

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA**

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

***Sintesi e proprietà di copolimeri a blocchi
anfifilici contenenti cromofori azobenzenici***

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentato da:
Emilio Iacoli

Relatore:
Dott. Loris Giorgini

Co-relatori:
Dott.ssa Tiziana Benelli
Dott. Massimo Benaglia

Terza Sessione

Anno Accademico 2011-2012

1. Introduzione

1.1 Polimerizzazione radicalica controllata

Tra i metodi di sintesi in laboratorio e di produzione commerciale di polimeri, la polimerizzazione radicalica è uno dei più ampiamente utilizzati. I principali fattori che ne hanno permessa una così grande diffusione sono i seguenti¹:

- La possibilità di utilizzare una grande varietà di monomeri, tra i quali acrilati, metacrilati, stirene, acrilamidi, butadiene, vinil acetato;
- È tollerante a un'ampia gamma di gruppi funzionali (OH, NR₂, COOH, CONR₂, etc) e di condizioni di reazione (soluzione, emulsione, sospensione);
- È semplice e poco costosa rispetto ad altre tecnologie produttive.

Tuttavia il processo convenzionale ha alcune limitazioni sul controllo della distribuzione dei pesi molecolari (polidispersità), della composizione e dell'architettura dei polimeri.

La polimerizzazione radicalica è una reazione a catena distinta in tre fasi: inizio, nella quale un radicale (formato a partire da un iniziatore) si addiziona ad un monomero; propagazione della catena, nella quale unità monomeriche sono addizionate in successione al radicale propagante; terminazione, nella quale le catene radicaliche propaganti reagiscono tra di loro per combinazione (due catene si combinano per formarne una) o disproporzionamento (formazione di una catena con terminazione satura e di una con terminazione insatura) portando all'interruzione della propagazione e formando quindi il polimero finale. La velocità di polimerizzazione è alta negli stadi iniziali e diminuisce nel tempo con la conversione a causa del consumo di monomero. L'ampiezza della distribuzione dei pesi molecolari (\overline{M}_n) e gli indici di polidispersità sono governati da fattori statistici: tipicamente la polidispersità ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) assume valori abbastanza elevati,

$>2,0$, se le terminazioni avvengono per disproporzionamento e $>1,5$ se avvengono per combinazione.

La recente scoperta di tecniche per implementare polimerizzazioni radicaliche controllate (viventi) ha fornito ai chimici la possibilità di un controllo molto più preciso sul processo, mantenendo al contempo la maggior parte dei vantaggi e della versatilità del metodo convenzionale. In una polimerizzazione vivente ideale tutte le catene vengono iniziate, crescono alla stessa velocità e sopravvivono alla polimerizzazione, senza dare cioè terminazione. Per fornire un carattere vivente alla polimerizzazione radicalica è necessario sopprimere la tendenza della catena in accrescimento a dare luogo a reazioni di auto-terminazione irreversibili. Questo è possibile aggiungendo un reagente in grado di legarsi reversibilmente con il radicale in accrescimento ($Pn\bullet$) in modo che la maggior parte delle catene siano mantenute in una forma dormiente ($Pn-X$). Una rapida riequilibrio tra la forma attiva e quella dormiente permette a tutte le catene un'uguale possibilità di crescita, portando quindi a un aumento lineare del peso molecolare con la conversione ed a una polidispersità inferiore (anche $\approx 1,1$) rispetto a quella ottenuta con la polimerizzazione radicalica convenzionale.

Le principali tecniche in grado di fornire questo carattere vivente alla polimerizzazione radicalica tramite disattivazione reversibile sono: **Nitroxide-Mediated Polymerization (NMP)**, **Atomic Transfer Radical Polymerization (ATRP)** e **Reversible Addition Fragmentation chain Transfer (RAFT)**^{2,3}.

L'NMP è stata sviluppata nei laboratori australiani del CSIRO (Australian Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) ed è stata ampiamente utilizzata per la sintesi di omopolimeri e copolimeri a blocchi a base di stireni e acrilati.

L'ATRP è più versatile dell'NMP, ma richiede sistemi iniziatori non convenzionali e spesso poco compatibili con i metodi di polimerizzazione industriali.

La polimerizzazione tramite RAFT⁴ (anch'essa sviluppata recentemente nei laboratori del CSIRO) è presumibilmente la più conveniente e versatile perché permette di avvicinarsi molto alle condizioni di reazione normalmente utilizzate per la polimerizzazione radicalica.

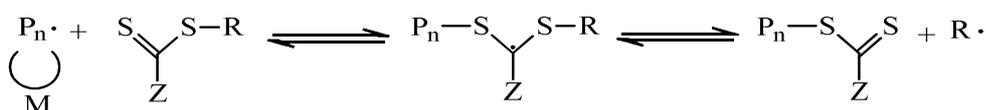
1.2 Polimerizzazione mediante metodo RAFT

Sebbene l'acronimo RAFT possa essere utilizzato in senso più generico, è divenuto strettamente associato a polimerizzazioni radicaliche condotte in presenza di composti ditio-carbonilici (ditioesteri, tritiocarbonati, ditiocarbammati, xantati) che reagiscono appunto facilmente per trasferimenti reversibili di catena. Questi trasferimenti, equilibri di addizioni e frammentazioni di catene in sequenza, sono l'idea chiave del meccanismo delle polimerizzazioni condotte con il metodo RAFT⁵.

Inizio:



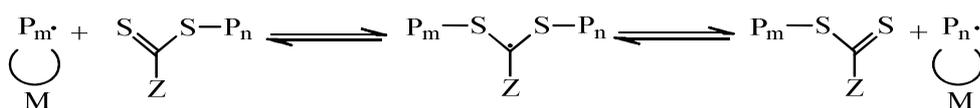
Trasferimento reversibile di catena:



Reinizio:



Equilibrizzazione di catena:



Terminazione:



Schema 1: meccanismo polimerizzazione RAFT

Il metodo RAFT può essere idealmente applicato semplicemente aggiungendo la giusta quantità di un appropriato agente RAFT (Chain Transfer Agent, CTA) a una polimerizzazione radicalica convenzionale. Si sfruttano infatti gli stessi monomeri, iniziatori, solventi e temperature.

Nelle fasi iniziali della polimerizzazione, il radicale propagante ($P_n\cdot$) si lega all'agente RAFT per formare un intermedio radicalico il quale è poi in grado di scindersi dando un ditiocarbonil derivato polimerico (macro-RAFT) e un nuovo radicale ($R\cdot$). Questo, reagendo con il monomero, è successivamente capace di formare una nuova catena propagante ($P_m\cdot$). Il gruppo R dell'agente RAFT deve quindi essere un buon gruppo uscente e deve essere in grado di reiniziare efficacemente la polimerizzazione, facendo così in modo che la maggior parte delle catene propaganti siano iniziate da $R\cdot$ e in parte minore dall'iniziatore. A questo punto un rapido equilibrio tra i radicali propaganti ($P_n\cdot$ e $P_m\cdot$) e il macro-RAFT (specie dormiente) assicura una uguale probabilità di accrescimento a tutte le catene, permettendo così di ottenere polimeri con indici di polidispersità bassi, tendenti a 1. Quando la polimerizzazione è completata (o fermata) la maggior parte delle catene mantiene la forma "vivente", sono cioè legate al gruppo ditio-carbonilico terminale o macro-RAFT. Per evitare reazioni di terminazione irreversibile è conveniente fermare la reazione a valori di conversione più bassi⁶.

Perché la reazione avvenga, è necessario che sia presente un iniziatore in grado di fornire radicali che facciano partire e che sostengano la reazione, come nelle polimerizzazioni convenzionali. Un elevato numero di agenti RAFT, grazie all'equilibrio reversibile che si instaura, può essere attivato da una modesta concentrazione di frammenti di iniziatore, poichè all'interazione di ogni specie radicalica con un agente RAFT corrisponde il rilascio di un nuovo $R\cdot$. Per questo motivo la concentrazione di iniziatore è generalmente bassa rispetto a quella dell'agente RAFT (rapporto $[CTA]/[I]>1$). A un aumento della concentrazione di agente RAFT corrisponde la formazione di polimeri a peso molecolare più basso ma caratterizzati da una polidispersità minore, inoltre la velocità di conversione

risulta diminuita poichè diminuisce la concentrazione istantanea di radicali in crescita; all'aumento di concentrazione dell'iniziatore, al diminuire cioè del rapporto $[CTA]/[I]$, corrisponde contrariamente una maggiore velocità di conversione ma un peggiore controllo del peso molecolare. La velocità di conversione cresce perchè è maggiore la concentrazione istantanea di radicali in crescita, questo aumenta però le possibilità che avvengano reazioni di terminazione irreversibili prima che i radicali partecipino allo step di addizione-frammentazione.

Il peso molecolare di un polimero ottenibile in un processo RAFT dipende dalla concentrazione del CTA rispetto a quella del monomero, dai loro rispettivi pesi molecolari e dalla conversione che si vuole ottenere:

$$\overline{M}_n = \frac{[M]_0 \times PM_{monomero} \times conv}{[CTA]_0} + PM_{CTA}$$

Dove $[M]_0$ e $[CTA]_0$ sono concentrazioni iniziali del monomero e dell'agente RAFT, rispettivamente; $PM_{monomero}$ e PM_{CTA} sono i loro pesi molecolari e $conv$ è la conversione del processo. Da questa formula si deduce la possibilità di arrestare la reazione ad un determinato tempo e ad una determinata conversione permettendo così di ottenere il peso molecolare polimerico (\overline{M}_n) desiderato. Questa capacità di controllo è facilmente sfruttabile per ottenere omopolimeri o copolimeri a blocchi di dimensioni prestabilite. Si possono inoltre sintetizzare, mediante metodo RAFT, copolimeri a blocchi multipli, a stella, graft, statistici, alternati e a gradiente (figura 1)⁷.

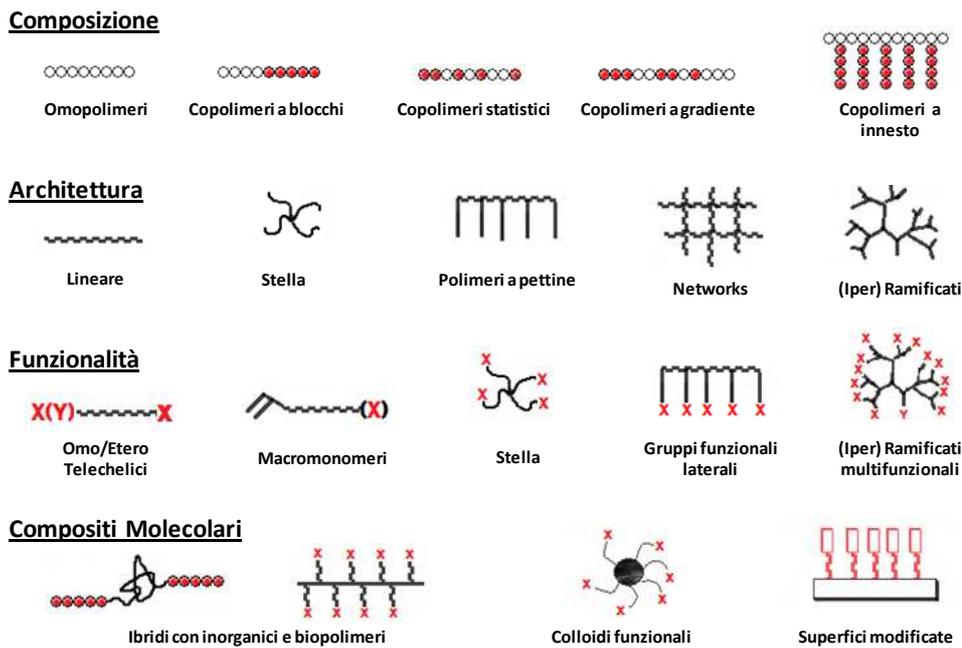


Figura 1: polimeri e strutture ottenibili con la tecnica RAFT

1.3 Agente RAFT (CTA)

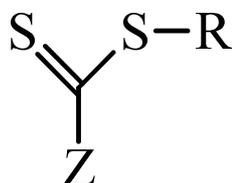
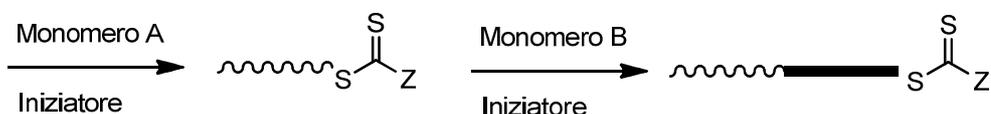


Figura 2: agente RAFT (CTA)

L'efficacia di un generico agente RAFT (Figura 2), oltre che dal monomero che viene polimerizzato, è fortemente influenzata dal gruppo radicalico uscente R e dal gruppo Z che conferisce stabilità al radicale intermedio. Un buon reagente RAFT dovrebbe avere un doppio legame C=S reattivo, questo dipende molto dal sostituente Z ad esso legato, il quale è in grado di attivare l'addizione radicalica stabilizzando il radicale intermedio; il sostituente R dovrebbe essere un buon gruppo uscente capace di scindersi omoliticamente dando un radicale R· in grado di reiniziare la polimerizzazione. La stabilità di questo radicale è influenzata da fattori sterici, termodinamici e polari che

1.4 Metodo RAFT: sintesi di copolimeri a blocchi

Al termine di una polimerizzazione effettuata utilizzando il metodo RAFT, la maggior parte delle catene polimeriche mantiene il gruppo ditiocarbonilico terminale del CTA. Queste catene risultano quindi ancora viventi e possono essere utilizzate come macro-RAFT per andare a polimerizzare un secondo monomero (B) e quindi formare un copolimero a blocchi AB, con peso molecolare controllato e bassa polidispersità (Schema 2).



