

# INFLUÊNCIA DE CONDIÇÕES REACIONAIS NA SÍNTESE DE POLIESTIRENO FUNCIONALIZADO VIA ARGET ATRP

Kelly Fu<sup>1\*</sup>, Vinícius G. Grassi<sup>2</sup>, Cesar L. Petzhold<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química, Campus do Vale – Porto Alegre – RS \*kellyfu@enq.ufrgs.br

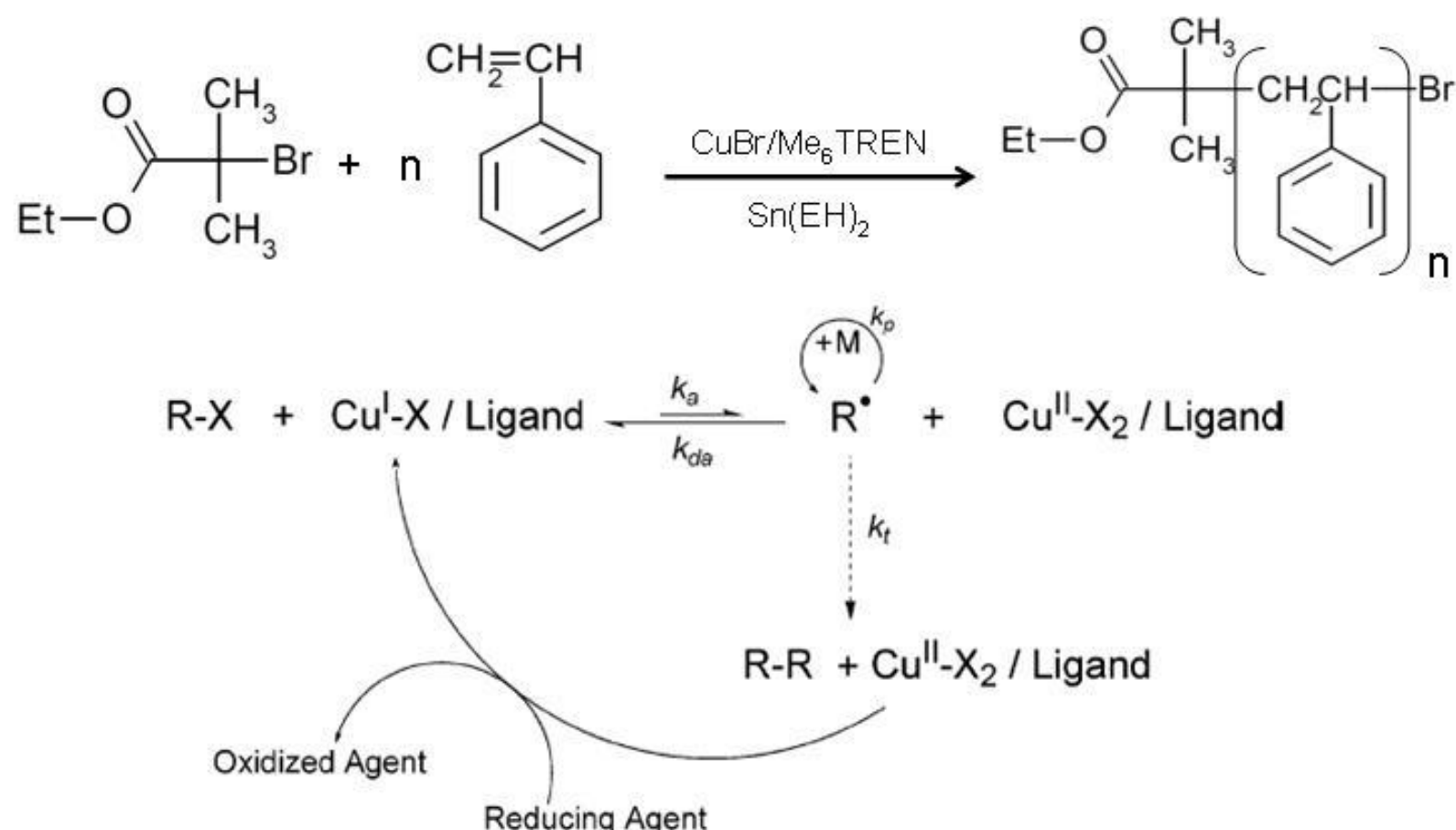
<sup>2</sup>Innova S.A, Tecnologia & Desenvolvimento, Triunfo - RS

## Objetivo

Estudo da influência da temperatura, atmosfera, pureza do monômero e solvente na polimerização do estireno via ARGET ATRP.

