimerizzazione in presenza di radiazioni UV-Vis. La velocità della reazione di inizio²⁸, nel caso della fotopolimerizzazione è da :

$$R_i = 2\Phi I_a \quad (\text{eq. 1.5})$$

dove I_a è l'intensità della luce assorbita e ϕ è la *resa quantica della fase di inizio*, ovvero il numero di catene in crescita iniziate per ogni fotone assorbito. L'eq. 1.5 descrive la velocità della fase di inizio della fotopolimerizzazione, dove il fattore 2 è usato per indicare che ogni molecola di foto-iniziatore genera due specie radicaliche e Φ è la resa quantica del processo di fotolisi dell'iniziatore. Assumendo valida l'approssimazione dello stato stazionario e in assenza di reazioni trasferimento di catena, la velocità di polimerizzazione per una reazione di poliaddizione con iniziatori radicalici è data da²⁹ :

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (eq. 1.6)$$

nel caso della foto polimerizzazione, per sostituzione dell'eq. 1.15 nella eq. 1.16 si ottiene:

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{\varphi I_a}{k_t} \right)^{1/2} \quad (eq. 1.7)$$

L'intensità della luce assorbita nel caso di campioni con spessori sottili può essere espressa come :

$$I_a = \varepsilon I_0 [A] b \quad (eq. 1.8)$$

dove I_0 è l'intensità della radiazione incidente, $[A]$ e ε sono rispettivamente la concentrazione molare e il coefficiente di estinzione molare ad una opportuna lunghezza d'onda del fotoiniziatore e b è lo spessore del sistema reattivo. Combinando le eq. 1.6, 1.7 e 1.8, la velocità di fotopolimerizzazione diventa :

$$R_i = 2\varphi\varepsilon I_0 [A] b \quad (eq. 1.9)$$

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{\varphi\varepsilon I_0 [A] b}{k_t} \right)^{1/2} \quad (eq. 1.10)$$

In realtà nella maggior parte dei casi lo spessore del sistema di monomeri da fotopolimerizzare non è piccolo, per cui la I_a può essere calcolata con la legge di Lambert-Beer :

$$I = I_0 (10^{-\varepsilon [A] b'}) \quad (eq. 1.11)$$

dove I è l'intensità con lo spessore reale di b' del campione utilizzato per la foto polimerizzazione. In questi casi l'intensità della luce assorbita di un sistema reattivo reale è data da :

$$I_a = I_0(1 - 10^{-\varepsilon[A]b'}) \quad (\text{eq. 1.12})$$

dove b' è lo spessore totale. Combinando le equazioni eq. 1.7 con la 1.2 si ottiene la seguente espressione per la velocità di fotopolimerizzazione³⁰³¹ :

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{\phi I_0 [1 - 10^{-\varepsilon[A]b}]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (\text{eq. 1.13})$$

1.5.2 Fotoiniziatori radicalici

I fotoiniziatori radicalici sono molecole, usate da sole o in combinazione con altre, che a seguito dell'assorbimento di luce ultravioletta o visibile di opportuna intensità formano specie reattive come radicali, cationi radicalici e e protoni che possono iniziare reazioni a catena. i coiniziatori sono specie che non assorbono direttamente la luce, ma tuttavia partecipano alla formazione delle specie reattive. I fotosensibilizzatori sono molecole che dopo avere assorbito luce trasferiscono l'eccitazione con processi di *energy transfer* o *electron transfer* ad un'altra molecola che fa da fotoiniziatore.

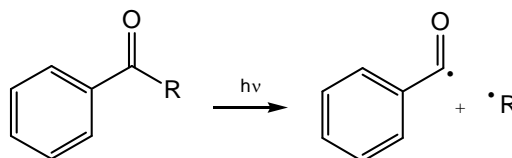
Le proprietà richieste a un fotoiniziatore sono :

1. Facilità di sintesi e costo contenuto
2. assenza di tossicità e odori (e lo stesso per i prodotti di fotolisi)
3. eccellente conservabilità e stabilità una volta disciolto nella miscela reattiva
4. elevato assorbimento della luce incidente

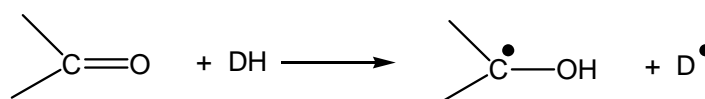
I processi fotochimici che generano radicali includono :

Capitolo 1 Introduzione

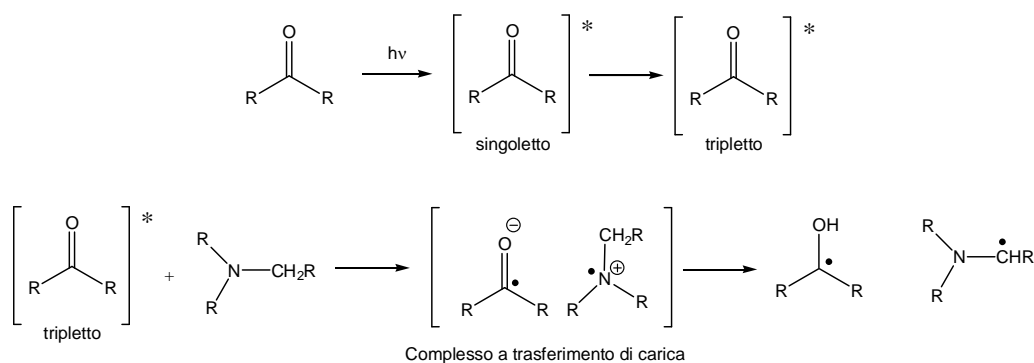
1. Reazioni di fotoscissione (*α o β cleavage*), la più comune è la reazione di Norrish I : a seguito dell'irradiazione si ha la scissione di un legame di tipo σ in posizione α rispetto al gruppo carbonilico



2. Estrazione di idrogeno intermolecolare (solo se lo stato eccitato è di tipo $n\pi^*$) (processo di Norrish II):



3. Fotoriduzione della specie assorbente attraverso l'estrazione di un atomo di idrogeno da una molecola donatrice. L'assorbimento di un fotone di luce promuove la specie assorbente (fotosensibilizzatore) dallo stato fondamentale di singoletto S_0 in uno stato eccitato di singoletto S_1 , con un processo di *intersystem crossing* questo passa ad uno stato T_1 che può subire diversi processi di disattivazione, tra i quali c'è l'estrazione di idrogeno da un donatore come illustrato nel seguente schema

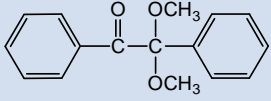
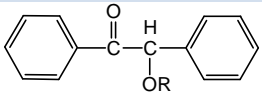
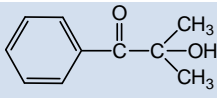
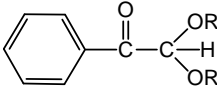
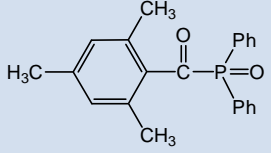
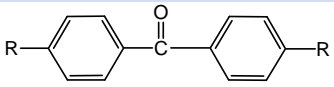
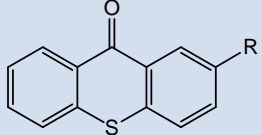
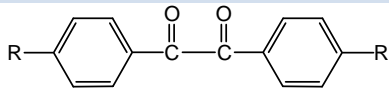
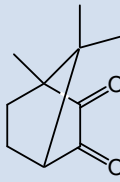
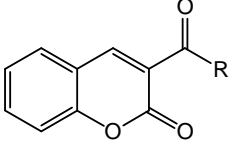


La specie foto iniziante è la specie radicalica formata dal donatore di idrogeno. E' possibile classificare i fotoiniziatori in due classi in base al tipo di reazione che sviluppa le specie radicali che fotoinizianti :

- *Fotoiniziatori di tipo 1* : fanno parte di questa classe i fotoiniziatori che generano radicali primari per fotolisi di legami carbonio-carboni in posizione alfa ad un gruppo carbonilico (reazioni di Norrish I). Appartengono a questo gruppo composti come : i benzil-dimetil-chetali, gli eteri del benzoino, gli idrossialchil-fenilchetoni, i di-alcossi-acetofenoni, il benzoil-cicloesano, il trimetil-benzoilfosfinossido.
- *Fotoiniziatori di tipo 2* : appartengono a questa classe i sistemi che generano radicali primari con processi bimolecolari, questi sono costituiti da un iniziatore e da un coiniziatore. Gli iniziatori sono benzofenoni, tioxantoni, benzili, camforchinoni, chetocumarine; mentre i coiniziatori sono specie che donano idrogeno come alcol, tetraidrofurano e tioli, oppure donatori di elettroni come le ammine. In tabella 1.2 sono riportati alcuni dei fotoiniziatori comunemente in uso³².

Capitolo 1 Introduzione

Tabella 1.2 Fotoiniziatori radicalici e rispettivi meccanismi di fotoattivazione

Fotoiniziatore	Nome	Tipo di meccanismo
	Benzil-dimetilchetale (DMPA)	α cleavage
	Eteri del benzoino (BME)	α cleavage
	Idrossialchilfenilchetoni (HAP)	α cleavage
	Dialcossiacetofenoni (DEAP)	α cleavage
	Trimetilbenzoilfosfinossidi (TPO)	α cleavage
	Benzofenoni (BP)	estrazione di idrogeno
	Tioxantoni	estrazione di idrogeno
	Benzili	estrazione di idrogeno
	Camforchinone	estrazione di idrogeno
	Chetocumarine	estrazione di idrogeno

1.6 Effetti cinetici nella reticolazione negli IPNs

La conoscenza degli effetti cinetici coinvolti nella formazione di un IPN si è rivelata fondamentale per la previsione e la modulazione delle proprietà finali del materiale, infatti se la morfologia e la separazione di fase dipendono in buona parte dalla miscibilità *chimica* dei due reticoli che formano la lega polimerica è anche vero che la velocità relativa di formazione dei networks può determinare una maggiore o minore *estensione* dei domini di ciascuna fase. Le proprietà di un IPN dipendono dal tipo di reazioni di reticolazione e dalle eventuali reazioni collaterali che si verificano durante la crescita delle reti polimeriche, e nel caso degli IPNs sequenziali anche dalla sequenza in cui vengono effettuate le reazioni di *curing*.

Sperling e collaboratori hanno studiato la cinetica di formazione di IPNs formati da resina epossidica, poli(n-butil)acrilato e dietilenglicoledimetacrilato in presenza di iniziatori e agenti di reticolazione. E' stato osservato come la separazione di fase sia correlata con la velocità di *gelazione* del polimero epossidico e la velocità di polimerizzazione del n-butilacrilato. La prima reazione è stata la reticolazione dell'eossido con anidride ftalica : come già descritto si ha inizialmente la formazione di un legame estere tra l'anidride ftalica (PA) e un gruppo ossidrilico laterale della resina epossidica, il gruppo carbossilico così formato reagisce quindi con l'anello epossidico generando un punto di reticolazione e un nuovo gruppo ossidrilico, la concentrazione dei gruppi ossidrilici rimane costante durante la reticolazione in quanto per ogni ossidrilico consumato per aprire l'anidride se ne forma uno in seguito alla reazione dell'anello ossiranico. Per la descrizione della velocità di reticolazione dell'eossido è necessario definire il coefficiente critico di ramificazione per la formazione del gel δ_c :

$$\delta_c = \frac{1}{(f - 1)} \quad (\text{eq. 1.14})$$

dove δ_c è il coefficiente critico di ramificazione per la formazione del *gel* e f è la funzionalità media della resina epossidica, cioè il numero medio di gruppi epossidi per catena polimerica. La velocità di reticolazione può essere espressa come :

$$R_p = k_1[PA][OH] = k_2[PA] \quad (eq. 1.15)$$

dove R_p è la velocità di reticolazione e k_1 è la costante cinetica. Per l'omopolimero epossidico è possibile calcolare il tempo t_c e il grado di conversione critico per la gelazione Q_c :

$$t_c = \frac{1}{k_2} \ln \frac{1}{1 - Q_c} \quad (eq. 1.16)$$

La polimerizzazione del butilacrilato (BA) segue la legge cinetica :

$$R_p = K_p \left[\frac{k_d}{k_t} \right]^{1/2} [In]^{1/2} [BA] \quad (eq. 1.17)$$

dove K_p , K_d e K_t sono rispettivamente le costanti di velocità di polimerizzazione, di decomposizione dell'iniziatore e di terminazione, $[BA]$ e $[In]$ sono le concentrazioni di butilacrilato e di iniziatore radicalico. Il tempo necessario a raggiungere l'inizio della gelazione è :

$$t_c = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - Q_c} \quad (eq. 1.18)$$

dove

$$k = K_p \left[\frac{k_d}{k_t} \right]^{1/2} [In]^{1/2} \quad (eq. 1.19)$$

Sperling e collaboratori riportano che il tempo necessario per raggiungere la fase di gel è approssimativamente indipendente dalla concentrazione dell'iniziatore. Quando c'è simultaneità tra la velocità di polimerizzazione e il tempo di gelazione dei rispettivi componenti si ottengono un maggior grado di miscelazione molecolare e una minore dimensione dei domini di fase³³.

Studi condotti sulla gelazione, le velocità di reazione e le temperature di transizione vetrosa di sistemi ibridi di tipo reticolato/interpenetrato hanno dimostrato all'aumentare delle singole velocità di polimerizzazione le temperature di transizione vetrosa tendevano a convergere a un valore intermedio, cosa che indicava una scarsa separazione di fase dovuta al fatto che le elevate velocità di reazione prevengono la diffusione dei monomeri.

E' stato riportato che l'entità dello spostamento del valore di temperatura di transizione vetrosa per campioni per campioni aventi la stessa percentuale in peso rispetto a quelle degli oligomeri/prepolimeri utilizzati, aumenta con il diminuire della differenza di tempo di gelazione e che questo dipende scarsamente dal rapporto tra i componenti dell'IPN. In altre parole, maggiore è lo spostamento della Tg e più omogenea appare la matrice polimerica degli IPN. Questi risultati indicano che le differenze nel tempo di gelazione dei componenti giocano un ruolo importante nel mescolamento dei due componenti; invece confrontando campioni con proporzioni differenti tra i due reticoli non sono state osservate relazioni evidenti tra le differenze nel tempo di gelazione e l'entità dello spostamento della Tg; questo indica che anche la composizione ha notevole effetto sul mescolamento dei due reticoli che formano l'IPN³⁴.

La cinetica di reticolazione e l'effetto della sequenza delle reazioni di curing è stata studiata per IPNs costituiti da una resina epossidica reticolata termicamente con anidridi, e da oligomeri metacrilici a catena rigida o flessibile. Il sistema era formato da due componenti aventi la stessa struttura della catena per garantire una buona miscibilità di partenza : la porzione termoreattiva era costituita da diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA), come reagente induritore (agente reticolante) è stata utilizzata una miscela di anidridi cicliche alifatiche oltre a un catalizzatore amminico. La porzione fotopolimerizzabile era costituita da bisfenolo A dietossilato dimetacrilato, come iniziatore è stato usato un sistema costituito dacamforchinone e trimetilnilina (fotoiniziatore di tipo 2). E' stato osservato che quando l'eossido veniva reticolato per primo la conversione finale del dimetacrilato era limitata dalla vetrificazione e dalle

restrizioni topologiche imposte dalla struttura dell'IPN. Quando la sequenza di *curing* è stata invertita la reticolazione termica della resina epossidica risultava ridotta, questo a causa della rigidità del sistema parzialmente reticolato o a causa della separazione dei componenti reattivi (epossido e anidride) in domini di fase separati. La conversione finale dipende quindi dalla sequenza delle reazioni di reticolazione, inoltre da essa dipende anche la morfologia finale del materiale : l'analisi dinamico meccanica rivelava che l'IPN ottenuto conducendo per prima la reazione termica seguita dalla fotopolimerizzazione possedeva una singola temperatura di transizione vetrosa che confermava l'esistenza di una struttura a fase continua; viceversa quando la fotopolimerizzazione del dimetacrilato precedeva la reticolazione termica dell'epossido si osservavano due diverse transizioni vetrose, comportamento caratteristico dei materiali bifasici.

Generalizzando si è evidenziato come una prima reazione di reticolazione molto veloce, in cui il *gel point* è raggiunto rapidamente seguita da una polimerizzazione più lenta può portare a separazione di fase, mentre la sequenza opposta, in cui il secondo componente raggiunge il punto di gel rapidamente può condurre a un materiale a fase continua. E questo vale a prescindere dal tipo di iniziatori utilizzati per la poliaddizione radicalica³⁵.

Uno studio analogo in cui il reagente fotopolimerizzabile a base DGEBA è stato sostituito con una resina dimetacrilata flessibile (a base PEG) allo scopo di modulare le proprietà degli IPN ottenuti ha dimostrato che la separazione di fase dipende sia dalla sequenza di *curing* che dalla proporzioni in cui sono miscelate le due resine³⁶.

Gli studi di Meyers e collaboratori sulla cinetica di formazione di IPNs a base di poliuretano e resine acriliche hanno dimostrato che la matrice poliuretanic agiva come diluente permettendo la conversione completa del monomero acrilico più velocemente rispetto a quello che si osservava per il monomero puro³⁷, questo è dovuto all'effetto Trommsdorff (o effetto gabbia).

Questo effetto è stato osservato anche in studi termochimici sulla formazione di IPN a base di PU e si è evidenziato che la reazione è a controllo diffusivo ad elevate conversioni, quando il cambiamento reologico controlla la cinetica di polimerizzazione.

1.7 Morfologia degli IPNs

Anche se il nome di questi materiali può fare pensare a un grado di miscelazione dei componenti a livello molecolare, in realtà possiedono una struttura microeterogenea dovuta ad una incompatibilità termodinamica tra i networks componenti l'IPN, che si instaura a un dato grado di conversione dei monomeri o oligomeri di partenza³⁸; d'altra parte l'interconnessione delle catene dovuta alla reticolazione determina sia la stabilità che la morfologia del materiale finale, e questo influenza notevolmente le caratteristiche proprietà meccaniche esibite da questo tipo di *leghe polimeriche*. IPNs sintetizzati appositamente³⁹ hanno mostrato vari gradi di separazione di fase in dipendenza dal grado di miscibilità dei componenti iniziali⁴⁰. Con polimeri molto incompatibili la separazione delle fasi è fortemente favorita dal punto di vista termodinamico e si verifica prima che la reazione di reticolazione e la conseguente formazione delle catene ramificate possa prevenirla; nel caso in cui invece i componenti siano anche solo parzialmente miscibili la separazione tra le fasi può essere ridotta e addirittura impedita, la miscibilità completa non è necessaria in quanto è la formazione stessa dei reticoli permanenti a impedire tale separazione. La miscibilità completa avviene quando i networks sono legati tra loro e impediscono la separazione di fase. Esistono dunque IPNs con domini di fase dispersa con dimensioni che vanno da pochi micrometri (incompatibili) a poche decine di nanometri (situazione intermedia) fino a strutture in cui i domini non sono riconoscibili (miscelazione completa).

Idealmente la polimerizzazione dei componenti individuali, e quindi la concatenazione dei due networks dovrebbe prevenire la separazione di fase, è stato però dimostrato che può verificarsi una *demiscelazione* provocata dalla variazione entropica che segue alla crescita delle catene.

La miscibilità di due componenti può essere descritta dal punto di vista termodinamico dall'energia libera di Gibbs :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (eq. 1.20)$$

Secondo la teoria delle soluzioni di Flory-Huggins l'energia libera di mescolamento può essere espressa come :

$$\Delta G_{mix} = RT \left[\left(\frac{\phi_1}{V_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{V_2} \right) \ln \phi_2 + \beta \phi_1 \phi_2 \right] \quad (eq. 1.21)$$

dove V_1 e V_2 sono i volumi molari dei componenti, ϕ_1 e ϕ_2 sono le corrispondenti frazioni in volume, β è il parametro termodinamico di interazione binaria, R è la costante dei gas, e T è la temperatura assoluta. Il parametro β dipende dalla natura chimica dei componenti, più essi sono chimicamente simili, più il valore del parametro è basso. Al procedere della reazione di polimerizzazione aumenta il peso molecolare, e di conseguenza il volume molare, dei due reticoli che formano l'IPN e questo determina una diminuzione dell'entropia di mescolamento. Il grado di miscelazione è determinato dal bilanciamento tra la termodinamica del mescolamento e la cinetica delle reazioni di reticolazione, poiché la diffusione e la conseguente separazione di fase non possono avvenire dopo il *punto di gelo*. Se viene raggiunto un grado di reticolazione dei polimeri sufficiente prima che possa verificarsi la diffusione dei monomeri/oligomeri, la separazione di fase può essere ampiamente prevenuta ed è possibile ottenere una morfologia molto vicina a quella di un sistema monofasico³².

Sono stati effettuati sulla sintesi di IPNs a base di poliisobutene (PBI) e polistirene (PS). Il reticolo di poliisobutene era stato ottenuto da PBI terminato con gruppi ossidrilici e reticolato con isocianato per formare un poliuretano, mentre il polistirene era stato polimerizzato per poliaddizione radicalica in presenza di divinilbenzene come agente reticolante. Questi studi hanno dimostrato come sia possibile modulare il grado di interpenetrazione tra i due reticoli cambiando la sequenza di reazione e le velocità relative di formazione ; i risultati migliori erano stati ottenuti con il metodo sequenziale eseguendo prima la sintesi del reticolo di poliisobutene ed in seguito il network di polistirene. L'analisi morfologica eseguita con l'analisi termica dinamico-meccanica (DMTA) e con microscopia a forza atomica ha mostrato che la morfologia

del materiali finito dipende in larga parte dal rapporto ponderale tra i due componenti⁴¹.

1.8 Riferimenti bibliografici

- ¹ H.L. Frisch et al. *J. Polym. Sci. B* **1969**, 7, 775
- ² M. Bertoldo, S. Bronco, P. Narducci, S. Rossetti, M. Scoponi, *Macromol. Mater. Eng.*, 2005, **290**,475
- ³ Moussa K, Decker C. *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.* **1993**, 31, 2633
- ⁴ M. Frounchi, R.P. Burford, R.P. Chaplin *Polymer* **1994**, 35, 5073
- ⁵ C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber Koehl, *Polymer* **2001**, 42, 5531
- ⁶ Y. C. Chou, L. J. Lee *Polym. Eng. Sci.* **1995**, 35, 976
- ⁷ J. Yang, M. A. Winnick, D. Ylitalo, R. J. DeVoe, *Macromolecules* **1996**, 29, 7047
- ⁸ S. Simic, B. Dunjic, S. Tasic, B. Bozic, D. Jovanovic, I. Popovic, *Progr. Org. Coatings*, **2008**, 63, 43.
- ⁹ A. Vuillequez, J. Moreau, M. R. Garda, B. Youssef, J. M.Saiter, *J. Polym. Res.*, 2008, **15**, 89.
- ¹⁰ S. Bastani, S. Moradian, *Prog. Org. Coatings* **2006**, 56, 248
- ¹¹ P. Matricardi, M. Pontoriero, T. Coviello, M.A. Casadei, F. Alhaique, *Biomacromolecules*, **2008**, 9, 2014
- ¹² H.T. Peng, L. Martineau, P.N. Shek, *J. Mater Sci : Mater Med* **2007**, 18, 975
- ¹³ Mi-Seon Shin, S.I. Kim, I.Y. Kim, N.G. Kim, C.G. Song, S.J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 2591
- ¹⁴ *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 9, John Wiley & Sons Inc., New York, **1993**
- ¹⁵ T. Ashida, A. Katoh, K. Handa, M. Ochi, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 2955
- ¹⁶ W. L. Faith, D.B. Keyes, R.L. Clark. *Industrial Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **1965** p. 404
- ¹⁷ Bisphenol A, Chem System Report, sept. **2002**
- ¹⁸ G. Bianchini, *Waterborne & Solvent Based Epoxies and their End Use and Application*, Vol. II, John Wiley & Sons, Ed. P.Oldring, **1997**, p. 11-12
- ¹⁹ U.S. Pat. 2,521,912 (Sept 12, 1950), S.O. Greenlee (to Devoe & Reynolds)
- ²⁰ G. Bianchini, *Waterborne & Solvent Based Epoxies and their End Use and Application*, Vol. II, John Wiley & Sons, Ed. P.Oldring, **1997**, p. 41, 73
- ²¹ G. Webster, *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, Vol. II, John Wiley & Sons Inc., New York, **1997** p. 404
- ²² L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 86
- ²³ N.B. Chapman, R.E. Parker, N.S. Issacs, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2, 1925
- ²⁴ N.G. Rondan, M.J. Marks, S. Hoyles, H. Pham, paper presented at the 225th ACS National Meeting, New Orleans, La., March **2003**
- ²⁵ K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, *J. Polym. Sci. A* **1970**, 8, 1357
- ²⁶ L. Shechter, J. Wynstra, R.P. Kurkly, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 94
- ²⁷ P.J. Madec, E. Marechal, *Makromol Chem*, **1983**, 184, 323
- ²⁸ L. Angiolini, D. Caretti, S. Rossetti, E. Salatelli, M. Scoponi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2005**, 43, 5879.
- ²⁹ D. Lucchetta, O. Francescangeli, L. Criante, F. Simoni, L. Pierantoni, T. Rozzi, M. Scoponi and S. Rossetti, *Physical Review E*, 73, **2006**, 11708
- ³⁰ G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1991** p. 222-227
- ³¹ Angelo Alberti, Massimo Benaglia, Dante Macciantelli, Stefano Rossetti, Marco Scoponi *European Polymer Journal* 44 **2008** 3022–3027
- ³² J.P. Fouassier, *Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring-Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, **1995** p. 11, 17-29, 32-35
- ³³ R. E. Touhsaent, D. A. Thomas e L. H. Sperling, *J. Polym. Sci. A* **1974**, 46C, 175
- ³⁴ P. Tan in *Advances in IPNs*, vol. III, D. Klempner e K. C. Frisch, Technomic Publishers, Lancaster, p. 187, 251

- ³⁵ K. Dean, W.D. Cook, *Macromolecules* **2002**, 35, 7942
- ³⁶ Fei Chen, W.D. Cook, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 1796
- ³⁷ S.R. Jin, G. C. Meyer, *Polymer*, **1986**, 27, 592
- ³⁸ Y. S. Lipatov *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1721
- ³⁹ M.Scoconi, S. Rossetti, ' Photopolymerization kinetics of UV curable systems for polymer dispersed liquid crystal, ed. J.P. Fouassier " *Photochemistry and UV Curing: New Trends*", Research Signpost, Kerala, India, **2006**, cap. 28.
- ⁴⁰ D. Klemperer et al. *J. App. Polym. Sci* **1986**,32, 4197
- ⁴¹ C. Vancaeyzeele, O. Fichet, J. Laksar, S. Boileau, D. Teyssié, *Polymer*, **2006**, 47, 2046

2.1 Materiali

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati i seguenti materiali, dove non altrimenti specificato non sono state eseguite purificazioni o trattamenti.

- Resina epossiacrilata a base DGEBA VE 101 **Polynt S.p.A.**
- Resina epossiacrilata a base DGEBA VE 100 **Polynt S.p.A.**
- Resina epossiacrilata a base DGEBA VE 250 **Polynt S.p.A.**
- Resina epossidica a base DGEBA Epikote 828 **Hexion**
- Polietilenglicole 600 dimetacrilato SR 252 **Sartomer S.p.A.**
- Anidride ftalica al 95% di purezza **Sigma-Aldrich**
- Anidride nadica al 95% di purezza **PolySciences**
- N,N-dimetil-4ammino piridina **Sigma-Aldrich**
- 2,4,6(dimetilamminometil)fenolo (DMP-30) **PolySciences**
- Bis(2,4,6-trimetilbenzoi) fenilfosfinossido (Irgacure 819) **Ciba Specialty Chemicals** (iniziatore radicalico fotoattivato)

L'anidride ftalica è stata purificata per ricristallizzazione da cloroformio. Tutti gli altri prodotti sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

I solventi utilizzati per le sintesi e le titolazioni avevano purezze superiori al 98%, il cloroformio (Fluka) per le sintesi degli oligomeri modificati è stato anidrificato per distillazione in presenza di CaCl_2 anidro; la piridina (Rien van de Haen) è stata distillata su KOH, l'anidride acetica (Sigma-Aldrich) è stata utilizzata senza ulteriore purificazione.

IL tetraidrofurano (Chromasolv™ Sigma-Aldrich) utilizzato per le misure di GPC analitica era di grado cromatografico, il cloroformio (Fluka) usato per il frazionamento in GPC semipreparativa è stato filtrato con filtri Millipore in PTFE con diametro dei pori di 0.45 μm .

2.2 Preparazione delle miscele IPN

I materiali interpenetrati sono stati ottenuti in due modi :

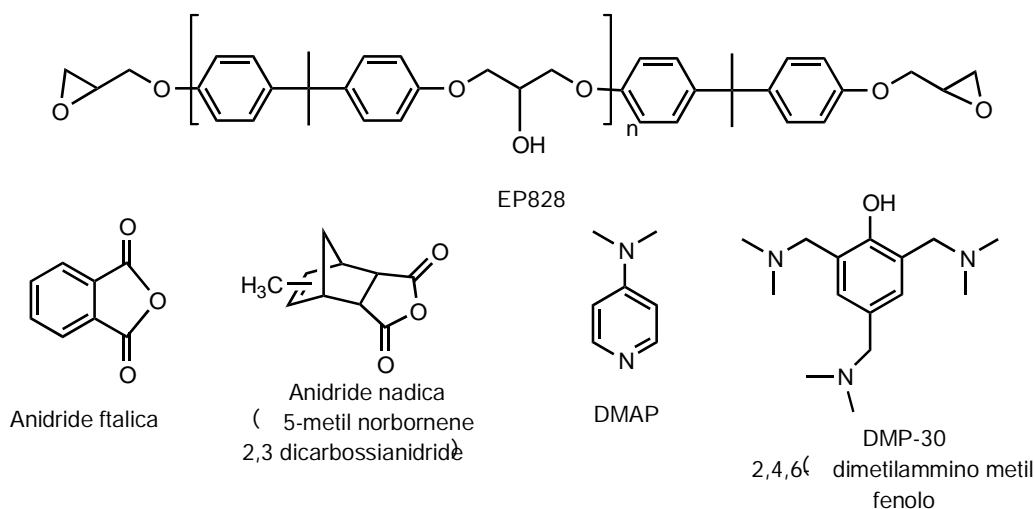
1. Con una miscela (formulazione) composta dalla resina epossidica EP 828, l'agente reticolante (o induritore come per es. l'anidride ftalica o l'anidride nadica), il catalizzatore (DMAP), una resina fotopolimerizzabile (resina epossidica dimetacrilata con VE100 o VE101), il polietilenglicoldimetacrilato (PEGDMA come diluente reattivo) e il fotoiniziatore (Irg. 819).
2. Con una miscela costituita da una resina VE101 modificata (vedi paragrafo 2.8) con gruppi ftalati laterali alla catena, resina epossidica (EP828), il diluente reattivo (PEGDMA), il catalizzatore per la reazione termica (DMAP) e il foto iniziatore (IRG 819).

2.2.1 Preparazione e ottimizzazione delle formulazioni termopolimerizzabili

Sono studiati due tipi di formulazioni termoreattive :

- tipo A contenente anidride ftalica come agente reticolate
- tipo B contenente anidride nadica come reagente reticolante

Nello schema 2.1 sono riportate le formule dei componenti delle miscele termoreattive :

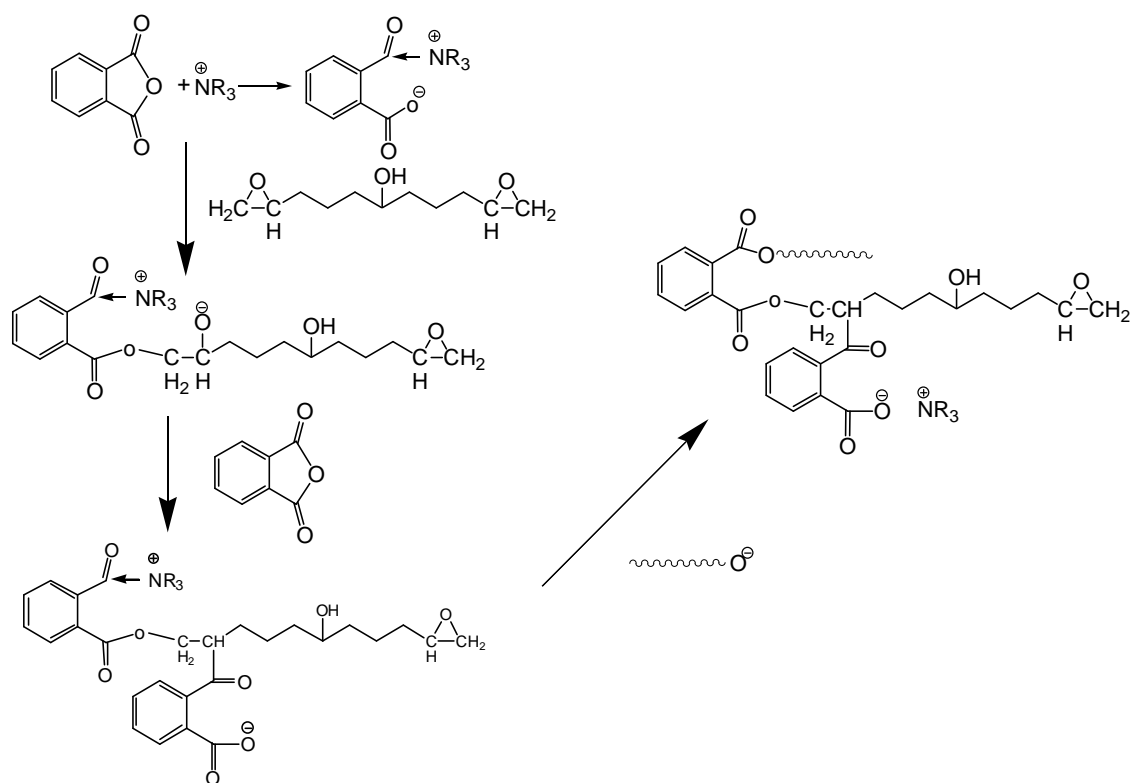


Schema 2.1 Strutture dei componenti della miscela termopolimerizzabile

Capitolo 2 Parte Sperimentale

La resina epossidica commerciale EP 828 era stata caratterizzata con GPC e spettroscopia NMR, ne erano stati determinati il peso molecolare medio numerale $M_n = 870$ g/mol e una funzionalità media di 3.0, invece il peso equivalente dei gruppi epossidici per grammo di resina per la resina EP828 era di 190 g/eq. La miscela è stata preparata miscelando all'oligomero epossidico EP828, l'anidride ftalica (o nadica) in quantità stechiometrica (rapporto molare circa 1/1) il catalizzatore (DMAP). La composizione della miscela e la concentrazione del catalizzatore sono state ottimizzate con calorimetria differenziale a scansione (DSC). Con la DSC sono state determinate le condizioni della reazione di reticolazione della resina EP828, quali le concentrazioni in peso delle anidridi, l'intervallo di temperatura della reazione di reticolazione, l'entalpia di reazione e la temperatura di transizione vetrosa del polimero reticolato dopo trattamento termico fino a 200°C.