Schema 2: sintesi di copolimeri a blocchi AB

Polimeri a blocchi di ordini superiori (ABA, ABC, ecc.) possono anch'essi essere formati per addizioni sequenziali di ulteriori monomeri.

Nella sintesi di un copolimero AB di questo tipo è molto importante l'ordine con il quale vengono formati i due blocchi. Il radicale propagante del primo blocco formato (A) deve essere un buon gruppo omolitico uscente rispetto a quello del secondo blocco (B), se così non fosse la polimerizzazione risulterebbe rallentata e la polidispersità maggiore. Per esempio, nella sintesi di un copolimero a due blocchi polimetacrilato-poliacrilato o polimetacrilato-polistirene, il blocco polimetacrilico dovrebbe essere sempre preparato per primo poichè i radicali propaganti poliacrilici o polistirenici sono deboli gruppi uscenti rispetto ad esso. Se si invertisse l'ordine della sintesi, dopo aver aggiunto il secondo monomero, la reazione di scissione dell'intermedio radicalico risulterebbe fortemente spinta verso i reagenti.

Di considerabile interesse è la possibilità di produrre copolimeri anfifilici, aventi un blocco idrofobico e uno idrofilico, in grado di autoaggregarsi formando micelle.

1.5 Sintesi di micelle polimeriche

Uno dei sistemi più studiati e compresi per la produzione di micelle consiste nella sintesi di copolimeri a blocchi anfifilici in grado di autoassemblarsi in micelle ad una certa concentrazione e temperatura. Queste micelle possono essere variamente funzionalizzate ed utilizzate come “drug carriers”: possono intrappolare fisicamente nel loro blocco interno degli agenti terapeutici idrofobici, mentre il guscio idrofilico favorisce la solubilità del carrier in ambiente fisiologico e ne aumenta il tempo di permanenza¹⁰.

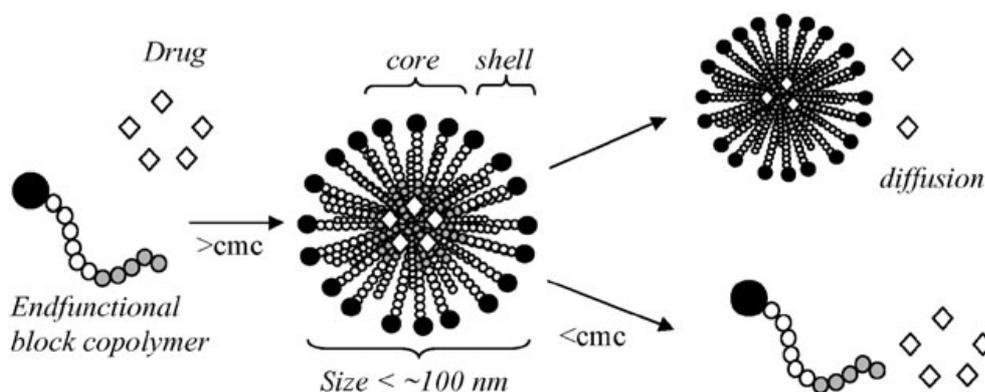


Figura 4: autoassemblaggio di copolimeri a blocchi in micelle

I copolimeri impiegati in questo ambito vengono generalmente sintetizzati tramite polimerizzazioni radicaliche viventi quali ATRP, NMP e RAFT poiché queste permettono un elevato controllo sul peso molecolare, sulla polidispersità e sulla composizione.

La formazione delle micelle e la loro stabilità dipende da alcuni fattori, in particolare: la concentrazione micellare critica (CMC) e la temperatura micellare critica (CMT). A concentrazioni superiori alla CMC, i copolimeri si autoassemblano in micelle orientando il blocco idrofilico (affinità per l'acqua) verso l'esterno, a contatto con il solvente, e il blocco idrofobico verso l'interno; a concentrazioni inferiori alla CMC esse si disgregano. Anche la temperatura ha un ruolo importante: a temperature superiori alla

CMT le micelle si disgregano in unimeri¹¹. I fattori che regolano l'autoassemblaggio in micelle sono essenzialmente fattori entropici. A micelle assemblate le interazioni fra i blocchi impediscono la loro disgregazione.

Aspetti importanti da tenere in considerazione quando si sintetizzano micelle sono le loro dimensioni e la loro capacità di contenere farmaci¹², entrambi questi fattori dipendono dalle dimensioni e dalla struttura dei copolimeri a blocchi che vengono utilizzati. In base a questo si possono distinguere due tipi di micelle: a stella, nelle quali il guscio esterno (corona) è più esteso del nucleo; a spazzola, nelle quali al contrario il blocco del nucleo è predominante (figura 5).

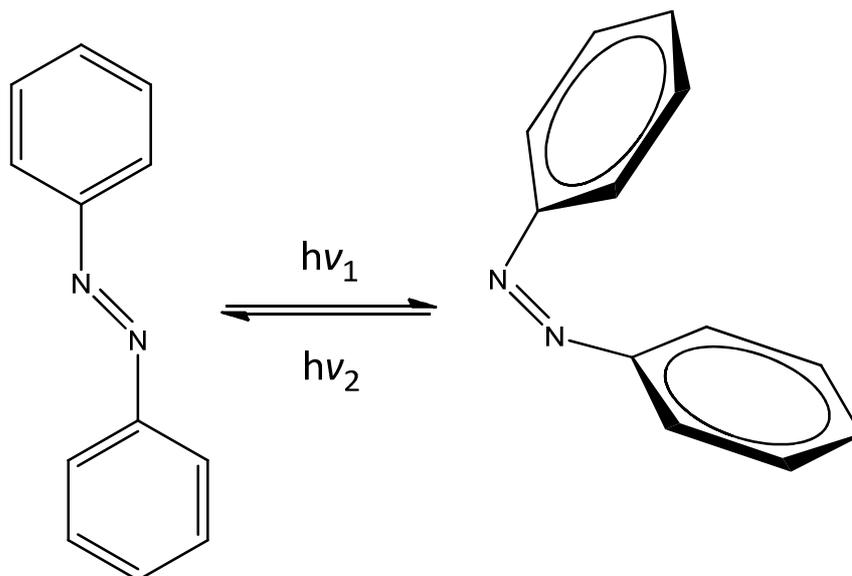


Figura 5: micella a “stella”(sinistra) e a “spazzola”(destra)

1.6 Fotocromismo e sistemi azobenzenici

I composti azobenzenici sono tra i più sfruttati materiali fotoresponsivi in molti campi, come per salvataggio di dati su supporti ottici, per display a cristalli liquidi, come interruttori ottici e molto altro¹³.

L'azobenzene è un derivato del diazene ($\text{HN}=\text{NH}$) nel quale entrambi gli idrogeni sono stati sostituiti da gruppi fenilici e può esistere sia nella forma *cis* che nella forma *trans*. L'isomerizzazione *trans*→*cis* occorre in seguito a irraggiamento con luce UV-visibile, a stress meccanico o a stimoli elettrostatici. L'isomerizzazione *cis*→*trans* termica occorre spontaneamente al buio, per via della maggiore stabilità termodinamica dell'isomero *trans*¹⁴.



Schema 3: fotoisomerizzazione del cromoforo azobenzenico

La fotoisomerizzazione *trans*→*cis* comporta importanti variazioni nelle proprietà della molecola, come il momento di dipolo e la geometria. Come hanno messo in evidenza analisi a raggi X^{15,16}, infatti, mentre l'isomero *trans* risulta planare, in quello *cis* la planarità è sfavorita dalle interazioni steriche tra i due fenili, ed i due anelli, oltre ad uscire dal piano, sono ruotati rispetto al legame con l'azoto. Il diverso grado di torsione del doppio legame N=N nei due isomeri geometrici è evidenziabile anche dai loro spettri UV-Vis in soluzione. Entrambi presentano due bande: una nel visibile, di bassa intensità, attribuita alla transizione $n\rightarrow\pi^*$ ed una più intensa nell'UV dovuta alla transizione $\pi\rightarrow\pi^*$. Confrontandoli, però, si può notare che mentre la posizione del massimo della prima banda è circa la stessa ($\lambda_{\max,trans} \approx \lambda_{\max,cis} \approx 444$ nm), l'intensità dell'assorbimento è diversa: al *cis*, infatti, compete un assorbimento superiore ($\epsilon_{\max,trans} \approx 500$ L mol⁻¹ cm⁻¹; $\epsilon_{\max,cis} \approx 1500$ L mol⁻¹ cm⁻¹). Il fenomeno è imputabile al fatto che la transizione $n\rightarrow\pi^*$ sia proibita per ragioni di simmetria nell'isomero *trans* e permessa nel *cis*. Della seconda banda variano, invece, sia l'intensità ($\epsilon_{\max,trans} \approx 20000$ L mol⁻¹ cm⁻¹; $\epsilon_{\max,cis} \approx 10000$ L mol⁻¹ cm⁻¹) che la posizione ($\lambda_{\max,trans} \approx 310$ nm; $\lambda_{\max,cis} \approx 280$ nm).

Mentre allo stato solido il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico tra le due forme isomeriche è cineticamente rallentato, in soluzione diventa più veloce e dipende dalle condizioni di luminosità: nell'oscurità l'isomerizzazione termica è l'unico processo di interconversione fra i due isomeri e può considerarsi unidirezionale nel senso *cis*→*trans*¹⁷, quindi lo spettro UV-Vis della soluzione è quello caratteristico della forma *trans*.

Quando è presente luce solare, al rilassamento termico si affianca la fotoisomerizzazione che provoca l'aumento della concentrazione dell'isomero *cis* che risulta quindi non essere più trascurabile.

A queste differenze degli spettri di assorbimento corrisponde una variazione di colorazione delle soluzioni durante l'irraggiamento. Tale variazione fotoindotta è reversibile ed il fenomeno viene detto appunto fotocromismo.

Sugli spettri di assorbimento, e quindi sulla colorazione mostrata dalle soluzioni, incide fortemente anche la presenza di sostituenti sui due anelli aromatici. A questo proposito Rau ha suddiviso le molecole azoaromatiche in tre gruppi¹⁸:

1. molecole tipo azobenzene

Il gruppo è caratterizzato dall'assenza di sostituenti polari, quindi ha un momento di dipolo basso o nullo; la velocità di rilassamento termico risulta essere abbastanza lenta a temperatura ambiente con tempi di vita della forma *cis* di alcune ore. L'assorbimento nel visibile corrisponde alla transizione a bassa intensità $n \rightarrow \pi^*$, quindi le soluzioni sono in genere debolmente colorate.

2. molecole tipo amminoazobenzene

In uno dei due anelli aromatici è presente un gruppo elettron-donatore (un esempio è il 4-dimetilamminoazobenzene). Il momento di dipolo permanente è in questo caso più elevato rispetto a quello delle molecole del primo gruppo, e quindi anche l'isomerizzazione termica risulta essere più veloce. Si osserva così una nuova ed intensa banda di assorbimento nel visibile che corrisponde ad un trasferimento di densità elettronica dal gruppo donatore al resto del cromoforo.

3. molecole tipo stilbene

I composti appartenenti a questo gruppo sono caratterizzati dalla presenza di un sostituente elettron-donatore in un anello, ed uno elettron-accettore nell'altro (un esempio è il 4-dimetilammino-4'-nitroazobenzene). Il momento di dipolo permanente delle molecole è elevato e il ritorno per via termica è molto veloce, al punto che la forma *trans* è riottenuta in modo quantitativo in pochi secondi dopo la fine dell'irraggiamento.

L'interconversione *cis* ↔ *trans*, in un sistema azobenzenico, può essere controllata irraggiando a lunghezze d'onda corrispondenti a ciascuna delle due bande del suo spettro di assorbimento, con una luce monocromatica a 320 nm o 436 nm rispettivamente. Questo permette di sfruttare efficacemente le proprietà fotocromiche dei composti, che possono essere utilizzati come interruttori attivabili dalla luce per una varietà di polimeri, materiali con superficie modificata e molto altro. Il cambio di geometria in seguito ad isomerizzazione orienta le molecole per compiere un determinato compito, modula le interazioni, che quindi cambiano la struttura del materiale e modifica le proprietà spettroscopiche.