## Introdução

A polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP) associada ao mecanismo de regeneração do ativador por transferência de elétrons (ARGET) é uma técnica de polimerização viva e controlada, que permite a incorporação de grupos funcionais ao longo da cadeia, com uma redução da de até 1000 vezes do ativador comparada com uma ATRP normal.



## Experimental

Polimerizações padrões ARGET ATRP<sup>1</sup> foram conduzidas em massa, para polímeros de massa molecular até 10000 g/mol e em solução 75%(v/v) de Anisol para valores superiores.

O complexo CuBr/Me<sub>6</sub>TREN é utilizado como ligante, EBiB como iniciador e Sn(EH)<sub>2</sub> como agente redutor na proporção 0.01:0.1:0.1:1:100 (estireno destilado).

As reações são levadas a temperatura de 90°C, e todo sistema é purgado com argônio.

Modificações nas condições de reação foram feitas com o objetivo de aprimorar a técnica. Polidispersão e massa molecular foram avaliadas por GPC e conversão por <sup>1</sup>H-RMN.

## Resultados e Discussão

### • Atmosfera

Reação sob atmosfera normal não interferiu nas características do polímero. Hipótese do agente redutor ser eficaz sobre a atmosfera oxidativa.

Atm.	Tempo(h)	Conv.	Mn <sub>teór.</sub> *	Mn <sub>exp.</sub> *	PDI
inerte	18	78%	7800	7815	1.08
normal	22	90%	9000	9245	1.09

\*Mn (g/mol)

### • Solvente

Polímeros com características similares, porém diferentes velocidades de reação foram obtidos. Etilbenzeno é um solvente mais barato e já utilizado na síntese de PS industrial.

Solv.	Tempo(h)	Conv.	Mn <sub>teór.</sub> *	Mn <sub>exp.</sub> *	PDI
Anisol	120	70%	35000	31670	1.22
EB	46	74%	37000	33910	1.24

\*Mn (g/mol)

### • Pureza do monômero

Surpreendentemente a presença de inibidor (TBC) acelerou a reação, porém a partir de certa concentração, os polímeros deixam de ter polidispersão baixa. A influência do TBC na reação ainda está sob investigação.

TBC	Tempo(h)	Conv.	Mn <sub>teór.</sub> *	Mn <sub>exp.</sub> *	PDI
0 ppm	120	70%	35000	31670	1.22
15 ppm	78	83%	41500	39860	1.25
32 ppm	68	77%	38420	22840	1.46
46 ppm	72.5	54%	26920	15790	1.44
98 ppm	72.5	50%	15000	12290	1.23

\*Mn (g/mol)