Nello schema 2.2 è riportata la reazione di cura (reticolazione - *curing*) delle resine epossidiche con agenti induritori contenenti gruppi carbossilici con catalizzatore amminico.



Schema 2.2 Reazione di reticolazione di una resina epossidica con anidride

Le reazioni sono state studiate con il metodo di riscaldamento dinamico nelle seguenti condizioni :

Capitolo 2 Parte Sperimentale

- i. primo riscaldamento : da 50° a 250°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min
- ii. raffreddamento : da 250°C a 50°C a -30°C/min
- iii. secondo riscaldamento : da 50°C a 250 °C a 10°C/min

In figura 2.1 sono riportate le curve calorimetriche flusso termico/temperatura di polimerizzazione delle formulazioni IPN1, IPN2 e IPN3 con diversi rapporti ponderali tra anidride ftalica e resina epossidica e prive di catalizzatore ftalica e resina epossidica e prive di catalizzatore. Da queste misure si è individuato il rapporto ottimale resina epossidica/induritore.

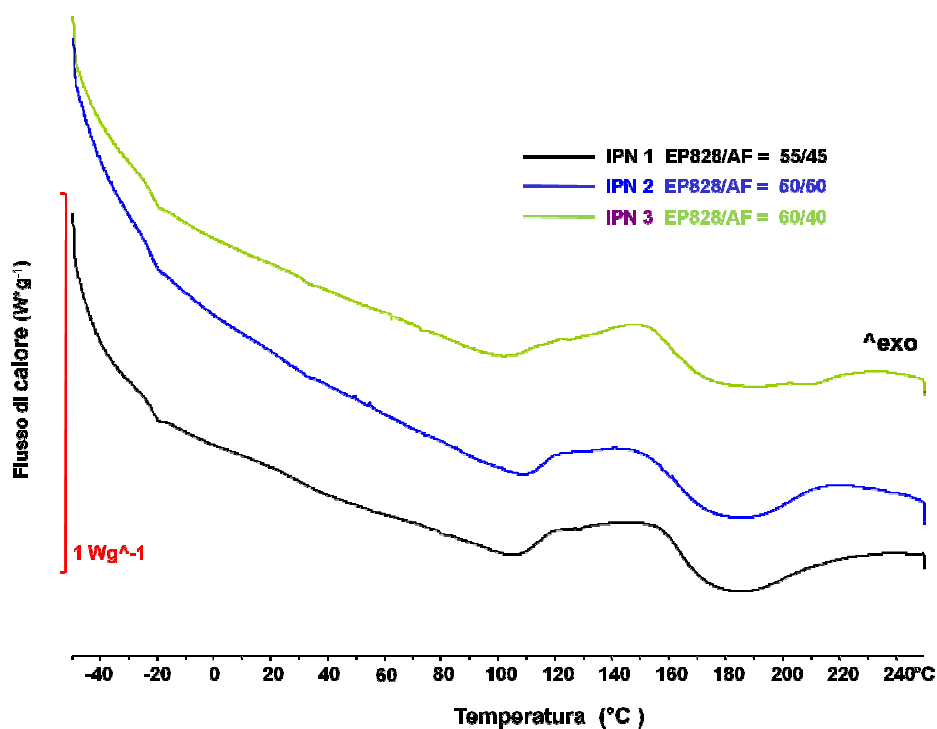


Fig. 2.1 Curve di polimerizzazione per ottimizzazione della miscela termoreattiva di tipo A

In Figura 2.2 sono mostrate le curve di polimerizzazione relative all'ottimizzazione della concentrazione del catalizzatore (DMAP) nella miscela ottimizzata precedentemente (IPN 1). Sono state studiate 3 differenti concentrazioni di catalizzatore: 0.5%, 1.0% e 1.5% in peso della miscela di reazione. La composizione con il maggiore grado di conversione, del gruppo epossidico, e con la minor temperatura di polimerizzazione è risultata la miscela IPN4.

Capitolo 2 Parte Sperimentale

Successivamente è stato confrontato il catalizzatore DMAP con un catalizzatore commerciale (DMP-30): in Figura 2.3 sono state riportate le curve di polimerizzazione flusso termica - temperatura della miscela ottimizzata (IPN1) con i due diversi catalizzatori : DMAP e DMP-30, entrambi presenti nella miscela allo 1.0% in peso. La DMAP si è rivelata più efficiente in termini di minor temperatura di polimerizzazione e di maggior grado di conversione.

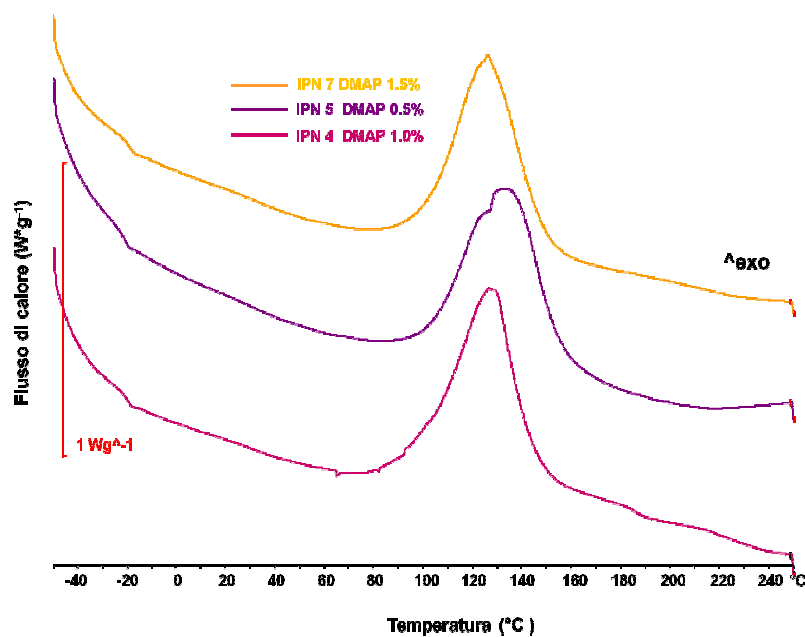


Fig 2.3 Curve di polimerizzazione delle miscele termoreattive tipo A : ottimizzazione della concentrazione di catalizzatore

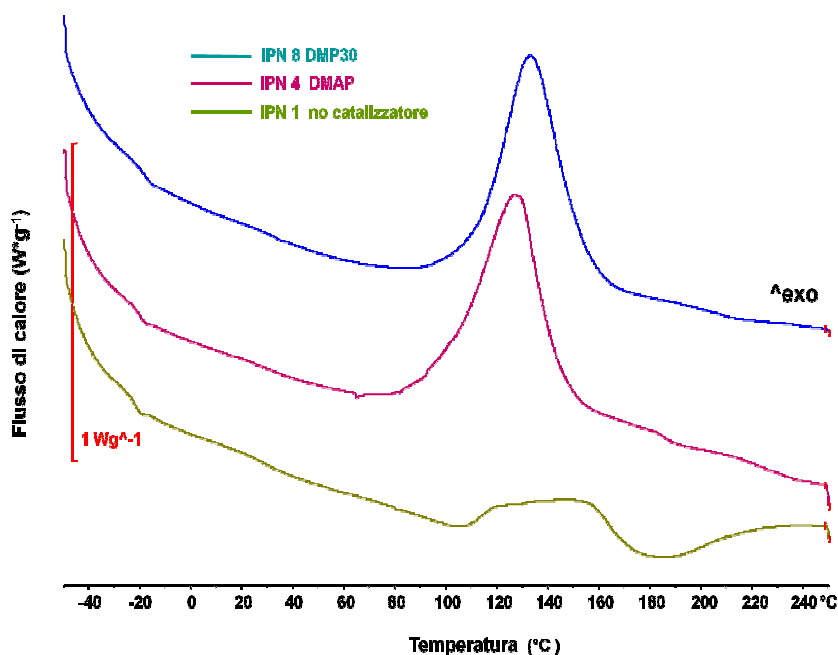


Fig 2.3 Curve di polimerizzazione : confronto tra i catalizzatori

Nella tabelle 2.1 e 2.2 sono riportate le composizioni delle miscele termoreattive studiate e i relativi dati calorimetrici.

Tabella 2.1 Composizione e dati calorimetrici relativi alle formulazioni terminizzate di tipo A

Miscela	EP 828 [%]	Anidride Ftalica [%]	DMAP [%]	DMP-30 [%]	$\Delta H_{p(calco)}^a$ [J·g ⁻¹]	ΔH_{pol}^b [J·g ⁻¹]	p^c [%]
IPN 1	55.0	45.0	-	-	316	73.8	23.4
IPN 2	50.0	50.0	-	-	287	59.8	20.8
IPN 3	60.0	40.0	-	-	345	59.9	17.4
IPN 4	54.5	44.5	1.0	-	314	294	93.7
IPN 5	55.0	44.5	0.5	-	315	274	87.1
IPN 7	54.5	44.0	1.5	-	312	265	85.1
IPN 8	54.5	44.5	-	1.0	313	274	87.4

^aEntalpia di reazione teorica che dovrebbe sviluppare la miscela, ^b Entalpia di reazione determinata con DSC, ^c Grado di conversione del gruppo epossidico.

Capitolo 2 Parte Sperimentale

Tabella 2.2 Dati calorimetrici relativi alle formulazioni termoiniziate di tipo A

Miscela	T_g^a precuring [°C]	T_g^a postcuring [°C]	T_o^b [°C]	T_p^c [°C]	p^d [%]
IPN 1	-23.9	21.7	145.2	150.9	23.4
IPN 2	-24.1	25.1	111.5	145.9	20.8
IPN 3	-23.9	23.7	110.4	149.7	17.4
IPN 4	-21.6	126.4	98.0	126.7	93.7
IPN 5	-23.1	127.8	89.5	133.9	87.1
IPN 7	-21.4	127.8	101.1	126.2	85.1
IPN 8	-20.9	-	123.2	146.6	87.4

^a Temperature di inizio della transizione vetrosa, ^b Temperature di inizio della polimerizzazione, ^c Temperatura relativa al massimo di polimerizzazione, ^d Grado di conversione del gruppo epossidico

La formulazione IPN4 è risultata essere la formulazione ottimale poiché mostra il grado di conversione del gruppo epossidico maggiore (93.74% tab. 2.1 e 2.2), oltre alla temperatura di polimerizzazione (98 °C) più bassa (tab. 2.2).

Capitolo 2 Parte Sperimentale

Lo stesso studio è stato eseguito per ottimizzare le miscele contenenti anidride nadica come agente reticolante per la resina epossidica.

Lo stesso studio è stato, poi, eseguito per ottimizzare le miscele aventi un diverso agente indurente: l'anidride nadica.

In Figura 2.4 sono state riportate le curve calorimetriche delle formulazioni, polimerizzabili termicamente, di Tipo B, contenenti anidride nadica; le formulazioni contengono l'1% in peso circa di catalizzatore DMAP:

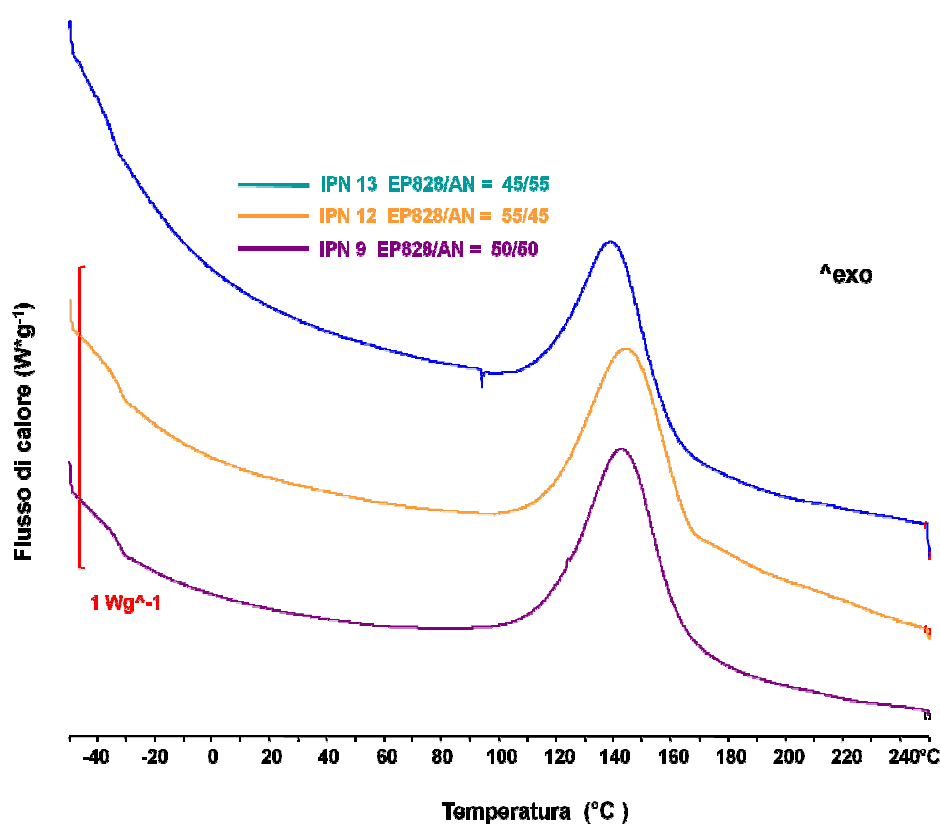


Fig. 2.4 Curve di polimerizzazione per ottimizzazione della miscela termoreattiva di tipo B

In figura 2.5 sono riportate le curve calorimetriche relative alla formulazione con un rapporto ponderale tra oligomero epossidico ed anidride nadica di 45/55 con diverse concentrazioni di catalizzatore.

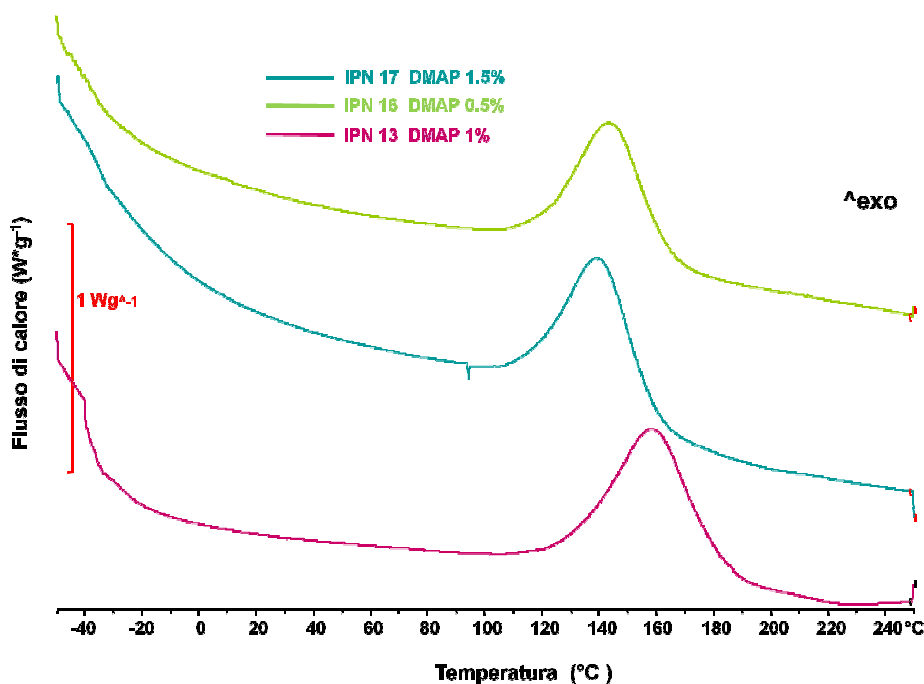


Fig 2.5 Curve di polimerizzazione delle miscele termoreattive tipo A : ottimizzazione della concentrazione di catalizzatore

Nelle tabelle 2.3 e 2.4 sono riportate le composizioni e i dati calorimetrici ottenuti. In questo caso la formulazione ottimale è risultata essere la formulazione IPN13 poiché presenta il grado di conversione del gruppo epossidico più elevato.

Tabella 2.3 Composizione e dati calorimetrici relativi alle formulazioni terminizzate di tipo B

Miscela	EP 828 [%]	Anidride Nadica [%]	DMAP [%]	DMP-30 [%]	ΔH_{pol}^a [$J \cdot g^{-1}$]	$\Delta H_{p(sper)}^b$ [$J \cdot g^{-1}$]	p^c [%]
IPN 9	51.5	47.5	1.0	-	298	294	98.7
IPN 10	51.5	48.5	-	-	297	-	-
IPN 11	51.0	47.5	-	1.5%	293	191	65.3
IPN 12	54.0	45.0	1.0	-	311	290	93.5
IPN 13	45.0	54.0	1.0	-	255	249	97.6
IPN 16	54.5	45.0	0.5	-	313	239	76.3
IPN 17	54.0	44.5	1.5	-	311	285	91.7

^aEntalpia di reazione teorica che dovrebbe sviluppare la miscela, ^bEntalpia di reazione determinata con DSC, ^cGrado di conversione del gruppo epossidico.

Capitolo 2 Parte Sperimentale

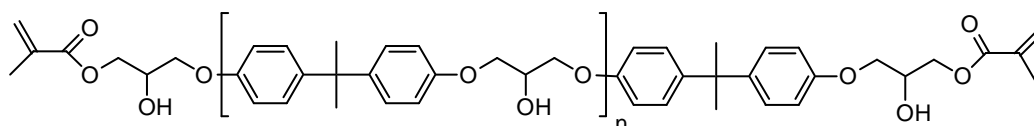
Tabella 2.4 Altri dati calorimetrici relativi alle formulazioni terminizzate di tipo B

Miscela	T_g^a precuring [°C]	T_g^a postcuring [°C]	T_o^b [°C]	T_p^c [°C]	p^d [%]
IPN 9	-33.7	152.9	114.6	143.0	98.7
IPN 10	-	-	-	-	-
IPN 11	-	-	-	-	65.3
IPN 12	-33.7	142.6	113.9	144.8	93.5
IPN 13	-36.2	121.5	112.5	139.3	97.6
IPN 16	-34.2	135.3	133.3	161.0	76.3
IPN 17	-33.3	144.8	105.6	133.1	91.7

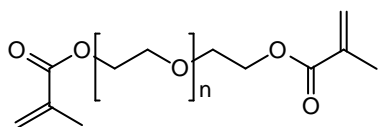
^a Temperature di inizio della transizione vetrosa, ^b Temperature di inizio della polimerizzazione, ^c Temperatura relativa al massimo di polimerizzazione, ^d Grado di conversione del gruppo epossidico

2.2.2 Preparazione e ottimizzazione delle formulazioni fotopolimerizzabili

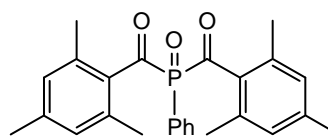
Nello schema 2.3 sono riportate le strutture dei componenti della formulazione fotopolimerizzabile :



Oligomero epossiacrilato (VE101 – Polynt)



Polietilenglicole dimetacrilato
(SR252- Sartomer)

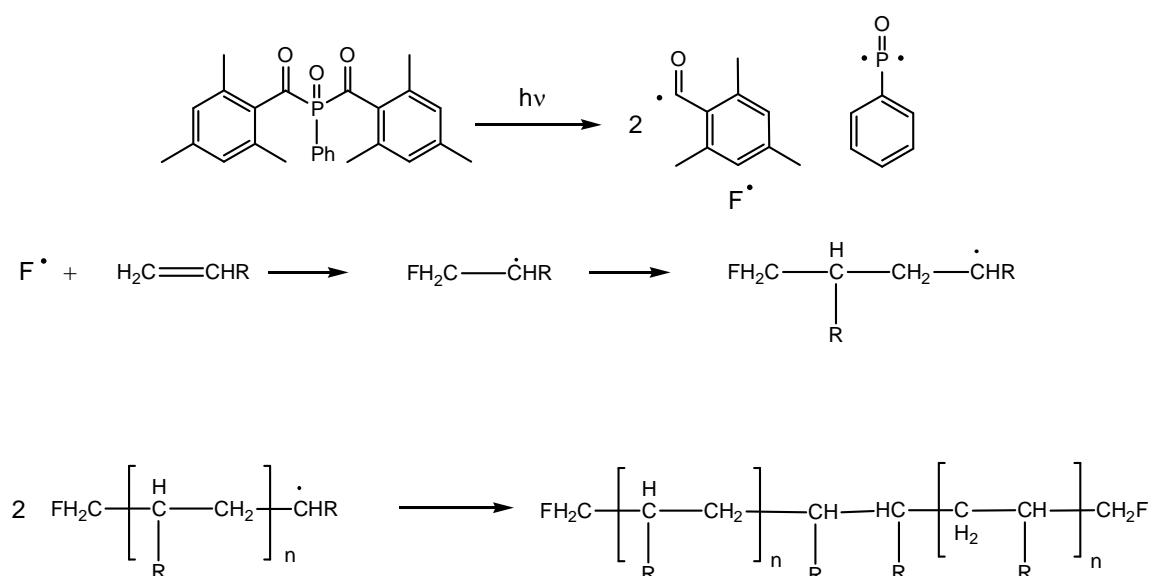


Bis(2,4,6-trimetilbenzoi) fenilfosfinossido
Iniziatore radicalico fotoattivato
(Irgacure 819 - Ciba)

Schema 2.3 Componenti della miscela fotopolimerizzabile

Capitolo 2 Parte Sperimentale

Nello schema 2.4 è riportata la reazione di fotoscissione del fotoiniziatore Irgacure 819 e la reazione di poliaddizione radicalica :



Schema 2.4 Reazione di poliaddizione radicalica fotoiniziata

Il calore di polimerizzazione del gruppo metacrilico è di $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, per cui, per la resina VE 101, avente un peso molecolare medio ponderale (M_w) pari a $770 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e una funzionalità media di 3, è stato calcolato un'entalpia di polimerizzazione (ΔH_{pol}) di $207 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$; mentre, per il diluente reattivo (SR 252), con un peso molecolare medio ponderale di $M_w = 740 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ed una funzionalità media di 2, è stato calcolato un $\Delta H_{pol} = 149 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

La composizione della miscela fotopolimerizzabile è stata ottimizzata con uno studio di photo-DSC condotto in condizioni isoterme alla temperatura di 50°C , il campione è stato irradiato per 6 minuti con una lampada a mercurio Oriel Instruments (modello 6292) erogante $200 \text{ W}/\text{m}^2$ a 365 nm .

Il rapporto tra oligomero epossiacrilato e diluente reattivo è stato scelto in base alla viscosità della miscela, lo studio di ottimizzazione è stato volto perlopiù a determinare la concentrazione ottimale di fotoiniziatore.

Capitolo 2 Parte Sperimentale

La composizione ottimale è risultata essere la IPN21 che presenta la conversione del gruppo metacrilato più elevata. Nella tabella 2.5 sono riportate le composizioni delle miscele fotopolimerizzabili e i relativi dati calorimetrici.

Tabella 2.5 Composizione e dati calorimetrici relativi alle formulazioni fotoiniziate

Miscela	VE 101 [%]	SR 252 [%]	Irgacure 819 [%]	ΔH_{pol}^a [J·g ⁻¹]	$\Delta H_{p(sper)}^b$ [J·g ⁻¹]	p^c [%]
IPN 19	74.0	25.0	1.0	181.5	112.8	62.1
IPN 20	74.5	25.0	0.5	182.2	128.2	70.4
IPN 21	74.0	24.5	1.5	180.6	142.7	79.0
IPN 22	74.7	25.0	0.3	182.9	112.5	61.5
IPN 23	73.0	25.0	2.0	179.6	124.8	69.5

^aEntalpia di reazione teorica che la miscela dovrebbe sviluppare, ^b Entalpia di reazione determinata con DSC, ^c Grado di conversione del gruppo metacrilico.

2.2.3 Preparazione delle miscele ibride (IPN sequenziale)

Gli IPN di tipo sequenziale sono stati preparati mescolando, con due diversi rapporti ponderali, le miscele termoreattive di Tipo A (IPN4, con anidride ftalica) o di Tipo B (IPN13, con anidride nadica) ottimizzate con la miscela ottimizzata fotoreattiva (IPN21). Le singole miscele ottimizzate sono state preparate separatamente. Il catalizzatore amminico (DMAP) veniva aggiunto, alle miscele termoreattive, solo in un secondo momento per impedire la polimerizzazione del gruppo epossidico, che potrebbe avvenire anche a temperatura ambiente.

Le singole miscele venivano mescolate fra loro in 2 diversi rapporti ponderali:

1. **miscela 50/50** che contengono il 50% di ciascuna formulazione (denominate: IPN24 quella con anidride nadica e IPN26 quella con anidride ftalica);

Capitolo 2 Parte Sperimentale

2. **miscele 75/25** che contengono il 75% in peso di formulazione fotoiniziata e il 25% di formulazione termoreattiva (denominate: IPN25 quella con anidride nadica e IPN27 quella con anidride ftalica).

Nella tabella 2.6 sono riportate le composizioni degli IPNs preparati :

Tabella 2.6 Composizione formulazioni IPNs

Formulazione	VE 101 [%] ^c	SR 252 [%] ^c	Irgacure 819 [%] ^c	EP 828 [%] ^c	Anidride [%] ^c	DMAP [%] ^c
IPN24 ^a	37.0	12.0	1.0	22.0	27.5	0.5
IPN25 ^a	56.0	18.0	1.0	11.0	13.7	0.3
IPN26 ^b	37.0	12.0	1.0	27.5	22.0	0.5
IPN27 ^b	56.0	18.0	1.0	13.7	11.0	0.3

^a Formulazioni contenenti **anidride nadica**, ^b Formulazioni contenenti **anidride ftalica**, ^c La percentuale è in peso.

Per queste formulazioni sono state calcolate le entalpie di polimerizzazione teoriche che tutti i gruppi reattivi, presenti nelle miscele di reazione, dovrebbero sviluppare:

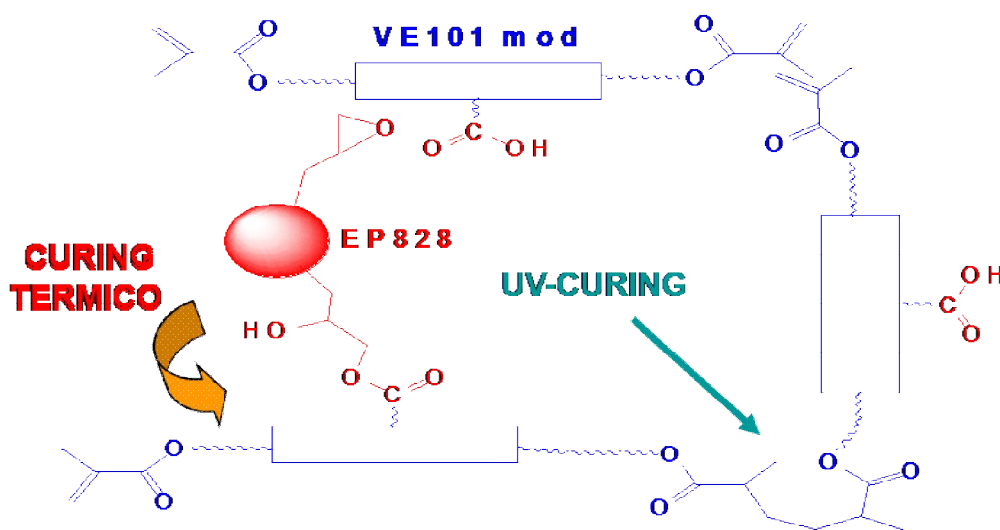
- IPN 24 : ΔH_{pol} (epossido) = 128.7 ± 0.9 J/g; ΔH_{pol} (metacrilato) = 94.0 J/g
- IPN 25 : ΔH_{pol} (eossido) = 64.6 J/g ; ΔH_{pol} (metacrilato) = 141.7 J/g
- IPN 26 : ΔH_{pol} (eossido) = 156.2 ± 0.9 J/g; ΔH_{pol} (metacrilato) = 94.6 J/g
- IPN 27 : ΔH_{pol} (eossido) = 79.5 J/g; ΔH_{pol} (metacrilato) = 141.1 J/g

La reattività e la cinetica di polimerizzazione di queste miscele sono state studiate con calorimetria a scansione differenziale (DSC) e spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR).

2.2.4 Preparazione della miscela contenente oligomero modificato (*grafted* IPN)

E' stato preparato un IPN con l'oligomero modificato ottenuto esterificando i gruppi ossidrilici laterali della resina VE101 con anidride ftalica. In questo modo è stato sintetizzato un oligomero che permette due tipi di reazioni di reticolazione : la reazione

di poliaddizione radicalica, dei gruppi terminali metacrilici, e la policondensazione dei gruppi carbossilici laterali con i terminali epossidici dell'oligomero EP828, come riportato nello Schema 2.5:



Schema 2.5 Reazioni coinvolte nella formazione del grafted IPN

La formulazione con l'oligomero modificato non contiene catalizzatore amminico in quanto non è necessario lo step di apertura dell'anello anidridico. Con tale miscela risulta, inoltre, più semplice ottenere una miscela omogenea, rispetto alle formulazioni contenenti anidride ftalica, dal momento che tutti i componenti risultano liquidi viscosi.

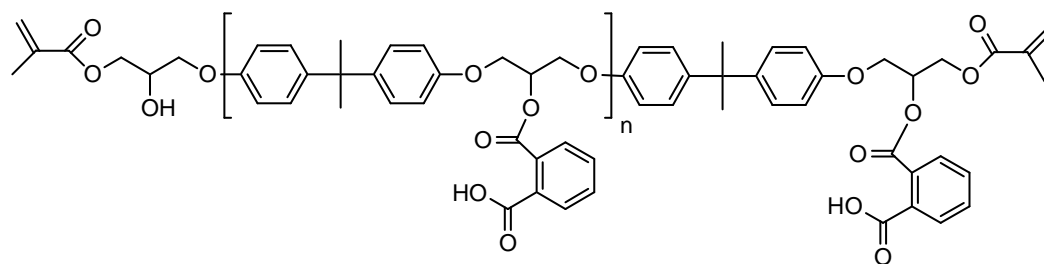
La composizione dell'IPN è la seguente :

Tabella 2.6 Composizione IPN con oligomero modificato

Formulazione	VE 101 Mod [% p/p]	SR 252 [% p/p]	Irgacure 819 [% p/p]	EP 828 [% p/p]
IPN 30	59.0	20.0	1.0	20.0

Capitolo 2 Parte Sperimentale

L'oligomero modificato (Schema 2.6) è stato caratterizzato con spettroscopia NMR protonica e con GPC. Il grado di polimerizzazione medio (n) ottenuto risulta 2, mentre il valore medio di M_n risulta di $1090 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Utilizzando il metodo descritto nel Paragrafo 3.3.1, è stata determinata la quantità di gruppi ossidrilici modificati ($60\pm 5\%$). Da questi dati è stato possibile calcolare il peso equivalente, rispetto ai gruppi carbossilici della resina modificata, che è risultato di $605.6 \text{ g}\cdot\text{equiv}^{-1}$.



Schema 2.6 Struttura dell'oligomero epossiacrilato modificato

2.3 Peso molecolare dei polimeri

La natura statistica del processo di polimerizzazione dà, generalmente, origine ad un prodotto polimerico polidisperso, cioè costituito da macromolecole contenenti un differente numero di unità strutturali ed aventi, quindi diverse dimensioni e pesi molecolari.

2.3.1 Peso molecolare medio numerico

Peso molecolare medio numerico, indicato con \overline{M}_n , è determinato sperimentalmente misurando il numero di macromolecole contenute in un campione di polimero. È definito come il peso totale W di tutte le molecole costituenti il polimero diviso il numero totale di moli presenti in esso cioè:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_x} \quad eq. 2.1$$

dove N_x è il numero totale delle moli presenti nel campione di polimero. Considerando il peso della x -esima frazione, espresso come il prodotto tra le moli e il suo peso molecolare:

$$W_x = N_x M_x \quad eq. 2.2$$

e sapendo che il peso totale del polimero è la somma dei pesi delle singole frazioni si può scrivere che:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_x N_x M_x}{\sum_x N_x} = \frac{\sum_x N_x M_x}{N} = \sum_x \left(\frac{N_x}{N} \right) M_x \quad eq. 2.3$$

Poiché $N_x/N = n_x$ è la frazione molare di macromolecole con peso M_x l'equazione precedente diventa:

$$\overline{M}_n = \sum_x n_x M_x \quad eq. 2.4$$

Dalla definizione di \overline{M}_n si può scrivere che:

Capitolo 2 Parte Sperimentale

$$\overline{M}_n = \sum_x n_x M_x = nM_0 + M_{t1} + M_{t2} \quad eq. 2.5$$

dove n è il numero medio di unità ripetitive nelle catene polimeriche, M_0 è il peso molecolare dell'unità ripetitiva e M_{t1} e M_{t2} sono i pesi dei due terminali di catena. Assumendo che i pesi molecolari dei terminali di catena siano uguali, l'equazione precedente (5) può essere scritta come:

$$\overline{M}_n = nM_0 \left[1 + \left(\frac{2}{n} \right) \frac{M_t}{M_0} \right] = nM_0 \left[1 + b \frac{M_t}{M_0} \right] \quad eq. 2.6 \quad \text{dove } b = 2/n$$

Da questa equazione si può facilmente verificare che se $b \ll 2$, cioè n è molto elevato, l'effetto dei pesi molecolari dei terminali di catena è trascurabile sul valore di \overline{M}_n . Solitamente si tiene conto del peso molecolare dei terminali di catena per $500 < \overline{M}_n < 4000$ g/mol.

2.3.2 Peso molecolare medio ponderale

Il peso molecolare medio ponderale, indicato con \overline{M}_w , può essere definito come:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_x w_x M_x}{\sum_x w_x} = \frac{\sum_x N_x M_x^2}{\sum_x N_x M_x} \quad eq. 2.7$$

dove w_x è la frazione in peso della x -esima frazione di macromolecole, M_x è il peso molecolare della x -esima frazione e N_x è il numero di moli della x -esima frazione.

Nel caso di un polimero monodisperso si ha il caso ideale in cui:

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_v = 1$$

Nei casi reali, invece, abbiamo dei polimeri polidispersi dove:

$$\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$$

le differenze tra i valori delle medie statistiche dipendono dall'ampiezza della distribuzione.

Per ottenere informazioni riguardo l'ampiezza della distribuzione possiamo definire la polidispersità (IPD) data dal rapporto tra \overline{M}_w e \overline{M}_n . Due polimeri possono avere lo stesso peso molecolare medio, ma un valore di IPD abbastanza differente.

2.4 Determinazione del peso molecolare medio

Il peso molecolare medio è molto utile per ottenere informazioni riguardo la cinetica di polimerizzazione e le proprietà del polimero. Le tecniche sperimentali per la misura dei pesi molecolari si dividono in :

1. metodi assoluti, per i quali la risposta è indipendente dalle condizioni di misura, dal tipo di solvente e della temperatura;
2. relativi, per i quali invece il valore ricavato dalla misura dipende dalle condizioni di misura e da polimeri monodispersi, con peso molecolare noto, usati come standards con i quali si può ottenere una curva di calibrazione.

2.4.1 Metodi assoluti

I metodi assoluti sono basati sulla misura di proprietà colligative, cioè che dipendono esclusivamente dal numero di molecole di soluto presenti in soluzione e non dalla loro particolare natura.

