

## SINTESI DI COPOLIMERI ANFIFILICI A BLOCCHI CON PROPRIETÀ AUTOASSEMBLANTI TRAMITE PROCESSO RAFT IN MEZZO ACQUOSO

V. Castelvetro<sup>1,2</sup>, S. Bianchi<sup>1</sup>, M. Donato<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Università di Pisa, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Via Risorgimento35, 56126 Pisa, email: vetro@dcci.unipi.it

<sup>2</sup>INSTM, Sez. di Pisa.

### Introduzione

I copolimeri a blocchi sono materiali assai versatili e potenzialmente interessanti sia da un punto di vista scientifico che applicativo, grazie anche alla possibilità di modularne finemente le molte proprietà derivanti dalla composizione e dal peso molecolare dei singoli blocchi.

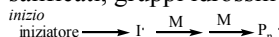
Caratteristica tipica di molti dei copolimeri a blocchi più ampiamente studiati è la loro natura più o meno spiccatamente anfifilica, e quindi la tendenza a disporsi o adsorbirsi alle interfacce che li rende adatti come additivi compatibilizzanti di miscele polimeriche, tensioattivi nelle polimerizzazioni in emulsione, disperdenti per pigmenti e cariche inorganiche tanto in matrici organiche (polimeriche) come in mezzo acquoso. Una ulteriore importante caratteristica di molti copolimeri anfifilici a blocchi è la capacità autoassemblante, sia in massa che in un solvente selettivo per uno dei due blocchi. In quest'ultimo caso essa comporta in genere la formazione di strutture micellari o aggregati di altra natura, che possono subire transizioni morfologiche o di fase a seguito di semplici variazioni di pH, di temperatura, di forza ionica o della natura del solvente. Tale comportamento li rende tra l'altro particolarmente utili come modificatori reologici e per applicazioni più sofisticate quali il trasporto controllato di farmaci.

I principali limiti allo studio e all'impiego di tali materiali sono legati alle procedure sintetiche, che fino alla metà degli anni ottanta erano quasi invariabilmente basate su tecniche di polimerizzazione anionica, caratterizzate da una relativa complessità di esecuzione e dalla incompatibilità verso molti monomeri funzionali.

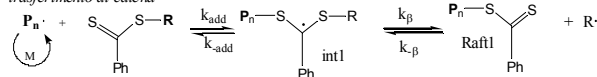
L'avvento di nuove tecniche di polimerizzazione radicalica controllata (CRP) quali la NMP (mediata da nitrossidi), l'ATRP (a Trasferimento Atomico) e la RAFT (Addizione-Frammentazione-Trasferimento Reversibili) ha notevolmente ampliato le opportunità per la sintesi di copolimeri a blocchi funzionali prima inaccessibili o di complessa preparazione. Tutte le polimerizzazioni radicaliche controllate possono essere infatti eseguite nelle condizioni blande tipiche di un processo radicalico convenzionale, differenziandosi tra loro per la natura della specie in grado di reagire reversibilmente con il macroradicalo in crescita. Questa è la fase critica del processo controllato, in quanto la specie che partecipa alla terminazione reversibile può essere incompatibile con specifici gruppi funzionali o monomeri. In particolare i gruppi acidi liberi sono mal tollerati dai complessi metallici impiegati nella ATRP, la tecnica più versatile e più diffusamente studiata.

Il processo RAFT, schematizzato di seguito, si distingue dalle altre CRP in quanto compatibile con una ampia gamma di condizioni di reazione, solventi e monomeri

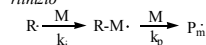
funzionali, tra cui quelli contenenti gruppi acidi, liberi o salificati, gruppi idrossilici e gruppi amminici terziari.



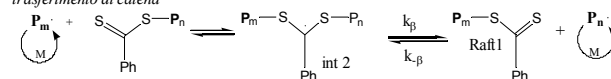
trasferimento di catena



riinizio



trasferimento di catena



reazioni di termine

Questi ultimi possono quindi essere polimerizzati direttamente, senza richiedere stadi aggiuntivi di protezione e deprotezione.