1.7 Polimeri termoresponsivi

I polimeri termoresponsivi sono una classe di composti che esibisce un drastico cambiamento delle loro proprietà fisiche con la temperatura. Il termine è usato comunemente (ma non esclusivamente) quando la proprietà di interesse è la solubilità in un determinato solvente: questi polimeri presentano spesso una lacuna di miscibilità nel loro diagramma temperatura-composizione (Figura 6).

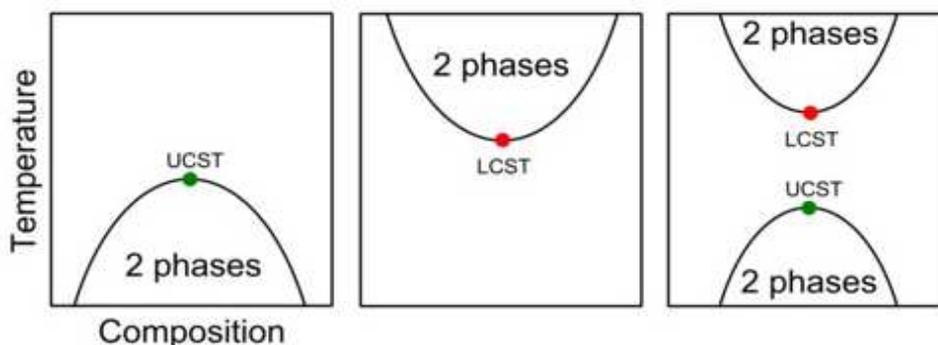


Figura 6: diagramma temperatura/composizione

A seconda che il gap di miscibilità si trovi a basse o ad alte temperature, si hanno rispettivamente una temperatura critica di solubilità superiore (Upper Critical Solution Temperature, UCST) o inferiore (Lower Critical Solution Temperature, LCST). In particolare sono di notevole interesse polimeri che in acqua presentano una LCST non molto elevata, il che ne rende interessante il loro utilizzo e la loro modifica per possibili applicazioni biologiche.

A temperature inferiori alla LCST, le catene polimeriche adottano una conformazione ad elica, si hanno generalmente legami intermolecolari a idrogeno tra le molecole polimeriche e l'acqua e il polimero risulta quindi idrofilico. Spostandosi a temperature superiori, i legami a idrogeno si rompono, l'acqua viene "espulsa" e si formano nuovi legami a idrogeno, in questo caso però intramolecolari, che portano a una configurazione "globulare" e rendono il polimero idrofobico e quindi ne favoriscono la precipitazione¹⁹. Termodinamicamente questo comportamento può essere spiegato come un equilibrio tra gli effetti entropici della dissoluzione, lo stato ordinato delle molecole d'acqua nelle vicinanze del polimero e gli effetti entalpici dovuti ai legami a idrogeno e alle interazioni idrofobiche.

I polimeri a base di N-isopropilacrilammide (NIPAM) sono molto studiati proprio per la loro bassa LCST in acqua. L'omopolimero poli(NIPAM) possiede una LCST in acqua di 32°C, che è giusto al di sotto della temperatura fisiologica di 37°C. La sua LCST può inoltre essere regolata controllando il peso molecolare o incorporando gruppi idrofilici o

idrofobici. In tempi recenti, polimeri a base di NIPAM hanno trovato applicazioni in molti campi: sono stati utilizzati per coniugare biomolecole, per stabilizzare nanoparticelle metalliche, per funzionalizzare la superficie di vari substrati e come building blocks per formare micelle e vescicole responsive agli stimoli²⁰.

2. Scopo

Le tecniche di polimerizzazione radicalica controllate/viventi (CRP/LRP) hanno acquisito negli ultimi anni grande risonanza presso la comunità scientifica, grazie alla loro versatilità sia in termini di monomeri utilizzabili, che di condizioni operative. Oltre a ciò, esse permettono un buon controllo del peso molecolare e della struttura chimica della macromolecola e prevedono anche la possibilità di funzionalizzare facilmente i gruppi terminali delle catene^{2,3}.

Tra queste tecniche, la Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer polymerization (RAFT)⁴ risulta essere una delle più conosciute ed utilizzate, in quanto permette di ottenere materiali funzionalizzati con architetture molecolari particolarmente sofisticate²¹ e/o strutture in grado di autoorganizzarsi spazialmente²².

In questo contesto, abbiamo ritenuto interessante sintetizzare copolimeri a blocchi anfifilici contenenti, in catena laterale di uno dei due blocchi, cromofori azobenzenici in grado di autoassemblarsi in micelle le cui proprietà sono sensibili a stimoli esterni, quali variazioni di temperatura e irraggiamento luminoso ad adeguata lunghezza d'onda.

Utilizzando come agente RAFT il 2-ciano-4-metil pent-2-il tritiododecanoato, sono stati sintetizzati diversi campioni di poli(glicidil metacrilato) (PGMA) con peso molecolare controllato e bassa polidispersità. Le macromolecole ottenute mediante questa polimerizzazione vivente, anche dopo purificazione, mantengono il gruppo tritiocarbonilico (agente RAFT) legato covalentemente come gruppo terminale e possono quindi essere utilizzate per polimerizzare un nuovo monomero fungendo esse stesse da macro-RAFT.

Volendo ottenere polimeri anfifilici, il PGMA è stato quindi copolimerizzato con monomeri idrofilici come N-isopropilacrilammide (NIPAM) o poli(etilenglicole)metil etero metacrilato con $M_n=300$ (PEGMEMA), allo scopo di ottenere blocchi idrofilici di diversa natura e lunghezza.

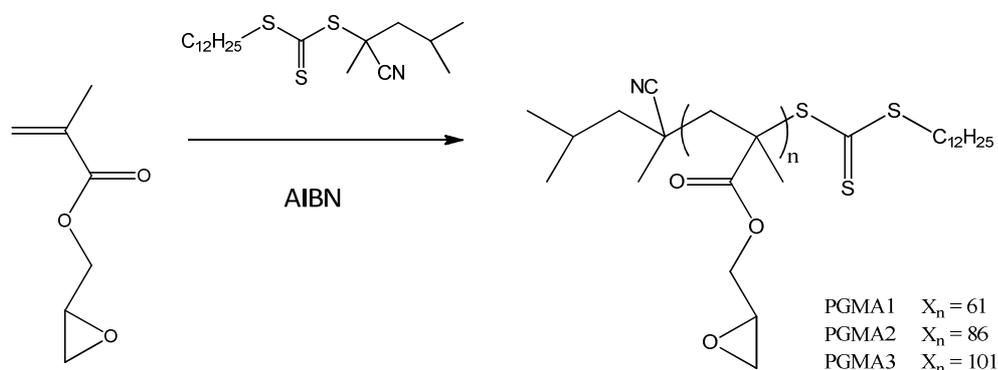
La capacità dei copolimeri anfifilici di autoassemblarsi in micelle in ambiente acquoso è stata valutata mediante Dynamic Light Scattering (DLS).

Le micelle sono state quindi sottoposte, al pari delle soluzioni diluite, ad irraggiamento con luce monocromatica a 320 nm, allo scopo di determinare se l'isomerizzazione del gruppo azoaromatico costituente il core della micella perturbi la micella stessa, e sono stati valutati gli effetti dell'aumento della temperatura. E' infatti noto che il PNIPAM e il PPEGMEMA siano dei materiali dotati di termorisposta (proprietà sensibili alla variazione di temperatura) con bassa Low Critical Solution Temperature (LCST), oltre la quale la loro solubilità in acqua diminuisce²⁰.

3. Risultati e discussione

3.1 Sintesi del poli(glicidil metacrilato) (macro-RAFT)

Sono stati sintetizzati omopolimeri di poli(glicidil metacrilato) (PGMA) a diversi pesi molecolari utilizzando 2,2-azobis(isobutirronitrile) (AIBN) come iniziatore termico e 2-ciano-4-metil pent-2-il tritiododecanoato come agente RAFT (Schema 5). Composti simili all'agente RAFT utilizzato in questo lavoro sono stati recentemente riportati in letteratura²³ ed il loro utilizzo ha permesso di ottenere un ottimo controllo del peso molecolare e della polidispersità nella polimerizzazione di GMA e di altri monomeri metacrilici. Questo comportamento è dovuto alla presenza del gruppo 2-ciano-4-metil pent-2-ile che è allo stesso tempo un buon gruppo uscente ed un ottimo re-iniziatore della polimerizzazione.



Schema 5

Le polimerizzazioni sono state condotte in fiala chiusa a 70°C sotto vuoto, mantenendo costante il rapporto molare monomero/RAFT/iniziatore (195/1/0,024), ma variando i tempi di reazione. Come mostrano i dati riportati in Tabella 1, sono stati ottenuti omopolimeri di PGMA con pesi molecolari crescenti in funzione del tempo di reazione e caratterizzati da bassa polidispersità. Da notare che i valori dei pesi molecolari medi teorici e quelli determinati mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC) in

THF a 25°C, utilizzando come standard campioni di polistirene monodispersi, risultano simili tra loro.

Tabella 1: dati relativi alla sintesi di poli(glicidil metacrilato) a diversi pesi medi molecolari

Campione	[M]/[RAFT]/[I]	Tempo (min)	Conv. (%) ¹	$^{Th}\overline{M}_n$ (g/mol) ²	$^{GPC}\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PGMA1	195/1/0,024	135	29,8	8800	7200	1,20
PGMA2	195/1/0,024	180	44,8	12400	11400	1,17
PGMA3	195/1/0,024	240	51,5	14600	15500	1,16

¹ Conversione percentuale calcolata mediante ¹H-NMR.

² Peso molecolare teorico calcolato come: $^{Th}\overline{M}_n = \frac{[M]_0 \times PM_{monomero} \times conv}{[RAFT]_0} + PM_{RAFT}$, dove [M]₀ e [RAFT]₀ rappresentano le concentrazioni iniziali del monomero e dell'agente RAFT.

La conversione raggiunta è stata calcolata mediante analisi ¹H-NMR (Figura 7), confrontando il rapporto tra le aree dei segnali caratteristici del polimero (i due segnali del COOCH₂ del residuo epossidico a 4,30 e 3,80 ppm) e quelli del monomero (i doppi doppietti dei due protoni diastereotopici del CH₂ metacrilico a 6,10 e 5,55 ppm) (Figura 7) e risulta anch'essa proporzionale al tempo di reazione così come previsto dalla cinetica di crescita delle catene mediante polimerizzazione radicalica controllata/vivente.

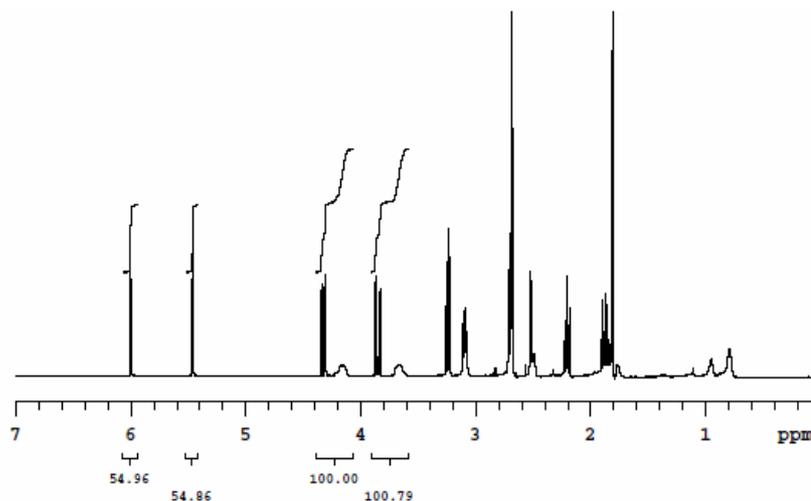
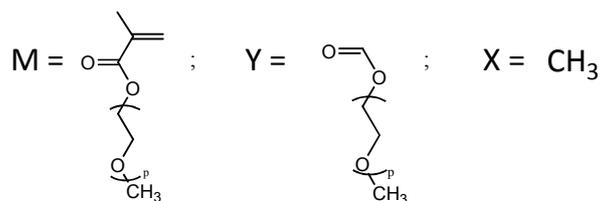
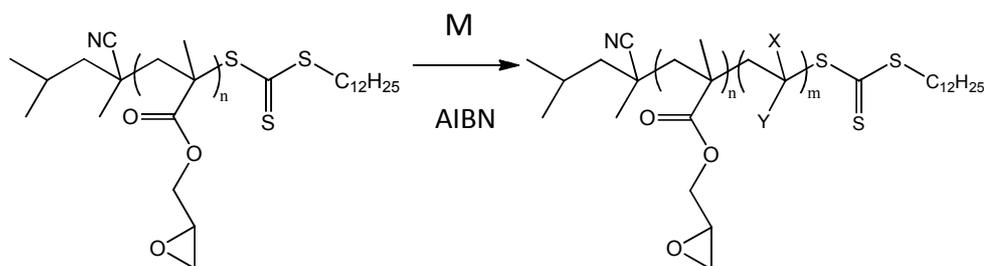


