

1. Record Nr.	TD13091809
Autore	CUCCATO, DANILO
Titolo	Quantum chemistry investigation of free radical polymerization kinetics : power and limits of the tool [Tesi di dottorato]
Editore	Politecnico di Milano, 2013-03-25
Lingua di pubblicazione	Inglese
Formato	Tesi di dottorato
Livello bibliografico	Monografia
Note	diritti: info:eu-repo/semantics/openAccess
Sommario	<p>Nella grande varietà di reazioni elementari coinvolte nella polimerizzazione radicalica, si definiscono reazioni secondarie quelle che si verificano accanto allo schema cinetico convenzionale, e che sono tanto influenti sulle caratteristiche di processo quanto sono difficili da caratterizzare sperimentalmente. Dall'altro lato, la chimica computazionale basata sulla meccanica quantistica sta emergendo come una risorsa utile per lo studio delle cinetiche di reazione di polimerizzazione. In questo lavoro, un approccio teorico viene adottato per determinare i parametri cinetici di reazioni secondarie attive nelle polimerizzazione radicale. In particolare, un metodo basato sulla teoria del funzionale di densità viene applicato allo studio di sistemi polimerici con complessità crescente, con l'obiettivo finale ai polimeri e copolimeri acrilici. La rilevanza di reazioni di trasferimento intermolecolare in sistemi polimerici d'interesse è evidenziato, e viene determinato l'effetto di tunneling quantistico sulle reazioni di trasferimento di idrogeno. Il ruolo dei radicali intracatena nella formazione di ramificazioni corte è stabilita dalla caratterizzazione della loro reattività nel contesto di reazioni di trasferimento intramolecolare, propagazione, beta-scissione, e trasferimento ad agente. La chimica quantistica risulta essere un potente strumento per la stima dei parametri cinetici di reazioni poco accessibili nonché nella comprensione dei meccanismi più complessi della polimerizzazione radicalica. Da ultimo, il rapporto costo-</p>

efficacia dei metodi basati sulla teoria del funzionale di sensità nel fornire coefficienti cinetici precisi è valutato criticamente rispetto allo studio di condizioni al limite dell'applicazione, come gli effetti di conformazione molecolare e del solvente sulla cinetica di reazione. Among the large number of elementary steps involved in free radical polymerization, secondary reactions running beside the conventional kinetic scheme are as effective on the process features as they are hard to be experimentally characterized. Otherwise, computational chemistry based on quantum mechanics is emerging as a useful resource in the investigation of polymerization reaction kinetics. In this study, a theoretical approach is adopted to determine kinetic parameters of secondary reactions active in radical polymerization. Particularly, an improved density functional theory method is applied to the investigation of polymer systems with increasing complexity, with the final aim being acrylate polymers and copolymers. The relevance of backbiting in well-known free radical polymerization systems is highlighted, determining the effect of quantum tunneling on hydrogen transfer reactions. The role of mid-chain radicals in the origination of short branches is established by the characterization of their reactivity in the context of internal backbiting, propagation, β -scission, and chain transfer to agent reactions. Quantum chemistry is found to be a powerful tool in the estimation of kinetic parameters of less accessible reactions as well as in the understanding of intriguing radical polymerization mechanisms. Eventually, the cost-effectiveness of density functional theory methods in providing accurate rate coefficients is critically evaluated with respect to the study of borderline conditions, such as solvent and molecular conformation effects on reaction kinetics

Localizzazioni e accesso

http://memoria.depositolegale.it/*/http://hdl.handle.net/10589/74255