2.4.1.1 Abbassamento crioscopico o innalzamento ebullioscopico

L'abbassamento del punto di congelamento o l'innalzamento della temperatura di ebollizione di un solvente per l'aggiunta di un soluto non volatile e non elettrolita sono proprietà colligative che vengono utilizzate per la determinazione del peso molecolare.

All'abbassamento crioscopico spesso si ricorre in chimica organica per la caratterizzazione delle molecole a basso peso molecolare. L'abbassamento crioscopico, $T_f - T$, è legato alla temperatura di fusione del solvente, T_f , al calore latente di fusione, ΔH_f , al peso molecolare del solvente M_1 e del soluto M_2 ed alla quantità di solvente w_1 e soluto w_2 , tramite la relazione:

$$T_f - T = \frac{RT_f^2 M_1 w_2}{\Delta H_f M_2 w_1} \quad \text{eq. 2.8}$$

dove R è la costante universale dei gas.

Si verifica una riduzione dell'abbassamento crioscopico al crescere del peso molecolare del soluto. Poiché la variazione della temperatura per l'abbassamento crioscopico si va sempre più riducendo all'aumentare della diluizione, è richiesta un'apparecchiatura sempre più sensibile e sofisticata. Per misurare il numero delle molecole presenti mediante metodi basati sulle proprietà colligative è necessario utilizzare soluzioni polimeriche diluite. Nella pratica i valori ritrovati per soluzioni diluite di diversa concentrazione vengono poi estrapolati a diluizione infinita mediante opportune tecniche di linearizzazione.

2.4.1.2 Pressione osmotica

La pressione osmotica è, tra i metodi di misura basati sulle proprietà colligative, sicuramente la più utilizzata. La misura della pressione osmotica può essere effettuata con un osmometro a membrana. Sui due lati di una membrana semipermeabile, tipicamente fatta in cellophane, vengono poste la soluzione polimerica ed il solvente puro. La membrana è una sorta di setaccio molecolare che viene scelto in modo da essere permeabile alle molecole di solvente ma non alle macromolecole. Al di sopra di un certo peso molecolare la velocità di diffusione del polimero attraverso la membrana risulta talmente bassa da poterlo assumere come comportamento ideale. Per raggiungere l'equilibrio il sistema ha bisogno di aumentare la pressione all'interfaccia membrana/solvente puro. Quindi può essere misurata una pressione osmotica π per

soluzioni polimeriche di diversa concentrazione. Il peso molecolare medio delle macromolecole in soluzione può essere valutato in accordo con la seguente relazione:

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0} = \frac{RT}{M} \quad eq. 2.9$$

dove π = pressione osmotica (g/cm²), c = concentrazione, g/cm³, T = temperatura assoluta in °K, M = peso molecolare in g/mol, R = costante universale dei gas uguale a 8.48×10^4 gcm/mol K.

La preparazione della membrana risulta spesso laboriosa e l'equilibrio viene raggiunto piuttosto lentamente. Inoltre la pressione osmotica π decresce velocemente al crescere del peso molecolare. Gli osmometri a membrana permettono di determinare pesi molecolari compresi tra 20000 e 50000 g/mol, mentre per pesi molecolari minori di 20000 g/mol viene utilizzato l'osmometro a tensione di vapore dove non è presente nessuna membrana.

Nell'osmometro a tensione di vapore una goccia di soluzione polimerica ed una goccia di solvente puro vengono posti su due termistori adiacenti. La variazione di temperatura che risulta dalla differente evaporazione e condensazione può essere calibrata in termini di peso molecolare medio del soluto. Il metodo è rapido, benché diverse concentrazioni ed estrapolazioni a diluizione infinita sono spesso necessarie. Sono tutti comunque metodi che richiedono un giorno di lavoro per ottenere una singola misura di peso molecolare.

2.4.1.3 Light Scattering

Un altro metodo assoluto per la determinazione del peso molecolare si basa sul fenomeno della diffusione della luce ad opera di piccole particelle (light scattering). Sciogliendo le macromolecole di polimero in un adatto solvente, la luce diffusa dal polimero è maggiore di quella diffusa dal solvente, per cui l'intensità della radiazione

Capitolo 2 Parte Sperimentale

diffusa ad alcuni angoli di incidenza può essere utilizzata per la determinazione del peso molecolare. La relazione utilizzata è quella di Debye:

$$\frac{H'c}{K} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c \quad \text{eq. 2.10}$$

in cui H' è una costante che include i fattori geometrici e tiene conto della variazione dell'indice di rifrazione con la concentrazione del polimero per il particolare sistema polimero-solvente in esame ad una certa lunghezza d'onda della radiazione incidente. Quest'ultimo parametro viene generalmente valutato, in un esperimento eseguito a parte, ricorrendo all'uso di un diffrattometro differenziale con misure dell'intensità della radiazione diffusa in funzione dell'angolo θ e della concentrazione c .

Il secondo coefficiente viriale A_2 e la forma della funzione complessa $P(\theta)$ vengono generalmente ottenuti da determinazioni sperimentali. Il fattore k , relativo alla intensità della luce diffusa, viene derivato mediante un galvanometro leggendo I_g quando la fotocellula collegatagli è ad un angolo θ dalla direzione del raggio incidente.

Lo svantaggio di questo metodo è la presenza, nella soluzione, di particelle di pulviscolo o, anche, particelle di polimero coagulato. Anche una bassa concentrazione di queste particelle riesce a generare errori sull'intensità della radiazione diffusa da queste particelle nel polimero in soluzione. La rimozione della polvere mediante ultracentrifugazione della soluzione può essere un utile espediente per risolvere questi inconvenienti. La stessa ultracentrifuga può essere convenientemente utilizzata per determinare la distribuzione dei pesi molecolari. Sotto campi gravitazionali eccezionalmente elevati, i polimeri si separano dalla soluzione così come fanno delle goccioline passando attraverso un fluido viscoso, in accordo con la legge di Stokes. In un'ultracentrifuga il moto Browniano delle molecole è esattamente bilanciato da un campo centrifugo e viene misurata la velocità di sedimentazione.

Un grosso vantaggio dell'ultracentrifuga è che è ottenibile l'intera distribuzione delle masse molecolari dai pesi molecolari medi e non solo di una frazione più o meno ampia. Non solo \overline{M}_w viene misurato sperimentalmente, ma anche \overline{M}_v e \overline{M}_n vengono direttamente determinati, senza ricorrere a modelli matematici.

2.4.2 Metodi relativi

I metodi relativi sono sicuramente i più diffusi in quanto i risultati sono ottenibili in modo più semplice ed economico, anche se, come detto in precedenza, per trasformare l'informazione ottenuta dalla misura in valore di peso molecolare medio occorre calibrare il metodo utilizzando una delle tecniche assolute viste in precedenza.

2.4.2.1 Viscosimetro

Una proprietà idrodinamica delle macromolecole in soluzione, che dipende dal peso molecolare, è la loro viscosità. Diversamente dai metodi precedentemente esaminati per ottenere pesi molecolari, le misure di viscosità non danno valori assoluti. Tuttavia queste determinazioni vengono eseguite facilmente e trovano un vasto impiego nella valutazione del peso molecolare di un dato campione. Bisogna utilizzare standard di peso molecolare a concentrazione nota per determinare, da misure di viscosità in funzione della concentrazione, il peso molecolare. L'aggiunta di macromolecole di un polimero ad un dato solvente, invariabilmente aumenta la viscosità, rispetto a quella del solvente puro. Per correlare questo incremento alle proprietà del soluto si utilizzano un certo numero di funzioni delle viscosità misurabili. Un'importantissima proprietà è rappresentata dalla viscosità intrinseca, indicata con η dalla quale siamo in grado di ricavare il peso molecolare medio viscosimetrico. I tempi di misura sono anche in questo caso relativamente lunghi, ma essendo l'apparecchiatura concettualmente semplice e relativamente poco costosa il metodo è abbastanza utilizzato, anche a livello industriale, soprattutto per polimeri come PA6, PA6,6, PET,

PBT che sono solubili solo in solventi particolari, poco compatibili con le strumentazioni delle altre tecniche di misura.

2.4.2.2 Melt Flow Index

La viscosità di un polimero allo stato fuso è, anch'essa, fortemente influenzata dal suo peso molecolare medio, e la tecnica di misura del Melt Flow Index (MFI) consiste nel misurare la quantità di materiale che fuoriesce in 10 minuti da un capillare di definite dimensioni, ad una certa temperatura e sotto l'azione di uno sforzo (peso) definito. Il valore noto come MFI, espresso in g/10min, non è facilmente traducibile in valore medio di peso molecolare, tuttavia è una tecnica molto diffusa perchè consente in tempi brevi (poche decine di minuti), senza l'impiego di solvente e con costi di investimento contenuti, di ottenere informazioni sulla fluidità di un materiale. Misure di questo tipo vengono quindi eseguite per controllare la qualità del prodotto in ingresso, ovvero la corrispondenza della fluidità ai valori di riferimento della scheda tecnica del materiale.

2.4.2.3 Cromatografia

La metodologia che attualmente è di più largo utilizzo per il frazionamento dei polimeri polidispersi e la contemporanea determinazione della curva di distribuzione dei pesi molecolari è basata sui metodi cromatografici. Ogni processo cromatografico si basa sulla distribuzione selettiva dell'analita tra la fase mobile e la fase stazionaria di un dato sistema cromatografico. Nella cromatografia liquida il processo di separazione può essere descritto dall'equazione:

$$V_R = V_0 + k_d V_i \quad eq. 2.11$$

dove il coefficiente di distribuzione K_d rappresenta il rapporto tra la concentrazione di analita presente nella fase stazionaria e nella fase mobile. K_d è legato alla variazione di energia libera di Gibbs riferita alla distribuzione dell'analita tra la fase mobile e la fase stazionaria.

Capitolo 2 Parte Sperimentale

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln k_d \quad eq. 2.12$$

$$k_d = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) \quad eq. 2.13$$

La variazione di energia libera di Gibbs può essere dovuta a due differenti effetti:

- All'interno dei pori, i quali hanno dimensioni limitate, le macromolecole non possono occupare tutte le possibili conformazioni e, quindi, l'entropia conformazionale ΔS decresce.
- le macromolecole penetrando nei pori possono interagire con le pareti causando una variazione dell'entalpia ΔH .

In generale il coefficiente di distribuzione può essere espresso come:

$$k_d = K_{SEC} K_{LAC} \quad eq. 2.14$$

dove K_{SEC} si basa sulle interazioni entropiche, mentre K_{LAC} è caratterizzato dalle interazioni entalpiche. Quando predomina l'effetto entropico si parla di metodo ad esclusione sterica, mentre se predomina l'effetto entalpico si parla di metodo di adsorbimento.

Nella cromatografia di adsorbimento, LAC, la separazione avviene attraverso le interazioni di adsorbimento tra le macromolecole e la fase stazionaria.

Nella cromatografia ad esclusione sterica SEC, invece, la separazione è legata al volume idrodinamico delle molecole¹. Questa è la tecnica maggiormente utilizzata per la caratterizzazione dei polimeri e trae origine dagli esperimenti di Flodin e Moore. Flodin e collaboratori idearono un metodo di separazione in cui un polimero idrosolubile veniva eluito su una colonna impaccata contenente un polimero idrofilo reticolato, opportunamente rigonfiato da un solvente (eluente). Moore, invece, sviluppò una tecnica per la separazione di polimeri organici idrofobi mediante una colonna impaccata con polistirene reticolato, rigonfiato dal liquido eluente.

Il principio, su cui la tecnica risulta fondata, è il seguente: il materiale polimerico da frazionare viene sciolto in un opportuno solvente, in questo le singole macromolecole

Capitolo 2 Parte Sperimentale

assumono la forma di un gomito statistico (random coil) avente un proprio caratteristico volume idrodinamico, dipendente dalla misura in cui le interazioni intramolecolari risultano favorite rispetto a quelle con le molecole di solvente. Quando la soluzione attraversa la colonna impaccata, le macromolecole di maggiori dimensioni non possono penetrare in nessuno dei pori presenti sulle particelle di gel e, pertanto, verranno eluite dal solvente uscendo rapidamente dalla colonna cromatografia (limite di esclusione); le macromolecole di minori dimensioni possono invece diffondere attraverso tutti i pori presenti nelle particelle di gel e verranno pertanto eluite per ultime ad un volume pari alla somma del volume interstiziale e di quello dei pori (limite di permeazione). Le macromolecole con dimensioni intermedie potranno invece penetrare solo nei pori con una dimensione superiore ad un certo valore, quindi, saranno eluite ad un volume di eluizioni definito come:

$$V_R = V_0 + K_{SEC}V_i \quad eq. 2.15$$

dove K_{SEC} è la costante di equilibrio di un campione nella cromatografia ad esclusione sterica ($0 < K_{SEC} < 1$).

La risoluzione di un metodo cromatografico dipende da due processi: il processo di separazione e il processo di dispersione. Il processo di separazione nella fase stazionaria controlla la differente migrazione delle molecole e nel caso della SEC si devono includere anche tutti i meccanismi di permeazione delle molecole all'interno del riempimento della colonna². Il processo di dispersione determina l'allargamento della banda che è influenzato dalla diffusione delle molecole e dal riempimento della colonna.

La determinazione della IPD e del peso molecolare medio è resa possibile da una corretta retta di calibrazione generata dalla relazione del peso molecolare del polimero con il volume o tempo di ritenzione. In condizioni isoterme, e a velocità di flusso costante, il volume di ritenzione, cioè il volume d'eluente necessario per allontanare completamente dalla colonna il campione polimerico, è una funzione esclusiva del volume idrodinamico del polimero in quello specifico solvente. Di conseguenza è possibile costruire una curva di calibrazione, per differenti tipi di polimeri, ricorrendo a

Capitolo 2 Parte Sperimentale

polimeri monodispersi, dal peso molecolare noto, mediante cui è poi possibile determinare la curva di calibrazione tra il peso molecolare e il tempo (volume) di ritenzione. La distribuzione dei pesi molecolari può essere trovata riportando le concentrazioni relative del polimero nell'eluato in funzione del volume di eluente utilizzato o il tempo di ritenzione e valutando successivamente il peso molecolare della frazione scelta come riferimento. La risposta è una curva continua direttamente correlata alla funzione di distribuzione dei pesi molecolari.

Le informazioni ottenibili da questa tecnica sono pertanto assai più 'ricche' di quelle ottenibili con ogni altro singolo metodo di misura e considerando che tali informazioni possono essere ottenute in 20-30 minuti, spiega perchè oggi questa tecnica è largamente utilizzata.

In una SEC ideale la separazione è dovuta esclusivamente alla variazione di conformazione delle macromolecole e quindi il $\Delta H \sim 0$, per cui la costante di equilibrio diventa:

$$K_{SEC} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad eq. 2.16$$

È quindi molto importante scegliere un'appropriata fase mobile in modo da escludere o minimizzare le interazioni con la fase stazionaria. Quando l'entropia conformazionale decresce ($\Delta S < 0$), il coefficiente di distribuzione delle SEC ideale è $K_{SEC} < 1$. Il valore massimo $K_{SEC} = 1$ si ottiene quando la variazione dell'entropia conformazionale tende a zero e questo avviene quando tutto il volume dei pori è accessibile alle macromolecole (limite di separazione). Per molecole grandi il valore di K_{SEC} tenderà a zero perché le dimensioni di queste molecole proibiscono la diffusione del soluto nei pori del gel (limite di esclusione). Se l'effetto entalpico, dovuto ad interazioni elettrostatiche tra le macromolecole e la parete dei pori, deve essere tenuto in considerazione si ottiene il coefficiente di distribuzione K_d della SEC reale definito come segue:

$$k_d = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) = k_d \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = K_{SEC} K_{LAC} \quad eq. 2.17$$

In questo caso il volume di ritenzione è funzione di K_{SEC} e di K_{LAC} :

$$V_R = V_0 + K_{SEC}V_i + V_{stat}K_{LAC} \quad eq. 2.18$$

Colonne per SEC

L'intera separazione avviene all'interno del volume dei pori i quali solitamente rappresentano il 30-40% del volume totale della colonna. Per ottenere una buona efficienza di separazione, quindi, sono richieste colonne molto lunghe o set di colonne. La lunghezza delle colonne per SEC è generalmente di 25-60 cm e spesso vengono utilizzati set di 2 o 4 colonne. Per separazioni analitiche vengono utilizzate colonne con diametro di 5-8 mm, mentre per applicazioni semipreparative si utilizzano diametri di 22-25 mm.

Riempimenti con particelle piccole danno origine ad un numero di piatti teorici elevato per metro di colonna in quanto permettono una densità di riempimento maggiore. Ovviamente particelle piccole permettono una migliore efficienza di separazione, ma fanno aumentare molto la pressione che è legata alla velocità di flusso e alla viscosità della fase mobile. È possibile definire una velocità di flusso ottimale di fase mobile alla quale si ottiene il valore massimo di piatti teorici.

L'altezza del piatto teorico è data dall'equazione di Van Deemter:

$$H = A + \frac{B}{v} + C_v \quad eq. 2.19$$

dove v è la velocità di flusso e A , B e C sono delle costanti associate alla diffusione vorticoso, diffusione longitudinale e al trasferimento di massa³. La diffusione vorticoso non dipende da v , la diffusione longitudinale decresce con l'aumento di v e il trasferimento di massa aumenta linearmente con v , quindi, la somma di questi tre termini dà origine ad una curva con un minimo.

Ci sono alcune limitazioni nella scelta delle dimensioni della colonna:

- In una data fase mobile la lunghezza totale è limitata dalla pressione prodotta dalla velocità di flusso ottimale.

- La riduzione della velocità di flusso non è una buona soluzione perché si ottiene una rapida diminuzione del numero dei piatti teorici come stabilito dall'equazione di Van Deemter
- In generale è meglio applicare una temperatura elevata la quale riduce la viscosità della fase mobile e quindi riduce la pressione.

Fase stazionaria

Il riempimento maggiormente utilizzato nelle colonne è a base di silice porosa o di gel organici semirigidi, in molti casi copolimeri di stirene e divinilbenzene. Questi riempimenti sono adatti per solventi organici non acquosi. Solitamente particelle sferiche risultano essere migliori di quelle con forma irregolare. Si può effettuare la separazione in fase normale in cui si utilizzano delle fasi stazionarie che sono più polari della fase mobile, mentre nel caso delle fasi inverse si utilizzano solventi più polari del riempimento.

Fase mobile

La fase mobile è solitamente costituita da un unico solvente che deve avere i seguenti requisiti:

- solvente termodinamicamente buono per i polimeri
- solvatare il riempimento
- chimicamente inerte rispetto al sistema cromatografico e al campione
- facilmente purificabile e distillabile
- bassa viscosità
- buona trasparenza all'UV
- appropriato indice di rifrazione
- bassa tossicità

Capitolo 2 Parte Sperimentale

Possono essere utilizzati solventi acquosi o organici a seconda della natura del campione polimerico e della colonna. I solventi organici maggiormente utilizzati sono THF, cloroformio, toluene, esteri, chetoni e DMF.

Rivelatori

Quando la molecole del polimero separato lasciano la colonna possono essere rilevate da uno o più detectors il cui segnale rappresenta la concentrazione del polimero con una buona accuratezza.

Tra i detectors si possono distinguere quelli sensibili alla concentrazioni e quelli sensibili alla massa molare.

I detectors, il cui segnale è determinato dalla concentrazione di soluto nella fase mobile, si dividono in due gruppi: selettivi, che misurano una proprietà del soluto, e universali che misurano una proprietà della fase mobile. Tra quelli selettivi quello maggiormente utilizzato è il detector UV che misura l'assorbimento della luce ad una determinata lunghezza d'onda. L'intervallo di lunghezze d'onda che viene considerato è tra 180 e 350 nm per solventi che non influenzano l'assorbimento. I solventi maggiormente utilizzati in SEC non danno alcun assorbimento a basse lunghezze d'onda. Si possono distinguere tre diversi tipi di detector UV: a lunghezza d'onda fissa, a lunghezza d'onda variabile e a diodi. Nei detector a lunghezza d'onda fissa come sorgente di luce viene utilizzata una lampada a bassa pressione di mercurio che emette a 254 nm. Nei detector a lunghezza d'onda variabile la luce monocromatica si ottiene attraverso un insieme di grate olografiche. Il detector a diodi permette la misura simultanea dell'intero spettro UV per ogni punto del cromatogramma. La maggiore differenza tra il detector a lunghezza d'onda variabile e quello a diodi è la posizione del monocromatore rispetto alla cella del campione. In quello a diodi, infatti, il monocromatore è posto nel raggio di luce dietro la cella del campione.

I detectors universali sono generalmente meno sensibili di quelli selettivi e quelli maggiormente utilizzati nell'analisi dei polimeri sono quelli ad indice di rifrazione (RI). Esistono tre tipi di detectors RI: rifrattometro di Fresnel, rifrattometro di deflessione e

rifrattometro interferometrico^{4,5}. Il rifrattometro interferometrico è quello con la maggiore sensibilità.

I detector sensibili alla massa molare sono molto usati in SEC perché forniscono la massa molare per ogni picco cromatografico. Il segnale di questi detectors dipende sia dalla concentrazione sia della massa molare della frazione. I detectors basati sul fenomeno della diffusione della luce ci permettono di determinare direttamente la distribuzione assoluta delle masse molari, mentre quello basato sulla viscosità fornisce la distribuzione della viscosità intrinseca.

2.5 Caratterizzazione cromatografica delle resine epossiacrilate

Le resine epossiacrilate sono state frazionate con Gel Permeation Chromatography semipreparativa (GPC-semiprep), già utilizzata per il frazionamento e caratterizzazione di resine fenolo-formaldeide⁶. Il cromatografo utilizzato è costituito da una pompa isocratica (Waters mod. 515), un rivelatore UV (Waters mod. 2487 dual λ), un rivelatore ad indice di rifrazione (Waters mod. 2414) e raccogliatore di frazioni (Waters Fraction Collector). Viene utilizzata una colonna Polymer Laboratories PLGel 10 μm 300x25mm alla temperatura di 25°C, la cui fase stazionaria è costituita da un copolimero stirene-divinilbenzene, reticolato, la cui struttura tridimensionale è caratterizzata da pori di dimensioni ben precise e consente la separazione di macromolecole con dimensioni simili a quelli dei pori, mentre quelle più grandi vengono eluite dal flusso della fase mobile. L'eluente utilizzato è cloroformio precedentemente filtrato con filtri Millipore con pori del diametro di 0.45 μm , con un flusso di 8 ml/min.

Per effettuare il frazionamento delle resine epossiacrilate è stata preparata per ognuna una soluzione di 20 mg/ml (2% p/v) in CHCl_3 ed è stata eseguita una prima iniezione per valutare il tempo di raccolta delle frazioni più idoneo. Il tempo di raccolta di ciascuna frazione è stato scelto valutando il cromatogramma totale delle resine e cercando di separare, per quanto possibile, i pesi molecolari che presentano picchi

Capitolo 2 Parte Sperimentale

abbastanza separati tra loro. Per tutti gli oligomeri frazionati si è deciso di raccogliere le frazioni ogni 20 secondi.

Le frazioni raccolte sono state caratterizzate con GPC analitica. Per la determinazione dei pesi molecolari sono state utilizzate due colonne Polymer Laboratories del tipo Resipore 300x7.5mm alla temperatura di 35°C; è stato utilizzato, come eluente, tetraidrofurano di grado HPLC (Aldrich) precedentemente degassato per sonicazione con un flusso di 0,8 ml/min.

La curva di calibrazione per la determinazione dei pesi molecolari è stata ottenuta con nove standard di polistirene monodisperso aventi i seguenti valori di peso molecolare medio numerico espressi in g/mole:

$1.28 \cdot 10^6$, $4.26 \cdot 10^5$, $1.517 \cdot 10^5$, $7.22 \cdot 10^4$, $2.85 \cdot 10^4$, $9.86 \cdot 10^3$, $4.95 \cdot 10^3$, $5.8 \cdot 10^2$.

L'elaborazione dei cromatogrammi, effettuata con il software Empower2 Waters, ha permesso di ottenere la curva di calibrazione che è stata calcolata interpolando i dati ottenuti con gli standard di polistirene con l'equazione del tipo :

$$\log M_n = a + bT + cT^2 \quad eq. 2.20$$

dove T = tempo di ritenzione e *a*, *b*, *c*, sono coefficienti numerici ricavati sperimentalmente.

Le frazioni che presentavano lo stesso peso molecolare sono state riunite, mentre quelle che presentavano una distribuzione polidispersa di pesi molecolari sono state nuovamente separate. Ogni frazione ottenuta è stata successivamente caratterizzata con GPC analitica e spettroscopia ¹H-NMR. In questo modo è stato stimato il numero di gruppi funzionali acrilici sui terminali di catena e il grado di ramificazione in funzione del grado di polimerizzazione.

2.6 Registrazione degli spettri ^1H -NMR

La Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica molto potente che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei composti in esame.

La spettroscopia NMR misura l'assorbimento di radiazione elettromagnetica in molecole immerse in un forte campo magnetico. Questo assorbimento avviene ad opera dei nuclei di particolari atomi, tipicamente ^1H o ^{13}C . Quindi con la spettroscopia NMR si esaminano direttamente i nuclei atomici e non gli elettroni. Ogni informazione sull'intorno chimico viene dedotta osservando il comportamento dei nuclei atomici. NMR è in grado di fornire, quindi, informazioni riguardo il tipo e il numero di gruppi terminali presenti in un campione polimerico.

Gli spettri ^1H -NMR delle resine epossiacrilate e delle frazioni sono stati registrati a temperatura ambiente ad una frequenza di 300 MHz, con una ampiezza spettrale di 5000 Hz con l'acquisizione di almeno 16 fids. La quantità di prodotto inserito all'interno dei tubi varia nell'intervallo da 2 a 3 mg e viene disciolto in CDCl_3 . Negli stessi tubi viene, successivamente, addizionata un'ulteriore quantità di campione in modo da rendere la soluzione più concentrata e permettere l'acquisizione degli spettri ^{13}C -NMR. Gli spettri vengono registrati ad una frequenza di 400 MHz e vengono acquisiti gli spettri ^{13}C -NMR disaccoppiati dal protone, che fa sì che tutti i multipletti, riconducibili ad accoppiamenti ^{13}C - ^1H si riducano in segnali di singoletto, il DEPT (Proton-Off-Resonance-Decoupling) che ci permette la distinzione tra atomi di carbonio primari (CH_3), secondari (CH_2), terziari (CH) e quaternari (C), e spettri bidimensionali (HETCOR) che rendono possibile una attribuzione mutua univoca dei segnali ^{13}C e ^1H .

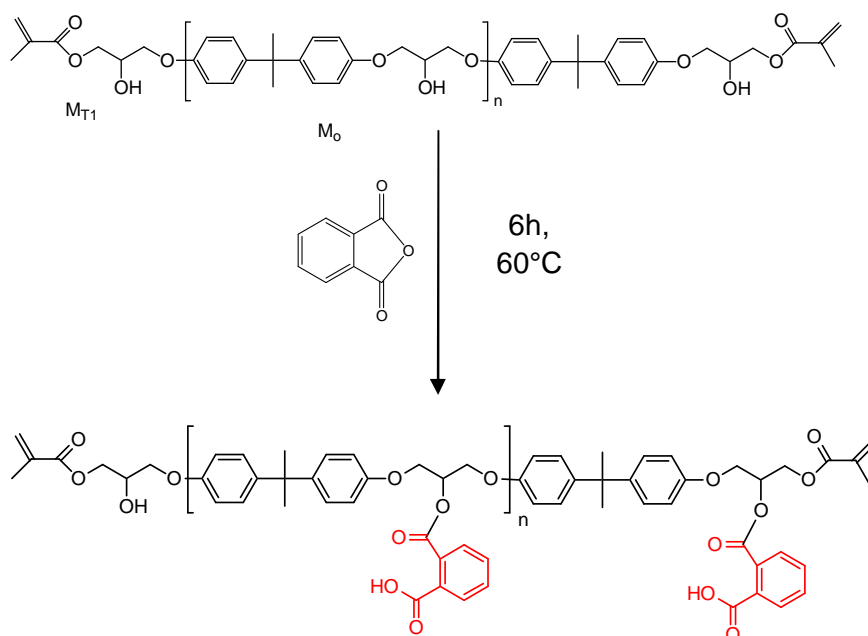
2.7 Determinazione delle moli di gruppi ossidrilici per unità di massa

La determinazione del numero di moli di gruppi ossidrilici contenuti nelle resine epossiacrilate è stata effettuata tramite una reazione di acetilazione dei gruppi ossidrilici⁷. Come reattivo acetilante è stata utilizzata anidride acetica (J.T. Baker, 150 g, b.p. = 140°C) disciolta in 350 g di piridina (Riedel-de Haën) anidrificata di fresco. La titolazione di questi gruppi è stata condotta su un campione di 250 mg di oligomeri in 10 ml di piridina, scaldando a 35-40°C. Dopo completa dissoluzione del campione è stata aggiunta la soluzione acetilante (10 ml). Con la metodologia precedentemente descritta sono stati preparati 4 campioni contenenti gli oligomeri studiati che sono stati posti in stufa per 70 minuti a 110 °C. Sono stati preparati altrettanti campioni *bianchi* utilizzati come riferimento per la titolazione indiretta. La titolazione è stata condotta con NaOH 1M, usando come indicatore acido-base giallo di alizarina (Carlo Erba) che mostra un viraggio dal giallo al viola in un intervallo di pH da 11 a 13. Le moli di NaOH utilizzate durante la titolazione corrispondono alle moli di acido acetico sviluppato in seguito alla reazione di acetilazione. Dalla differenza tra le moli calcolate dal campione di riferimento e quelle relative ai campioni sono state determinate le moli reattive dei gruppi OH contenuti in 1 g di resina.

2.8 Modifica chimica della resina VE 101 con anidride ftalica

La resina B è stata modificata chimicamente per reazione di esterificazione con anidridi sui gruppi OH secondari.

La resina B è stata modificata chimicamente per reazione di esterificazione con anidridi sui gruppi OH secondari presenti nelle catene dell'oligomero epossidimetacrilato. In un pallone a due colli sono stati disciolti in cloroformio anidro la resina B e l'anidride ftalica con un rapporto di moli reattive pari a 1:1. Dopo aver aggiunto l'1% di 4-(dimetilammino)piridina (DMPA), la miscela è mantenuta a refluxo per 6 h a 60°C e la reazione è stata seguita con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. Il prodotto ottenuto è stato ridisciolti in CH_2Cl_2 ed è stato estratto più volte con una soluzione acquosa di NaHCO_3 con pH di 8-8.5. Alla fase organica estratta è stato aggiunto Na_2SO_4 e filtrata. L'oligomero modificato purificato è stato filtrato, seccato a pressione ridotta e caratterizzato con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e GPC (vedi schema 2.6).

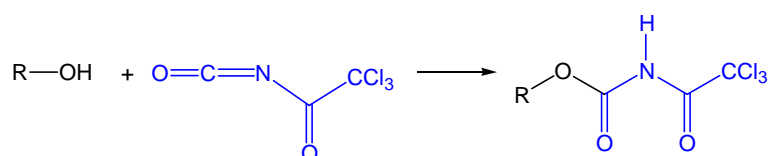


Schema 2.7 Reazione della resina B con l'anidride ftalica

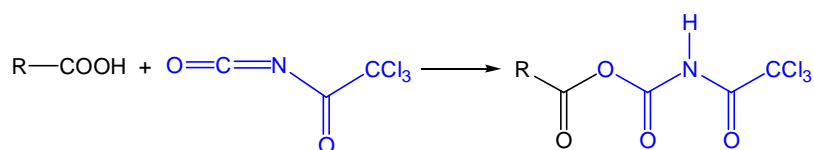
2.9 Determinazione quantitativa dei gruppi protici con spettroscopia

NMR

Un modo efficiente per caratterizzare i gruppi terminali delle resine epossidiche sfrutta il tricloroacetilisocianato (TAI) il quale è in grado di reagire rapidamente e quantitativamente con i gruppi funzionali protici^{8,9} quali idrossili, amminogruppi, carbossili per dare i corrispondenti addotti mostrati nelle reazioni seguenti:



a) tipo 1



b) tipo 2

Schema 2.8 Adotti ottenuti dalla reazione con TAI

I segnali dei protoni immidici, presenti nello spettro ¹H NMR, si osservano in una zona di solito libera da altri segnali. Inoltre la reazione può essere condotta direttamente nel tubo utilizzato per la registrazione dello spettro ¹H-NMR a temperatura ambiente. Precedenti autori hanno riportato che la reazione del TAI con acidi carbossilici a basso peso molecolare forma prodotti instabili, mentre con composti ad alto peso molecolare genera di solito prodotti stabili.

Per il protone immidico degli addotti di tipo 1 (*schema 2.8 a*) si ottiene un segnale a $\delta \approx 8 - 9$ ppm, per il protone immidico degli addotti di tipo 2 (*schema 2.8 b*) si ottiene un segnale a $\delta \approx 10 - 12$ ppm. Il TAI può essere aggiunto in eccesso per poter ottenere la completa esterificazione di tutti i gruppi ossidrilici dell'oligomero modificato, poiché è aprotico e non mostra segnali di risonanza nella zona d'interesse. Questo metodo

risulta particolarmente utile per determinare il contenuto di gruppi acidi e ossidrilici nei polimeri di sintesi. Il metodo descritto è stato usato per determinare il rapporto tra la concentrazione molare dei gruppi acidi per grammo di resina modificata e quella dei gruppi ossidrilici dell'oligomero non modificato. La reazione è stata condotta direttamente nel tubo utilizzato per la registrazione degli spettri $^1\text{H-NMR}$. Inoltre questa metodologia è stata impiegata per determinare la percentuale in moli di gruppi ossidrilici laterali esterificati con anidride ftalica dell'oligomero VE101.

2.10 Calorimetria differenziale a scansione

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) permette di misurare il comportamento termico dei durante il riscaldamento e il raffreddamento a velocità controllate di un materiale polimerico.

Per l'analisi termica dei materiali, prodotti di reazione e lo studio cinetico delle reazioni di polimerizzazione è stato utilizzato un calorimetro differenziale Mettler Toledo mod. 820 calibrato con standard di indio (con purezza del 99,9%, temperatura di fusione $T_f = 156,4$ °C, entalpia di fusione pari a 28,4 J/g) e che usa azoto liquido come liquido criogenico. Un crogiolo contenente il materiale da analizzare e il crogiolo di riferimento sono fissati in posizione simmetrica su un blocco metallico. Il principio di funzionamento della DSC è illustrato in figura 2.1 e si basa sulla differenza di temperatura ΔT che si instaura tra i due crogioli (contrassegnati in fig. 2.1 da S per il campione e da R per il riferimento) dovute alle differenti capacità e conducibilità termiche. In effetti per poter eseguire le misure delle temperature sono presenti 56 termocoppie, 28 delle quali sono posizionate al di sotto del crogiolo contenente il campione e le altre 28 si trovano al di sotto di quello di riferimento (crogiolo vuoto). L'accuratezza raggiunta da questo tipo di strumento varia tra l'1% e il 2%. Il grafico che riporta l'andamento del flusso di calore (dQ/dt) in ordinata e la temperatura (T) in ascissa, è chiamato "termogramma". Per convenzione si assume che il flusso di calore rispetto al riferimento è positivo nel caso di una variazione di temperatura di

trasformazioni esotermiche, viceversa una deflessione negativa per trasformazioni endotermiche.