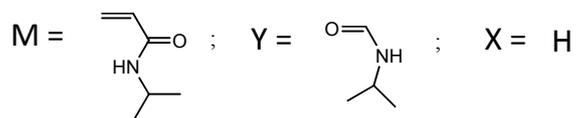
Figura 7: spettro ¹H-NMR del PGMA utilizzato per la determinazione della conversione prima della purificazione finale per recuperare il polimero

3.2 Sintesi dei copolimeri a blocchi poli(glicidil metacrilato)-b-poli(N-isopropilacrilammide) (PGMA-b-PNIPAM) e poli(glicidil metacrilato)-b-poli(poli(etilenglicole)metiletere metacrilato) (PGMA-b-PPEGMEMA)

I campioni di poli(glicidil metacrilato) sintetizzati, sono stati utilizzati come macro-RAFT per la preparazione del secondo blocco polimerico idrofilico. Si è scelto di sintetizzare blocchi di poli(N-isopropilacrilammide) (PNIPAM) o poli[poli(etilenglicole)metiletere metacrilato] (PPEGMEMA) (Schema 6), in quanto ben noti per le loro interessanti proprietà di termorisposta, essendo caratterizzati da una bassa Low Critical Solution Temperature (LCST), oltre la quale la loro solubilità in acqua diminuisce²⁰.



oppure



Schema 6

Le polimerizzazioni sono state condotte in fiala chiusa, con AIBN come iniziatore termico, variando la temperatura ed i rapporti molari tra monomero/macro-RAFT/iniziatore allo scopo di modulare la lunghezza del secondo blocco. I principali dati relativi alla sintesi e alla caratterizzazione strutturale dei copolimeri a blocchi ottenuti sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2: dati relativi alla sintesi dei copolimeri a blocchi PGMA-b-PNIPAM e PGMA-b-PPEGMEMMA

Campione	[M]/ [macro-RAFT]/ [I]	macro-RAFT	Tempo (min)	T (°C)	Conv. (%) ¹	$^{Th}\overline{M}_n$ (g/mol) ²	$^{GPC}\overline{M}_n$ (g/mol)	$^{NMR}\overline{M}_n$ (g/mol) ³	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	T _g (°C)
PGMA1-b-PNIPAM1	652/1/0,18	PGMA1	90	60	34,5	34200	26700	34300	1,22	128
PGMA1-b-PNIPAM2	652/1/0,18	PGMA1	60	70	52,2	47400	33400	56600	1,21	130
PGMA1-b-PNIPAM3	652/1/0,18	PGMA1	180	70	80,1	67800	46300	71000	1,22	129
PGMA2-b-PPEGMEMMA4	627/1/0,019	PGMA2	120	75	19,0	47200	29600	47400	1,29	-52
PGMA2-b-PPEGMEMMA5	627/1/0,039	PGMA2	180	70	23,4	56500	36100	57400	1,27	-51
PGMA2-b-PPEGMEMMA6	627/1/0,019	PGMA2	150	75	27,9	64900	41800	68700	1,29	-53

¹ Conversione percentuale calcolata mediante ¹H-NMR.

² Peso molecolare totale teorico calcolato come: $^{Th}\overline{M}_n = \frac{[M]_0 \times PM_{monomero} \times conv}{[macro-RAFT]_0} + \text{macro-RAFT}\overline{M}_n$, dove $[M]_0$ e $[macro-RAFT]_0$ rappresentano le concentrazioni iniziali del monomero e del macro-RAFT.

³ Peso molecolare totale calcolato mediante ¹H-NMR dal rapporto tra i segnali del blocco noto di PGMA e del secondo blocco idrofilico.

Anche in questo caso la conversione percentuale, stimata mediante analisi $^1\text{H-NMR}$ dal rapporto tra i segnali caratteristici dei polimeri e quelli dei monomeri, e il peso molecolare dei copolimeri ottenuti, risultano dipendenti dal tempo di reazione e dalla temperatura (Tabella 2).

Dai dati riportati in Tabella 2 si può notare che per quanto riguarda il PEGMEMA, nonostante si lavori a temperature leggermente più elevate, la conversione massima ottenibile non supera il 30%. Questo comportamento è imputabile alla lunga catena laterale che funge da impedimento sterico al complesso di addizioni/frammentazioni/trasferimenti reversibili che avvengono in fase di propagazione della catena in crescita.

I pesi molecolari medi dei copolimeri sintetizzati (Tabella 2) calcolati mediante $^1\text{H-NMR}$ ($^{\text{NMR}}\overline{M}_n$) risultano del tutto simili a quelli teorici ($^{\text{Th}}\overline{M}_n$), mentre l'analisi GPC ($^{\text{GPC}}\overline{M}_n$) fornisce sempre valori inferiori. Questo comportamento è dovuto al diverso volume idrodinamico dei copolimeri in analisi rispetto agli standard di polistirene utilizzati per la calibrazione. Nonostante ciò, come mostrato in Tabella 2, l'analisi GPC risulta molto utile per confrontare i copolimeri con il macro-RAFT di partenza e per avere una stima della loro polidispersità.

Mediante analisi $^1\text{H-NMR}$, è stato quindi possibile calcolare i pesi molecolari dei soli blocchi di PNIPAM e PEGMEMA (ottenuti dal confronto degli integrali dei segnali caratteristici di questi blocchi con quelli dei segnali del PGMA di partenza con \overline{M}_n noto) e da questi risalire al grado di polimerizzazione medio dei due blocchi e al loro rapporto relativo (Tabella 3). Sono stati quindi sintetizzati mediante RAFT copolimeri con blocchi di lunghezza controllata e definita, a conferma del mantenimento del carattere vivente della polimerizzazione anche utilizzando, come macro-RAFT, i PGMA precedentemente ottenuti.

Dalle misure calorimetriche DSC, effettuate in un intervallo di temperature compreso fra i -90 e 200°C , si può osservare che tutti i nuovi derivati copolimerici presentano solo transizioni termiche del secondo ordine tipiche delle transizioni vetrose (T_g in Tabella 2). Non appaiono picchi endotermici

di fusione cristallina, in accordo con il carattere sostanzialmente amorfo di queste macromolecole allo stato solido.

Tabella 3: pesi molecolari medi e grado di polimerizzazione medio dei blocchi costituenti i copolimeri e loro rapporto

Campione	$\overline{M}_n^{\text{PGMA}}$ (macro-RAFT) (g/mol) ¹	$\overline{X}_n^{\text{PGMA}}$ ²	\overline{M}_n secondo blocco (g/mol) ³	$\overline{X}_n^{\text{sec bl}}$ ²	$\overline{M}_n^{\text{Tot}}$ (g/mol) ⁴	$\overline{X}_n^{\text{sec bl}} / \overline{X}_n^{\text{PGMA}}$
PGMA1-b-PNIPAM1	8800	61	25500	225	34300	3,7
PGMA1-b-PNIPAM2	8800	61	47800	422	56600	6,9
PGMA1-b-PNIPAM3	8800	61	62300	550	71000	9,0
PGMA2-b-PPEGMEMA4	12400	85	34900	116	47400	1,4
PGMA2-b-PPEGMEMA5	12400	85	45000	150	57400	1,8
PGMA2-b-PPEGMEMA6	12400	85	56200	187	68700	2,2

¹ Peso molecolare del poli(glicidil metacrilato).

² Grado medio di polimerizzazione del PGMA e del secondo blocco.

³ Peso molecolare medio del blocco di poli(N-isopropilacrilammide) o di poli(poli(etilenglicole)metiletero metacrilato), calcolati tramite ¹H-NMR.

⁴ Peso molecolare medio totale dei copolimeri calcolato tramite ¹H-NMR.

Nonostante la presenza di due blocchi, tutti i campioni mostrano un'unica T_g : i copolimeri PGMA-b-PNIPAM intorno ai 130°C e i PGMA-b-PPEGMEMMA intorno ai -55°C. Dai valori riportati in letteratura per sistemi simili²⁴, queste transizioni possono essere attribuite ai blocchi di PNIPAM e di PPEGMEMMA rispettivamente.

3.3 Post funzionalizzazione dei derivati polimerici

Gli omopolimeri di PGMA e tutti i copolimeri sono stati post-funzionalizzati tramite reazione con 4-fenilazofenolo in presenza di trietilammina (NEt_3), allo scopo di aumentare il carattere idrofobico del PGMA e di conferire a questi materiali proprietà fotocromiche (Schema 4).

L'apertura base-catalizzata di un epossido, quale il glicidil metacrilato, è un classico esempio di reazione di tipo S_N2 in cui l'attacco del nucleofilo, in questo caso il 4-fenilazofenolo, ha luogo sul carbonio ossiranico meno sostituito e dovrebbe quindi portare a un unico prodotto. In realtà, come riportato in letteratura^{23,25}, post-funzionalizzazioni su derivati polimerici del GMA, portano solitamente alla formazione di macromolecole parzialmente ramificate con alti pesi molecolari. Ciò è dovuto all'alta reattività dell'anello ossiranico e alla formazione del gruppo ossidrilico che può dare luogo a reazioni di transesterificazione. Recentemente è però stato riportato che ciò può essere evitato mediante l'utilizzo di DMSO come solvente²³. Questo, infatti, oltre ad accelerare l'apertura dell'anello ossiranico, formando legami a idrogeno con i gruppi ossidrilici liberi, impedisce le reazioni di transesterificazione.

La post-funzionalizzazione dei derivati polimerici con 4-fenilazofenolo è stata quindi condotta in DMSO, ad alta temperatura (120-130°C) e la completa apertura dell'anello epossidico, verificata tramite analisi ^1H-NMR , è stata raggiunta dopo 16-24 ore (Tabella 4).

Tabella 4: post funzionalizzazione di PGMA e dei suoi derivati copolimerici

Campione	T (°C)	Tempo (h)	\overline{M}_n prefunz. (g/mol) ¹	\overline{M}_n finale (g/mol) ¹	T _g (°C)
PGMA3-Azo	120	16	14500	33900	99
PGMA1-Azo-b-PNIPAM1	130	16	34300	46000	136
PGMA1-Azo-b-PNIPAM2	120	24	56600	68300	141
PGMA1-Azo-b-PNIPAM3	130	16	71000	82700	140
PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA4	120	16	47400	64100	-42
PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA5	120	16	57400	74200	-44
PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA6	120	16	68700	85500	-54

¹ Calcolati tramite ¹H-NMR.

Gli spettri ¹H-NMR dei polimeri così ottenuti, dopo post-funzionalizzazione, evidenziano la completa scomparsa dei segnali relativi all'anello epossidico (4,38-4,25 e 3,88-3,70 COOCH₂; 3,30-3.10 CH epossidico; 2.90-2.78 e 2.70-2.60 OCH₂ epossidico) e la presenza nella regione spettrale relativa ai protoni aromatici dei segnali tipici della funzionalità azobenzenica.

Anche dopo funzionalizzazione, i campioni mantengono il loro carattere amorfo, come dimostrato dall'analisi DSC (Tabella 4), con piccole variazioni nei valori di T_g rispetto ai polimeri di partenza dovuti alle interazioni che si vanno ad instaurare tra i cromofori azobenzenici in catena laterale e che irrigidiscono la catena macromolecolare.

3.4 Fotoisomerizzazione dei sostituenti azobenzenici

Tutti i prodotti sintetizzati contenenti gruppi azobenzenici mostrano spettri UV-Vis in soluzione di cloroformio caratterizzati da due bande di assorbimento (Figura 8 e tabella 5) centrate intorno a 440-450 nm e 340 nm relative, rispettivamente, alle transizioni n→π* e π→π* del cromoforo *trans*-azobenzenico²⁶.

Tabella 5: spettri UV-vis dei campioni sintetizzati in $CHCl_3$ a $25^\circ C$ prima e dopo irraggiamento a 320 nm

Campione	Transizione $n \rightarrow \pi^*$		Transizione $\pi \rightarrow \pi^*$	
	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($L mol^{-1} cm^{-1}$)	λ_{max} (nm)	$\epsilon_{max} \times 10^{-3}$ ($L mol^{-1} cm^{-1}$)
<i>Trans</i> -PGMA3-Azo	420	980	342	15,6
<i>Cis</i> -PGMA3-Azo	439	1260	336	9,4
<i>Trans</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM1	422	1080	343	13,2
<i>Cis</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM1	436	1290	335	7,5
<i>Trans</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM2	420	1140	344	12,8
<i>Cis</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM2	435	1320	339	7,2
<i>Trans</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM3	420	1290	343	12,8
<i>Cis</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM3	422	1420	336	7,9
<i>Trans</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA4	422	1060	342	15,7
<i>Cis</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA4	436	1200	339	9,1
<i>Trans</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA5	420	960	342	13,7
<i>Cis</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA5	435	1160	339	8,0
<i>Trans</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA6	423	880	343	12,7
<i>Cis</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA6	435	1120	338	7,4

In seguito ad irraggiamento a temperatura ambiente con luce monocromatica a 320 nm, in corrispondenza della banda di transizione elettronica $\pi \rightarrow \pi^*$, si promuove la fotoisomerizzazione *trans* \rightarrow *cis*, come riportato a titolo di esempio per il sistema PGMA3-Azo in Figura 8.