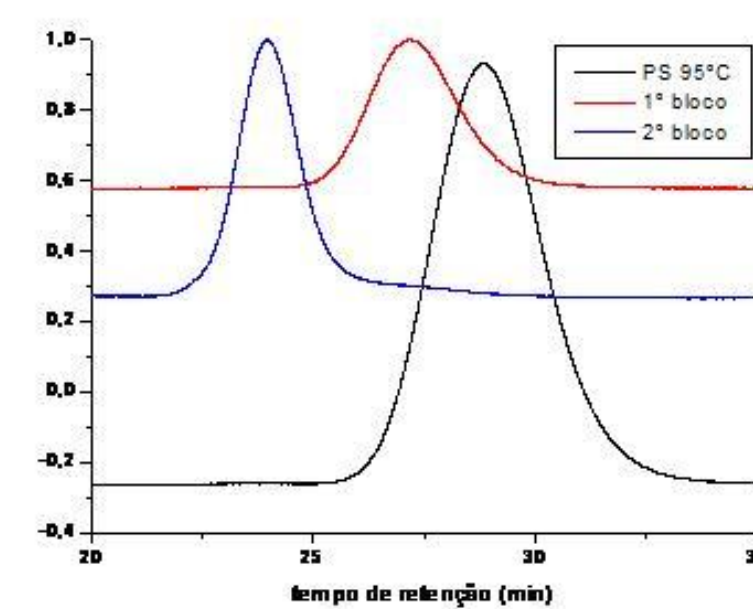
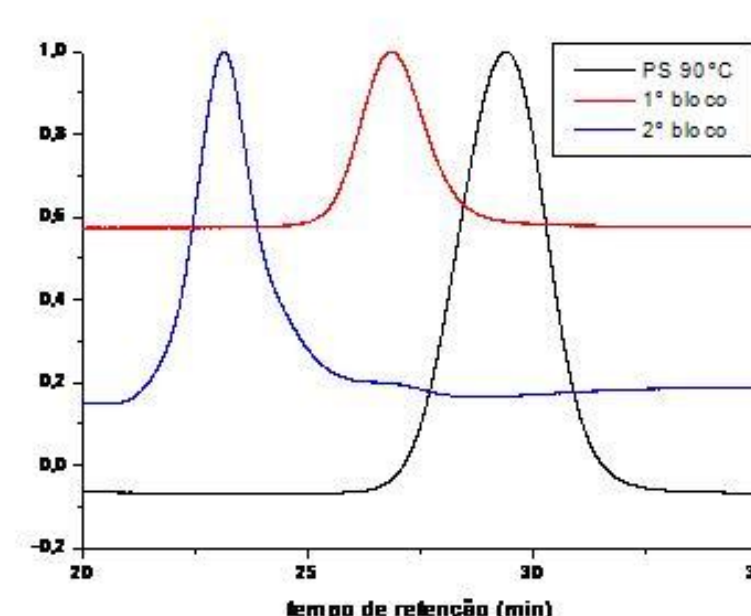
### • Temperatura

O aumento da temperatura diminuiu o tempo de reação, preservando a baixa polidispersão, a crescimento controlado da massa molecular e a terminação funcionalizada da cadeia.

T(°C)	Tempo(h)	Conv.	Mn <sub>teór.</sub> *	Mn <sub>exp.</sub> *	PDI
90	18	78%	7800	7815	1.08
95	12.5	73%	7300	8155	1.16
100	10	80%	7000	7590	1.13
100	8.5	56%	5600	5265	1.11

\*Mn (g/mol)

### Avaliação do %Br via polimerização sequencial

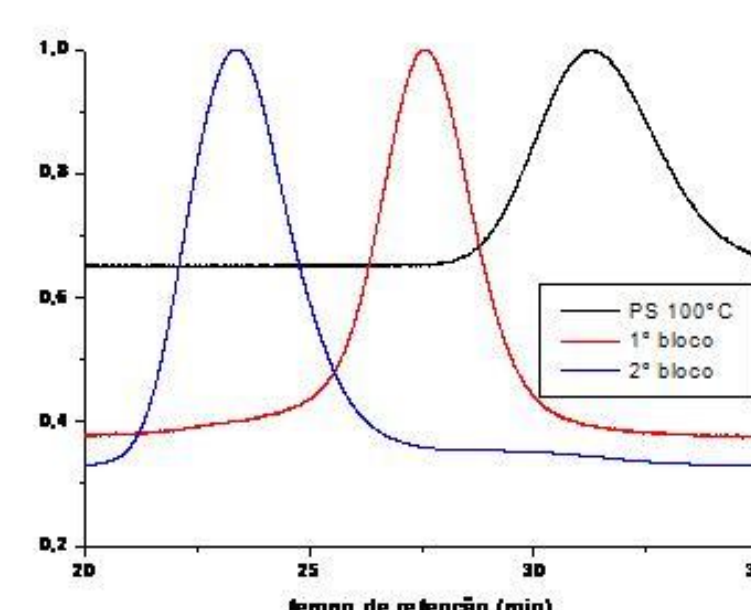


	Mn <sub>teór.</sub> *	Mn <sub>exp.</sub> *	PDI
1º	15800	15120	1.09
2º	31300	51250	1.21

\*Mn (g/mol)

	Mn <sub>teór.</sub> *	Mn <sub>exp.</sub> *	PDI
1º	12500	13000	1.13
2º	33000	43495	1.15