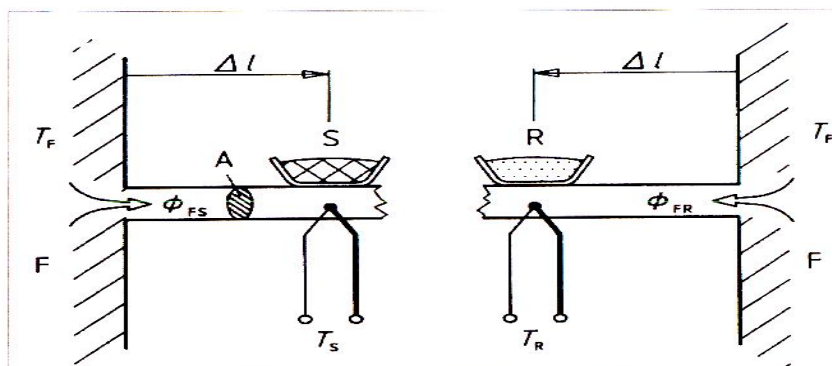


Fig 2.1 Schema di funzionamento del calorimetro differenziale

Durante il riscaldamento dei materiali polimerici semicristallini si hanno alcune variazioni strutturali importanti come la transizione vetrosa, la fusione e la cristallizzazione. Questi fenomeni strutturali sono associati variazioni di entalpia. In generale è possibile esprimere l'entalpia H :

$$H = H(T, p, \xi) \quad \text{eq. 2.21}$$

dove T rappresenta la temperatura del sistema, p la sua pressione ed ξ la composizione. Considerando un sistema a pressione e composizione costante:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT \quad \text{eq. 2.22}$$

Inoltre essendo la camera riscaldata a volume costante ed isolata dall'esterno (adiabatica) è possibile scrivere:

$$dH = dQ_p = C_p \cdot dT \quad \text{eq. 2.23}$$

dove è Q_p calore scambiato a pressione costante, C_p capacità termica del sistema a pressione costante. Il flusso di calore Φ all'interno del sistema può quindi essere espresso come la variazione del calore a pressione costante nell'unità di tempo:

Capitolo 2 Parte Sperimentale

$$\Phi = \frac{dQ_p}{dt} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} \cdot \frac{dT}{dt} = C_p \cdot \beta \quad \text{eq. 2.24}$$

dove β rappresenta la velocità scelta per il riscaldamento o il raffreddamento.

Facendo riferimento alla figura 2.1, l'equazione di Biot-Fourier definisce il flusso di calore che attraversa una sezione di area A come:

$$\Phi = -A \cdot \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{eq. 2.25}$$

$\lambda \left[\frac{W}{m \cdot ^\circ K} \right]$ rappresenta la conducibilità termica del materiale. Considerando una situazione stazionaria all'interno del DSC è possibile definire i flussi relativi ai due porta campioni come:

$$\Phi_{FS} = \frac{\lambda A}{l} \cdot (T_F - T_S) \quad \text{eq. 2.26}$$

$$\Phi_{FR} = \frac{\lambda A}{l} \cdot (T_F - T_S) \quad \text{eq. 2.27}$$

dove il termine $\frac{\lambda A}{l}$ è funzione delle caratteristiche fisico-geometriche del calorimetro.

Essendo il sistema perfettamente simmetrico una volta raggiunte le condizioni di equilibrio si avrà:

$$\Phi_{FS} = \Phi_{FR} \quad \text{ovvero} \quad T_R = T_S \quad \text{eq. 2.28}$$

Supponendo che all'interno del porta campione S avvenga una reazione esotermica, per es. una cristallizzazione, questa genererà un flusso addizionale (Φ_r) che produrrà un aumento della temperatura del campione T_S . La situazione di non equilibrio generata dalla differenza $T_F - T_S$ produce una diminuzione del flusso Φ_{FS} . Non essendo avvenuta nessuna reazione nel porta campione R e quindi nessuna variazione di flusso, il sistema raggiunge dopo un certo tempo il nuovo equilibrio:

$$\Delta\Phi_{FS} - \Delta\Phi_{FR} = \Phi_r = -\frac{\lambda A}{l} \cdot (T_S - T_R) = -\frac{\lambda A}{l} \cdot \Delta T_{SR} = -K \cdot \Delta T \quad \text{eq. 2.29}$$

K viene definita costante del calorimetro. Per convenzione:

- REAZIONE ENDOTERMICA (transizione vetrosa, fusione) $\Phi_r > 0 \Rightarrow \Delta T < 0$
- REAZIONE ESOTERMICA (cristallizzazione) $\Phi_r > 0 \Rightarrow \Delta T > 0$

L'analisi termica di un materiale polimerico, generalmente permette la determinazione delle due transizioni termiche tipiche dei polimeri, la transizione vetrosa (T_g), la temperatura di fusione T_m e di cristallizzazione (T_c).

2.10.1 Transizioni termiche dei polimeri

- *transizione vetrosa* (caratterizzata dalla sua temperatura T_g) : tale transizione è associata alla frazione amorfa di un materiale polimerico, è una transizione di secondo ordine e rappresenta la temperatura critica al di sotto della quale il polimero ha un comportamento vetroso, cioè dal punto di vista meccanico si comporta come un materiale fragile; mentre a $T > T_g$ il materiale ha comportamento viscoelastico. Nel termogramma DSC la transizione vetrosa si osserva durante il processo di riscaldamento come una variazione endotermica della capacità termica (ΔC_p). La temperatura di transizione vetrosa è quella a cui si osserva l'inizio della variazione di C_p (*temperatura di onset*).

La transizione vetrosa indica un cambiamento delle proprietà viscoelastiche del polimero, infatti a una $T > T_g$ sono possibili movimenti rotazionali e/o traslazionali attorno ai legami di valenza presenti nella catena macromolecolare.

In materiali reticolati la temperatura di transizione vetrosa può essere un indice del grado di reticolazione raggiunto : in generale i materiali reticolati esibiscono

T_g elevate poiché la formazione del reticolo tridimensionale inibisce fortemente i movimenti possibili alle molecole.

- *cristallizzazione/fusione* : per i polimeri con elevata tendenza a cristallizzare si osserva, durante il riscaldamento, un picco endotermico alla temperatura di fusione (T_m) relativo alla frazione cristallina del materiale. Durante il raffreddamento, viceversa, si osserva un picco esotermico con un massimo alla temperatura T_c dovuto alla cristallizzazione del polimero.

2.10.2 Studio delle cinetiche di reazione con metodo calorimetrico

Le reazioni polimerizzazione termo e fotoiniziate possono essere seguite registrando il calore sviluppato a pressione costante (entalpia di reazione) con il calorimetro DSC. Nel caso della polimerizzazione termoiniziata è possibile utilizzare due diversi metodi :

1. **riscaldamento dinamico**, il campione è posto nel crogiolo e viene riscaldato a velocità controllata in un range di temperatura adeguato alla reazione studiata, durante questo segmento di misura viene registrata la temperatura di transizione vetrosa della miscela non reticolata e l'entalpia di reazione, inoltre si determina l'intervallo di temperatura in cui avviene la polimerizzazione. Al primo riscaldamento in genere seguono un raffreddamento rapido e un secondo riscaldamento che permette di rilevare la T_g del sistema ormai reticolato e di verificare l'esistenza di eventuali reazioni di *post curing*, cioè si può determinare se la reazione durante il primo riscaldamento è arrivata a completamento. I termogrammi riportano in ascissa il tempo e in ordinata il flusso di calore.
2. **misura in condizioni isoterme**, in questo caso viene misurata l'entalpia di reazione a una data temperatura in funzione del tempo di reazione. i termogrammi riportano in ascissa il tempo di reazione e in ordinata il flusso di calore.

Capitolo 2 Parte Sperimentale

Le reazioni fotoiniziate sono state studiate con il metodo **fotocalorimetrico** (Foto-DSC). Le misure sono state eseguite in condizioni isoterme e viene misurata l'entalpia di reazione in funzione del tempo di irraggiamento UV. Il campione posto in un crogiolo senza coperchio è stato irradiato tramite una fibra ottica, con una sorgente UV emessa da una lampada a mercurio a media pressione (Oriel Instruments mod. 6292), munita di otturatore e concentratore di raggio, con una irradianza di 200 W/m² a 365 nm.

Nel presente studio le reazioni termoiniziate sono state studiate con il metodo di riscaldamento dinamico nelle seguenti condizioni :

- I. primo riscaldamento : da 50° a 250°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min
- II. raffreddamento : da 250°C a 50°C a -30°C/min
- III. secondo riscaldamento : da 50°C a 250 °C a 10°C/min

Sono state inoltre studiate le stesse reazioni in condizioni isoterme a tre temperature scelte in seguito agli esperimenti con riscaldamento dinamico : 90°C, 105°C, 125°C.

Le reazioni fotoiniziate sono state studiate in condizioni isoterme alla temperatura di 50°C, con un tempo di irraggiamento di 6 minuti, seguito da 1 minuto di senza esposizione alla radiazione (buio) e successivamente un altro minuto di illuminazione allo scopo di verificare l'esistenza di eventuali reazioni di post curing. Tutte le misure sono stata eseguite con flusso di aria di 70 ml/min.

Il grado di conversione del gruppo reattivo in esame è stato calcolato dai dati calorimetrici con la formula riportata nell'equazione 2.30 :

$$p_t^T = \frac{[M_0] - [M_t]}{[M_0]} = \frac{\Delta H_t(r)}{\Delta H_0(r)} \quad eq. 2.30$$

dove p_t^T è la conversione ($0 < p \leq 1$), $[M_0]$ ed $[M_t]$ sono le concentrazioni della specie monomerica rispettivamente al tempo *zero* e al tempo *t* e ΔH_0 è l'entalpia di reazione quando la conversione è completa ($p = 1$).

2.11 Analisi termogravimetrica (TGA)

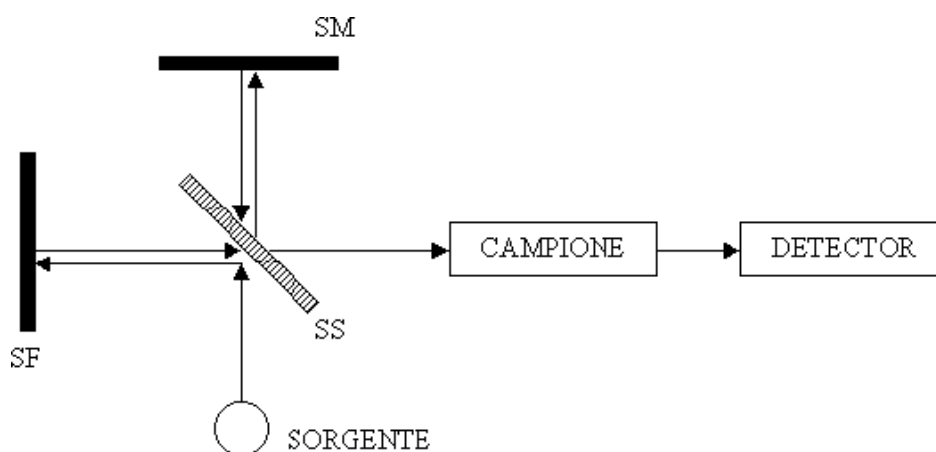
Con l'analisi termogravimetrica è possibile seguire la variazione di peso di un materiale polimerico durante il suo riscaldamento. Con il riscaldamento si ha la termodegradazione del polimero, le curve termogravimetriche descrivono la perdita in peso del materiale in funzione della temperatura e costituiscono un metodo di identificazione dei composti oltre che di valutazione della loro stabilità termica.

Le misure termogravimetriche sono state eseguite con la termobilancia Mettler modello 821 utilizzando quantità di campione da 4 a 8 mg, in un intervallo di temperatura tra 35°C e 900°C. Il campione è collocato all'interno di una fornace dove la temperatura è controllata dal software. Poiché il campione può sviluppare gas corrosivi o reattivi durante il riscaldamento, è presente un flusso di azoto per asportare dalla fornace i gas indesiderati. Il campione viene posto all'interno di un crogiolo di allumina adattato a resistere chimicamente in un intervallo di temperatura compreso tra 35 e 900 °C. Il segnale della TGA è ottenuto riportando la variazione relativa percentuale della massa del campione rispetto al peso iniziale, in funzione della temperatura. L'applicazione della massa percentuale al posto di quella assoluta permette il confronto tra i termogrammi ottenuti su diversi campioni.

La velocità di riscaldamento era regolata dal software in base alla percentuale di massa perduta dal campione (Routine MaxRES). I residui carboniosi sono eliminati dalle ceneri prodotte dalla reazione di pirolisi immettendo aria a 600 °C per convertire il carbone in anidride carbonica. Gli eventuali residui ancora presenti sono di solito attribuiti ad ossidi metallici.

2.12 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

Lo strumento utilizzato per lo studio cinetico e la caratterizzazione dei composti era uno spettrofotometro Bruker mod. IFS88 dotato di sorgente a carburo di silicio ad incandescenza, di un separatore di raggio (*beam splitter*) e di due rivelatori : MCT ad elevata velocità di acquisizione operativo alla temperatura dell'azoto liquido e DGTS a temperatura ambiente. Lo spettrofotometro è dotato di un interferometro di Michelson, il cui schema è riportato in fig. 2.2, Questo è formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (SS), uno fisso (SF) e uno mobile (SM) a radiazione policromatica emessa dalla sorgente arriva allo specchio semitrasparente, dove viene divisa in due parti: una va allo specchio fisso e l'altra allo specchio mobile, che si muove avanti e indietro a velocità costante. Quando le due radiazioni riflesse si riuniscono avvengono fenomeni di interferenza costruttiva o distruttiva, poiché esse hanno percorso cammini ottici diversi. Poiché la posizione dello specchio mobile, e quindi il cammino ottico di una delle radiazioni, varia nel tempo, varieranno nel tempo anche l'interferenza fra le radiazioni e la trasmittanza del campione. Il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo si chiama interferogramma. L'interferometro genera uno spettro di interferenza in presenza del *beam splitter*; il computer interfacciato con lo spettrofotometro applica la trasformata di Fourier allo spettro di interferenza generando uno spettro in funzione della frequenza.



SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DI UNO SPETTROFOTOMETRO FT-IR

Fig 2.2 Schema di funzionamento dello spettrofotometro FT-IR

Questo metodo offre numerosi vantaggi, primo fra tutti la velocità di analisi e acquisizione; inoltre l'assenza di monocromatore porta ad un aumento notevole del rapporto segnale/rumore anche in presenza di campioni con assorbanza elevata poiché l'intera radiazione attraversa il campione. Lo spettro del campione in assorbanza è ottenuto confrontando l'intensità del segnale ottenuto per il campione con quella del segnale del supporto (solitamente KBr).

2.12.1 Real Time FT-nIR

La cinetica delle reazioni (termo e fotoiniziate) di formazione degli IPNs è stata studiata anche con la tecnica della spettroscopia infrarossa in tempo reale che permette l'acquisizione estremamente rapida di un grande numero di spettri infrarossi durante il procedere della reazione. E' stata scelta la regione spettrale del vicino infrarosso (nIR) in un intervallo spettrale tra i 4000 agli 8000 cm^{-1} , poiché negli spettri ottenuti risulta più agevole individuare le bande di assorbimento, relative ai gruppi funzionali coinvolti nelle reazioni di reticolazione per la formazione degli IPN. Nell'intervallo nIR, si osservano generalmente bande di combinazione o bande di overtone (seconda o terza armonica):

- **reazioni termoiniziate** : la miscela reattiva, posta su di una pastiglia di KBr sinterizzato, è stato posto su un apposito portacampioni di alluminio mantenuto alla temperatura costante di 90°C mediante una resistenza elettrica collegata ad un controllore di temperatura interfacciato al computer, la temperatura di reazione è stata monitorata nel tempo con una termocoppia. Durante 60 minuti a 90°C erano acquisiti 360 spettri (risoluzione : 1 spettro ogni 10 s).
- **reazioni fotoiniziate** : la miscela fotopolimerizzabile è irradiata, nel vano portacampione, con una sorgente UV; il computer interfacciato con lo spettrofotometro controlla l'apertura di un otturatore in modo che l'acquisizione degli interferogrammi inizi simultaneamente all'inizio dell'irraggiamento del campione. Per l'acquisizione è stato utilizzato il detector MCT, con una velocità dello specchio mobile di 130 kHz e una risoluzione

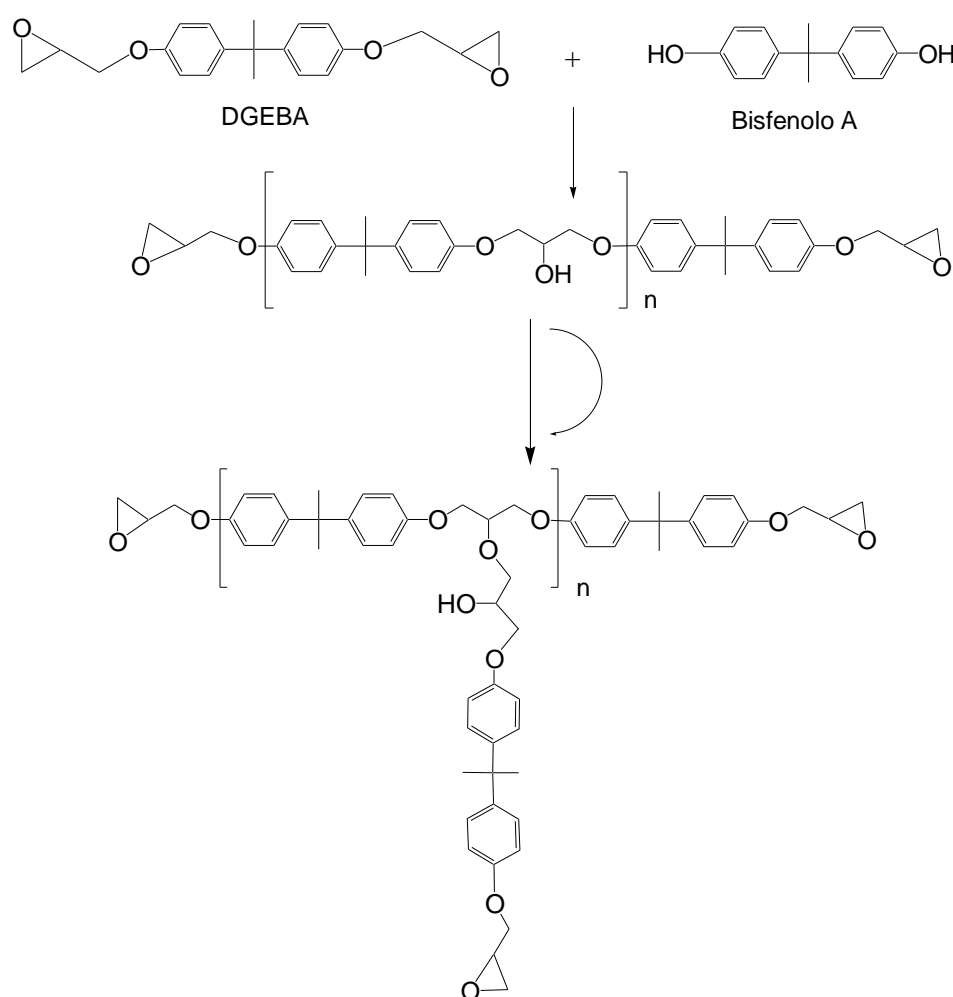
spettroscopica di 16 cm^{-1} . Il tempo di irraggiamento era di 45 sec corrispondenti a 563 spettri (risoluzione : 0.08 sec/spettro). Come sorgente UV è stata utilizzata lampada a mercurio a media pressione Oriel Instruments (modello 6292) erogante 200 W/m^2 a 365 nm.

2.13 Riferimenti bibliografici

-
- ¹ H. Pasch, B. Trathnigg, *HPLC of Polymers*, Ed. Springer, **1999**, p. 17-18
 - ² *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. I, John Wiley & Sons Inc., New York, **1993**
 - ³ W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size exclusion Chromatography*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1979** p
 - ⁴ D. Plerek, T. Pleha, Z. Peyna, *J. Chromatography Sci.* **1976**, *14*, 560
 - ⁵ T. Szychaj, D. Lath, D. Berek, *Polymer, Polymer* **1979**, *20*, 437
 - ⁶ Ping Li, D. W. Coleman, *J. Chromatography A*, **2001**, *914*, 147
 - ⁷ D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Polymer Synthesis : Theory and Practic*, Ed. Springer, Berlin, **2001**
 - ⁸ A. Postma, T.P. Davis, A.R. Donovan et al, *Polymer*, **2006**, *47*, 1899
 - ⁹ A.R. Donovan, G. Moad, *Polymer*, **2005**, *46*, 5005

3.1 Caratterizzazione degli oligomeri epossiacrilati

Le resine epossiacrilate fornite da Polynt SpA, denominate VE 101, VE 250 e VE 100, costituiscono una serie omologa; esse differiscono per il grado di polimerizzazione che varia da 0.2 a 10. Il processo di sintesi industriale, riportato nel Paragrafo 1.2.2, evidenzia la possibilità di formazione di prodotti ramificati e quindi polifunzionali. La reazione di condensazione tra bis-glicidil etero del bisfenolo A (DGEBA) e il bisfenolo A (BPA) è riportata nello schema 3.1 :



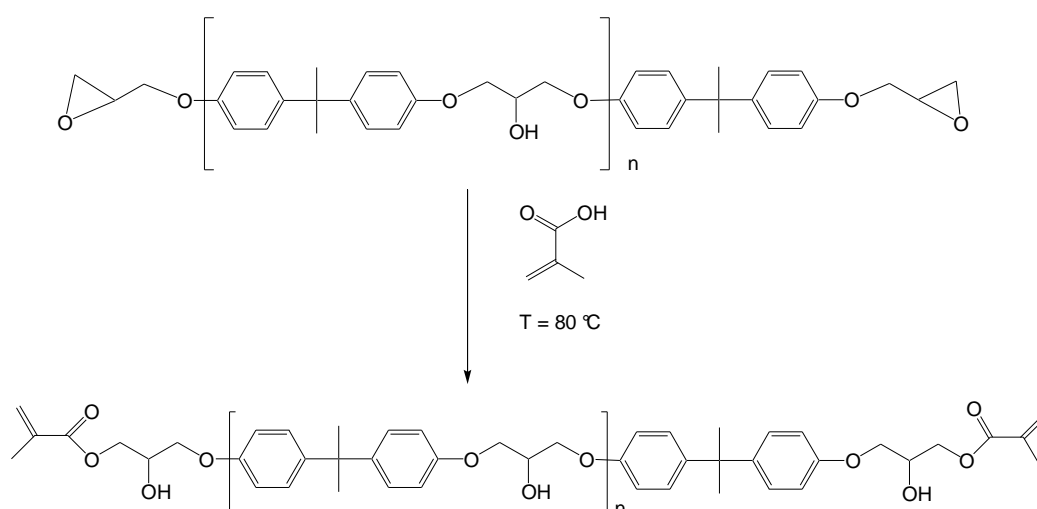
Schema 3.1 Reazione di policondensazione tra DGEBA e bisfenolo A.

Lo schema 3.1 indica che, all'aumentare del grado di polimerizzazione, aumenta la probabilità di reazione tra il gruppo epossidico del DGEBA e uno dei gruppi ossidrilici laterali della catena oligomerica formando catene ramificate con un numero di funzioni epossidiche maggiori di 2. Il grado di polimerizzazione di questi oligomeri

Capitolo 3 Risultati e Discussione

dipende essenzialmente dal rapporto stechiometrico tra DGEBA e BPA, dal tempo e dalla temperatura della reazione. Nella produzione industriale il rapporto DGEBA/BPA usato è di solito variabile tra 2 e 0.5, mentre il tempo di reazione varia tra 1 e 5 ore ad una temperatura mediamente superiore ai 150°C.

La successiva reazione di metacrilazione (Schema 3.2) potrebbe complicare ulteriormente la valutazione della funzionalità di questi oligomeri, sebbene sia lecito, in generale, supporre che l'acido metacrilico reagisca solo con i gruppi epossidici, con la conseguente formazione di epossiesteri metacrilici.



Schema 3.2 Reazione di metacrilazione di un oligomero epossidico.

Queste resine epossiacrilate di grado commerciale sono quindi costituite da miscele complesse di oligomeri polifunzionali e ramificati. Il frazionamento con cromatografia GPC semipreparativa, in base alla massa molecolare delle macromolecole costituenti la miscela polimerica, unita alla caratterizzazione con spettroscopia $^1\text{H NMR}$, di ogni singola frazione, hanno permesso la determinazione della funzionalità media di ciascuna frazione e la struttura delle molecole che le costituiscono.

3.1.1 Caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$

Sono riportati, di seguito, gli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ del bisfenolo-A-diglicidil-dimetacrilato (Sigma-Aldrich) utilizzato come composto modello per l'attribuzione dei segnali NMR (n.b. : gli spettri degli oligomeri studiati differiscono soltanto per l'intensità relativa dei segnali).

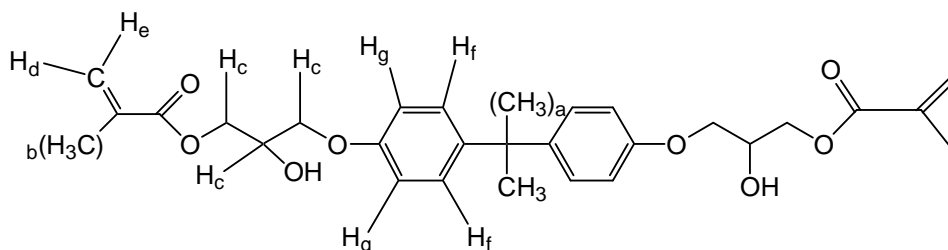


Fig. 3.1

Attribuzione dei segnali $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ ppm : 1.65 (6H, s, H_a); 1.95 (6H, s, H_b); 3.70-4.50 (10H, m, H_c); 5.60 (2H, s, H_d); 6.10 (2H, s, H_e); 6.80 (4H, d, H_f); 7.10 (4H, d, H_g).

Tutti gli spettri NMR sono stati integrati e normalizzati rispetto ai segnali relativi agli 8 protoni aromatici del bisfenol-A (H_f - H_g).

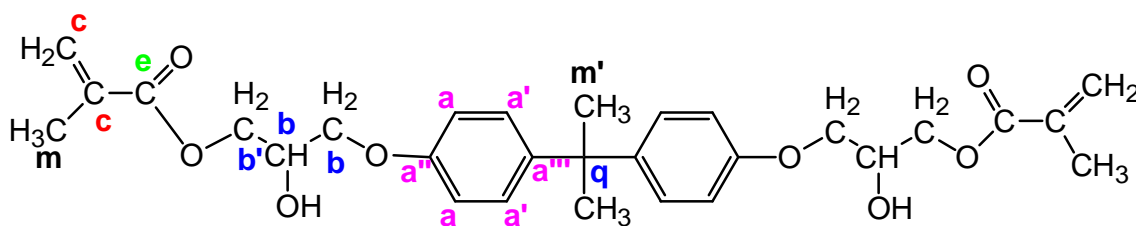
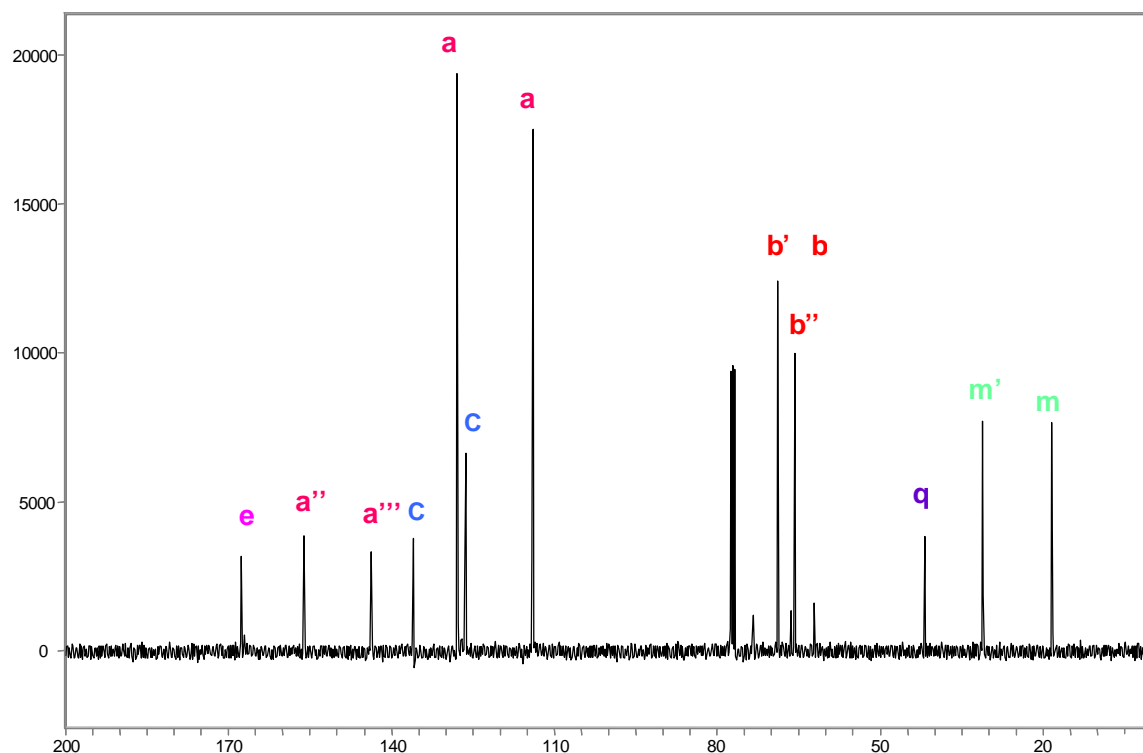


Fig. 3.2

L'attribuzione dei segnali $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) è stata riportata nella figura seguente :



3.2 Frazionamento degli oligomeri epossidimetacrilati

Il frazionamento è stato eseguito con la metodologia descritta nel Paragrafo 2.5, cioè ciascun oligomero è stato separato in frazioni in base al peso molecolare. Ciascuna frazione è stata poi caratterizzata con GPC analitica, per determinarne la distribuzione dei pesi molecolari, e con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$, per determinare la struttura media di ciascuna frazione. Per ciascuna frazione sono stati calcolati i valori di funzionalità media e il grado di polimerizzazione medio, come descritto nel Paragrafo 2.7.

3.2.1 Frazionamento e caratterizzazione della resina VE101

La distribuzione dei pesi molecolari della resina VE 101 è di tipo bimodale (vedi Fig. 3.3), con una frazione ad alto peso molecolare, con un valore massimo di $1270 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (20% in peso totale dell'intera miscela), e con una frazione a basso peso molecolare, con un picco massimo a $716 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (80% in peso della miscela).

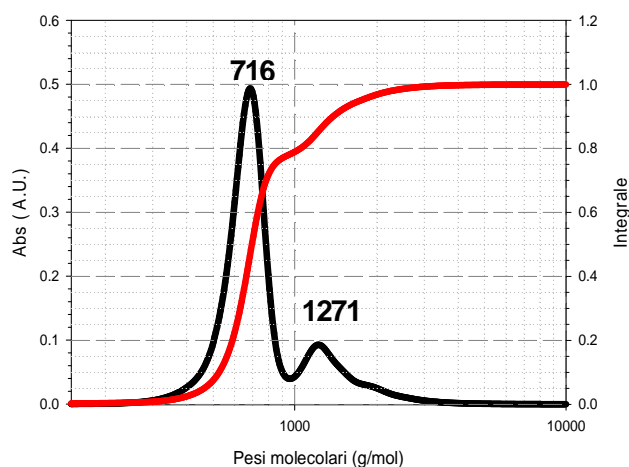


Fig. 3.3 Distribuzione dei pesi molecolari della resina VE101.

Dall'analisi del cromatogramma della resina, ottenuto con GPC semipreparativa, è stata raccolta una frazione ogni 20 s. Applicando questo metodo di raccolta si ricavano le 9 frazioni come mostrato in Fig. 3.4..

Ciascuna frazione raccolta è stata poi caratterizzata con GPC analitica, per determinarne il peso molecolare e il tipo di distribuzione dei pesi molecolari, e con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$.

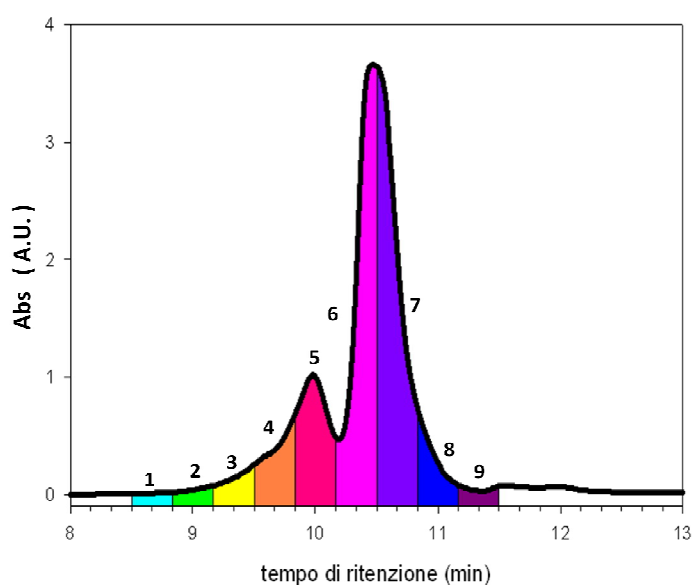


Fig. 3.4 Schema frazionamento della resina VE101.

Capitolo 3 Risultati e Discussione

In Tabella 3.1 sono stati riportati i dati relativi alle frazioni ottenute dalla resina epossiacrilata VE 101. I valori di M_w , M_n e IPD sono stati ricavati dai cromatogrammi GPC con l'utilizzo del software *Empower 2* (Waters), mentre la funzionalità media ed il grado di polimerizzazione medio sono stati calcolati conoscendo M_n e l'intensità dei segnali $^1\text{H-NMR}$ relativi ai protoni aromatici del bisfenolo A e a quelli vinilici del gruppo metacrilato, come descritto nella parte sperimentale al Paragrafo 2.7. È stata determinata anche la percentuale in peso relativa ad ogni frazione ottenuta. In Appendice A sono stati riportati i cromatogrammi delle singole frazioni ottenute, dalle quali si può notare come le frazioni a basso a peso molecolare sono costituite da distribuzioni multimodali. In Tabella 3.1 sono pertanto stati riportati i valori relativi al picco principale. Questo effetto è stato attribuito alla scarsa risoluzione della colonna semipreparativa (§ 2.5) in nell'intervallo di pesi molecolari preso in considerazione. Questo effetto è stato osservato per le tutte le frazioni a basso peso molecolare ottenute dai tre oligomeri.

Tabella 3.1 Dati relativi alle frazioni ottenute dalla resina VE101.