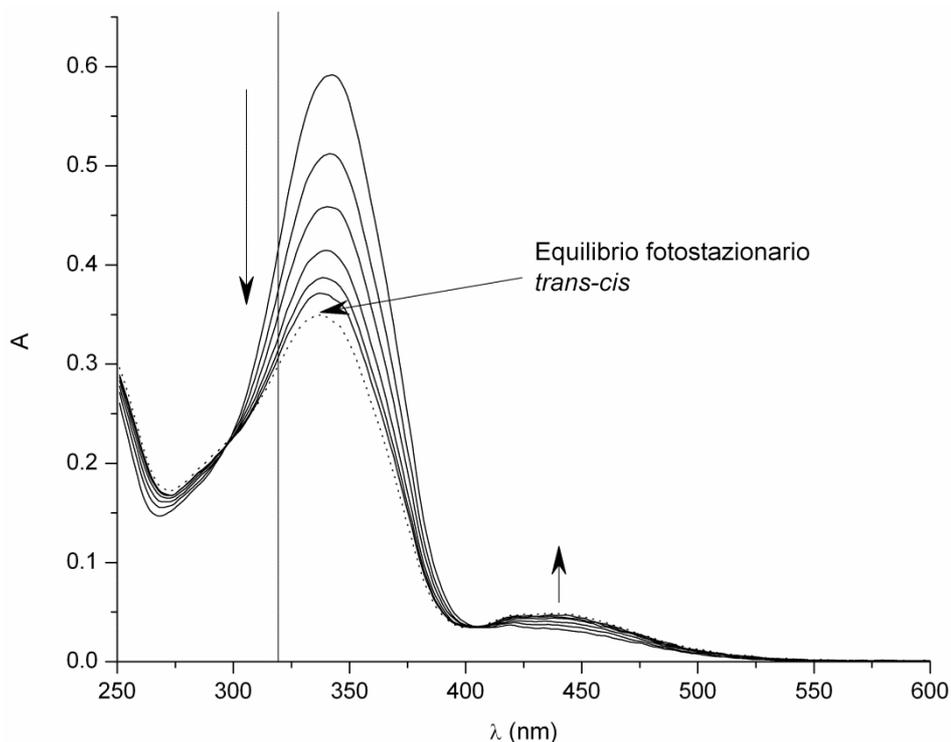


Figura 8: spettri UV-vis di PGMA3-Azo in $CHCl_3$: a differenti tempi di irraggiamento a 320nm (0, 15, 30, 50, 70, 90 min) e all'equilibrio fotostazionario (···) dopo 360 min.

In particolare, gli spettri UV-vis di tutti i composti polimerici irraggiati per tempi diversi fino al raggiungimento dell'equilibrio fotostazionario, mostrano una progressiva diminuzione dell'intensità della banda relativa alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ della forma *trans* del cromoforo azobenzenico con un contemporaneo spostamento del massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda inferiori, caratteristico dell'isomero *cis*. Per quanto riguarda la transizione $n \rightarrow \pi^*$ si osserva un aumento della sua intensità, in accordo con un maggiore assorbimento dell'isomero *cis*-azobenzenico rispetto a quello *trans*, e un contemporaneo spostamento di circa 20 nm della lunghezza d'onda del massimo UV (da circa 420 nm a circa 439 nm). Tutti i campioni esaminati presentano lo stesso andamento evidenziando due punti isobestici (Figura 8 e Tabella 6), indicativi della presenza esclusiva delle due forme isomeriche *trans* e *cis* del cromoforo azobenzenico nel corso della fotoisomerizzazione.

Tabella 6: fotocromismo dei polimeri in $CHCl_3$ a $25^\circ C$

Campione	Punti isosbestici		A_∞/A_0^1	$K_{exp} 10^{-4}$ (s^{-1})
	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)		
<i>Trans</i> -PGMA3-Azo	297	406	0,59	4,77
<i>Cis</i> -PGMA3-Azo				1,45
<i>Trans</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM1	296	407	0,57	4,31
<i>Cis</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM1				1,61
<i>Trans</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM2	297	407	0,57	4,26
<i>Cis</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM2				1,68
<i>Trans</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM3	297	406	0,62	3,48
<i>Cis</i> -PGMA1-Azo-b-PNIPAM3				1,71
<i>Trans</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA4	296	407	0,58	5,12
<i>Cis</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA4				1,60
<i>Trans</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA5	296	406	0,59	5,04
<i>Cis</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA5				0,90
<i>Trans</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA6	295	406	0,58	5,20
<i>Cis</i> -PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA6				1,96

¹ Misurate a 340 nm

La reversibilità del processo di fotoisomerizzazione è stata confermata irraggiando nuovamente tutti i campioni, in seguito al raggiungimento dell'equilibrio fotostazionario *trans*→*cis*, con luce monocromatica a 436 nm, dove prevale la forma *cis*. In questo modo si ha una fotoisomerizzazione inversa *cis*→*trans* fino al raggiungimento di un altro stato fotostazionario, dove la percentuale della forma più stabile *trans* prevale su quella *cis*-azobenzenica, che però permane in percentuali non trascurabili.

Come mostrato in Figura 9, a titolo di esempio, per il copolimero PGMA1-Azo-b-PNIPAM3, gli spettri UV-vis di tutti i campioni nelle condizioni adottate per l'irraggiamento a 436 nm non riescono a ritornare ai valori iniziali dei campioni nella forma tutta *trans*. Questo comportamento è dovuto alla sovrapposizione delle bande elettroniche (che hanno anche

simile coefficiente di assorbimento) delle due forme isomeriche alla lunghezza d'onda di irraggiamento di 436nm.

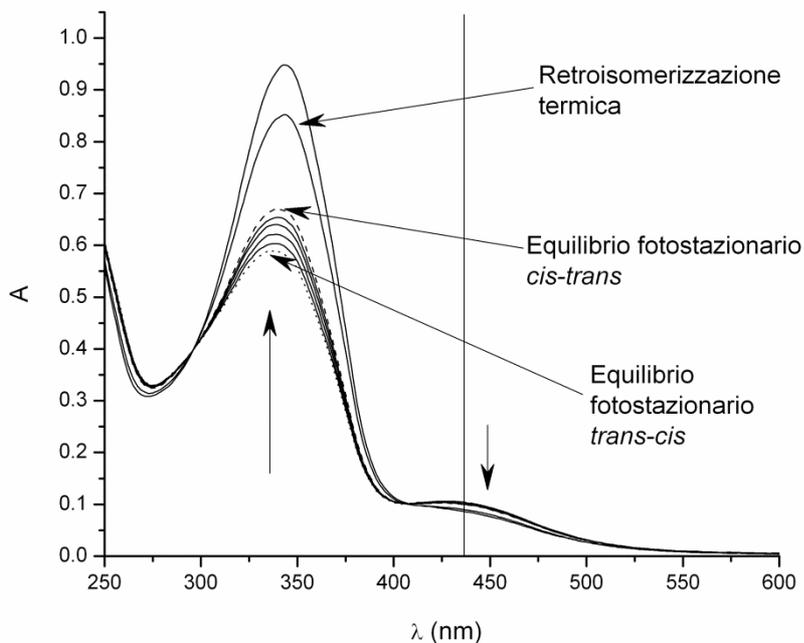


Figura 9: spettro UV-vis di PGMA1-Azo-b-PNIPAM3 in $CHCl_3$: equilibrio fotostazionario *trans-cis* in seguito a irraggiamento a 320nm (···); a differenti tempi di irraggiamento a 436nm (30, 70, 120, 180 min); all'equilibrio fotostazionario *cis-trans* (---) dopo 270 min; retroisomerizzazione termica dopo 7 giorni.

Il contenuto percentuale dell'isomero *trans* può essere determinato mediante l'equazione:

$$\%trans = \frac{A_t - A_{cis}}{A_{trans} - A_{cis}} \times 100$$

in cui A_t è l'assorbanza del campione al tempo t del quale si vuole calcolare il contenuto di isomero *trans*, A_{trans} è l'assorbanza al tempo zero dell'isomero *trans* e A_{cis} è l'assorbanza della forma *cis*.

Solitamente l'isomero *cis* presenta un assorbimento molto basso nella regione spettrale della banda $\pi \rightarrow \pi^*$ in corrispondenza del massimo di assorbimento dell'isomero *trans*. Per questo motivo la composizione isomerica viene comunemente stimata assumendo che il contributo

dell'isomero *cis*, cioè A_{cis} , possa essere trascurato²⁷. In questo caso, il grado di isomerizzazione $trans \rightarrow cis$ è sostanzialmente proporzionale alla diminuzione relativa dell'intensità del massimo di assorbimento, A_t/A_0 , dove A_0 è A_{trans} al tempo 0.

Questa stima delle frazioni di isomero *trans* e *cis* fornisce dei valori numerici per l'isomero *trans* leggermente in eccesso di circa 7-8%, a seconda della lunghezza d'onda utilizzata per l'irraggiamento²⁸.

Nel nostro caso è stato scelto di leggere la variazione di assorbanza a 340 nm, dove l'assorbanza dell'isomero *cis* dovrebbe essere trascurabile.

Considerando quanto appena riportato è stato osservato che tutti i campioni dopo retroisomerizzazione diretta irraggiando a 436 nm presentano un equilibrio fotostazionario nel quale la forma isomerica *cis* è ancora presente al 40% circa (Tabella 6).

Per avere conferma del carattere completamente reversibile della isomerizzazione $trans \rightarrow cis$ dei cromofori azobenzenici, sono state condotte prove di isomerizzazione inversa $cis \rightarrow trans$ per via termica. A tale scopo, i campioni dopo essere stati irraggiati a 320 nm fino al loro stato fotostazionario, sono stati successivamente mantenuti al buio a temperatura ambiente e sottoposti nel tempo ad analisi UV. Benché l'isomerizzazione termica $cis \rightarrow trans$ sia molto più lenta (giorni) rispetto a quella fotochimica (ore), dopo qualche settimana i campioni sono stati completamente riconvertiti nella forma *trans*, dimostrando in questo modo il carattere reversibile del processo (Figura 9). Questi esperimenti suggeriscono che la specie *cis*-azobenzenica dei campioni studiati sia molto stabile, in analogia ad alcuni derivati riportati in letteratura^{28,29,30}, e separabile per cromatografia.

Si possono quindi ritenere assenti prodotti secondari dovuti a processi fotochimici diversi, garantendo così la completa reversibilità del sistema anche dopo diversi cicli di fotoisomerizzazione.

Sono state anche misurate le costanti cinetiche di fotoisomerizzazione $trans \rightarrow cis$ e $cis \rightarrow trans$ (Tabella 6) a 25°C irraggiando, rispettivamente, a 320 e 436 nm, 3 ml di soluzioni circa 6×10^{-5} M dei campioni in $CHCl_3$, fino

al raggiungimento dei rispettivi stati fotostazionari e monitorando, in funzione del tempo, la corrispondente variazione di assorbanza a 340 nm (Figura 10).

I dati cinetici sperimentali, così ottenuti, sono stati inseriti nell'equazione³¹ $\ln[(A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty)] = \kappa_{\text{exp}}t$, dove A_0 , A_t e A_∞ sono, rispettivamente, le assorbanze a 340 nm al tempo 0, t e ∞ .

Considerando che la velocità di fotoisomerizzazione dipende linearmente dall'intensità della radiazione alla lunghezza d'onda d'irraggiamento (I_λ) in accordo con l'espressione³¹ $\kappa_{\text{exp}} = 2,303 I_\lambda (\epsilon_{\text{cis}} \cdot \Phi_{\text{cis}} + \epsilon_{\text{trans}} \cdot \Phi_{\text{trans}})$, i valori sperimentali delle costanti cinetiche (κ_{exp}) dei due processi fotochimici non sono direttamente confrontabili, in quanto dipendono dalla diversa intensità delle due bande di irraggiamento della lampada, dai diversi coefficienti di assorbività molare e rese quantiche di fotoisomerizzazione delle due forme *cis* e *trans* alle due diverse lunghezze d'onda d'irraggiamento.

I valori di I_λ , costanti nel tempo e nel corso delle varie misure, sono stati misurati con un attinometro chimico all'ossalato ferrico e risultano pari a $3,2 \times 10^{-8}$ e $1,7 \times 10^{-8}$ moli di fotoni incidenti sulla cella contenente 3 ml di soluzione in un minuto, rispettivamente, per la 320 e la 436 nm.