Tra i copolimeri anfifilici a blocchi, quelli in cui entrambi i componenti mostrano solubilità in acqua ma in diverse condizioni di temperatura (ad es. i Pluronic<sup>TM</sup>, copolimeri PEO-*b*-PPO) e/o pH sono di notevole interesse sia scientifico che tecnologico grazie alla possibilità di modulare il loro comportamento autoassemblante.

Copolimeri costituiti da un blocco di poli(acido acrilico) (PAA) o metacrilico (PMAA) ed un blocco di esteri polietossilati dell'acido metacrilico (PEGMA) sono perciò assai interessanti in quanto potenzialmente in grado di autoassemblarsi in fase acquosa e di fornire risposte modulabili in funzione di temperatura, pH, ecc.

In questo lavoro sono presentati i primi risultati relativi alla sintesi diretta in fase acquosa di copolimeri a tre blocchi ABA tra acido (met)acrilico e PEGMA, impiegando l'agente RAFT difunzionale S,S'-bis(acido  $\alpha,\alpha'$ -dimetilacetico)-tritiocarbonato<sup>1</sup> (BATAC).

### Risultati

La cinetica di omopolimerizzazione in soluzione acquosa degli acidi acrilico (AA) e metacrilico (MAA) e di un polietilenglicol metil etero metacrilato con 8 unità etileneossidiche (PEGMA<sub>475</sub>) è stata studiata in presenza dell'agente di trasferimento (CTA) BATAC e dell'iniziatore radicalico acido 4,4'-azobis(4-cianovalerico). La conversione è stata seguita tramite HPLC nel caso dell'AA e tramite <sup>1</sup>H-NMR nel caso delle polimerizzazioni in D<sub>2</sub>O di MAA e del PEGMA.

I risultati, riportati in figura 1, indicano per PEGMA e AA il raggiungimento di conversioni elevate in tempi relativamente brevi. Per tutti e tre i monomeri è stato osservato un efficace controllo del peso molecolare, che aumenta linearmente con la conversione (figura 2) ed in buon accordo con i valori calcolati in base al rapporto di

alimentazione monomero/CTA, ed indici di polidispersità sempre uguali o inferiori a 1,4.

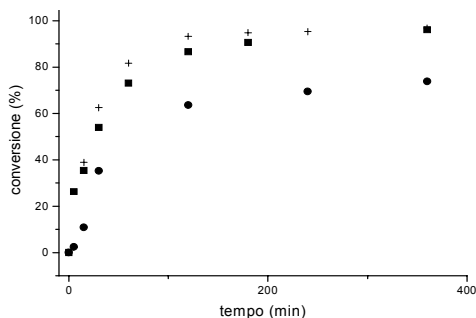


Fig. 1. Cinetiche di polimerizzazione: MAA (●); PEGMA (■); AA (+)

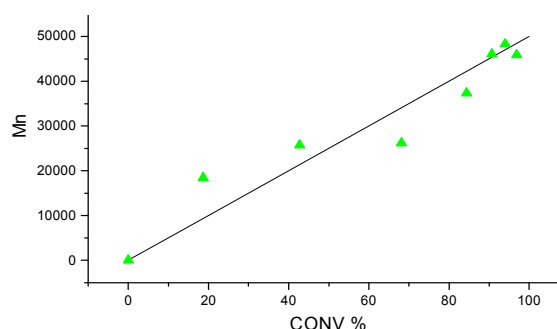


Figura 2: Cinetica di polimerizzazione dell'acido acrilico

Come si può osservare dai dati in tab. 1 i valori di  $\overline{M}_n$  calcolati per poli(AA) sono in buon accordo sia con quelli ottenuti tramite analisi GPC che con quelli determinati dall'analisi  $^1\text{H-NMR}$  dei terminali di catena derivanti dal BATAc.