Frazione	M_w^a	M_n^b	IPD ^c	f^d	r^e	% peso
1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2	2730	2580	1.06	5.7	7.3	0.8
3	2060	1940	1.06	4.6	5.0	2.4
4	1490	1390	1.07	4.1	3.1	6.2
5	1130	1050	1.07	3.7	1.9	13.3
6	634	632	1.03	3.0	0.4	31.0
7	628	611	1.03	2.6	0.4	36.6
8	650	619	1.05	2.1	0.4	6.0
9	696	669	1.05	1.2	0.6	1.4

^a Peso molecolare medio ponderale, ^b Peso molecolare medio numerico, ^c Indice di polidispersità, ^d Funzionalità media, ^e Grado di polimerizzazione medio.

Dai dati riportati in Tabella 3.1 si nota inoltre come la parte ad alto peso molecolare, costituita dalle prime 5 frazioni separate, sia costituita da macromolecole i cui pesi

molecolari variano tra 2700 e 1100 g·mol⁻¹, con valori di funzionalità media tra 5 e 3. È ragionevole ipotizzare che la parte, ad alto peso molecolare della distribuzione bimodale, sia costituita da una miscela di macromolecole ramificate. Le frazioni 6, 7, 8, 9 corrispondono invece alla porzione a basso peso molecolare (praticamente monodispersa), la quale costituisce la maggior parte dell'oligomero VE 101. Queste frazioni mostrano valori di peso molecolare intorno ai 600-700 g·mol⁻¹ e funzionalità variabile tra 2 e 3; questo presuppone una ramificazione anche delle molecole con grado di polimerizzazione più basso.

3.2.2 Frazionamento e caratterizzazione della resina VE 100

La distribuzione dei pesi molecolari della resina VE 100 è multimodale, come mostrato in Fig. 3.5. Nel cromatogramma si può distinguere una frazione a basso peso molecolare, con un picco massimo a 530 g·mol⁻¹ (20% in peso della resina) ed una frazione ad alto peso molecolare in cui si distinguono bene i picchi relativi a due frazioni a pesi intermedi con picchi massimi a 2610 g·mol⁻¹ e a 1460 g·mol⁻¹ (rimanente 80% in peso).

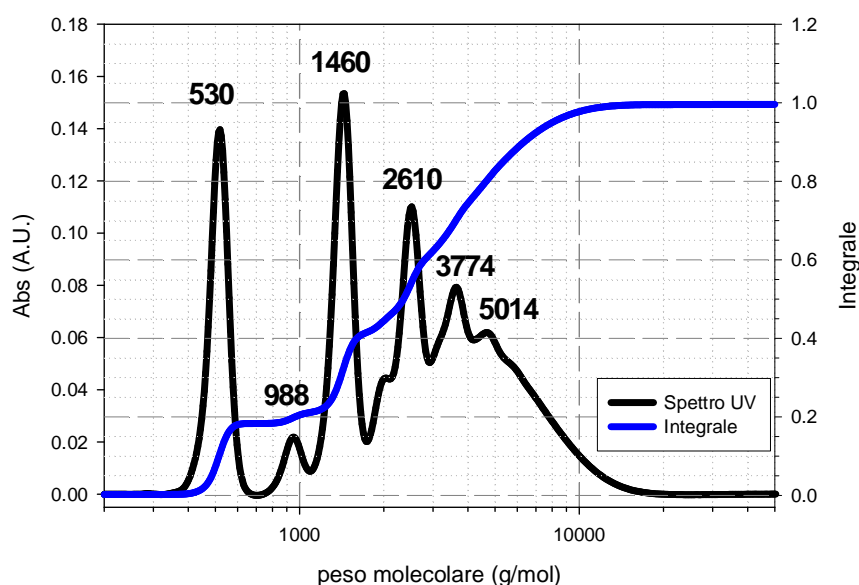


Fig. 3.5 Distribuzione dei pesi molecolari della resina VE 100.

Dalla valutazione del cromatogramma della resina, ottenuto con GPC semipreparativa, si è deciso di raccogliere la prima frazione dopo 460 s, con tempo di raccolta di 20 s per ogni frazione. Dal frazionamento della resina VE 100 si ricavano undici frazioni come si può vedere dalla Fig 3.6.

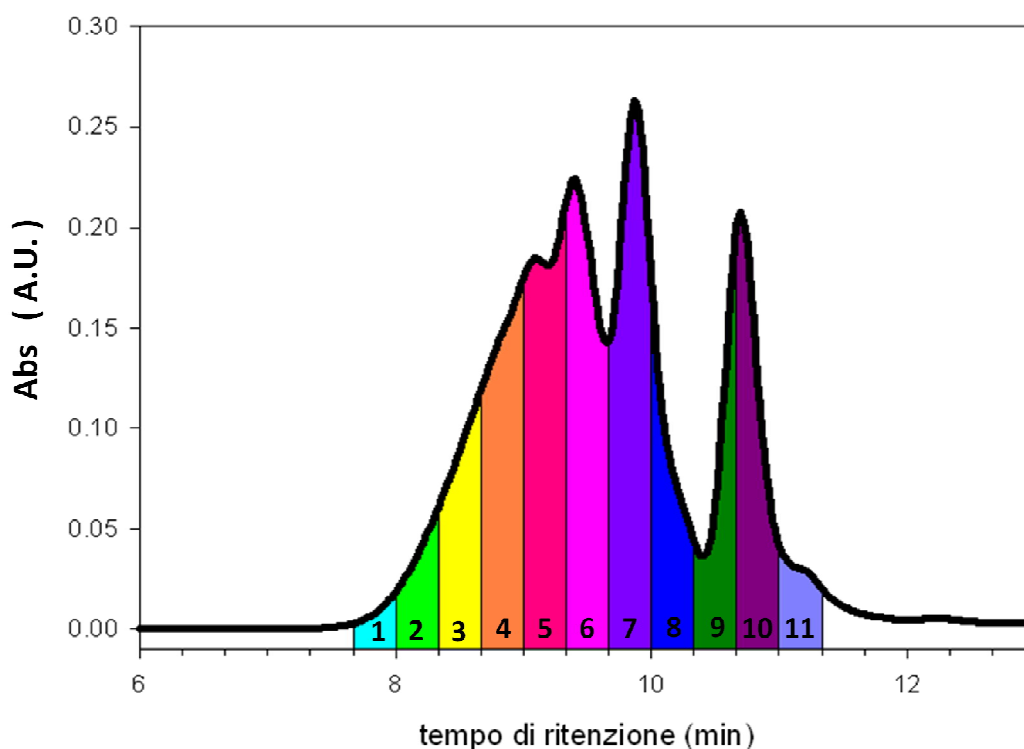


Fig. 3.6 Schema frazionamento della resina VE100.

Le frazioni ottenute sono state caratterizzate come descritto in precedenza per l'oligomero VE 101, e valgono le medesime considerazioni per ciò che riguarda le distribuzioni dei pesi molecolari delle frazioni a basso peso molecolare. I cromatogrammi relativi alle frazioni sono stati riportati in Appendice A.

In Tabella 3.2 sono riportati i dati relativi alle frazioni ottenute dalla resina epossiacrilata VE 100. Le ultime 3 frazioni, che corrispondono al picco monodisperso con $M_p = 530 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sono state riunite, poiché aventi gli stessi valori di peso molecolare.

Tabella 3.2 Dati relativi alle frazioni ottenute dalla resina VE 100.

Frazione	M_w^a g·mol ⁻¹	M_n^b g·mol ⁻¹	IPD ^c	f^d	n^e	% peso
1	11800	11600	1.03	6.4	38.9	0.7
2	9970	9520	1.05	5.2	31.7	3.0
3	7550	7290	1.04	6.0	23.9	7.1
4	5170	4980	1.04	4.0	15.7	11.9
5	4020	3840	1.05	4.1	11.7	15.0
6	2860	2730	1.05	3.5	7.8	15.2
7	1830	1750	1.04	3.4	4.4	17.2
8	1290	1230	1.04	2.8	2.5	7.1
9	-	520	-	2.0	-	19.7

^a Peso molecolare medio ponderale, ^b Peso molecolare medio numerico, ^c Indice di polidispersità, ^d Funzionalità media, ^e Grado di polimerizzazione medio.

Per questo oligomero le frazioni ad alto peso molecolare (1-5) hanno gradi di polimerizzazione molto elevati. La resina Ve100, infatti, a temperatura ambiente ha una consistenza vetrosa, cioè ha una temperatura di transizione vetrosa superiore alla temperatura ambiente a differenza dell'oligomero VE 101, che, a temperatura ambiente, si presenta come un fluido viscoso. Per contro i valori di funzionalità media, per tali frazioni, non si discostano molto da quelli calcolati per l'omologo VE 101.

3.2.3 Frazionamento e caratterizzazione della resina VE250

La distribuzione dei pesi molecolari della resina epossiacrilata VE 250 è anch'essa multimodale, come mostrato in Fig. 3.7. Dal cromatogramma si può distinguere una frazione a basso peso molecolare, con un picco massimo a $520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, che costituisce il 25% in peso della resina, mentre il rimanente 75% in peso è costituito da una distribuzione complessa ad alto peso molecolare.

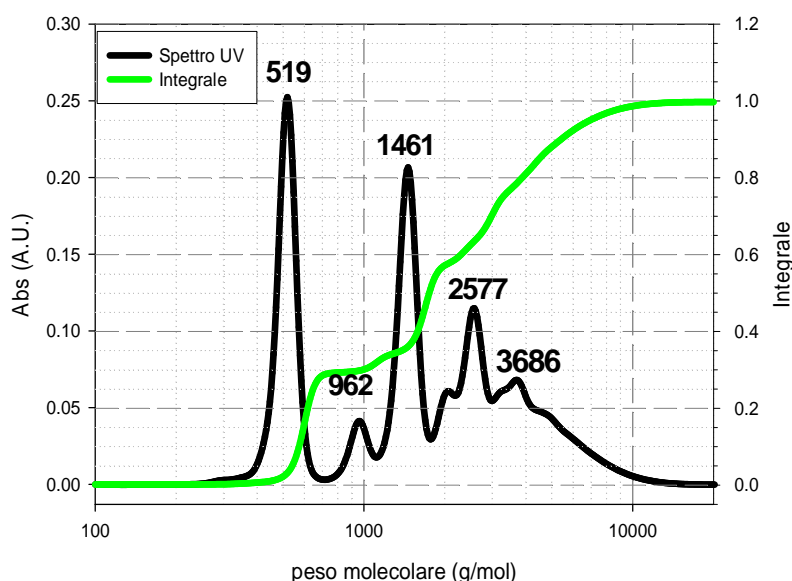


Fig. 3.7 Distribuzione dei pesi molecolari della resina VE250

Dall'analisi del cromatogramma della resina, ottenuto con GPC semipreparativa, è frazionato l'oligomero iniziando la raccolta dopo 480 s, con un tempo di raccolta di 20 s per ogni frazione. Dal frazionamento della resina VE250 sono state ricavate 10 frazioni (vedi Fig. 3.8).

Le frazioni ottenute sono state caratterizzate come precedentemente descritto per gli oligomeri VE101 e VE100 (valgono le medesime considerazioni per ciò che riguarda le distribuzioni dei pesi molecolari delle frazioni a basso peso molecolare). I cromatogrammi, relativi alle frazioni, sono riportati in Appendice A.

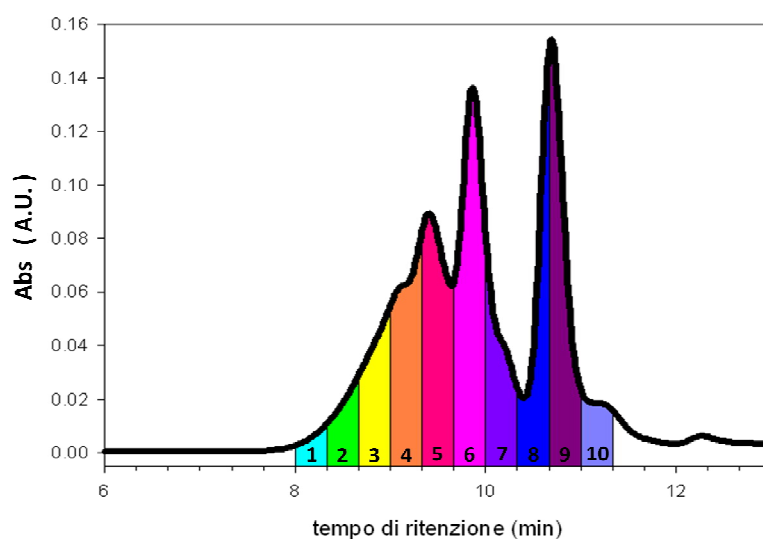


Fig. 3.8 Schema frazionamento della resina VE250.

In Tabella 3.3 sono riportati i dati relativi alle frazioni ottenute dalla resina epossiacrilata VE 250.

Tabella 3.3 Dati relativi alle frazioni ottenute dalla resina VE250.

Frazione	M_w^a	M_n^b	IPD ^c	f^d	n^e	%peso
1	7890	7410	1.06	n.d	n.d	1.1
2	6280	6040	1.04	4.9	19.5	3.5
3	4610	4380	1.05	4.7	13.6	7.6
4	3410	3260	1.05	3.4	9.7	12.1
5	2270	2210	1.03	3.4	6.0	14.3
6	1540	1470	1.05	2.8	3.4	19.6
7	1360	1200	1.13	2.5	2.4	8.3
8*	-	520	-	2.0	-	30.7

^a Peso molecolare medio ponderale, ^b Peso molecolare medio numerico, ^c Indice di polidispersità, ^d Funzionalità media, ^e Grado di polimerizzazione medio.

*La frazione 8 comprende le frazioni riunite 8,9 e 10.

Capitolo 3 Risultati e Discussione

Le frazioni 8, 9 e 10, corrispondenti al picco monodisperso con $M_p = 520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sono state riunite, poiché aventi gli stessi valori di peso molecolare. In Tabella 3.2 la frazione ottenuta è stata indicata con il numero 8.

Anche per la resina VE 250, in riferimento alle frazioni a peso molecolare più alto (1-4), sono stati ottenuti valori di grado di polimerizzazione elevati, compresi tra 20 e 9. Questo materiale, a temperatura ambiente, possiede, infatti, una viscosità molto elevata. Come nel caso precedente, si sono determinati valori di funzionalità media che non si discostano molto da quelli delle altre due resine della serie omologa studiata.

3.2.4 Confronti sui risultati ottenuti nel frazionamento degli oligomeri epossiacrilati VE101, VE250, VE100

Dal confronto dei dati ottenuti con la caratterizzazione delle frazioni ricavate dai 3 oligomeri omologhi sono state ricavate le Figure 3.9 e 3.10, dove i grafici a barre relative ad ogni oligomero mostrano l'andamento del peso molecolare medio numerale e del grado di polimerizzazione di ogni frazione ottenuta. Dalla figure 3.9 e 3.10 appare evidente che, passando dalla resina VE 101 alla resina VE 100, si ha un aumento apprezzabile del grado di polimerizzazione e quindi del peso molecolare delle singole frazioni ottenute con tempi di ritenzione simili tra loro. A questo aumento non corrisponde, però, un aumento proporzionale della funzionalità media, come si può, invece, evincere dalla Figura 3.11, la quale riporta l'andamento di f per ogni frazione.

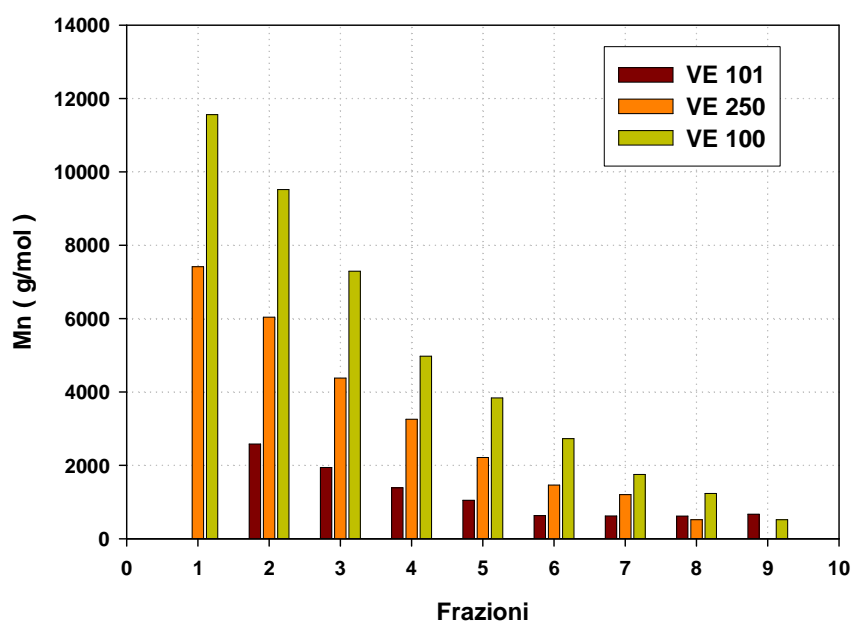


Fig. 3.9 Confronto fra il peso molecolare medio numerale delle frazioni ottenute.

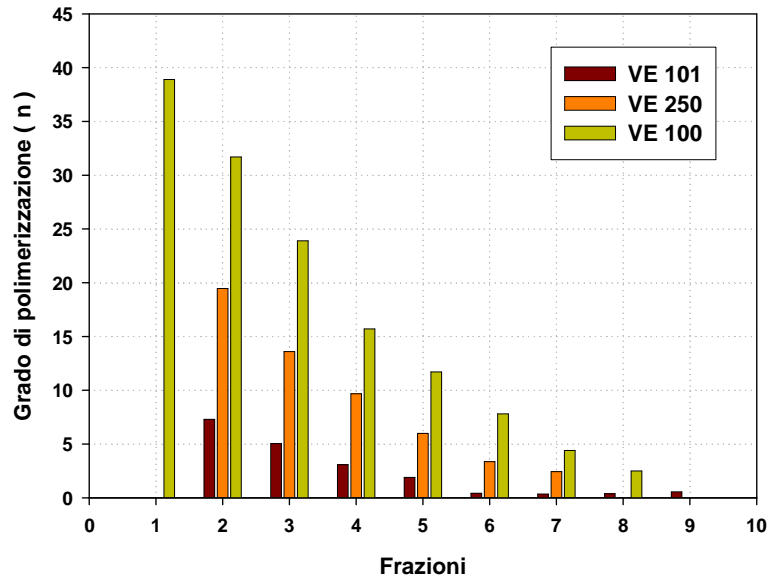


Fig. 3.10 Confronto fra il grado di polimerizzazione delle frazioni ottenute.

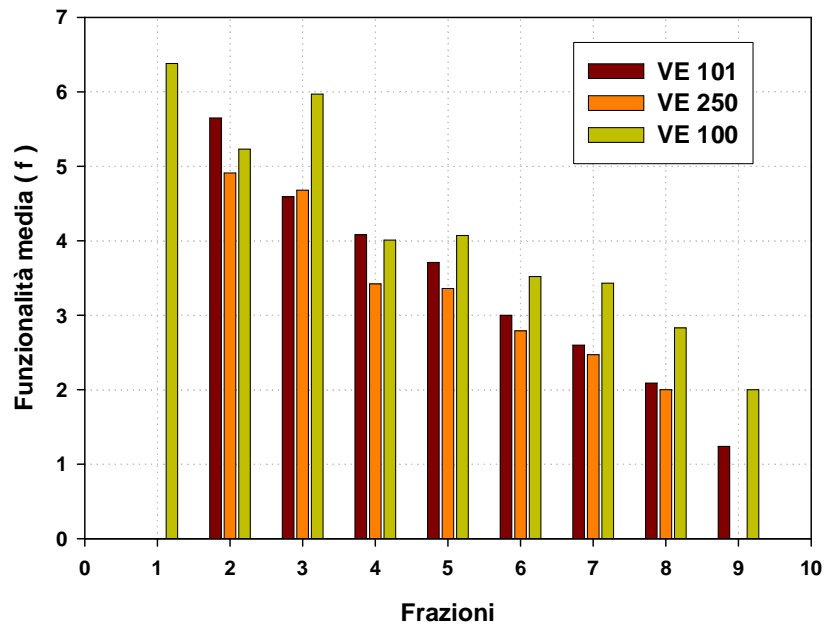


Fig. 3.11 Confronto fra i valori di funzionalità media delle frazioni ottenute.

Questo fa ipotizzare, nella sintesi di tali polimeri (descritta nel Paragrafo 1.2.2), una ramificazione iniziale, seguita da una crescita lineare delle ramificazioni stesse, con la conseguente formazione di macromolecole a forma di *stella*.

Un'ulteriore prova dell'esistenza delle ramificazioni si ottiene monitorando l'andamento del peso molecolare medio numerale in funzione del grado di polimerizzazione (Figura 3.12).

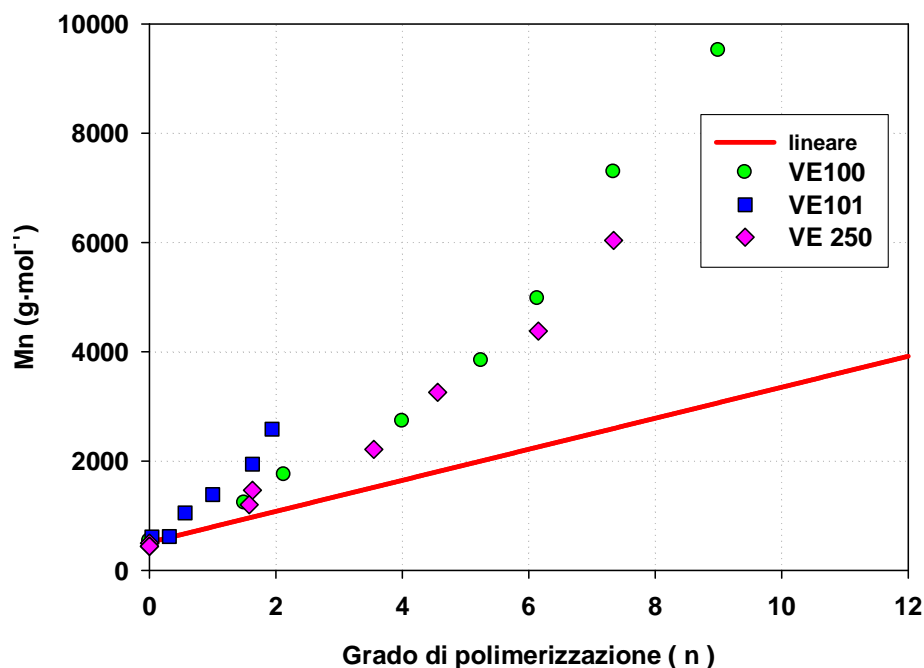


Fig. 3.12 Confronto fra i valori di funzionalità media delle frazioni ottenute.

I valori del grado di polimerizzazione, riportati nel grafico di M_n in funzione di n (Fig. 3.12), sono stati calcolati facendo il rapporto tra l'integrale dei picchi relativi ai protoni aromatici e l'integrale dei picchi relativi ai protoni vinilici, R_p (assumendo $f=2$):

$$R_p = \frac{I_{BPA}}{I_{MA}} = \frac{8(n+1)}{2f} \quad eq. 3.1$$

L'assunzione di $f=2$ è relativa a oligomeri lineari, costituiti quindi solo da 2 terminali metacrilici per ogni catena. Riportando in grafico il valore di M_n in funzione del valore di n , nel caso di resine epossimetacrilate lineari (caso ideale), si può verificare l'esistenza di una relazione lineare tra queste due grandezze (linea retta rossa). Dai valori di n e M_n , ottenuti sperimentalmente dall'analisi di ogni frazione ricavata dalla

separazione delle resine epossiacrilate commerciali, si può notare che non esiste un andamento lineare, ma è osservato un repentino aumento del peso molecolare in funzione del grado di polimerizzazione, confermando l'elevato grado di ramificazione di questi oligomeri commerciali.

3.3 Modifica chimica della resina VE101 con anidride ftalica

La resina VE 101 è stata modificata esterificando i gruppi laterali ossidrilici con anidride ftalica, come descritto nel Paragrafo 2.8.

Nello spettro NMR protonico, relativo alla resina VE 101 modificata con l'anidride ftalica, si può notare la comparsa dei segnali relativi ai protoni aromatici dell'anidride ftalica a 7,5 e 7,9 ppm (H_I e H_L); si possono, inoltre, osservare segnali spettroscopici molto più complessi, dovuti alla variazione dell'intorno chimico dei protoni, con conseguente sdoppiamento dei segnali e formazione di multiplotti (Fig.3.13).

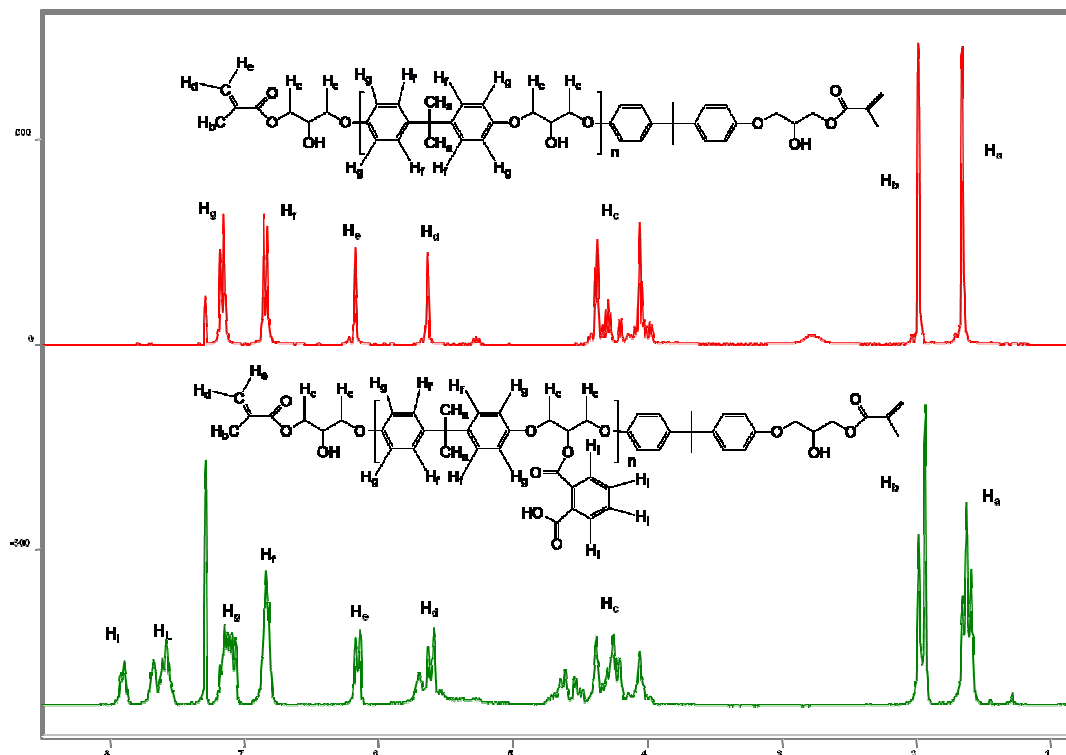


Fig. 3.13 Confronto spettri ¹H-NMR della resina VE101 prima e dopo la modifica.

3.3.1 Titolazione dei gruppi carbossilici nella resina modificata

Il numero relativo di gruppi acidi legati è stato stimato con il metodo spettroscopico $^1\text{H-NMR}$, basato sulla reazione di derivatizzazione simultanea dei gruppi acidi e dei gruppi ossidrilici, con tridoro acetilisocianato (TAI) (Paragrafo 2.10).

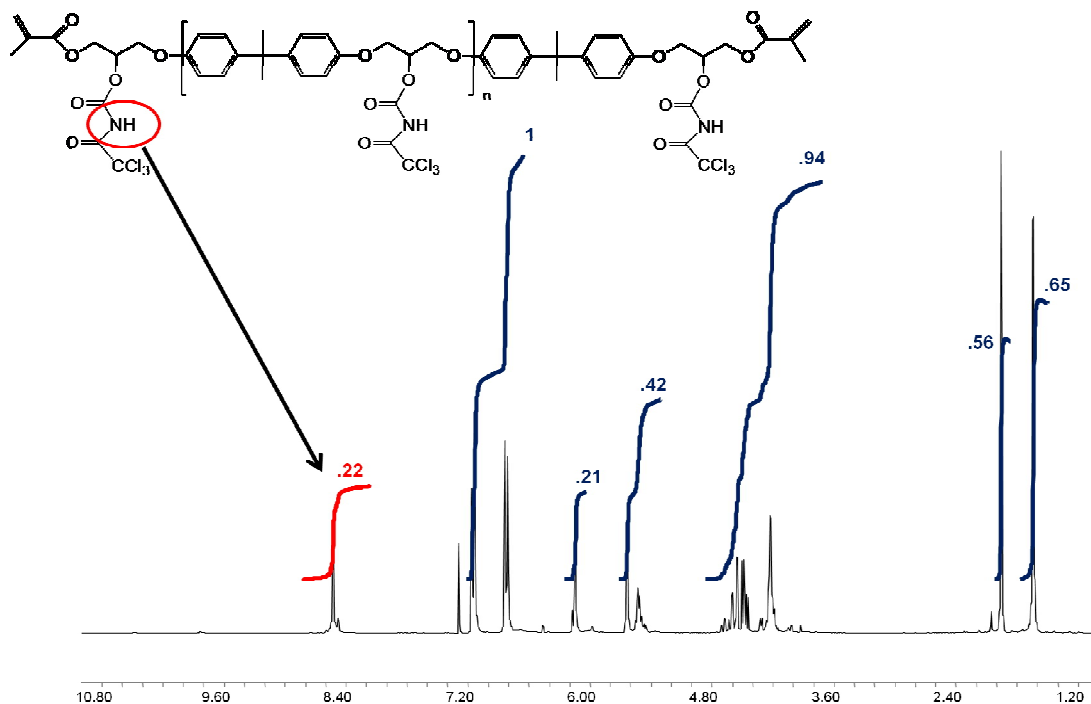


Fig. 3.14 Spettro $^1\text{H-NMR}$ della resina VE101 dopo la derivatizzazione con TAI.

Il segnale $^1\text{H-NMR}$ a 8.4 ppm è stato assegnato al protone immidico dell'addotto formatosi nella reazione tra il tridoroacetilisocianato ed i gruppi ossidrilici. Per ricavare la percentuale di gruppi funzionalizzati, è stata calcolata la variazione percentuale dell'integrale di tale segnale (l'intensità del segnale di risonanza $^1\text{H-NMR}$, infatti, è proporzionale al numero di protoni che lo costituiscono!). Durante la reazione di modifica, parte dei gruppi $-\text{OH}$ saranno esterificati con l'anidride, con conseguente diminuzione dell'intensità del segnale dell'oligomero modificato nello spettro $^1\text{H-NMR}$ e contemporanea apparizione di nuovi picchi, nella zona tra 10.0 e 12.0 ppm, dovuti

agli addotti formati tra TAI e i gruppi carbossilici introdotti con la reazione di modifica (Figura 3.15).

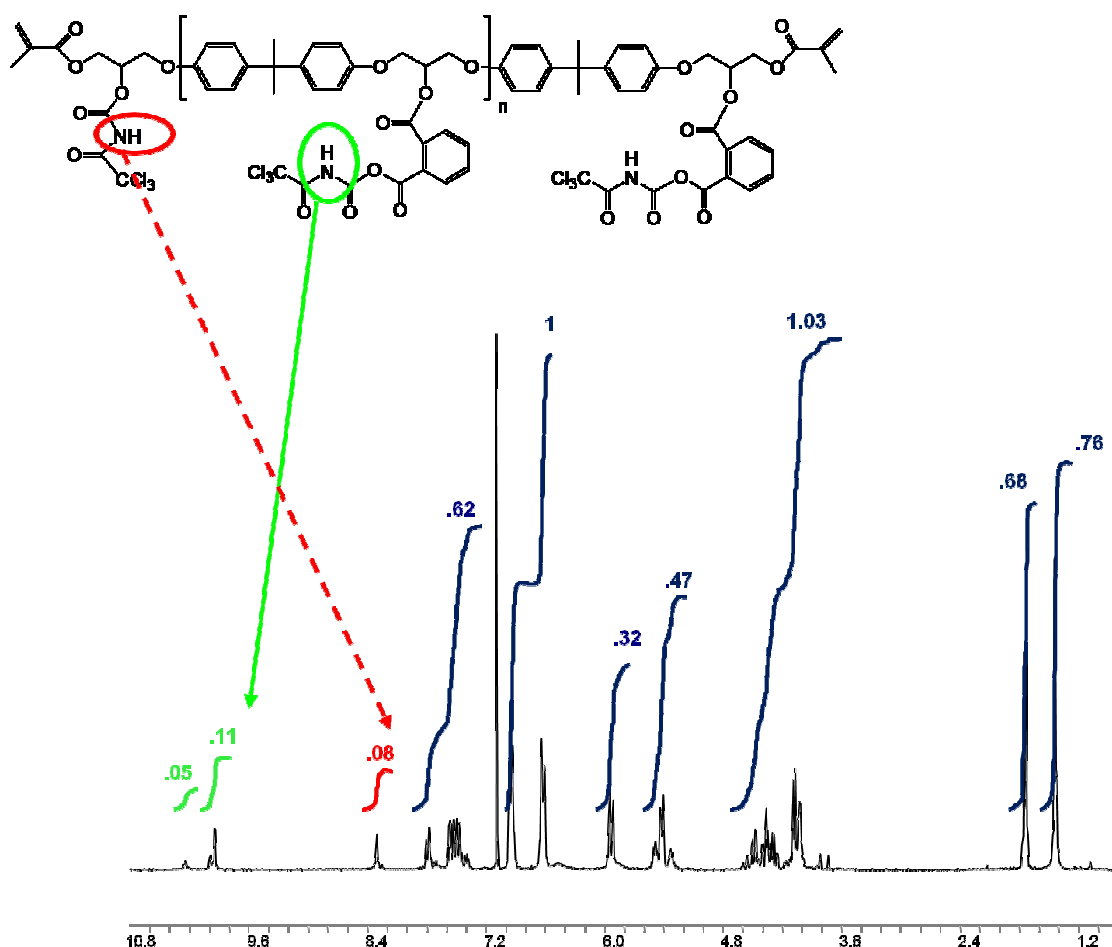


Fig. 3.15 Spettro $^1\text{H-NMR}$ della resina VE 101 modificata dopo la derivatizzazione con TAI.

Le moli di gruppi ossidrilici, per grammo di oligomero VE 101, sono state titolate come descritto nel Paragrafo 2.8, ottenendo un valore di 3.10 ± 0.05 mmol di $-\text{OH}$ per grammo di oligomero.

I risultati della caratterizzazione NMR, condotta su dieci campioni di oligomero modificato, indicano una funzionalizzazione del $60 \pm 5\%$ delle moli di gruppi ossidrilici presenti in catena, con una reazione condotta con un rapporto equimolare di anidride ftalica e gruppi ossidrilici.

3.3.2 Caratterizzazione cromatografica dell'oligomero modificato

Il prodotto della reazione di modifica è stato caratterizzato con cromatografia a permeazione di gel (GPC) analitica e semipreparativa, allo scopo di verificare eventuali variazioni sulla distribuzione dei pesi molecolari, dovute alle condizioni di reazione utilizzate, e un'omogeneità nella reazione di modifica, che dovrebbe avvenire sia sulla parte ad *alto peso molecolare* sia quella a *basso peso molecolare* della distribuzione di pesi molecolari bimodale, caratteristica dell'oligomero VE 101.