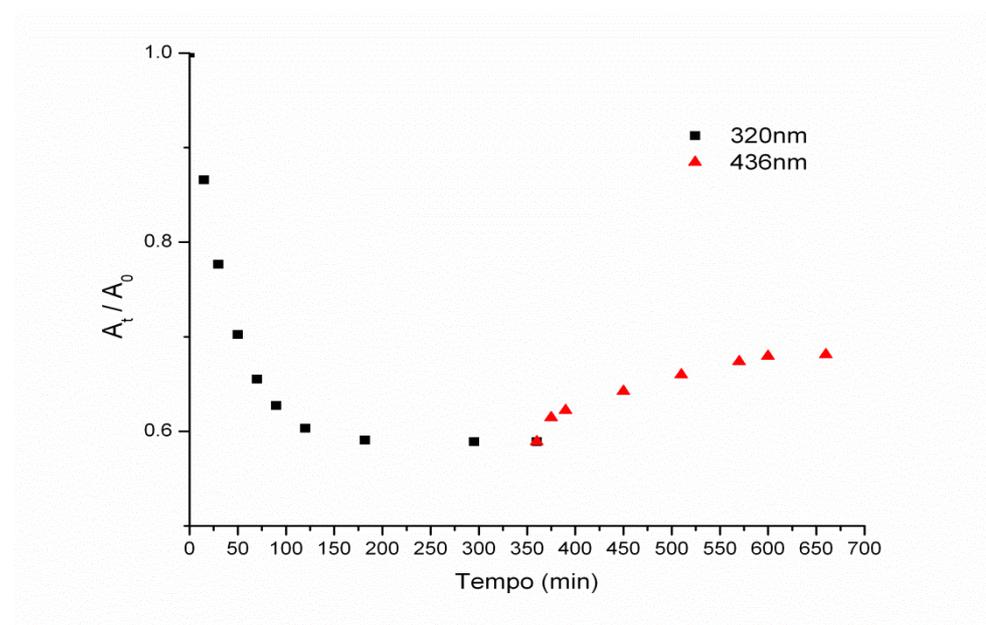


Figura 10: Assorbimento UV-vis (A_t/A_0) a 340 nm di PGMA3-Azo a 25°C in soluzione cloroformica in funzione del tempo di irraggiamento, a 320 nm e a 436 nm.

In tutti i campioni esaminati e per entrambi i processi fotochimici, analogamente a quanto riscontrato in altri sistemi polimerici contenenti il cromoforo azobenzenico³², la variazione dell'assorbanza in funzione del tempo di irraggiamento segue una legge monoesponenziale, indicando che le cinetiche di fotoisomerizzazione sono del primo ordine. Questa evidenza sperimentale conferma l'assenza di reazioni secondarie e suggerisce che i cromofori azobenzenici presentano un comportamento cinetico omogeneo all'interno di ciascun campione durante il processo di isomerizzazione indotto dalla luce. Quest'ultimo fenomeno dimostra che nei polimeri in soluzione le costanti di fotoisomerizzazione dei gruppi *trans*- o *cis*-azobenzenici non dipendono dal grado di isomerizzazione raggiunto, cioè dalla presenza di unità vicinali contenenti i cromofori azobenzenici nella forma *trans* o *cis*.

Infine dai valori di κ_{exp} e A_{∞}/A_0 riportati in Tabella 6, si può notare che la presenza del secondo blocco ha un'influenza trascurabile sulla cinetica di isomerizzazione, anche se all'aumentare della sua lunghezza il processo tende a rallentare leggermente.

3.5 Formazione e proprietà delle micelle

In un mezzo acquoso, i copolimeri anfifilici a blocchi tendono a formare spontaneamente micelle polimeriche con struttura core-shell, grazie alla diversa solubilità dei segmenti idrofilici e di quelli idrofobici. Come mostrato in Figura 11, quindi, un core interno idrofobico viene circondato da uno shell idrofilico.

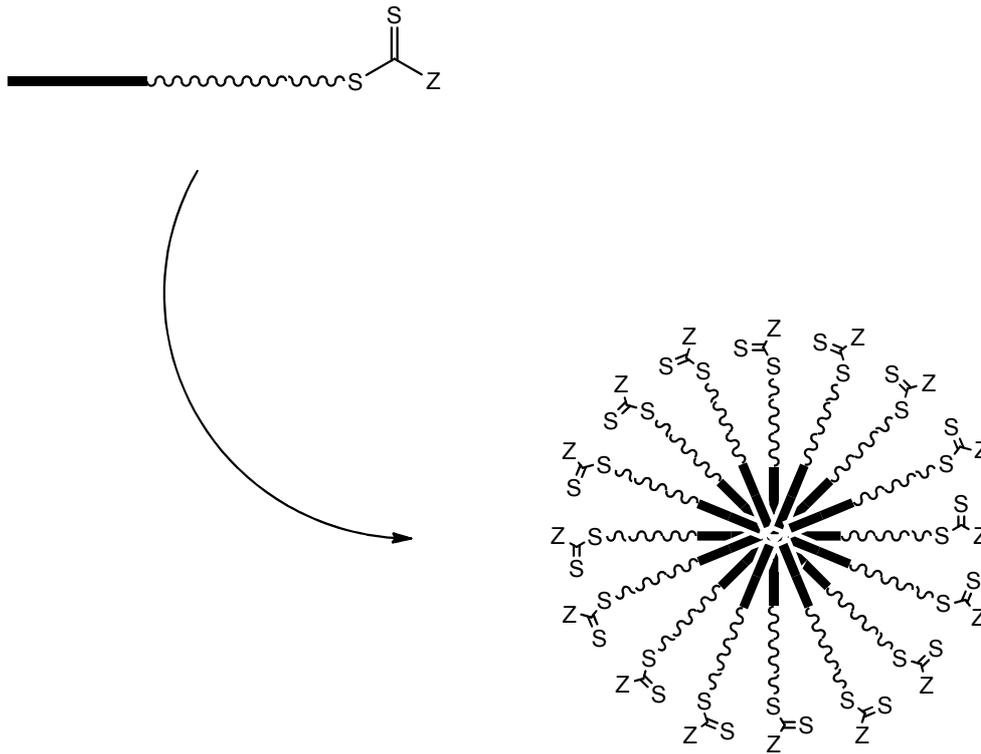


Figura 11: aggregazione di un copolimero anfifilico in micelle

Le prove di micellazione sui copolimeri a bocchi da noi sintetizzati sono state effettuate sciogliendo ogni campione nella minima quantità di THF e aggiungendo, sotto agitazione, un eccesso di acqua milliQ. Le micelle così ottenute sono state dializzate in acqua per una notte al fine di rimuovere il THF.

Le soluzioni micellari sono state quindi analizzate tramite Dynamic Light Scattering (DLS) allo scopo di misurare le dimensioni e la polidispersità delle micelle formatesi (Tabella 7).

Come mostrato dai dati riportati in Tabella 7, i copolimeri PGMA-Azo-b-PNIPAM nelle condizioni precedentemente descritte formano micelle monodisperse e stabili nel tempo, con diametro superiore ai 200 nm. Solo il campione M3, caratterizzato dal blocco idrofilico di PNIPAM più lungo, presenta la formazione di qualche aggregato.

I tre copolimeri nei quali il blocco idrofilico è costituito da PPEGMEMA, invece, mostrano formazione di aggregati di varie dimensioni e alta polidispersità. Dopo filtrazione con setto poroso 0,45 μm , quest'ultime

micelle risultano più omogenee, ma comunque instabili nel tempo, in quanto tendono lentamente a riaggregarsi (Tabella 7). Questo comportamento può essere dovuto alla presenza delle lunghe catene laterali di polietilenglicole (PEG300) che tendono a dare aggregazione con catene macromolecolari di altre micelle.

Tabella 7: analisi DLS delle micelle

Campione	Copolimero	$\frac{\bar{X}_{n \text{ sec bl}}}{\bar{X}_{n \text{ PGMA}}}$	Diametro (nm) ¹	PDI	Commenti
M1	PGMA1-Azo-b-PNIPAM1	3,7	237	0,13	Monodisperse
M2	PGMA1-Azo-b-PNIPAM2	6,9	199	0,20	Monodisperse
M3	PGMA1-Azo-b-PNIPAM3	9,0	286	0,43	Qualche aggregato
M4	PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA4	1,4	42 ²	0,64 ²	Aggregati indesiderati
M5	PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA5	1,8	54 ²	0,52 ²	Aggregati indesiderati
M6	PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA6	2,2	384 ²	0,54 ²	Aggregati indesiderati

¹ Diametro idrodinamico.

² Dopo filtrazione su setto poroso.

Allo scopo di valutare se anche le micelle sono dotate di proprietà di fotorisposta, le soluzioni micellari sono state irraggiate con luce monocromatica a 320 nm per una notte. L'avvenuta isomerizzazione è stata dimostrata dagli spettri di assorbimento UV-vis, in cui si nota la caratteristica diminuzione della banda a 340 nm. I principali risultati ottenuti sono riportati in Tabella 8.

Dopo irraggiamento il diametro delle micelle formate dai copolimeri PGMA-Azo-b-PNIPAM diminuisce di circa 20 nm. Quindi, la variazione della geometria e del momento di dipolo dei cromofori azobenzenici costituenti il core perturba l'intera micella. Il fenomeno è risultato

reversibile: lasciando le soluzioni al buio per qualche settimana le micelle riacquistano le dimensioni iniziali. Una variazione del 10% del diametro medio rispetto alle dimensioni iniziali potrebbe sembrare poco, ma occorre ricordare che il blocco centrale contenente i cromofori azobenzenici è molto più corto da 1/3 a 1/10 del secondo blocco idrofilico (Tabella 3) e quindi appare chiaro che la fotoisomerizzazione incide notevolmente sulle dimensioni dell'intera micella.

Per gli altri materiali, invece, non è stato possibile ottenere dei dati attendibili a causa della loro polidispersità troppo alta.

Infine, le micelle di PGMA-Azo-b-PNIPAM sono state caratterizzate tramite DLS anche alla temperatura di 50°C. E' infatti riportato in letteratura³³ che a 30-34°C il PNIPAM in acqua raggiunge la sua Low Critical Solution Temperature (LCST), temperatura al di sopra della quale tende ad assumere una conformazione globulare. Questo comportamento porta ad una variazione della sua solubilità in acqua, arrivando fino a precipitazione o gelificazione.

Dai dati riportati in Tabella 8, si può notare che le micelle subiscono una drastica diminuzione del loro diametro (60-70 nm), dovuta alla rottura dei legami a idrogeno del PNIPAM con l'acqua e formazione di legami a idrogeno intramolecolari nella micella. Questo porta a una variazione di conformazione del blocco macromolecolare di PNIPAM costituente il guscio esterno delle micelle, da una forma srotolata più idrofilica, ad una globulare più idrofobica.

Nel caso del campione M3, oltre alla diminuzione delle dimensioni si è notato un drastico miglioramento della polidispersità, con scomparsa completa di aggregati di dimensioni maggiori.

Anche in questo caso, abbassando la temperatura a quella ambiente, il fenomeno è risultato reversibile.

Tabella 8: effetto della temperatura e dell'irraggiamento sulle dimensioni delle micelle

Campione	$\frac{\bar{X}_{n \text{ sec bl}}}{\bar{X}_{n \text{ PGMA}}}$	Nativo		Dopo irraggiamento		A 50 °C	
		Diametro medio (nm)	PDI ¹	Diametro medio (nm)	PDI ¹	Diametro medio (nm)	PDI ¹
M1	3,7	237.3	0,13	218,4	0,11	178,4	0,07
M2	6,9	199.3	0,23	172,5	0,17	129,5	0,12
M3	9,0	286.1	0,43	169,5	0,40	104,8	0,22

¹ Polidispersità.

I copolimeri PGMA-Azo-b-PNIPAM risultano essere materiali anfifilici in grado di auto assemblarsi in micelle capaci di rispondere selettivamente a variazioni di temperatura e irraggiamento luminoso ad una adeguata lunghezza d'onda, grazie alla contemporanea presenza di un blocco di PNIPAM e di cromofori azobenzenici.

4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati copolimeri anfifilici contenenti cromofori azobenzenici, in grado di autoassemblarsi in micelle capaci di ripondere a stimoli esterni, quali variazioni di temperatura e irraggiamento luminoso..

In particolare l'utilizzo della tecnica RAFT ha permesso di ottenere copolimeri a blocchi con struttura definita, peso molecolare controllato e bassa polidispersità.

Le proprietà di fotorisposta di questi materiali, dovute alla post-funzionalizzazione con cromofori azobenzenici, sono state studiate promuovendo l'isomerizzazione *trans* → *cis* mediante irraggiamento con luce a 320 nm. La reversibilità del processo è stata studiata sia mediante irraggiamento a 436 nm, che per via termica.

Questi materiali hanno inoltre mostrato un comportamento anfifilico, autoassemblandosi in micelle che sono risultate in grado di modificare le proprie dimensioni in seguito ad irraggiamento e/o aumento di temperatura.

5. Parte sperimentale

5.1 Reagenti e solventi

Il glicidil metacrilato (GMA) e il poli(etilenglicole)metiletere metacrilato (PEGMEMA) sono stati purificati tramite filtrazione su allumina basica per rimuovere gli agenti stabilizzanti.

Il 2-ciano-4-metil pent-2-il tritiododecanoato è stato precedentemente preparato dal gruppo del dottor Benaglia.

Il 2,2-azobis-isobutirronitrile (AIBN) e il 4-fenilazofenolo (azo) sono stati ricristallizzati in metanolo assoluto prima dell'uso.

La N-isopropilacrilammide (NIPAM) è stata ricristallizzata in esano.

L'etere etilico per le precipitazioni del poliglicidil metacrilato (PGMA) è stato distillato per rimuovere gli stabilizzanti.