Tabella 1: Pesi molecolari medi per poliAA			
	$\overline{M}_n$ (calc)	$\overline{M}_n$ (NMR)	$\overline{M}_n$ (GPC)
PAA <sub>9</sub>	9000	8098	7695
PAA <sub>20</sub>	20000	18363	16551
PAA <sub>50</sub>	50000	43482	45867

Sono stati sintetizzati copolimeri tra AA (o MAA) e PEGMA sia polimerizzando nel primo stadio il monomero acido e quindi il PEGMA che viceversa. L'uso del BATAc, un CTA difunzionale, determina l'accrescimento del secondo blocco ( $B$ )<sub>m</sub> a partire dal tritiocarbonato situato al centro del poli(A) iniziale, HOOC-R-(A)<sub>n</sub>-S-(C=S)-S-(A)<sub>n</sub>-R-COOH, per cui si ha la formazione di un copolimero di tipo ABA.

In tutti i casi è stato osservato il reinizio della polimerizzazione per aggiunta del secondo monomero a partire dal primo blocco polimerico. Nella fig. 3 è riportato un tracciato GPC rappresentativo della maggior parte dei copolimeri sintetizzati, che evidenzia la sostanziale assenza di omopolimero terminato irreversibilmente e l'efficace reinizio in seguito alla aggiunta del secondo monomero.

Il controllo del pH è in genere determinante nell'inibire la formazione di complessi insolubili tra i due blocchi polimerici. Tuttavia i copolimeri AA-*b*-PEGMA-*b*-AA si

presentano come gel insolubili sia in solvente organico che acquoso, indipendentemente dal grado di neutralizzazione del poli(acido). In questo caso la formazione del copolimero è stata verificata per estrazione del gel con acqua per separare la frazione costituita da PEGMA, poliPEGMA e poliAA.

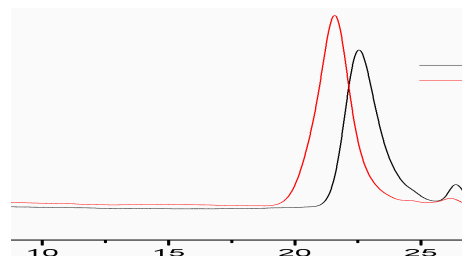


Fig. 3. Tracciato GPC di un poli(PEGMA) e del copolimero PEGMA-*b*-AA-*b*-PEGMA da esso derivato.

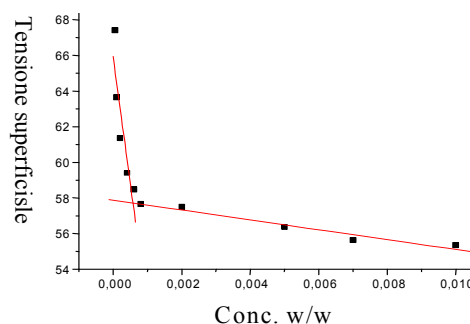


Figura 4. Determinazione tensiometrica della CMC di un PEGMA-*b*-AA-*b*-PEGMA

Il comportamento autoassemblante e di risposta termica dei copolimeri sintetizzati è in fase di studio tramite tensiometria, light scattering dinamico, determinazione dell'adsorbimento su cristalli inorganici. Nella fig. 4 è riportato lo studio tensiometrico delle soluzioni del copolimero COPDM1 (lo stesso di fig. 3), che ha fornito un valore di CMC =  $5,79 \cdot 10^{-4}$  g/L.

Questi copolimeri a blocchi a struttura simmetrica ABA possono essere dissimmetrizzati per semplice idrolisi del gruppo tritiocarbonato centrale, fornendo i rispettivi copolimeri di tipo AB.

### Conclusioni

Una serie di copolimeri a blocchi tipo ABA tra acido (met)acrilico e PEGMA è stata sintetizzata per polimerizzazione RAFT diretta in fase acquosa. E' attualmente in corso lo studio dell'effetto delle modifiche strutturali sulla sensibilità di tali copolimeri alle variazioni di pH e temperatura, derivanti rispettivamente dall'equilibrio di neutralizzazione del blocco poli(acido) e dalla eventuale LCST associata al blocco poliPEGMA. Tra le possibili applicazioni vi sono l'impiego come compatibilizzanti in blends a base epossidica e come additivi superfluidificanti per cementi.

### Riferimenti

- 1) J.T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules*, **35**, 6754, (2002).