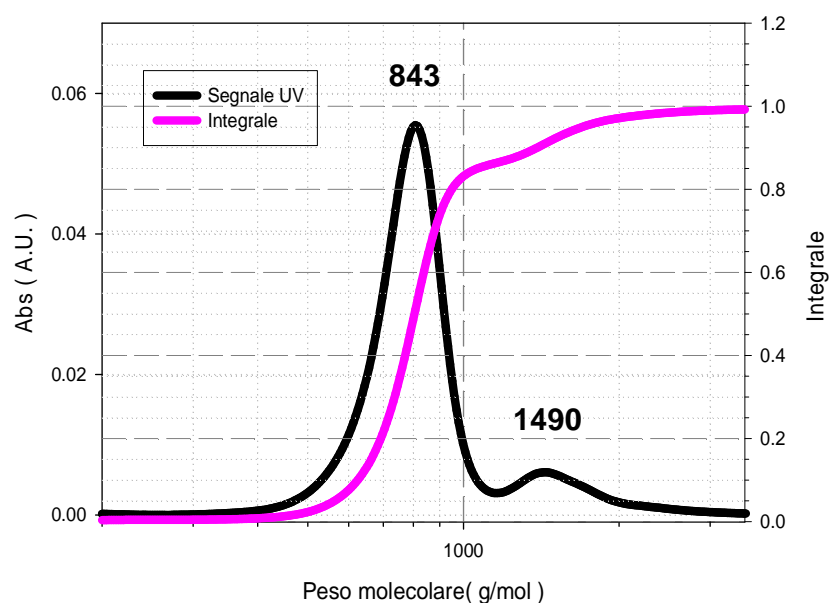


Fig. 3.16 Cromatogramma della resina VE 101 modificata con anidride ftalica.

Dal cromatogramma riportato in Fig. 3.16 risulta evidente che la distribuzione dei pesi molecolari non ha subito variazioni dopo la reazione di modifica, pertanto si può affermare che, nelle condizioni di reazione utilizzate, non avvengono reazioni di reticolazione (indesiderate) sui gruppi metacrilici terminali.

Dall'analisi del cromatogramma della resina, ottenuto con GPC semipreparativa, si è deciso di raccogliere la prima frazione dopo 540 s, con un tempo di raccolta di 30 s per ogni frazione. Dal frazionamento della resina VE 101 modificata con anidride ftalica, sono state ottenute 8 frazioni, come si può vedere in Fig 3.17.

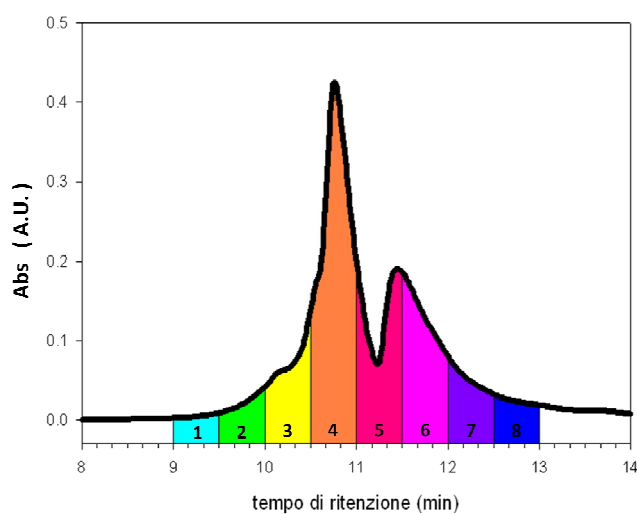


Fig. 3.17 Schema del frazionamento della resina VE101 modificata.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$, ottenuti per le diverse frazioni studiate, confermano una reazione di modifica omogenea sia sulle frazioni ad alto peso molecolare sia su quelle a basso peso molecolare (Fig. 3.18). In entrambi gli spettri, infatti, sono presenti i segnali relativi agli esteri ftalici.

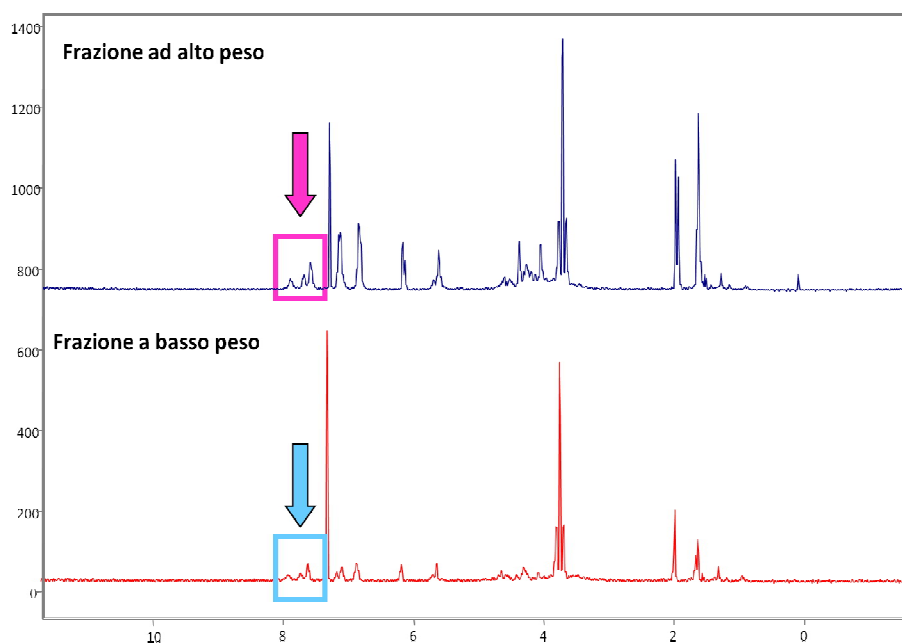


Fig. 3.18 Spettri $^1\text{H-NMR}$ delle frazioni ottenute dalla resina VE101 modificata.

3.4 Caratterizzazione Termica dei Materiali Utilizzati

I materiali utilizzati nella preparazione degli IPN sono stati caratterizzati con termogravimetria (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC). La prima tecnica permette di valutare la stabilità termica il contenuto di eventuali solventi o di materiale inorganico, mentre la seconda tecnica mette in evidenza le transizioni termiche come la transizione vetrosa, la fusione, la cristallizzazione e la polimerizzazione.

3.4.1 Caratterizzazione Termogravimetrica

I materiali sono stati caratterizzati con il metodo descritto nel Paragrafo 2.12. Nelle figure che seguono, sono stati riportati i termogrammi TGA di alcuni materiali con la relativa derivata prima (DTA), utilizzata per individuare le perdite in peso.

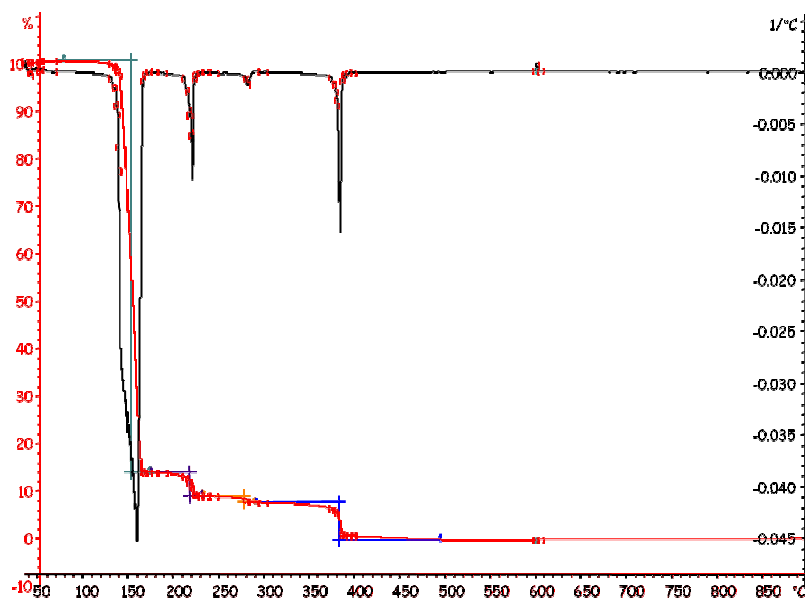


Fig. 3.19 Termogramma dell'anidride ftalica (in rosso la traccia TGA e in nero la traccia DTA).

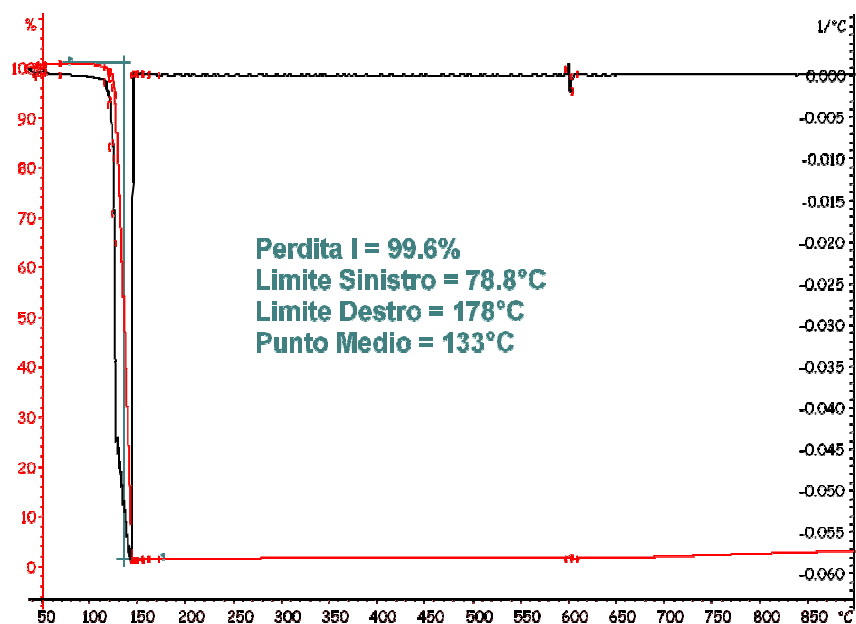


Fig. 3.20 Termogramma di DMAP (in rosso la traccia TGA e in nero la traccia DTA)

Tabella 3.4 Risultati dell'analisi termo gravimetrica.

Composto	Prima Perdita in Peso [% p/ p]	^a Temperatura Prima Perdita in Peso [°C]
Anidride ftalica	85.9	151
Anidride nadica	99.3	144
4-N,N-dimetilamminopiridina	99.6	133
DMP-30	94.4	156
EP 828	85.4	266
VE101	78.1	380
VE101 modificata	9.3	218
SR 252	95.3	357
Irgacure 819	81.0	240

^a temperatura del punto medio della perdita in peso.

Capitolo 3 Risultati e Discussione

Come riportato in Tabella 3.4, le anidridi ftalica (PA) e nadica (NA) ed i catalizzatori (4-Dimetilammino piridina (DMAP) e DMP-30) presentano temperature di evaporazione o di sublimazione intorno ai 145°C. Inoltre, nel caso della PA e della DMAP la perdita in peso inizia intorno ai 100°C.

Per questo motivo, sono state scelte temperature di polimerizzazione inferiori ai 145°C (90, 105 e 125°C). Invece, gli altri componenti mostrano una temperatura di pirolisi o di evaporazione intorno ai 250-300°C, cioè ampiamente al di sotto delle temperature raggiunte con reticolazione termo-iniziata.

3.4.2 Caratterizzazione termica degli oligomeri epossidimetacrilati con calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La caratterizzazione calorimetrica mette in evidenza le transizioni termiche dei materiali studiati. Nelle figure seguenti sono stati mostrati alcuni termogrammi DSC particolarmente rappresentativi per questo tipo di materiali.

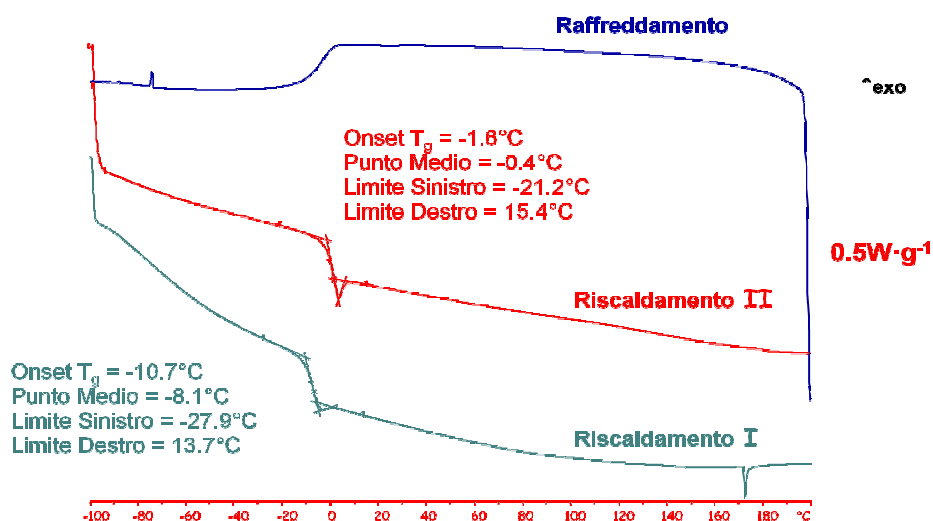


Fig. 3.21 Termogramma DSC di VE101.

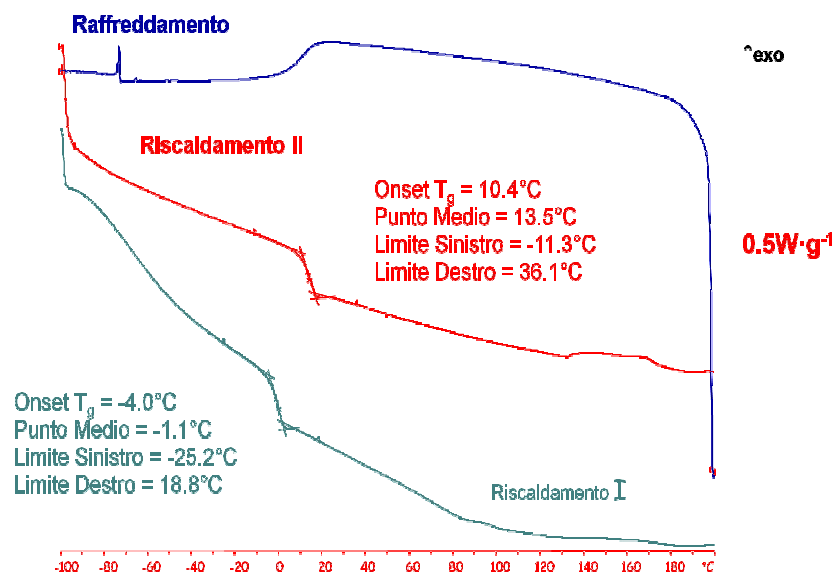


Fig. 3.22 Termogramma DSC di VE101 modificata.

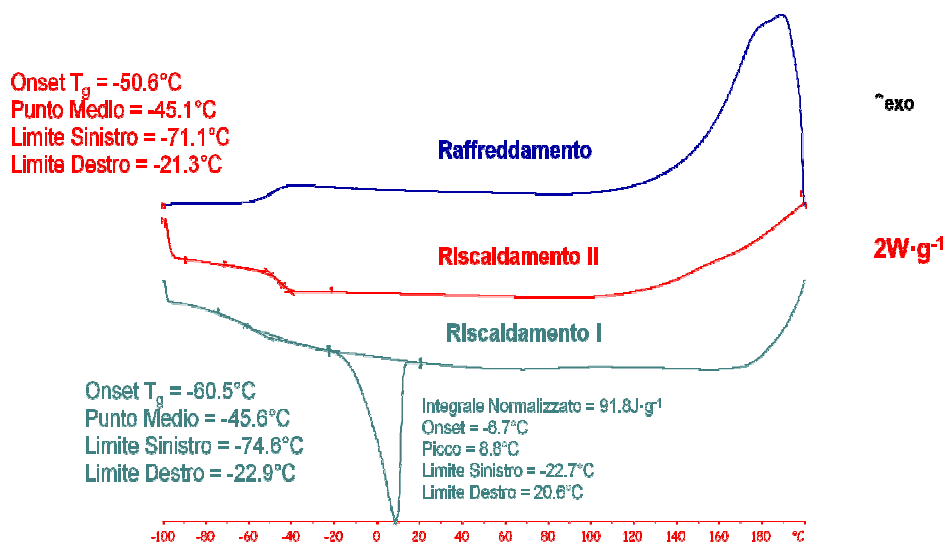


Fig. 3.23 Termogramma DSC di SR252.

L'analisi calorimetrica, dei singoli componenti della miscela, indica come tutti gli oligomeri utilizzati siano completamente amorfi e con una temperatura di transizione vetrosa al di sotto dei 0°C .

Capitolo 3 Risultati e Discussione

I risultati ottenuti indicano che l'aggiunta di molecole di anidride ftalica, sulla catena dell'oligomero epossidimetacrilato (VE 101), aumentano leggermente la temperatura di transizione vetrosa di 5-6 °C (vedi Tabella 3.5).

Tabella 3.5 Risultati dell'analisi calorimetrica.

Composto	^a T_m^{\max}	^b ΔH_m	^c T_g
	[°C]	[Jg ⁻¹]	[°C]
Anidride ftalica	135.9	124.1	-
DMAP	114.8	184.8	-
EP 828	-	-	-18.7
VE101	-	-	-10.7
VE101 modificata	-	-	-4.0
SR 252	8.8	91.8	-
Irgacure 819	136.2	85.2	-

^a Temperatura di fusione; ^b entalpia di fusione; ^c temperatura di transizione vetrosa (T_g).

3.5 Studio della cinetica di reticolazione di IPN con DSC di reazioni di reticolazione termo- e foto-iniziate

In precedenti studi^{32, 33, 36} è stata evidenziata l'importanza della sequenza con la quale vengono condotte le reazioni di reticolazione durante la sintesi degli IPN sequenziali. Questa, infatti, influenza sia la conversione finale dei gruppi funzionali sia la morfologia del materiale finito. Le miscele studiate erano di tre tipi :

- Tipo A, contenente anidride ftalica, come reticolante per l'oligomero epossidico.
- Tipo B, contenente anidride nadica, come reticolante per l'oligomero epossidico.

Capitolo 3 Risultati e Discussione

- Tipo C, contenente l'oligomero epossiacrilato modificato con anidride ftalica.

Tutte le miscele reattive sono state preparate mescolando, nelle opportune proporzioni, le formulazioni termoreattive e fotoreattive ottimizzate (Paragrafo 2.2.1).

Nella Tabella 3.6 è stata riportata la composizione delle miscele studiate.

Tabella 3.6 Composizione delle miscele IPN.

Miscela	VE 101 [%p/p]	VE 101 mod [%p/p]	SR 252 [%p/p]	Irgacure 819 [%p/p]	EP 828 [%p/p]	Anidride [%p/p]	DMAP [%p/p]
IPN 24 ^a	37.0	-	12.0	1.0	22.0	27.5	0.5
IPN 25 ^a	56.0	-	18.0	1.0	11.0	13.7	0.3
IPN 26 ^b	37.0	-	12.0	1.0	27.5	22.0	0.5
IPN 27 ^b	56.0	-	18.0	1.0	13.7	11.0	0.3
IPN30	-	59.0	20.0	1.0	20.0	-	-

^a miscele contenenti **anidride nadica**, ^b miscele contenenti **anidride ftalica**.

I grafici riportano la conversione del gruppo reattivo in esame in funzione del tempo di riscaldamento o di irraggiamento UV, la conversione è stata calcolata con i dati calorimetrici ottenuti applicando la semplice relazione :

$$p^T(t) = \frac{[M_0] - [M_t]}{[M_0]} = \frac{\Delta H^T(t)}{\Delta H_0} \quad eq.2.33$$

dove p è il grado di conversione alla temperatura T ed al tempo t, [M₀] ed [M_t] sono le concentrazioni dei gruppi reattivi presenti nella miscela, rispettivamente, nella miscela iniziale (t=0) e dopo un determinato tempo t. ΔH₀ è l'entalpia di polimerizzazione nel caso fosse raggiunta la completa conversione dei gruppi polimerizzabili (p=1).

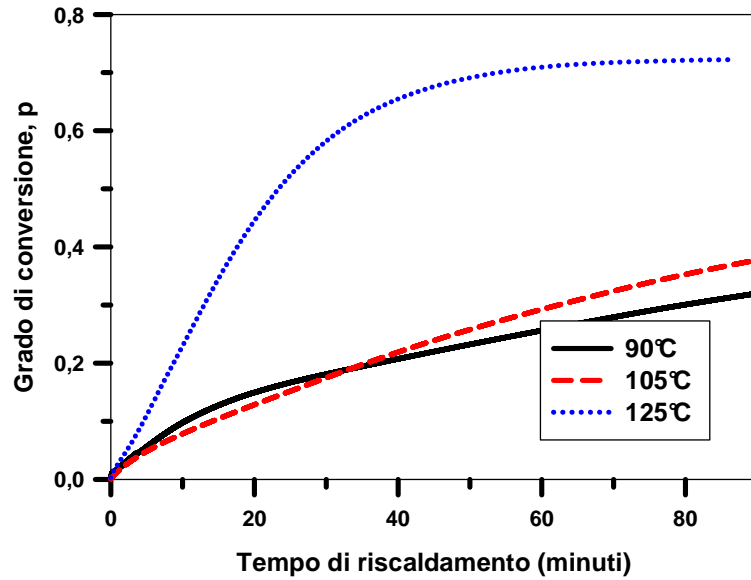
3.5.1 Formazione di IPN applicando una sequenza di reazioni termo- e foto-iniziate in condizioni isoterme

Le reazioni di polimerizzazione termoiniziate sono state eseguite in condizioni isoterme a 3 differenti temperature : 90, 105 e 125°C. Ciascun campione è posto all'interno di un crogiolo di alluminio, il cui coperchio non è stato saldato per permetterne il successivo irraggiamento con una lampada a Hg, avente un'intensità pari a $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ a 365 nm. Gli esperimenti di fotopolimerizzazione sono invece stati condotti in condizioni isoterme a 50°C con il metodo descritto nel Paragrafo 2.11.2.

3.5.1.1 Miscele contenenti Anidride Nadica

Le miscele studiate, sono costituite da: 1 parte, in peso, di miscela termopolimerizzabile e da 1 parte, in peso, di miscela fotopolimerizzabile (IPN24) oppure da: 1 parte, in peso, di miscela termopolimerizzabile e da 3 parti, in peso, di miscela fotopolimerizzabile (IPN25).

Nelle Figure 3.24 e 3.25 sono stati riportati i grafici del grado di conversione in funzione del tempo di reazione, relativi alle reazioni di reticolazione per la miscela IPN24. Queste figure indicano che il grado di conversione del gruppo epossidico raggiunge valori elevati (>0.8) per $T > 125^\circ\text{C}$. Invece la reazione di foto-polimerizzazione, eseguita successivamente, non raggiunge mai gradi di conversione superiori a 0.40. Questo comportamento con bassi valori della reazione di reticolazione foto-iniziata potrebbe essere dovuto ad un significativo aumento della viscosità della matrice polimerica reticolata nel caso in si raggiungano conversioni elevate dei gruppi epossidici a $T > 105^\circ\text{C}$. In queste condizioni si ha una forte limitazione dei processi diffusivi dei radicali generati dal foto-iniziatore nel propagare la reazione di foto polimerizzazione.



3.24 Cinetica di polimerizzazione termo-iniziata per la formulazione IPN24.

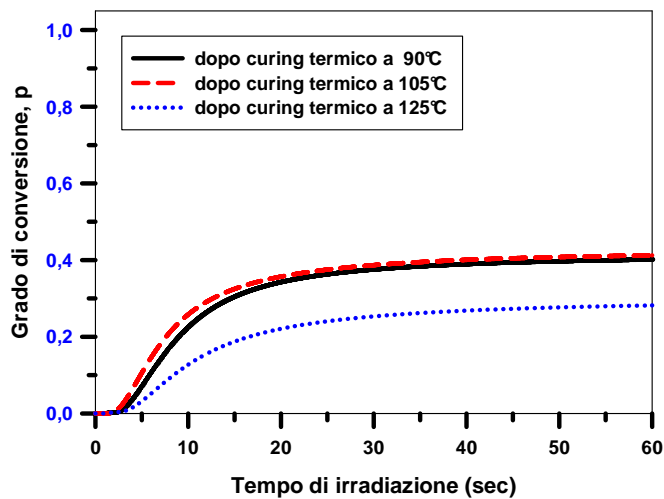


Fig. 3.25 Cinetica di foto polimerizzazione, a 50°C, per la formulazione IPN24.

Capitolo 3 Risultati e Discussione

Nelle Figure 3.26 e 3.27 sono state riportate gli andamenti del grado di conversione in funzione del tempo di reazione per la formulazione IPN25, contenente, rispetto alla precedente, una maggior contenuto in peso della miscela fotoreattiva.

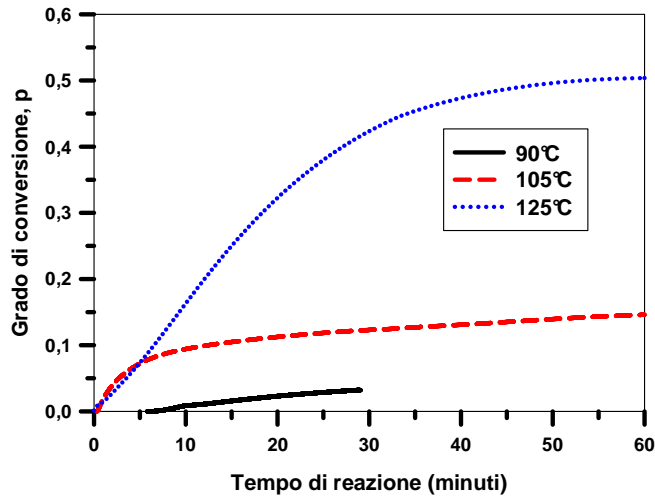


Fig. 3.26 Cinetica di polimerizzazione termica per la formulazione IPN25.

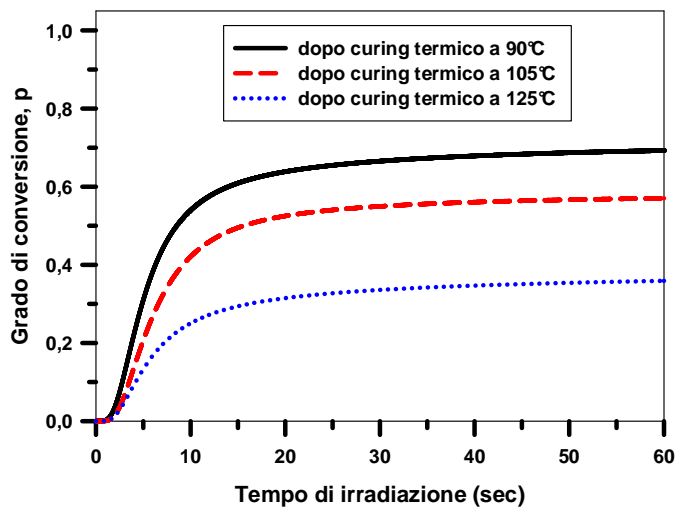


Fig. 3.27 Cinetica di foto polimerizzazione, a 50°C, per la formulazione IPN25.

Capitolo 3 Risultati e Discussione

In questo caso, come nel precedente, si osserva un aumento del grado di conversione del gruppo epossidico all'aumentare della temperatura di reticolazione per $T > 125^\circ\text{C}$, mentre la successiva reazione di foto-iniziata, invece, mostra un grado di conversione del gruppo metacrilico che diminuisce all'aumentare del grado di conversione del gruppo epossidico.

Nella Tabella 3.7 sono stati riassunti tutti i dati cinetici relativi alle formulazioni IPN24 e IPN25 :

Tabella 3.7 Dati cinetici per le formulazioni IPN24 e IPN25.

Miscela	Polimerizzazione Termica				Fotopolimerizzazione		
	T [°C]	ΔH_{pol}^a [Jg ⁻¹]	ΔH_{teor}^b [Jg ⁻¹]	p (T) ^c [%]	ΔH_{pol}^a [Jg ⁻¹]	ΔH_{teor}^b [Jg ⁻¹]	p (50°C) ^c [%]
IPN24	90	55.1	128	43.0	37.0	89.6	41.3
IPN24	105	63.2	128	49.4	41.1	89.6	45.9
IPN24	125	92.3	128	72.1	26.6	89.6	29.7
IPN25	90	2.1	64.5	3.3	95.3	135	70.6
IPN25	105	9.5	64.5	14.7	79.2	135	58.7
IPN25	125	32.5	64.5	50.4	52.1	135	38.6

^aEntalpia di reazione determinata sperimentalmente, ^bEntalpia di reazione calcolata per la formulazione, ^cGrado di conversione del gruppo reattivo.

3.5.1.2 IPN preparati con miscele contenenti anidride ftalica

Sono state studiate le cinetiche termo- e foto-iniziate delle miscele IPN26, IPN27 e IPN30. In queste miscele :

- la IPN26 è composta dal 50% in peso dalla miscela fotopolimerizzabile e dal 50% in peso di miscela termoiniziata;
- IPN27, invece, contiene il 25% in peso di miscela polimerizzabile per via termica e il 75% in peso della formulazione fotopolimerizzabile;
- la IPN30, infine, contiene l'oligomero epossiacrilato modificato con anidride ftalica, in cui i gruppi ftalici laterali si comportano come agenti reticolanti per l'oligomero epossidico e con la successiva reazione foto iniziata sui gruppi metacrilici si forma un IPN di tipo aggraffato (grafted-IPN). In questo le due reti polimeriche reticolate sono legate chimicamente tra loro.

I risultati delle cinetiche di reticolazione termo-iniziate e foto-iniziate per le miscele IPN26 - IPN30 sono state riportate nelle Figure da 3.28 a 3.33. Le reazioni di polimerizzazione termica sono state condotte a 105 e 125°C.

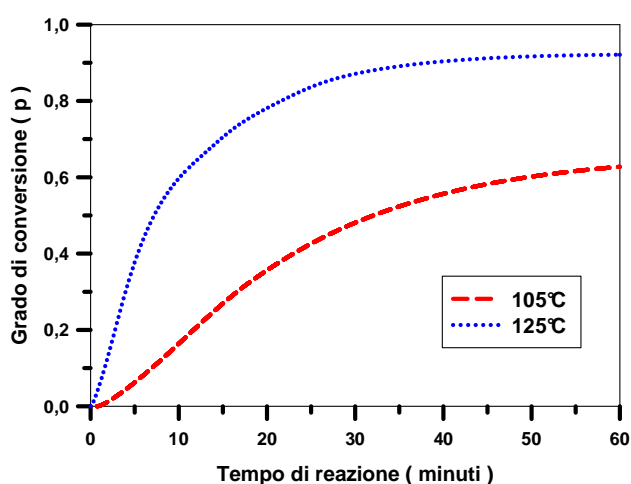


Fig. 3.28 Cinetica di polimerizzazione termica per la formulazione IPN26.

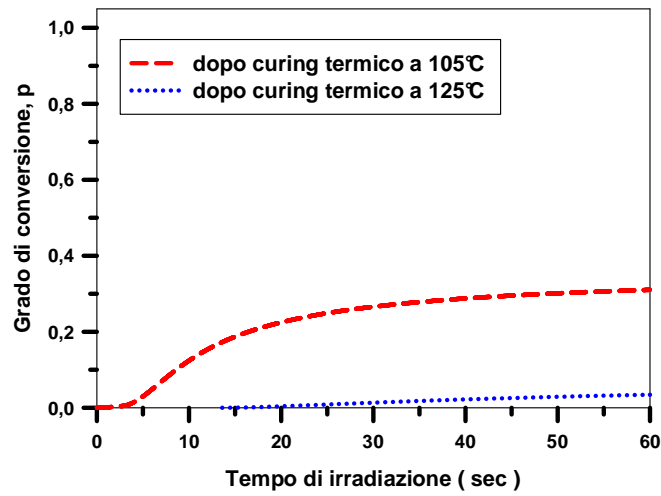


Fig. 3.29 Cinetica di foto polimerizzazione, a 50°C, per la formulazione IPN26.

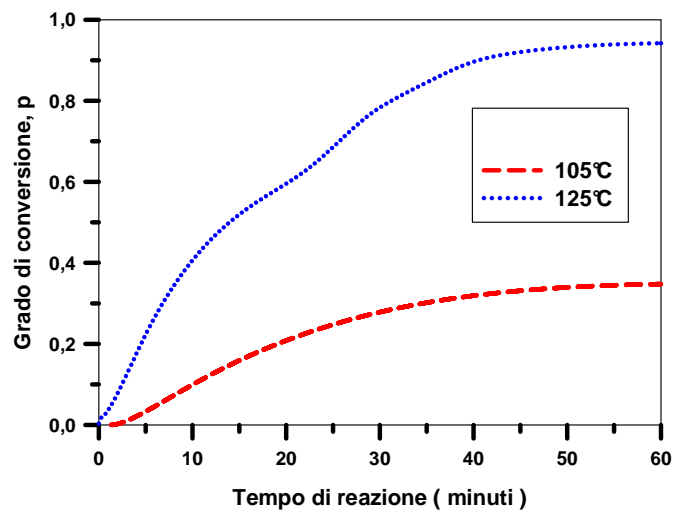


Fig 3.30 Cinetica di polimerizzazione termica per la formulazione IPN27.

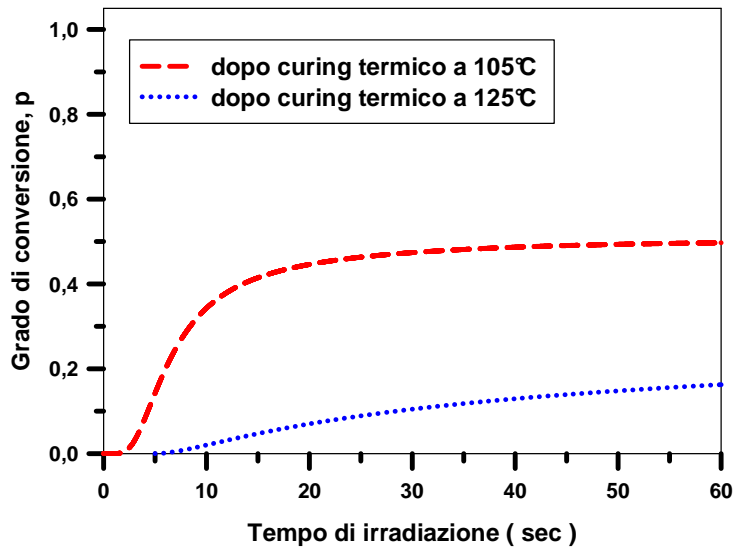


Fig. 3.31 Cinetica di foto polimerizzazione, a 50°C, per la formulazione IPN27.