Gli altri reagenti e solventi (Aldrich) sono stati utilizzati tal quali.

5.2 Strumentazione

Gli spettri NMR sono stati ottenuti a temperatura ambiente mediante uno spettrometro Varian Mercury 400. Gli spettri ^1H -NMR sono stati registrati utilizzando i seguenti parametri: pulse width (45°) 5ms; delay 30s; numero di transienti 32. I chemical shifts sono espressi in ppm dal tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno.

I pesi molecolari medi e la polidispersità dei campioni polimerici sono stati determinati da soluzioni di THF tramite GPC (Gel Permeation Chromatography) utilizzando un MS Concept PU III, con rilevatore a indice di rifrazione Shodex R1-71 e una colonna Resipore Polymer Laboratories $300 \times 7,5$ mm, $0,3 \mu\text{m}$, 200-400000 Da.

Gli spettri UV-Vis nella regione spettrale 250-700 nm sono stati registrati a 25°C in soluzioni di cloroformio con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19, utilizzando celle di quarzo da 1 cm, su soluzioni di concentrazione circa 5×10^{-5} M (riferita al cromoforo azobenzenico).

Le misure di fotoisomerizzazione sono state effettuate a 25°C in soluzione cloroformica (assorbanza $\approx 0,4-0,6$ alla lunghezza d'onda di irraggiamento) usando le seguenti condizioni sperimentali: la luce emessa da una lampada a media pressione Hg-Xe da 150 W, filtrata a 320 o 436 nm da filtri interferenziali (Balzer) aventi larghezza di banda di ± 5 nm, è stata guidata da una fibra ottica di quarzo (3 mm x 50 cm) direttamente sopra ad una cella di quarzo da 10 mm, posta all'interno dello spettrofotometro UV-visibile, contenente una soluzione del campione in esame continuamente agitata. Le cinetiche di isomerizzazione sono state registrate misurando l'assorbanza a 340 nm ad intervalli di tempo regolare fino al raggiungimento dello stato fotostazionario.

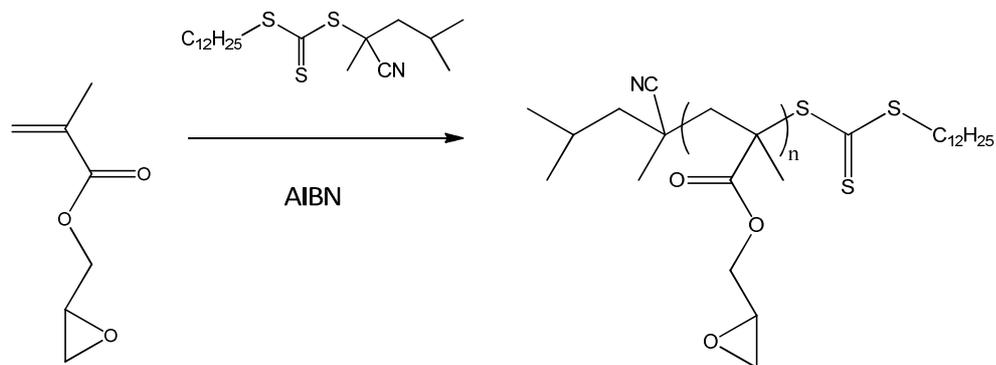
Le misure DSC sono state effettuate utilizzando un calorimetro Thermal Analysis DSC Q2000 modulato, dotato di un sistema di raffreddamento RCS, adottando un programma di temperatura consistente di due riscaldamenti in azoto da -50 a +200°C e due raffreddamenti con velocità 10°C/min.

Le analisi delle dimensioni delle micelle sono state effettuate tramite Dynamic Light Scattering (DLS) utilizzando un Malvern Zetasizer 3000HS ad una temperatura di 25°C o 50°C a seconda dei casi.

Gli spettri IR sono stati registrati su dischi di KBr tramite uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer 1750.

5.3 Sintesi del poli(glicidil metacrilato) (PGMA)

Il glicidil metacrilato (GMA) è stato polimerizzato in presenza di 2-ciano-4-metil pent-2-il tritio dodecanoato come agente RAFT e di 2,2-azobis(isobutirronitrile) (AIBN) come iniziatore.



Schema 7

Si sono preparate delle soluzioni da 5 ml aventi rapporto costante [Monomero]/[RAFT]/[Iniziatore] (195/1/0,024): 53,3 mg di 2-ciano-4-metil pent-2-il tritio dodecanoato ($1,38 \times 10^{-4}$ mol), 3,8 ml di GMA ($2,68 \times 10^{-2}$ mol) e 0,54 mg ($3,29 \times 10^{-4}$ mol) di AIBN in N-metilpirrolidone.

Le polimerizzazioni sono state effettuate in ampolle chiuse, a 70°C, dopo aver eseguito una serie di cicli vuoto-azoto al fine di disareare le soluzioni e sono state tolte dopo tempi diversi come riportato in Tabella 9.

Tabella 9: dati relativi alla sintesi del poli(glicidil metacrilato)

Campione	[M]/[RAFT]/[I]	Tempo (min)	Conv. (%) ¹	$^{Th}\overline{M}_n$ (g/mol) ²	$^{GPC}\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PGMA1	195/1/0,024	135	29,8	8800	7200	1,20
PGMA2	195/1/0,024	180	44,8	12400	11400	1,17
PGMA3	195/1/0,024	240	51,5	14600	15500	1,16

¹ Conversione percentuale calcolata mediante ¹H-NMR.

² Peso molecolare teorico calcolato come: $^{Th}\overline{M}_n = \frac{[M]_0 \times PM_{monomero} \times conv}{[RAFT]_0} + PM_{RAFT}$, dove [M]₀ e [RAFT]₀ rappresentano le concentrazioni iniziali del monomero e dell'agente RAFT.

I polimeri ottenuti sono stati purificati mediante successive precipitazioni in etere etilico distillato.

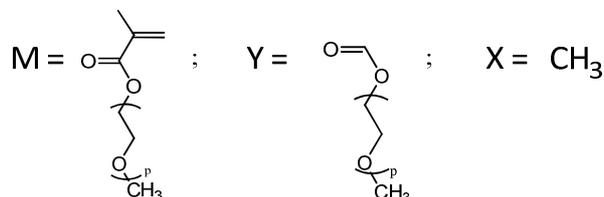
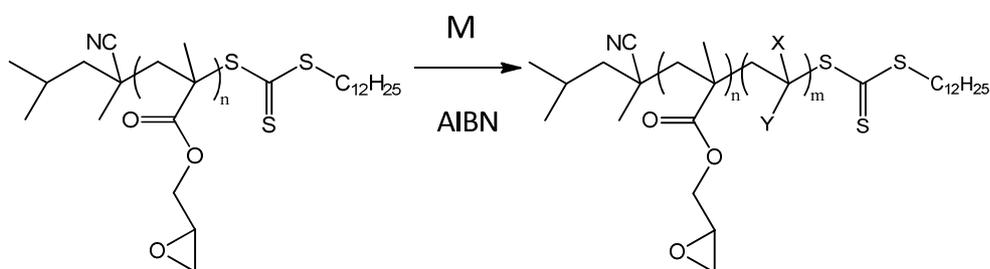
I prodotti finali, dopo essere stati essiccati sotto alto vuoto, sono stati caratterizzati mediante le più comuni tecniche spettroscopiche.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ in ppm dal TMS): 4.40-4.22 e 3.90-3.65 (2m, 2H, COOCH_2), 3.28-3.10 (m, 1H, CH epossidico), 2.88-2.75 e 2.64-2.50 (2m, 2H, CH_2 epossidico), 2.15-1.64 (m, 2H, CH_2 catena principale), 1.10-0.82 (m, 3H, CH_3 metacrilico).

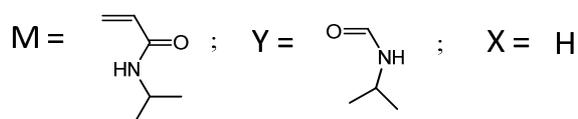
FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3022 (ν_{CH} aromatici), 2947 (ν_{CH} alifatici), 1728 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1600 e 1583 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromatici), 1152 ($\nu_{\text{C-O}}$), 838 e 762 (δ_{CH} aromatici).

5.4 Sintesi dei copolimeri a blocchi poli(glicidil metacrilato)- b-poli(N-isopropilacrilammide) (PGMA-b-PNIPAM) e poli(glicidil metacrilato)-b-poli(poli(etilenglicole)metiltere metacrilato) (PGMA-b-PPEGMEMMA)

I copolimeri a blocchi vengono ottenuti facendo reagire la N-isopropilacrilammide (NIPAM) o il poli(etilenglicole) metiltere metacrilato (PEGMEMMA) ($\bar{M}_n=300$ g/mol) in presenza di PGMA precedentemente sintetizzato come macro-RAFT e AIBN come iniziatore.



oppure



Schema 8

Si sono preparate delle soluzioni da 3,3 ml di monomero (NIPAM o PEGMEMMA), macro-RAFT, iniziatore e solvente come riportato in tabella 10.

Le polimerizzazioni sono state effettuate in ampolle sigillate, sotto diverse condizioni a seconda dei casi, dopo aver eseguito una serie di cicli vuoto-azoto al fine di disareare le soluzioni.

I polimeri ottenuti sono stati purificati mediante successive precipitazioni in etere etilico e, dopo essere stati essiccati sotto alto vuoto sono stati caratterizzati mediante le più comuni tecniche spettroscopiche.

PGMA-b-PPEGMEMMA:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ in ppm dal TMS): 4.38-4.25, 4.20-3.95 e 3.85-3.70 (3m, 4H, COOCH_2 residuo epossidico e COOCH_2 PEGMEMMA), 3.70-3.40 (m, 2H, CH_2 PEG), 3.40-3.30 (m, 3H, OCH_3), 3.25-3.15 (m, 1H, CH epossidico), 2.90-2.78 e 2.67-2.58 (2m, 2H, CH_2 epossidico), 2.10-1.70 (m, 2H, CH_2 catena principale), 1.10-0.82 (m, 3H, CH_3 metacrilico).

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 2925 e 2875 (ν_{CH} alifatici), 1729 ($\nu_{\text{C=O}}$ estereo), 1145 ($\nu_{\text{C-O-C}}$).

PGMA-b-PNIPAM:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ in ppm dal TMS): 4.38-4.25, 4.10-3.90 e 3.88-3.70 (3m, 3H, COOCH_2 residuo epossidico e CH-N), 3.30-3.10 (m, 1H, CH epossidico), 2.90-2.78 e 2.70-2.60 (2m, 2H, OCH_2 epossidico), 2.40-1.50 (m, 3H, CH_2 e CH catena principale), 1.40-0.80 (m, 9H, CH_3 metacrilico e $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$).

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3297 (ν_{NH} ammidico), 2973 e 2947 (ν_{CH} alifatici), 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$ estereo), 1647 e 1546 ($\nu_{\text{C=O}}$ ammidico), 1172 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1153 ($\nu_{\text{C-O}}$).

Tabella 10: dati relativi alla sintesi dei copolimeri PGMA-*b*-PNIPAM e PGMA-*b*-PPEGMEMA

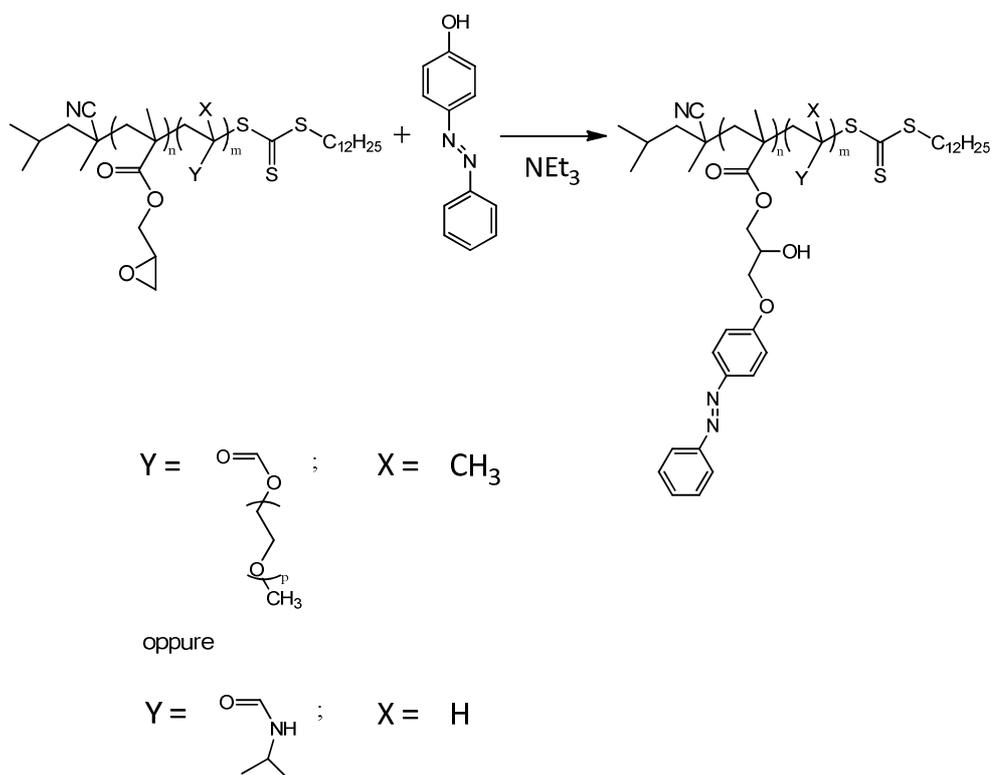
Campione	[M]/ [macro-RAFT]/ [I]	macro-RAFT	Tempo (min)	T (°C)	Conv. (%) ¹	$\overline{M}_n^{\text{Th}}$ (g/mol) ²	$\overline{M}_n^{\text{GPC}}$ (g/mol)	$\overline{M}_n^{\text{NMR}}$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	T _g (°C)
PGMA1- <i>b</i> -PNIPAM1	652/1/0,18	PGMA1	90	60	34,5	34200	26700	34300	1,22	128
PGMA1- <i>b</i> -PNIPAM2	652/1/0,18	PGMA1	60	70	52,2	47400	33400	56600	1,21	130
PGMA1- <i>b</i> -PNIPAM3	652/1/0,18	PGMA1	180	70	80,1	67800	46300	71000	1,22	129
PGMA2- <i>b</i> -PPEGMEMA4	627/1/0,019	PGMA2	120	75	19,0	47200	29600	47400	1,29	-52
PGMA2- <i>b</i> -PPEGMEMA5	627/1/0,039	PGMA2	180	70	23,4	56500	36100	57400	1,27	-51
PGMA2- <i>b</i> -PPEGMEMA6	627/1/0,019	PGMA2	150	75	27,9	64900	41800	68700	1,29	-53

¹ Conversione percentuale calcolata mediante ¹H-NMR.