\*Mn (g/mol)



	Mn <sub>teór.</sub> *	Mn <sub>exp.</sub> *	PDI
1º	11965	12120	1.19
2º	27000	31155	1.58

\*Mn (g/mol)

### Avaliação do %Br via ICP

PS	% <sub>mássico</sub>	% <sub>cadeias</sub>
90°C	0,99	96,8%
95°C	0,86	87,8%
100°C	1,07	100%

\*Mn (g/mol)

### • Todas as variáveis

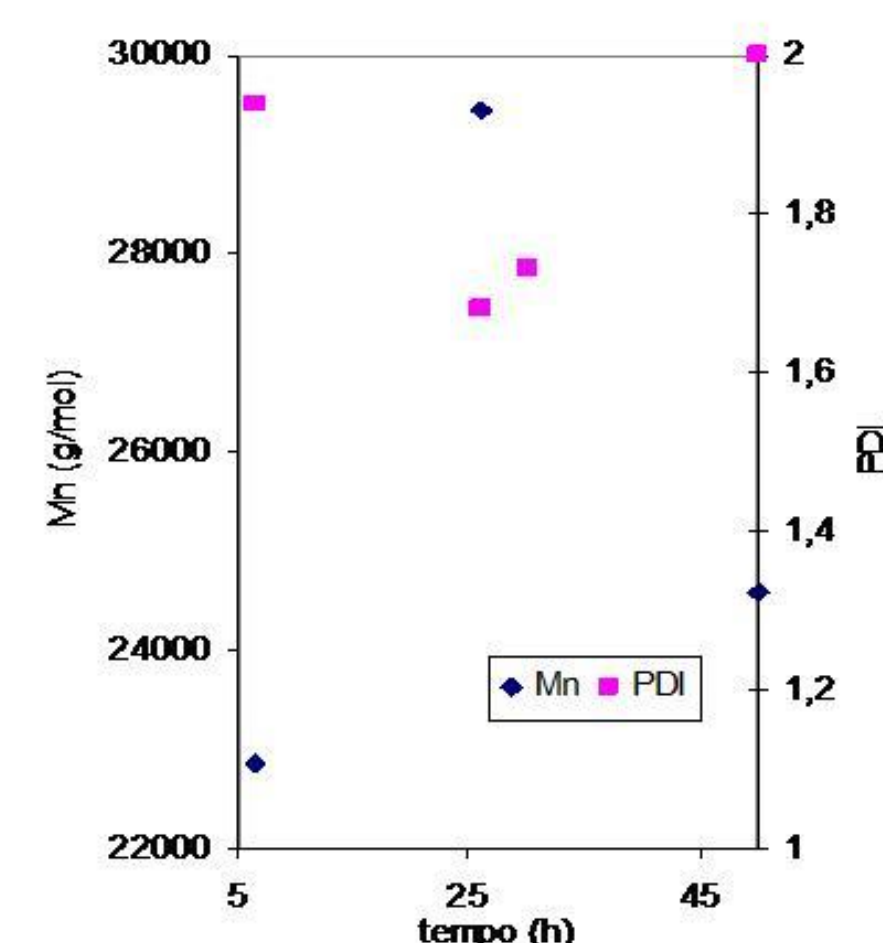
Para polímeros de baixa massa molecular, cujo os valores de polidispersão já eram originalmente mais baixos que os de alta massa, obteve-se resultados aceitáveis.

Para polímeros de alta massa houve um alargamento da polidispersão e crescimento descontrolado da cadeia.

Mn	Mn <sub>teór.</sub> *	Mn <sub>exp.</sub> *	PDI
Baixa	7700	7280	1.21
Alta	31500	24570	2.0

\*Mn (g/mol)

Cinética da ARGET alta massa, todas as variáveis.



## Conclusão

É possível simplificar e reduzir os custos da reação de polimerização do estireno via ARGET-ATRP sem que seu resultado seja prejudicado. Para polímeros de alta massa molecular, estas variáveis não podem ser combinadas.

## Referências bibliográficas

<sup>1</sup>W. Jakubowski; K. Min; K. Matyjaszewski. *Macromolecules* 2006, 39(1), 39-45.

## Agradecimentos