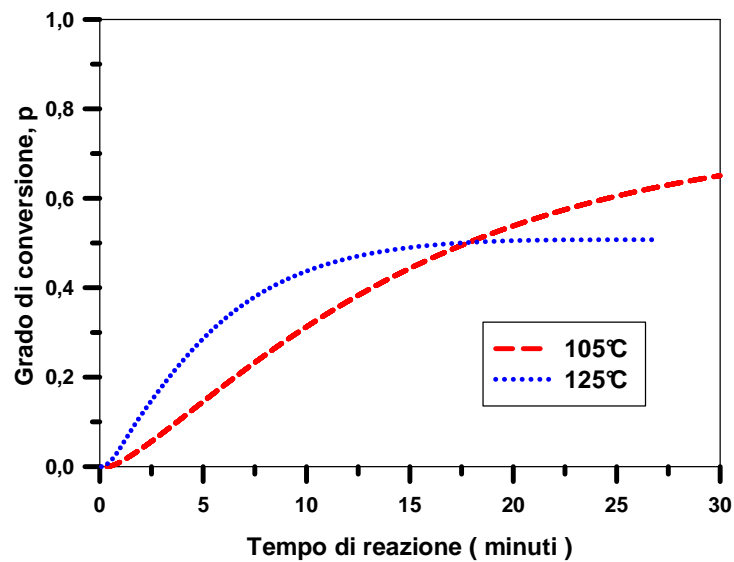


Fig 3.32 Cinetica di polimerizzazione termica per la formulazione IPN30.

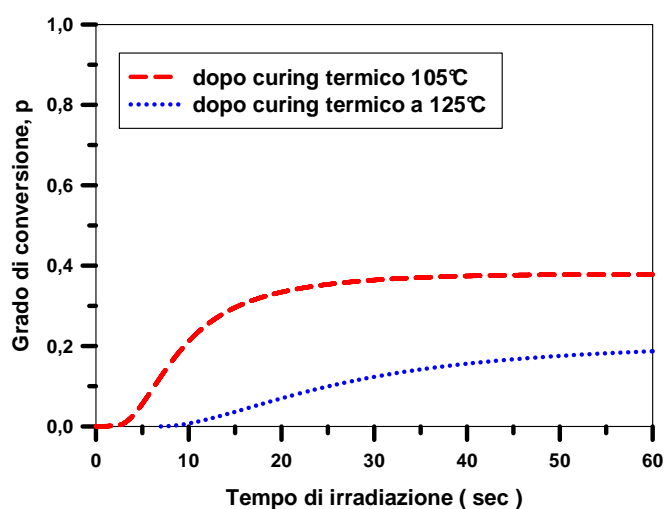


Fig. 3.33 Cinetica di foto polimerizzazione, a 50°C, per la formulazione IPN30.

Si può osservare, anche in questo caso, una conversione bassa della reazione di fotopolimerizzazione per le miscele IPN26 e IPN 27 a $T > 125^\circ\text{C}$, cioè avviene una reticolazione efficiente ad opera dei gruppi epossidici, come già descritto in precedenza nei paragrafi nel Paragrafo 35.1.1. per le miscele IPN24 e IPN25

In Tabella 3.8 sono riportati i dati ottenuti con lo studio calorimetrico delle reazioni di reticolazione descritte.

Capitolo 3 Risultati e Discussione

Tabella 3.8 Dati cinetici per le formulazioni IPN26, IPN27 e IPN30.

Miscela	Polimerizzazione Termica				Fotopolimerizzazione		
	T [°C]	ΔH_{pol}^a [Jg ⁻¹]	ΔH_{teor}^b [Jg ⁻¹]	p (T) ^c [%]	ΔH_{pol}^a [Jg ⁻¹]	ΔH_{teor}^b [Jg ⁻¹]	p (50) ^d [%]
IPN26	105	107.0	156.0	68.6	29.5	95.0	31.0
IPN26	125	144.0	156.0	93.2	3.2	95.0	3.4
IPN27	105	28.4	80.2	35.4	70.1	141.0	49.7
IPN27	125	75.5	80.2	94.1	23.0	141.0	16.3
IPN30	105	88.1	118.0	74.7	43.5	115.0	37.8
IPN30	125	59.9	118.0	50.8	21.5	115.0	18.7

^aEntalpia di reazione determinata sperimentalmente, ^b Entalpia di reazione calcolata per la formulazione, ^c Grado di conversione del gruppo epossido, ^d Grado di conversione del gruppo metacrilato

In conclusione si può affermare che il grado di conversione del gruppo epossidico è molto influenzato dalla temperatura di reticolazione, mentre il grado di conversione del gruppo metacrilico, che avviene con un meccanismo di foto-inizio successivo alla reticolazione termica, è dipendente dall'efficienza con avviene la rete polimerica ottenuta per via termica (cioè più è elevata l'efficienza della reazione della polimerizzazione termo-iniziata minore è l'efficienza della reazione di quella foto-iniziata).

3.5.2 Studio delle reazioni di fotopolimerizzazione in condizioni Isoterme utilizzate per la preparazione degli IPN

Le reazioni di polimerizzazione fotoiniziata sono state eseguite in condizioni isoterme a 50°C con il metodo descritto nel Paragrafo 2.11.2. Ciascun campione è stato posto all'interno di un crogiolo di alluminio aperto e irradiato con luce UV (mediante lampada UV a Hg a media pressione, con potenza irradiante di 200 W·m⁻² a 365 nm); il crogiolo, dopo irraggiamento, veniva sigillato e portato alla temperatura di 105 o 125°C per ottenere la reticolazione termica.

Le miscele studiate erano composte da:

1 parte in peso di miscela fotopolimerizzabile e 1 parte in peso di una miscela polimerizzabile termicamente (IPN26);

3 parti in peso di miscela fotopolimerizzabile e 1 parte in peso di miscela termopolimerizzabile (IPN27);

La formulazione IPN30 è stata, invece, preparata utilizzando l'oligomero epossiacrilato modificato con anidride ftalica, i gruppi ftalici laterali, in questo caso, possono reagire con i gruppi epossidici dell'oligomero EP828 dando luogo ad una rete polimerica formata dalla reticolazione dei gruppi epossidici graffata a quella generata dai gruppi metacrilici (IPN aggraffato ad elevata densità di nodi di reticolazione). Le reazioni di polimerizzazione termica sono state condotte a 105 e 125°C. Nella Tabella 3.10 sono riportate le composizioni delle 3 miscele studiate.

Tabella 3.10 *Composizione delle miscele IPN.*

Miscela	VE 101 [%p/p]	VE 101 mod [%p/p]	PEGDMA [%p/p]	Irgacure 819 [%p/p]	EP828 [%p/p]	Anidride Ftalica [%p/p]	DMAP [%p/p]
IPN 26	37.0	-	12.0	1.0	27.5	22.0	0.5
IPN 27	56.0	-	18.0	1.0	13.7	11.0	0.30
IPN30	-	59.0	20.0	1.0	20.0	-	-

I grafici riportanti il grado di conversione contro il tempo di reazione, per le miscele studiate, sono mostrati nelle Figure 3.34-3.40.

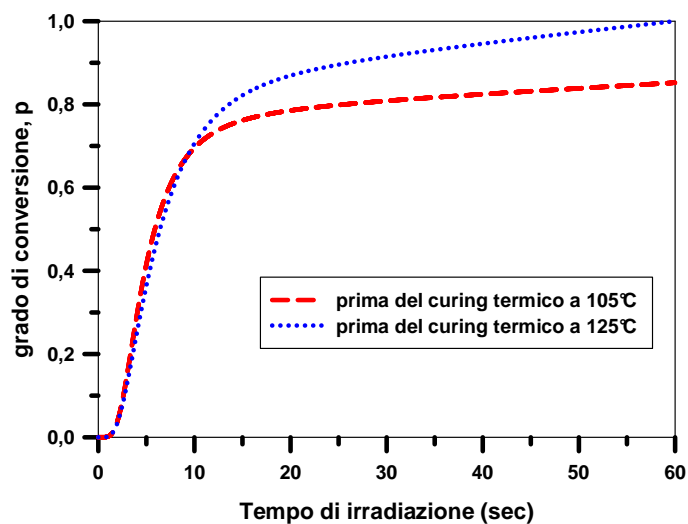


Fig. 3.34 Cinetica di foto polimerizzazione, a 50°C, per la miscela IPN26.

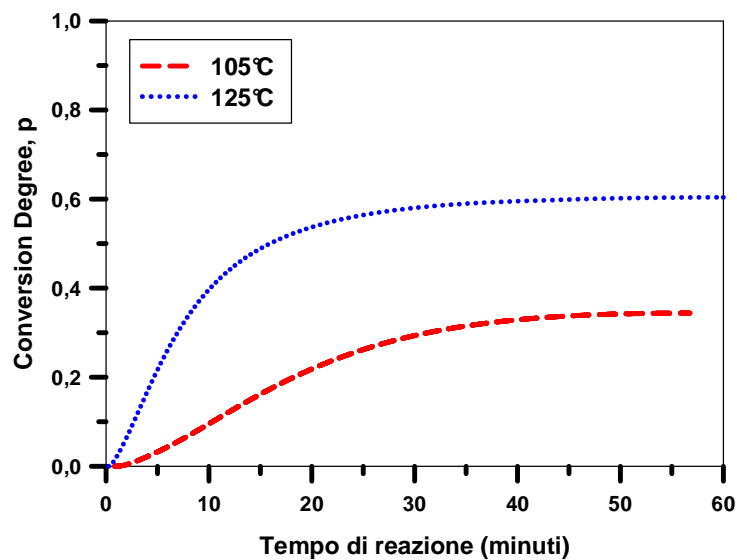


Fig. 3.35 Cinetica di polimerizzazione termica, dopo fotopolimerizzazione, per la miscela IPN26

Capitolo 3 Risultati e discussione

La reazione di fotopolimerizzazione eseguita prima di quella termo iniziata sui gruppi epossidici, sviluppa un grado di conversione molto elevato del doppio legame metacrilico. Al contrario la successiva polimerizzazione termoiniziata raggiunge bassi gradi di conversione. Questi risultati dimostrano che la fotoreticolazione ha un drammatico effetto sulla reattività dei gruppi epossidici e carbossilici, poiché la formazione di un sistema semireticolato pre-esistente (piuttosto viscoso), inibisce la diffusione dei reagenti coinvolti nella reazione. Questo effetto è ben visibile nel caso della miscela IPN27, avente un contenuto maggiore della miscela fotopolimerizzabile (Figure 3.36 e 3.37):

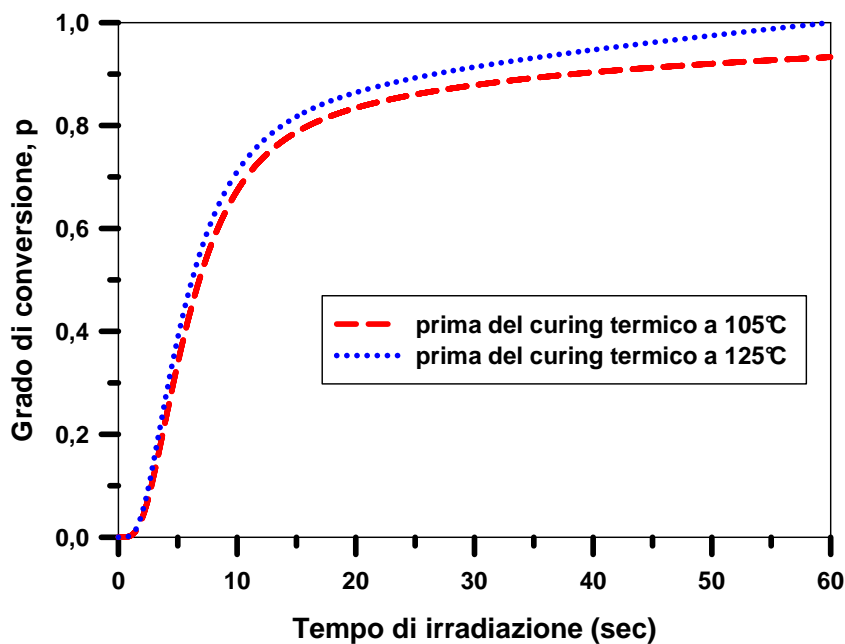


Fig. 3.36 Cinetica di foto polimerizzazione, a 50°C, per la miscela IPN27.

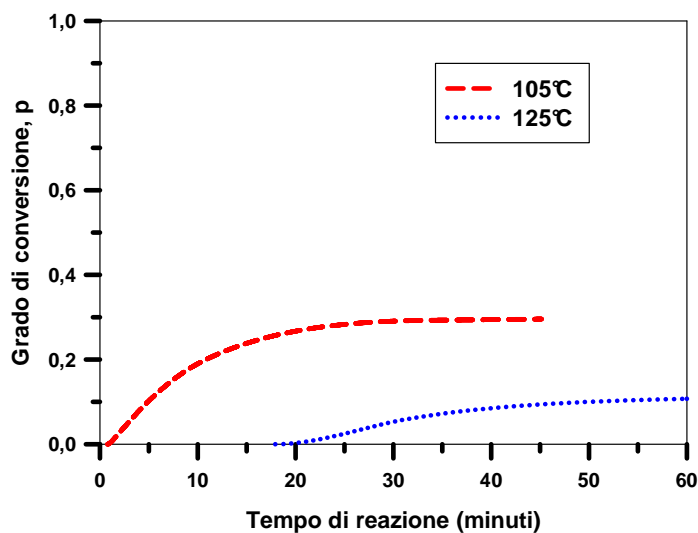


Fig. 3.37 Cinetica di polimerizzazione termica, dopo foto polimerizzazione, per la miscela IPN27.

Un grado di conversione del gruppo epossidico maggiore, dopo fotopolimerizzazione, è stato ottenuto con la formulazione IPN30, contenente l'oligomero epossiacrilato modificato (dal quale si otterrebbe un IPN aggraffato).

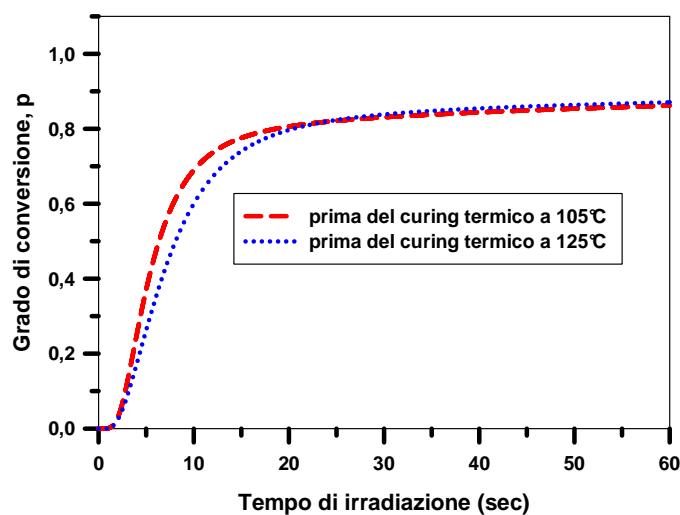


Fig. 3.38 Cinetica di foto polimerizzazione, a 50°C, per la miscela IPN30.

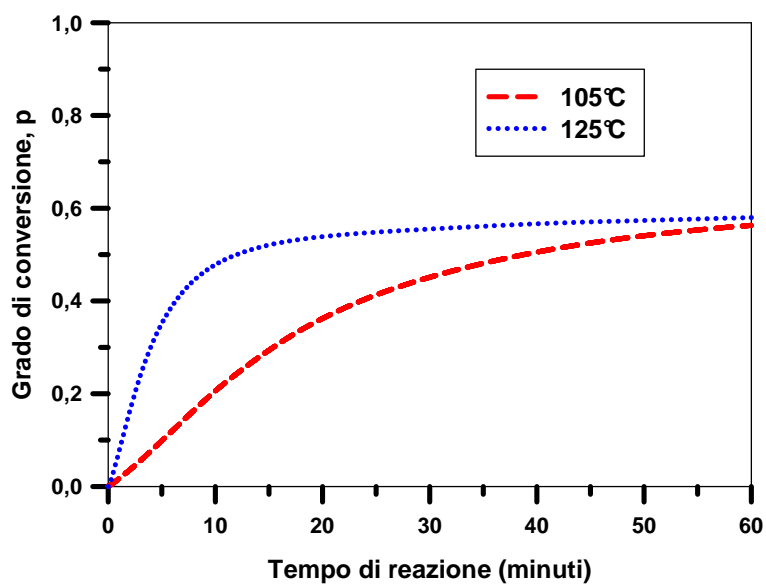


Fig. 3.39 Cinetica di polimerizzazione termica, dopo foto polimerizzazione, per la miscela IPN27.

In questo caso il grado di conversione del gruppo metacrilato risulterebbe più basso, rispetto alle formulazioni IPN26 e IPN27, mentre il grado di conversione finale del gruppo epossidico risulterebbe superiore. In Tabella 3.11 sono stati riportati tutti i dati relativi allo studio cinetico.

Capitolo 3 Risultati e discussione

Tabella 3.11 Dati cinetici per le miscele IPN26, IPN27 e IPN30.

Miscele	Polimerizzazione Termica				Fotopolimerizzazione		
	T [°C]	ΔH_{pol}^a [Jg ⁻¹]	ΔH_{teor}^b [Jg ⁻¹]	p (T) ^c [%]	ΔH_{pol}^a [Jg ⁻¹]	ΔH_{teor}^b [Jg ⁻¹]	p (50) ^d [%]
IPN26	105	53.7	156.0	0.34	80.9	95.0	0.85
IPN26	125	94.2	156.0	0.60	95.0	95.0	1.00
IPN27	105	25.3	80.2	0.32	131.6	141.0	0.93
IPN27	125	8.8	80.2	0.11	141.0	141.0	1.00
IPN30	105	69.9	118.0	0.59	99.1	115.0	0.86
IPN30	125	69.5	118.0	0.59	100.2	115.0	0.87

^aEntalpia di polimerizzazione determinata sperimentalmente, ^b entalpia di polimerizzazione teorica che la miscela dovrebbe sviluppare, ^c grado di conversione del gruppo epossido, ^d grado di conversione del gruppo metacrilici.

3.5.3 Confronto e Discussione dei Dati Cinetici

La sequenza di reazioni di reticolazione, che portano alla formazione di un IPN sequenziale, ha degli importanti effetti sulla morfologia finale dell' IPN e sul grado di conversione totale dei gruppi reattivi. In Figura 3.40 è stato riportato un grafico a barre, che riassume il grado di conversione del gruppo epossidico, al termine della reazione di termopolimerizzazione, in funzione della composizione della miscela reattiva e della sequenza delle reazioni di reticolazione.

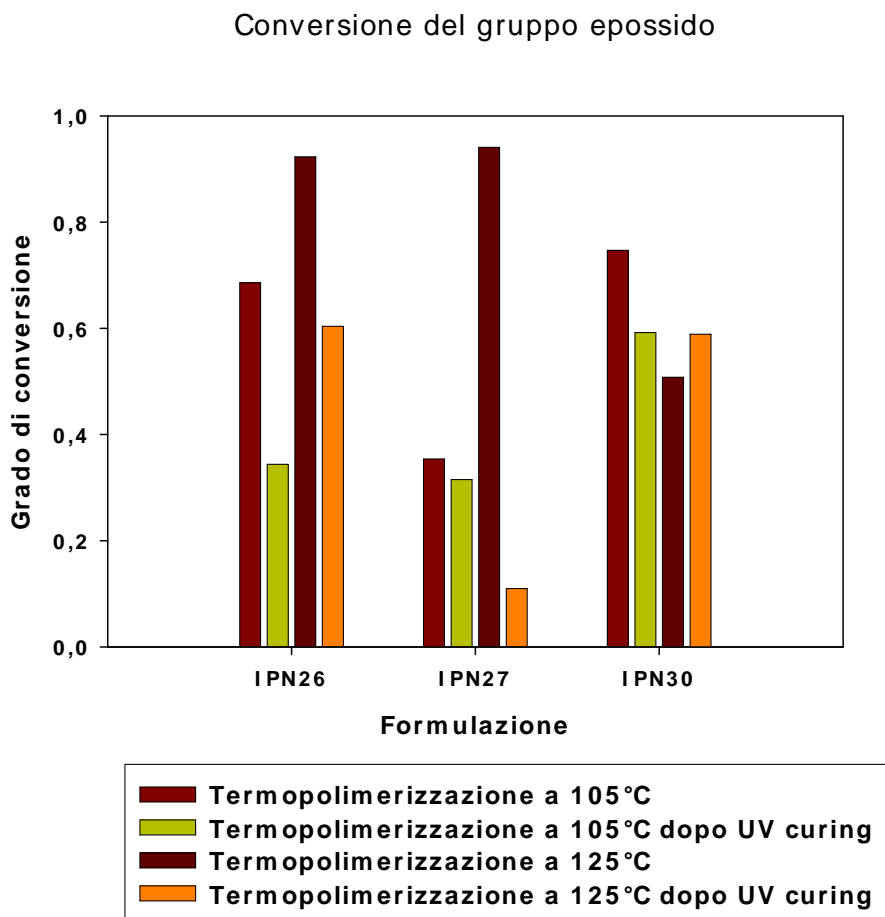


Fig. 3.40 Confronto tra i dati cinetici, relativi alla reazione del gruppo epossidico, per le diverse miscele ibride studiate.

Capitolo 3 Risultati e discussione

È interessante notare che per le formulazioni IPN26 e IPN27, contenenti anidride ftalica come agente reticolante dell'oligomero epossidico, si può osservare sempre un grado di conversione inferiore quando la reazione di reticolazione termica è fatta avvenire dopo la foto reticolazione. Questo comportamento si può spiegare, poiché una parziale fotoreticolazione della miscela porterebbe alla formazione di un sistema piuttosto viscoso, nel quale la mobilità delle molecole, in particolare la diffusione dell'anidride e del catalizzatore termico DMAP, risulterebbe abbastanza inibita, nonostante le temperature relativamente alte (105 e 125°C) utilizzate nella reticolazione termica.

La miscela ibrida IPN30, contenente un oligomero epossiacrilato modificato con gruppi acidi laterali alle catene, mostra, invece, un comportamento abbastanza diverso. Infatti, il grado di conversione del gruppo epossidico risulta abbastanza indipendente dal fatto che la reazione di reticolazione termo-iniziata è stata condotta prima o dopo la foto polimerizzazione. Questo potrebbe essere dovuto ad una dispersione omogenea dei gruppi reticolanti ftalici, anche dopo foto reticolazione che potrebbe portare a una parziale segregazione della fase contenente la miscela polimerizzabile per via termica. Il gruppo carbossilico, inoltre, essendo già disponibile alla reazione sull'anello ossiranico (cfr. Par. 2.2.1, Schema 2.2), può reagire a temperature più basse 105°C.

In Figura 3.41 è stato riportato un grafico a barre, riepilogante il grado di conversione del gruppo metacrilico, prima o dopo la reazione di polimerizzazione per via termica, in funzione della composizione della miscela reattiva e della sequenza di reazioni di reticolazione utilizzate.

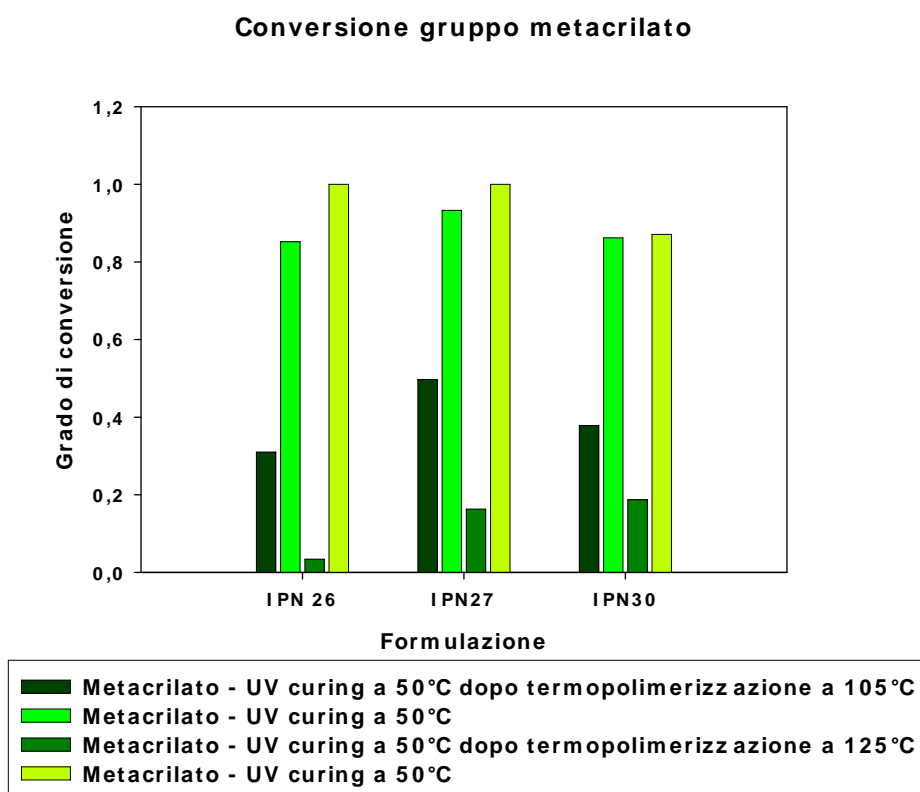


Fig. 3.41 Confronto tra i dati cinetici relativi alla polimerizzazione del gruppo metacrilico per le diverse miscele ibride studiate.

La reattività del gruppo metacrilico è molto diversa quando la poliaddizione è condotta prima o dopo la reticolazione termica. Più la reticolazione termica è efficiente, minore risulta il grado di conversione del doppio legame metacrilico. Questo potrebbe essere attribuito alla temperatura scelta per la reazione. Infatti al di sotto della temperatura di transizione vetrosa del sistema prereticolato, il quale renderebbe a sua volta difficoltosa la diffusione dei radicali all'interno della matrice polimerica pre-reticolata. I risultati ottenuti indicano che per ottenere un IPN sequenziale o aggraffato, con un grado di conversione finale dei gruppi reattivi soddisfacente, è necessario utilizzare una sequenza che implica una prima reazione di termo-polimerizzazione ed una successiva reazione di poliaddizione radicalica.

3.6 Studio Cinetico sulla Polimerizzazione con FT-NIR in Tempo Reale

È stato eseguito uno studio cinetico sulle miscele IPN26 e IPN30 con la tecnica FT-NIR in tempo reale. L'uso di questa tecnica, descritta in dettaglio nel Paragrafo 2.13.1, permette di seguire il grado di conversione dei gruppi reattivi interessati in funzione del tempo di reazione; questo risulta possibile registrando la variazione, in assorbanza, di una banda di assorbimento IR, relativa ad uno specifico gruppo funzionale, nel tempo. Il grado di conversione si ottiene mediante la seguente relazione:

$$p^T(t) = \frac{A_v^T(0) - A_v^T(t)}{A_v^T(0)} = 1 - \frac{A_v^T(t)}{A_v^T(0)} \quad \text{eq. 3.1}$$

dove $A_v^T(0)$ è l'assorbanza alla temperatura T, relativa alla frequenza ν e al tempo 0, mentre $A_v^T(t)$ è l'assorbanza alla temperatura T, relativa alla frequenza ν e al tempo t.

Sperimentalmente, la reazione termica è stata condotta a 90°C, mentre la reazione di fotopolimerizzazione è stata eseguita alla temperatura di 50°C.

Per individuare i picchi caratteristici dei gruppi funzionali interessati dalle reazioni di reticolazione è stata eseguita una caratterizzazione spettroscopica dei prodotti di partenza. Gli spettri FT-NIR dei principali componenti delle miscele sono mostrati nelle Figure 3.42-3.45.

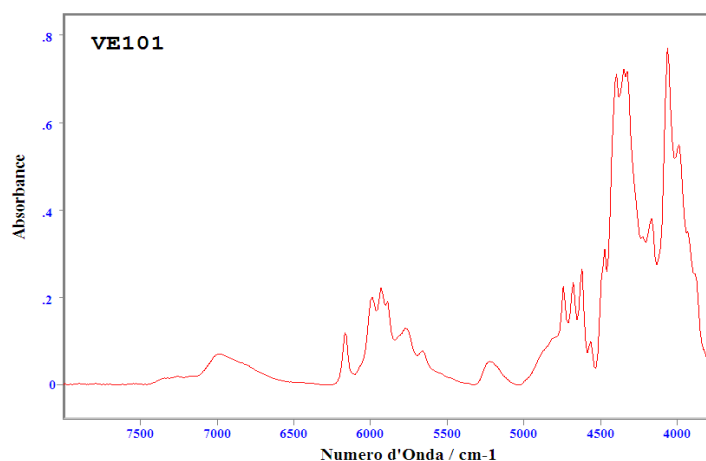


Fig. 3.42 Spettro FT-NIR dell'oligomero epoxiacrilato VE101.

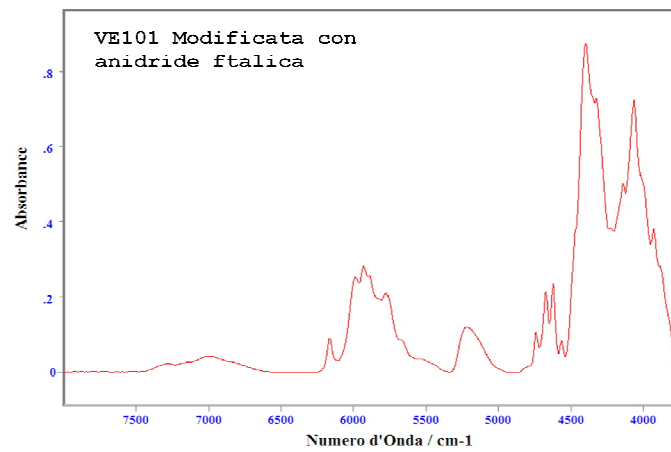


Fig. 3.43 Spettro FT-NIR dell'oligomero epossiacrilato VE101 modificato con anidride ftalica.

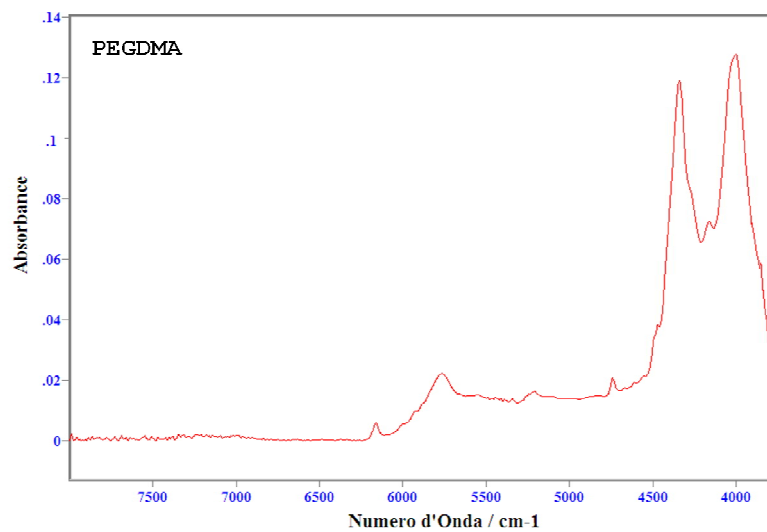


Fig. 3.44 Spettro FT-NIR del diluente reattivo PEGDMA (SR252).

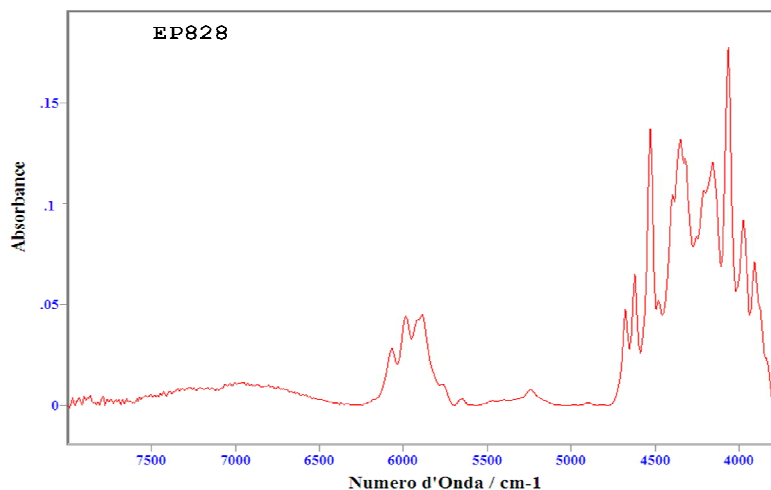


Fig. 3.45 Spettro FT-NIR dell'oligomero epossidico EP828.

Nel caso dell'oligomero VE101, si possono notare i picchi caratteristici del gruppo metacrilico: l'armonica del primo ordine dello stiramento asimmetrico del $-\text{CH}_2$ a 6163cm^{-1} e la combinazione, tra lo stiramento asimmetrico del $-\text{CH}_2$ e lo stiramento del legame $\text{C}=\text{C}$, a 4742cm^{-1} . L'aggiunta di molecole di anidride ftalica sulla catena oligomerica della VE101 non produce alcuna modifica sulle frequenze caratteristiche del gruppo metacrilico.

Nel caso del monomero PEGDMA (SR252), si possono notare i medesimi picchi caratteristici del gruppo metacrilico, riscontrati nell'oligomero VE101: l'armonica del primo ordine dello stiramento asimmetrico del $-\text{CH}_2$ a 6161cm^{-1} e la combinazione tra lo stiramento asimmetrico del $-\text{CH}_2$ e lo stiramento del legame $\text{C}=\text{C}$, a 4742cm^{-1} .

L'oligomero epossidico (EP828) mostra, invece, i picchi caratteristici del gruppo epossidico: armonica del primo ordine dello stiramento del $-\text{CH}$ a 6069cm^{-1} e la combinazione, tra lo stiramento del $-\text{CH}$ e lo stiramento in fase dell'anello, a 4528cm^{-1} .

3.6.1 Cinetica di Termopolimerizzazione e di Fotopolimerizzazione

La reazione di termopolimerizzazione è stata condotta alla temperatura costante di 90°C. Le miscele reattive sono state poste su un supporto di KBr sinterizzato (trasparente nella regione del vicino infrarosso). Il porta campioni era riscaldato con una apposita resistenza elettrica, mentre la temperatura era controllata mediante termocoppia; il tutto era collegato ad un controllore di temperatura interfacciato con il computer. La fotopolimerizzazione è stata eseguita alla temperatura di 50°C, irradiando il campione, tramite fibra ottica, con una lampada a H_g a media pressione Oriel Instruments (modello 6292) erogante 200 W·m⁻² a 365 nm.

Le miscele studiate erano la IPN26 e la IPN30; la prima è una miscela contenente componenti fotopolimerizzabili e termopolimerizzabili in quantità equivalente, la seconda contenente l'oligomero epossiacrilato modificato. Le composizioni sono riportate nella seguente tabella :

Tabella 3.12 Composizione delle miscele IPN.

Miscela	VE101 [% p/ p]	VE 101 mod [% p/ p]	PEGDMA ^a [% p/ p]	Irgacure 819 ^b [% p/ p]	EP 828 [% p/ p]	Anidride Ftalica [% p/ p]	DMAp ^c [% p/ p]
IPN26	37.0	-	12.0	1.0	27.5	22.0	0.5
IPN30	-	59.0	20.0	1.0	20.0	-	-

^aDiluente reattivo (SR252), ^biniziatore radicalico fotoattivato, ^ccatalizzatore termico.

Gli esperimenti sono stati condotti realizzando entrambe le sequenze di reticolazione :

- reticolazione termica a 90°C seguita da fotopolimerizzazione a 50°C;
- fotopolimerizzazione a 50°C seguita da reticolazione termica a 90°C.