² Peso molecolare totale teorico calcolato come: $\overline{M}_n^{\text{Th}} = \frac{[M]_0 \times PM_{\text{monomero}} \times \text{conv}}{[\text{macro-RAFT}]_0} + \text{macro-RAFT} \overline{M}_n$, dove [M]₀ e [macro-RAFT]₀ rappresentano le concentrazioni iniziali del monomero e del macro-RAFT.

5.5 Post funzionalizzazione dei copolimeri a blocchi

I copolimeri precedentemente ottenuti sono stati postfunzionalizzati con 4-fenilazofenolo in presenza di trietilammina.



Schema 9

In uno “Schlenk” con 3 ml di dimetilsolfossido (DMSO) si sono disciolti il copolimero da postfunzionalizzare, 4-fenilazofenolo (2 equivalenti per ogni unità di GMA) e trietilammina (0,5 equivalenti per unità di GMA) come attivatore. La soluzione viene lasciata reagire sotto agitazione in bagno d’olio a 120°C per 16 ore.

Il prodotto ottenuto viene purificato mediante successive precipitazioni in etere etilico.

La completa funzionalizzazione degli anelli epossidici con il gruppo azobenzenico è stata verificata mediante ¹H-NMR e FT-IR.

PGMAzo:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ in ppm dal TMS): 7.90-7.55 (m, 4H, arom. 3-H e 2'-H), 7.50-7.18 (m, 3H, arom. 3'-H e 4'-H), 7.05-6.65 (m, 2H, arom. in orto al residuo epossidico), 4.40-3.45 (m, 5H, CH_2 e CH residuo epossidico), 2.25-1.70 (m, CH_2 catena principale), 1.30-0.60 (m, CH_3 metacrilico).

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3022 (ν_{CH} aromatici), 2947 (ν_{CH} alifatici), 1728 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1600 e 1583 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromatici), 1152 ($\nu_{\text{C-O}}$), 814 e 785 (δ_{CH} aromatici).

PGMAzo-b-PNIPAM:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ in ppm dal TMS): 7.95-7.75 (m, 4H, arom. 3-H e 2'-H), 7.55-7.30 (m, 3H, arom. 3'-H e 4'-H), 7.10-6.90 (m, 2H, arom. in orto al residuo epossidico), 4.40-3.60 (m, 5H, CH_2 e CH residuo epossidico e CH-N), 2.40-0.80 (m, CH_2 e CH catena principale, CH_3 metacrilico e $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$).

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3300 (ν_{NH} ammidico), 3075 (ν_{CH} aromatici), 2973 e 2934 (ν_{CH} alifatici), 1731 ($\nu_{\text{C=O}}$ estereo), 1644 e 1548 ($\nu_{\text{C=O}}$ ammidico), 1171 e 1152 1131 ($\nu_{\text{C-O}}$), 814 e 784 (δ_{CH} aromatici).

PGMAzo-b-PPEGMEMMA:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ in ppm dal TMS): 7.90-7.60 (m, 4H, arom. 3-H e 2'-H), 7.52-7.20 (m, 3H, arom. 3'-H e 4'-H), 7.00-6.60 (m, 2H, arom. in orto al residuo epossidico), 4.30-3.80 (m, 5H, CH_2 e CH residuo epossidico), 3.75-3.40 (m, 2H, CH_2 PEG), 3.40-3.20 (m, 3H, OCH_3), 2.20-1.70 (m, 2H, CH_2 catena principale), 1.10-0.70 (m, 3H, CH_3 metacrilico).

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 2924 e 2876 (ν_{CH} alifatici), 1729 ($\nu_{\text{C=O}}$ estereo), 1600 e 1581 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromatici), 1141 ($\nu_{\text{C-O-C}}$), 816 e 789 (δ_{CH} aromatici).

Tabella 11: post funzionalizzazione dei derivati del PGMA

Campione	T (°C)	Tempo (h)	$\overline{M}_n^{\text{Tot}}$ prefunz. (g/mol) ¹	$\overline{M}_n^{\text{Tot}}$ finale (g/mol) ¹	T _g (°C)
PGMA3-Azo	120	16	14500	33900	99
PGMA1-Azo-b-PNIPAM1	130	16	34300	46000	136
PGMA1-Azo-b-PNIPAM2	120	24	56600	68300	141
PGMA1-Azo-b-PNIPAM3	130	16	71000	82700	140
PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA4	120	16	47400	64100	-42
PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA5	120	16	57400	74200	-44
PGMA2-Azo-b-PPEGMEMA6	120	16	68700	85500	-54

¹ Calcolati tramite ¹H-NMR.

5.6 Autoassemblaggio dei copolimeri in micelle

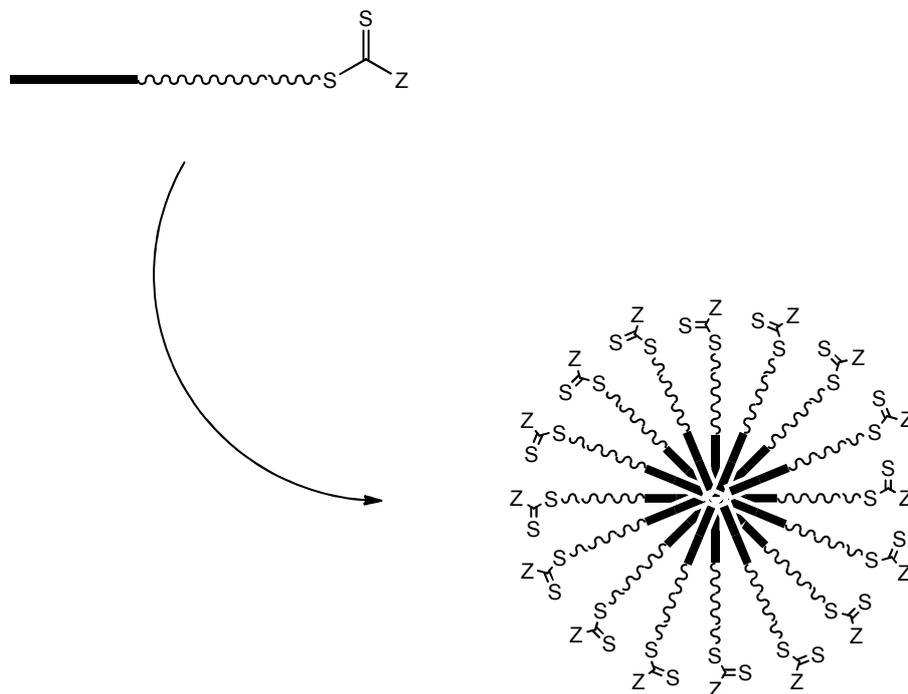


Figura 12: autoassemblaggio dei copolimeri in micelle

Le prove di micellazione sono state effettuate in provetta, disciogliendo 5 mg di un copolimero in 0.5 ml di THF e diluendo goccia a goccia, sotto leggera agitazione, con 5 ml di acqua milliQ. La soluzione è stata quindi dializzata con acqua milliQ.

Le soluzioni con le micelle ottenute sono state infine caratterizzate mediante Dynamic Light Scattering (DLS), previa filtrazione con setto poroso a 0,45 μm se necessario (Tabella 12).

Tabella 12: diametro delle micelle prima e dopo irraggiamento o riscaldamento

Campione	Rapporto PGMAzo/ PNIPAM	Nativo		Dopo irraggiamento		A 50 °C	
		Diametro medio (nm)	PDI ¹	Diametro medio (nm)	PDI ¹	Diametro medio (nm)	PDI ¹
M1	1,2	237,3	0,13	218,4	0,11	178,4	0,07
M2	2,3	199,3	0,23	172,5	0,17	129,5	0,12
M3	3,0	286,1	0,43	169,5	0,40	104,8	0,22

¹ Polidispersità.

6. Bibliografia

- ¹ Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd ed.; Elsevier: Oxford, U.K., 2006; pp 1-9.
- ² Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd ed.; Elsevier: Oxford, U.K., 2006; pp 451-585.
- ³ Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 93.
- ⁴ Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 1998, 31, 5559.
- ⁵ Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 379.
- ⁶ Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* 2006, 59, 669.
- ⁷ Matyjaszewski, K. *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society: Washington, D.C., vol. 854, 2003.
- ⁸ Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* 2008, 49, 1079.
- ⁹ Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 2003, 36, 2256.
- ¹⁰ Gohy, J.-F. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 190, 65.
- ¹¹ Kwon, G. S.; Naito, M.; Yokoyama, M.; Sakurai Y.; Kataoka, K. *Langmuir*, 1993, 9, 945.

-
- ¹² Iijima, M.; Nagasaki, Y.; Okada, T.; Kato, M.; Kataoka, K. *Macromolecules*, 1999, 32, 1140.
- ¹³ Li, Y.; Zhou, Z.; Zhang, W.; Zhang, Z.; Zhou, J.; Zhang, Z.; Cheng, Z.; Tu, Y.; Zhu, X. *Polym. Sci.*, 2011, 49, 4911.
- ¹⁴ Dhammika Bandara, H. M.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1809.
- ¹⁵ Robertson, J. M. J. *Chem. Soc.* 1939; 232.
- ¹⁶ Hampson, G. C.; Robertson, J. M. J. *Chem. Soc.* 1941, 409.
- ¹⁷ Hartley, G. S. J. *Chem. Soc.* 1938; 633.
- ¹⁸ Rau, H. *Photochemistry and photophysics*, CRC Press, Vol. II, 119 (1990).
- ¹⁹ Ganachaud, F.; Monteiro, M.; Gilbert, R. *Macromolecules*, 2000, 33, 6738.
- ²⁰ Smith, A. E.; Xuewei Xu; McCormick, C. L. *Prog. Pol. Sci.*, 2010, 35, 45.
- ²¹ Gregory, A.; Stenzel, M. H. *Prog. Polym. Sci.*, 2012, 37, 38.
- ²² Stenzel, M. H. *Chem. Commun.*, 2008, 3486.
- ²³ Benaglia, M.; Alberti, A.; Giorgini, L.; Magnoni, F.; Tozzi, S. *Polym. Chem.*, 2013, 4, 124.
- ²⁴ Tu, H.-W.; Kuo, S.-W.; Chang, F.-C. *Polymer* 2009, 50, 2958.

-
- ²⁵ Jiang, P.; Shi, Y.; Liu, P.; Cai, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, 45, 2947.
- ²⁶ Jaffè, H. H.; Orchin, M. *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1962.
- ²⁷ Paik, C. S.; Morawetz, H. *Macromolecules*, 1972, 5, 171.
- ²⁸ Fissi, A.; Pieroni, O. *Macromolecules*, 1989, 25, 1117.
- ²⁹ Fissi, A.; Pieroni, O.; Balestrieri, E.; Amato, C. *Macromolecules*, 1996, 29, 4680.
- ³⁰ Inscoe, M. N.; Gould, J. H.; Brode, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 5634.
- ³¹ Altomare, A.; Carlini, C.; Ciardelli, F.; Solaro, R.; Houben, J. L.; Rosato, N. *Polymer*, 1983, 24, 95.
- ³² Altomare, A.; Carlini, C.; Ciardelli, F.; Solaro, R. *Polym. J.*, 1991, 20, 801.
- ³³ Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.*, 1992, 17, 163.