Per ottenere i valori di conversione è stato seguito l'andamento dell'assorbanza, in funzione del tempo, dei seguenti picchi :

- **4528 cm⁻¹**: banda di combinazione dello stiramento del CH (3035 cm⁻¹) con lo stiramento in fase dell'anello ossiranico (1493 cm⁻¹)
- **6163 cm⁻¹**: armonica del primo ordine dello stiramento antisimmetrico del CH₂ del gruppo metacrilico.

Capitolo 3 Risultati e discussione

Le Figure 3.46 e 3.47 illustrano la variazione di assorbanza, dei due segnali sopra descritti, con il procedere delle reazioni di reticolazione.

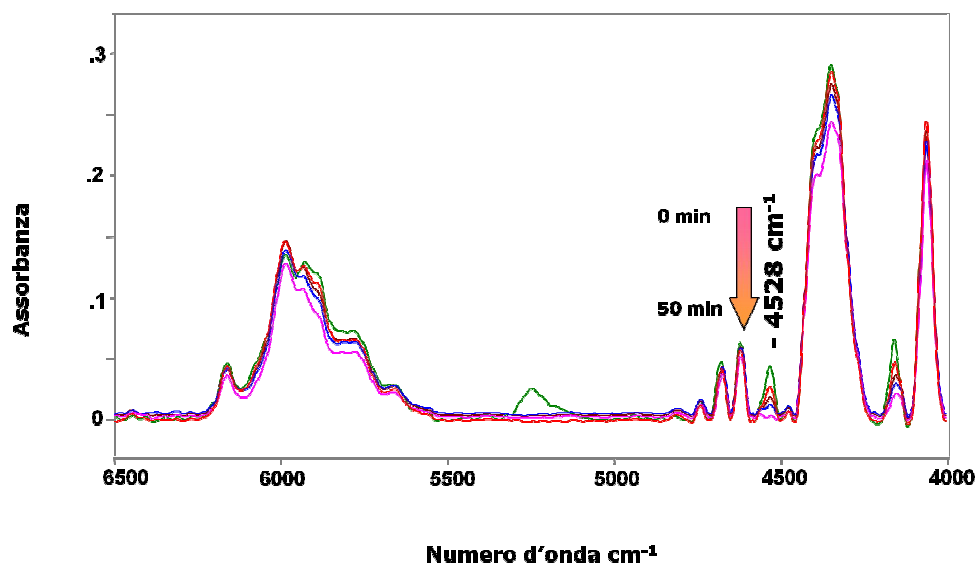


Fig. 3.46 Andamento dell'assorbanza del picco a 4528 cm^{-1} durante la reazione di termo polimerizzazione.

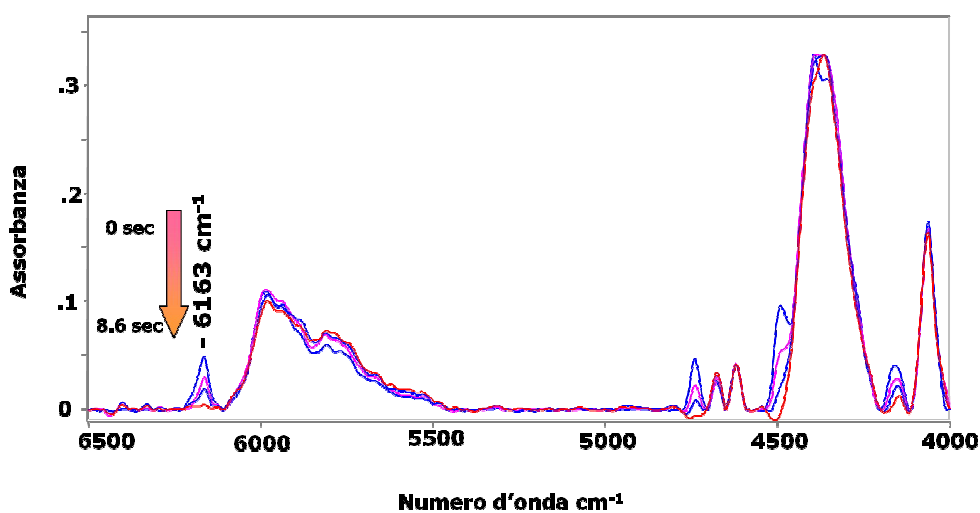


Fig. 3.47 Andamento dell'assorbanza del picco a 6163 cm^{-1} durante la reazione di foto polimerizzazione.

Capitolo 3 Risultati e discussione

Nelle Figure 3.48 e 3.49 sono mostrate le curve grado di conversione contro tempo di reazione, ottenute conducendo prima la termopolimerizzazione e poi la fotopolimerizzazione:

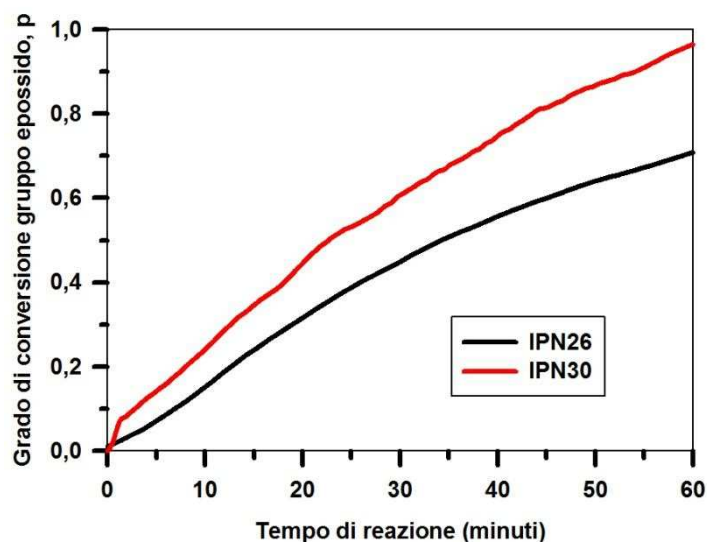


Fig. 3.48 Cinetica della reazione di termopolimerizzazione a 90°C

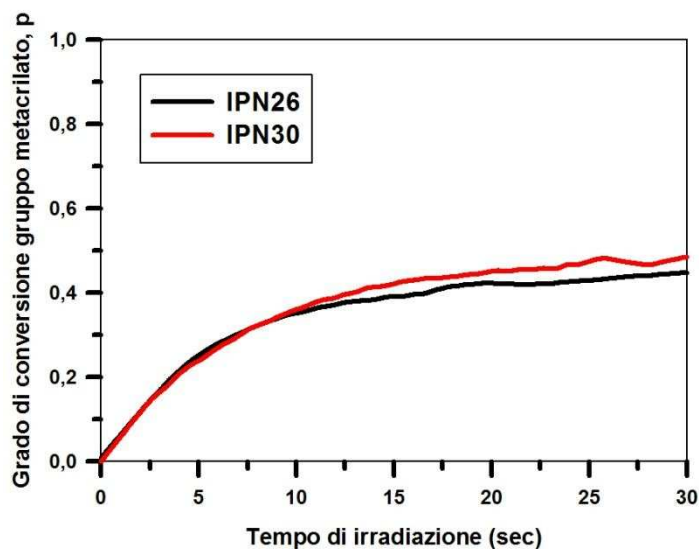


Fig. 3.49 Cinetica della reazione di fotopolimerizzazione, a 50°C, dopo termopolimerizzazione a 90°C

Capitolo 3 Risultati e discussione

I risultati sono riportati nella Tabella 3.13.

Tabella 3.13 Grado di conversione dei gruppi reattivi.

Miscela	p (gruppo epossidico) [%]	p (gruppo metacrilico) [%]
Termopolimerizzazione a 90°C		
IPN26	71.0	-
IPN30	97.0	-
Fotopolimerizzazione a 50°C		
IPN26	-	48.0
IPN30	-	54.0

Per la miscela IPN30 si può osservare un elevato grado di conversione del gruppo epossidico (quasi 100%), mentre per la miscela IPN26 si osserva una conversione inferiore, rispetto alla miscela IPN30, del 30%. La maggiore efficienza della reazione di reticolazione della miscela IPN30 potrebbe essere dovuta ai gruppi reattivi carbossilici posti direttamente sulla catena dell'oligomero VE 101, in questo modo l'agente reticolante, per l'oligomero epossidico (EP828), si troverebbe distribuito uniformemente nella miscela di reazione; inoltre, si avrebbe una reazione tra carbossilato e anello ossiranico monostadio, poiché non sarebbe più necessaria l'apertura dell'anello dell'anidride ftalica, che costituirebbe, invece, il primo stadio nella reazione di reticolazione termica della miscela IPN26, da parte dell'ammina terziaria (DMAP).

La successiva reticolazione del gruppo metacrilico non mostra sostanziali differenze tra le due miscele studiate, questo conferma un effetto "inibitore" sulla fotoreticolazione da parte di un sistema prereticolato efficientemente.

Nelle Figure 3.50 e 3.51 sono mostrati i grafici grado di conversione contro tempo di reazione, ottenuti eseguendo dapprima la fotopolimerizzazione a 50°C e successivamente la reticolazione termica a 90°C.

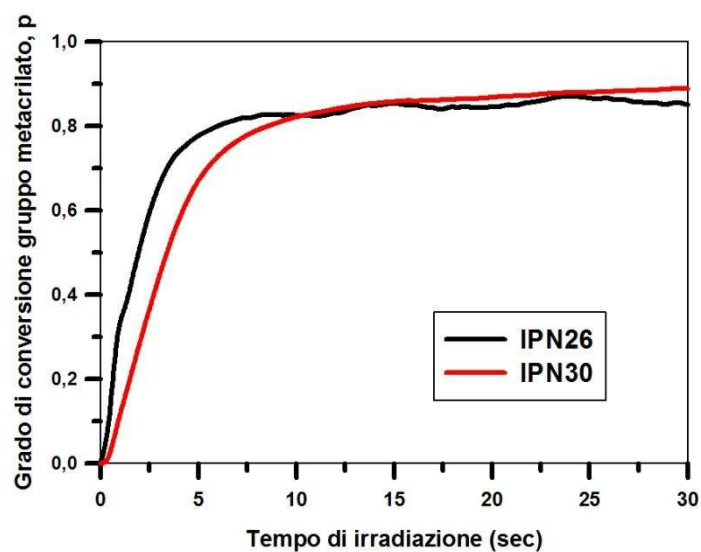


Fig. 3.50 Cinetica della reazione di fotopolimerizzazione a 50 °C

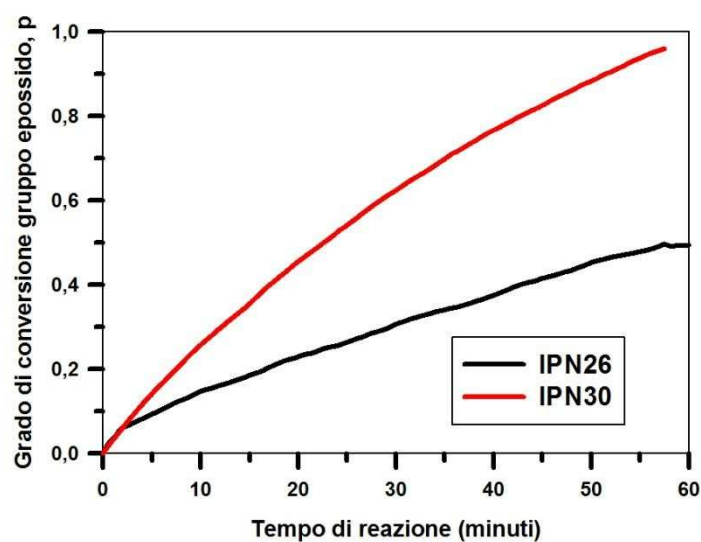


Fig. 3.51 Cinetica della reazione di termo polimerizzazione, a 90°C, dopo fotopolimerizzazione a 50°C

I risultati sono riportati in Tabella 3.14.

Capitolo 3 Risultati e discussione

Tabella 3.14 Grado di conversione dei gruppi reattivi.

Miscela	p (gruppo epossidico) [%]	p (gruppo metacrilico) [%]
Fotopolimerizzazione a 50°C		
IPN26	-	86.0
IPN30	-	89.0
Termopolimerizzazione a 90°C		
IPN26	49.0	-
IPN30	96.0	-

Per entrambe le miscele la fotopolimerizzazione raggiunge un grado di conversione del gruppo metacrilico elevato, pertanto la reazione di fotopolimerizzazione non sembrerebbe essere influenzata dalla diversa composizione delle 2 miscele reattive. Risulta, quindi, evidente l'ininfluenza della modifica chimica, sui gruppi ossidrilici laterali dell'oligomero VE 101, sulla poliaddizione radicalica.

E' interessante notare come, invece, vi sia una notevole differenza nel grado di conversione del gruppo epossidico durante la termopolimerizzazione condotta successivamente; per la miscela IPN30, infatti, si osserva una quasi completa conversione (contro un 50% circa della miscela IPN26). I motivi più probabili sono gli stessi individuati per il caso precedente (reticolazione termica a 90°C, seguita da fotopolimerizzazione a 50°C).

Conclusioni

E' stato proposto un nuovo approccio alla sintesi di seq-IPN aggraffati che prevede l'impiego di un oligomero epossiacrilato commerciale modificato con l'introduzione di nuovi gruppi funzionali laterali alla catena macromolecolare. E' stata messa a punto una reazione di modifica che avviene in condizioni di reazione blande e con buona riproducibilità.

I risultati ottenuti mostrano che l'uso dell'oligomero modificato rappresenta un metodo efficace per ridurre la separazione di fase che si osserva nel materiale interpenetrato dopo la reticolazione, permettendo così il controllo delle proprietà ottiche e meccaniche finali. Inoltre lo studio delle reazioni di reticolazione condotto con la tecnica FT-NIR ha evidenziato la possibilità di diminuire la temperatura di *curing* per ottenere il seq-IPN aggraffato a 90°C.

La preparazione di un seq-IPN può essere facilmente ottenuta con una iniziale fotopolimerizzazione dei gruppi terminali metacrilici dell'oligomero modificato, seguita da un trattamento termico a 90 o 105°C che provoca la reticolazione della resina epossidica con i gruppi carbossilici laterali alla catena dell'oligomero modificato.

Questa sequenza di reazioni di reticolazione garantisce buone conversioni per entrambe le reazioni di *curing*.

Il risultato di questi studi sarà pubblicato nel volume "*Basics and applications of photopolymerization reactions*" edito dal Prof. J.P. Fouassier per Research Signpost, Kerala, India, 2009, in stampa*.

*M. Scoconi, E. Busatto, S. Rossetti '*Interpenetrated Polymer Network formed by UV curable modified epoxyacrylates using dual curing polymerization*' in "*Basics and applications of photopolymerization reactions*" Research Signpost, Kerala, India, **2009**, in press.

Cromatogrammi GPC

A.1 Cromatogrammi GPC delle frazioni ricavate dall'oligomero VE100

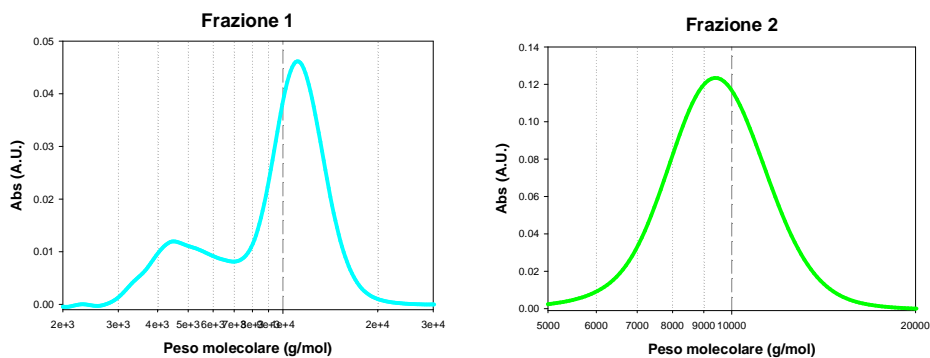


Fig. A.1 Frazioni 1 e 2 dell'oligomero VE 100

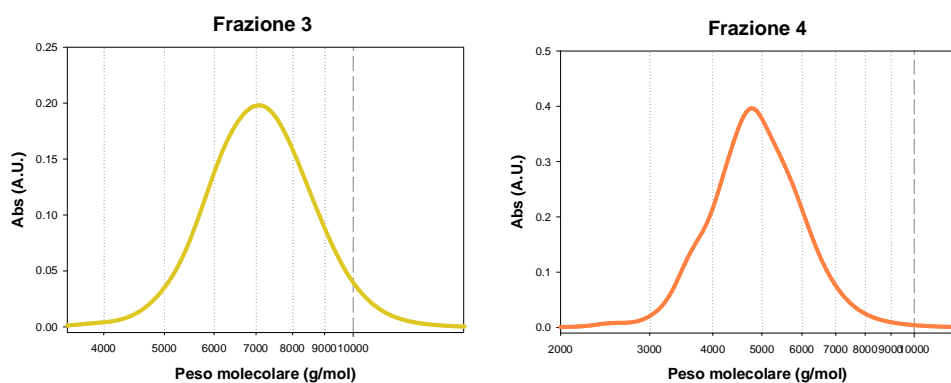


Fig. A.2 Frazioni 3 e 4 dell'oligomero VE 100

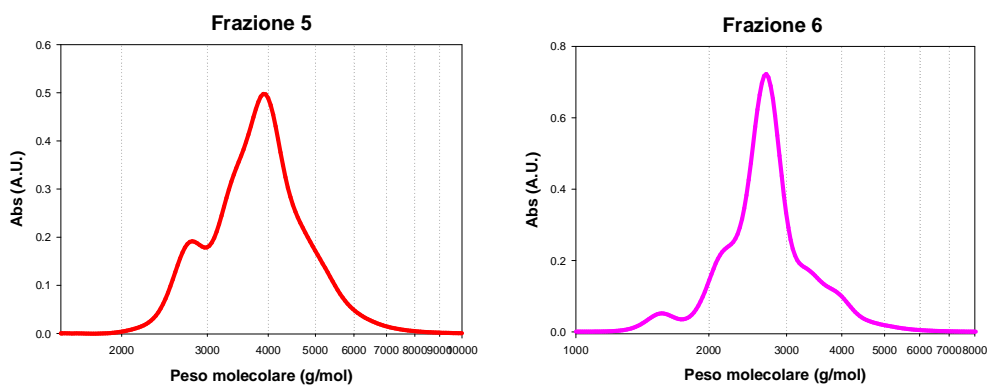


Fig. A.3 Frazioni 5 e 6 dell'oligomero VE 100

Appendice A

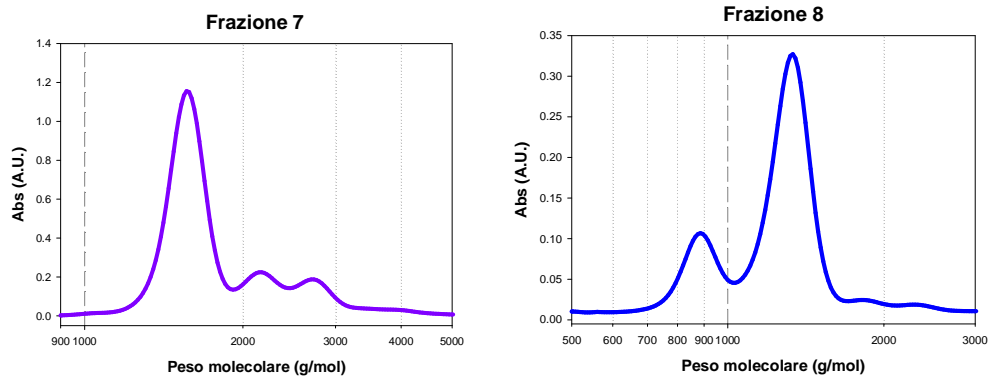


Fig. A.4 Frazioni 7 e 8 dell'oligomero VE 100

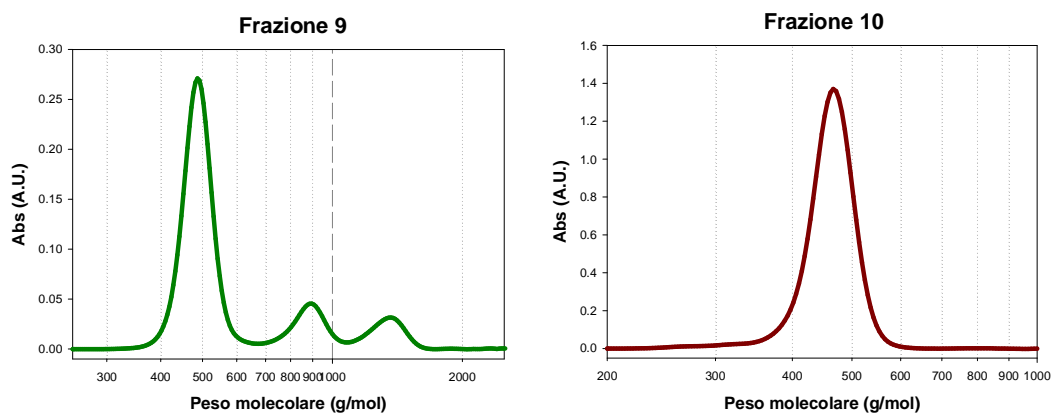


Fig. A.5 Frazioni 9 e 10 dell'oligomero VE 100

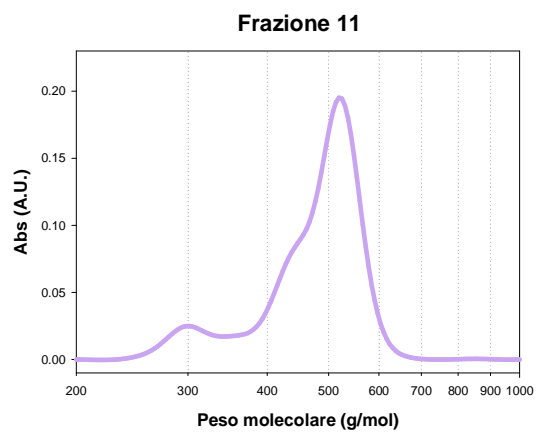


Fig. A.6 Frazione 11 dell'oligomero VE 100

A.2 Cromatogrammi GPC delle frazioni ricavate dall'oligomero VE 250

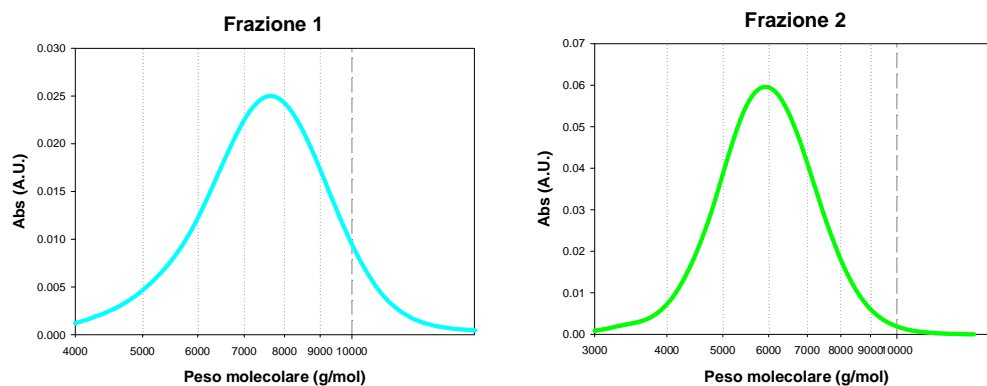


Fig. A.7 Frazioni 1 e 2 dell'oligomero VE 250

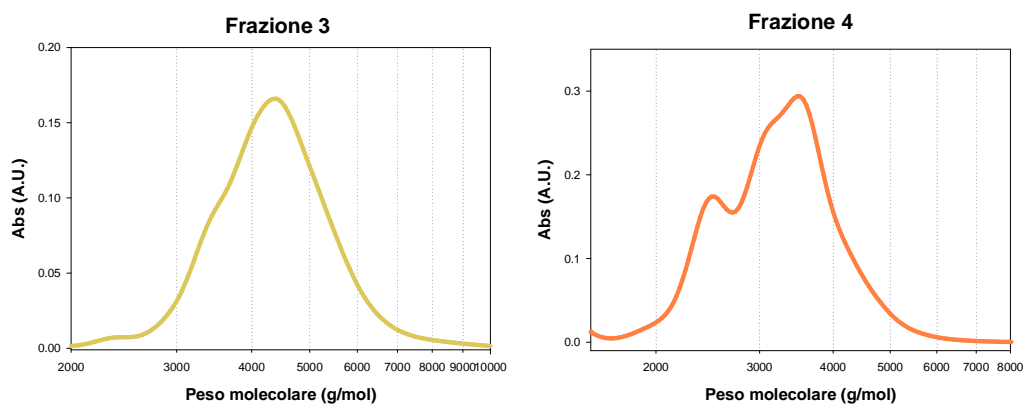


Fig. A.8 Frazioni 3 e 4 dell'oligomero VE 250

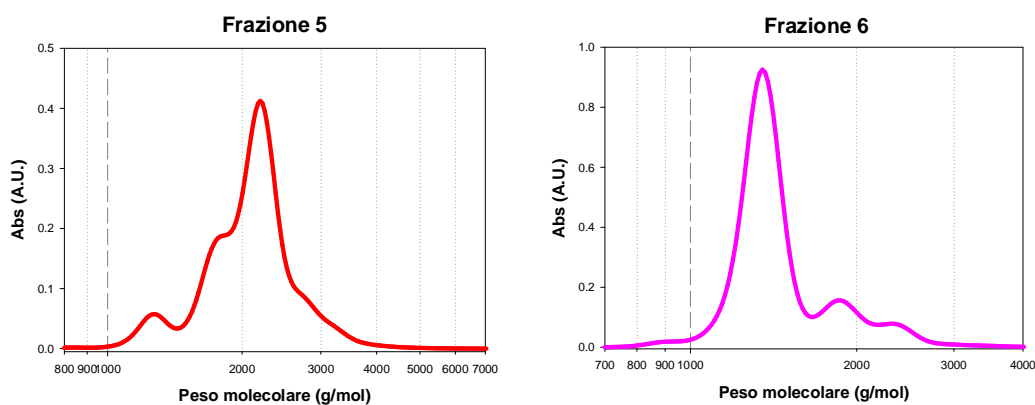


Fig. A.9 Frazioni 5 e 6 dell'oligomero VE 250

Appendice A

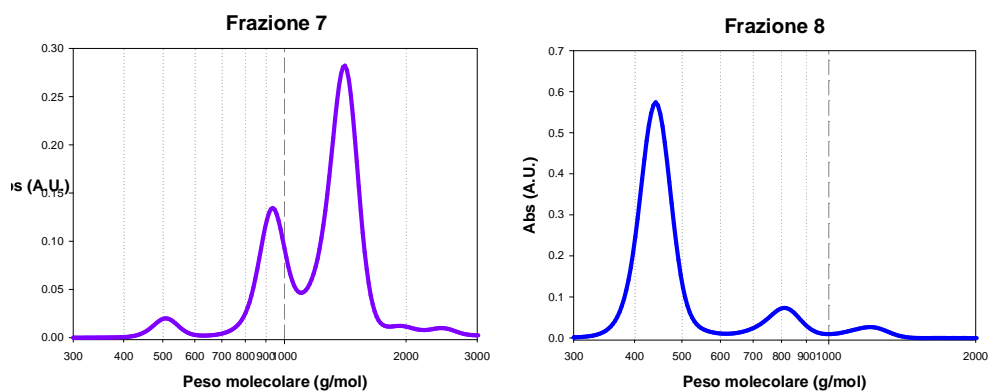


Fig. A.10 Frazioni 7 e 8 dell'oligomero VE 250

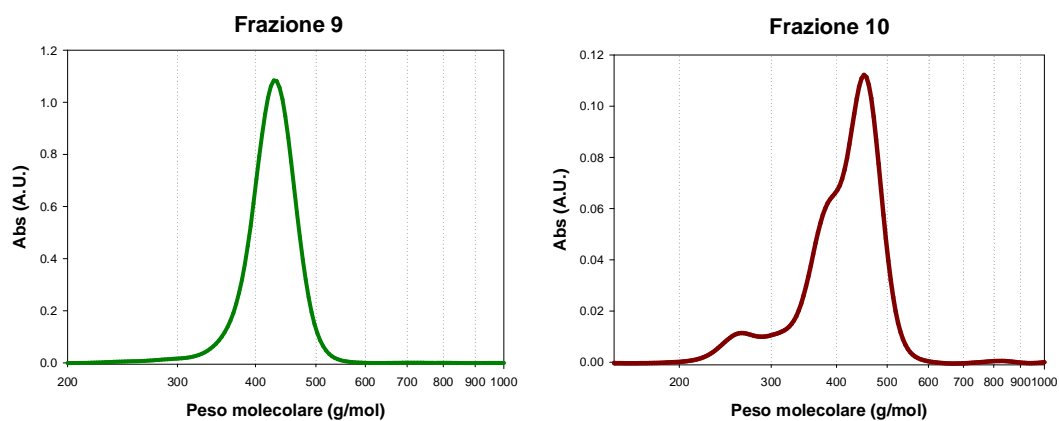


Fig. A.11 Frazioni 9 e 10 dell'oligomero VE 250

A.3 Cromatogrammi GPC delle frazioni ricavate dall'oligomero VE 101

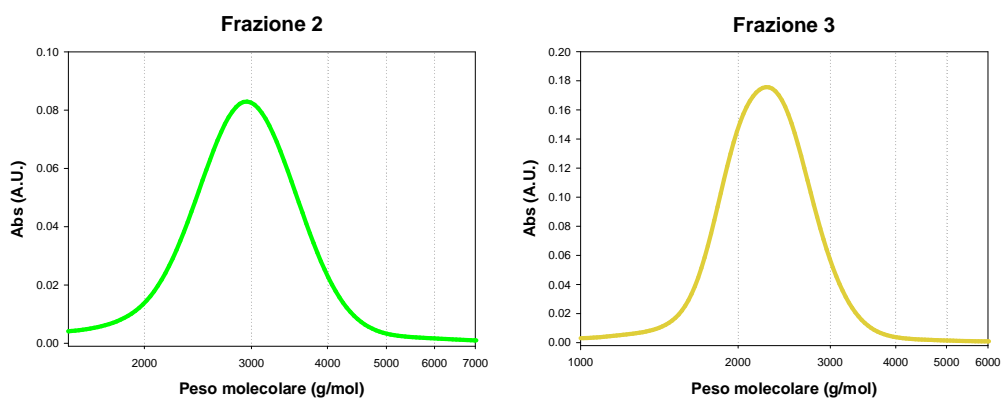


Fig. A.12 Frazioni 2 e 3 dell'oligomero VE 101

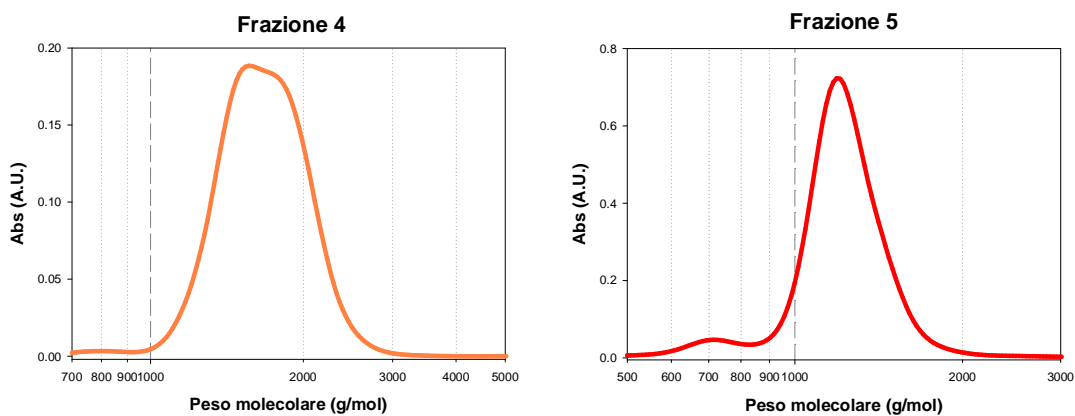


Fig. A.13 Frazioni 4 e 5 dell'oligomero VE 101

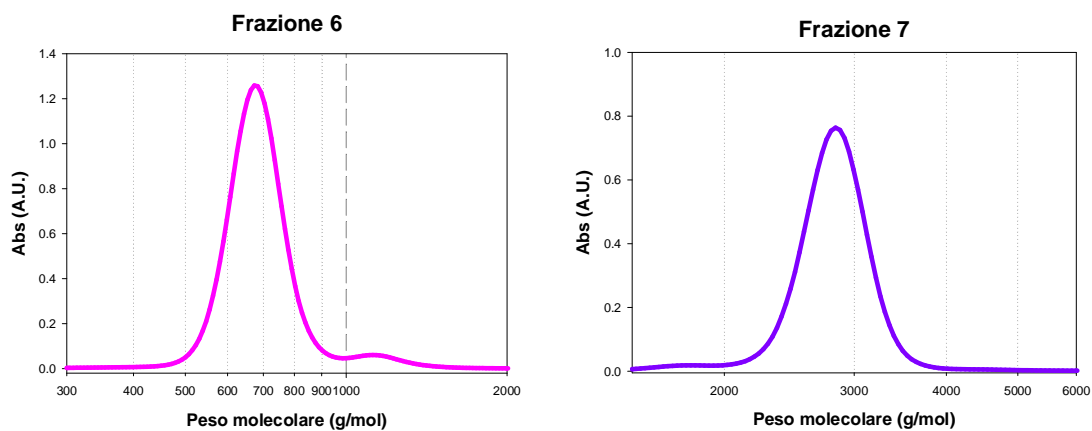


Fig. A.14 Frazioni 6 e 7 dell'oligomero VE 101

Appendice A

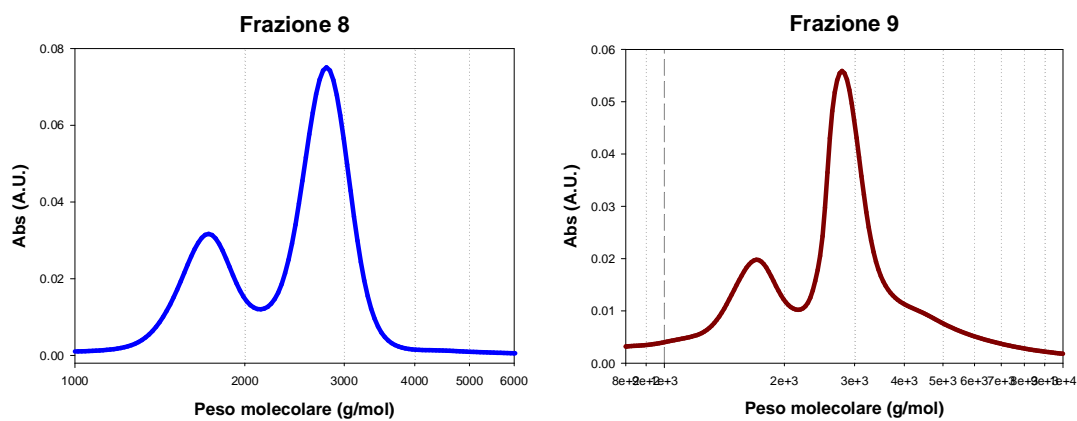


Fig. A.15 Frazioni 8 e 9 dell'oligomero VE 101