

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Síntese e caracterização de copolímeros em bloco de estireno com
metacrilatos funcionalizados**

Tese de Doutorado

Eduardo de Oliveira da Silva

Orientador: Professor Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre, 31 de Agosto de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Eduardo de Oliveira da Silva

**Síntese e caracterização de copolímeros em bloco de estireno com
metacrilatos funcionalizados**

Tese apresentada como requisito para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Porto Alegre, Agosto de 2012

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre maio de 2007 e agosto de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof.º Dr. Cristiano Giacomelli
Departamento de Química
Universidade Federal de Santa Maria

Prof.ª Dra. Marly Antônia Maldaner
Jacobi
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul

Prof.º Dr. Carlos Arthur Ferreira
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul

Prof.ª Dra. Adriana Raffin Pohlmann
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul

Dr. Augusto Peres
Centro de Pesquisa e Desenvolvimento
PETROBRAS

Prof.ª Dra. Raquel Santos Mauler
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul

Prof.º Dr. Cesar Liberato Petzhold
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul

Eduardo de Oliveira da Silva
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul

“Quem ocupa o trono
Tem culpa
Quem oculta o crime
Também
Quem duvida da vida
Tem culpa
Quem evita a dúvida
Também tem...”

Somos quem podemos ser...
Sonhos que podemos ter...”

Autor: Humberto Gessinger
Música: Somos Quem Podemos
Ser

“Existem muitas hipóteses em
ciência que estão erradas. Isso é
perfeitamente aceitável, eles são a
abertura para achar as que estão
certas.”
Carl Sagan

“Não há saber mais ou saber
menos: Há saberes diferentes.”
Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Se há uma razão, um motivo, ou uma causa para que todas as coisas existam, e que para nós é ainda desconhecida, pois bem, a Você agradeço.

Agradeço àqueles para os quais sou motivo para viver, e são meu motivo, minha família.

Agradeço ao meu Orientador, Prof.º Dr. Cesar Liberato Petzhold por todos estes anos de parceria, e pela formação que me proporcionou.

Agradeço a parceria também dos colegas de Laboratório, especialmente aos que trabalharam diretamente comigo, Ramon, Giovane, Jana, Lucas, Paula, Marli.

Aos servidores técnico-administrativos do Instituto de Química, em especial à Joyce, pela sua boa vontade e dedicação.

Aos servidores docentes, que proporcionaram minha formação dentro da UFRGS.

Às pessoas que fizeram análises cujos resultados são apresentados neste trabalho: Luiz Gustavo (AFM), Prof.º Dr. Otávio Bianchi (DMA), Fabiana (GPC), Guilherme (Microscopia Ótica), Paula (MEV), e mais uma vez, Joyce (RMN).

Aos amigos de Porto Alegre: Nani, Cris, Lu, Raca, Renato, Charlles, Lili.

Aos novos amigos, alunos e colegas de Caxias do Sul, em especial à *Turma do Bar Dorico*, André, Rodrigo, Leandro.

Aos colegas e amigos do IFRS – Câmpus Porto Alegre.

A todos aqueles que tiveram passagens rápidas pela minha vida, mas também tiveram sua importância.

A todos aqueles que testaram minha paciência, minhas forças e minhas capacidades, pois me tornaram mais forte.

À UFRGS

E a minha nova casa, o IFRS.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Trabalhos apresentados em congressos:

LIMA, G. S. ; OGLIARI, F. A. ; ELY, C. ; **SILVA, E. O.** ; CARRENO, N. L. V.; PETZHOLD, C. L. ; PIVA, E. . A influência da água na composição de "primers" autocondicionantes experimentais. In: 24 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica, 2007, Atibaia-SP. Proceedings of the 24th SBPqO Annual Meeting, 2007.

OGLIARI, F. A. ; PIVA, E. ; PETZHOLD, C. L. ; **SILVA, E. O.** ; DEMARCO, F. F.; HENN, S. . Phosphorous pentoxide as alternative for the synthesis of acidic monomers. In: 85th General Session & Exhibition of the IADR, 2007, New Orleans - USA. Cd Room of abstracts 85th General Session & Exhibition of the IADR, 2007.

SORDI, M. L. T. ; **SILVA, E. O.** ; PETZHOLD, C. L. . Controlled radical polymerization of 2-(1-aziridinyl)ethyl methacrylate: a bifunctional monomer. In: XI International Macromolecular Colloquium, 2007, Gramado -RS. XI IMC - CDRom 2007, 2007.

LEAL, F. B. ; OGLIARI, F. A. ; LIMA, G. S. ; **SILVA, E. O.** ; DEMARCO, F. F.; PETZHOLD, C. L. ; PIVA, E. . Desenvolvimento de adesivos odontológicos convencional e autocondicionante. In: 24th SBPqO Annual Meeting, 2007, Atibaia - SP. Proceedings of 24th SBPqO Annual Meeting, 2007.

SANTOS, R. V. ; **SILVA, E. O.** ; PETZHOLD, C. L. . Investigação da polimerização por abertura de anel do metacrilato de 2-aziridinil-1-etila. In: XIX Salão de iniciação científica, 2007, Porto Alegre. XIX Salão de iniciação científica - Livro de resumos, 2007.

SILVA, R. C. ; ALBA, K. D. ; **SILVA, E. O.** ; GUTERRES, M. ; PETZHOLD, C. L. . Evaluation of the leather retanned with narrower polydisperse poly(acrylic

acid)'s. In: XI International Macromolecular Colloquium, 2007, Gramado -RS. IMC CDRom 2007, 2007.

SILVA, E. O. ; BIANCHI, O. ; OLIVEIRA, R. V. B. ; PETZHOLD, C. L. .
Obtention of PMMA-b-PS in bulk through ATRP method. In: 2nd French-
Brazilian meeting on Polymers- FBPOL 2008, 2008, Florianópolis - SC. 2nd
French-Brazilian meeting on Polymers- FBPOL 2008 - Abstracts, 2008.

SANTOS, R. V. ; **SILVA, E. O.** ; PETZHOLD, C. L. . Novas estratégias de
síntese de copolímeros anfífilicos do 2,3-metacrilato de dihidroxipropila. In: XVI
ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL - 16ºSBQSul, 2008, Blumenau -
SC. XVI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL - LIVRO DE RESUMOS,
2008.

SANTOS, R. V. ; **SILVA, E. O.** ; PETZHOLD, C. L. . Novas estratégias de
síntese de copolímeros anfífilicos do 2,3- metacrilato de dihidroxipropila. In: XX
Salão de Iniciação Científica, 2008, Porto Alegre. XX Salão de Iniciação
Científica - Livro de Resumos, 2008.

SANTOS, R. V. ; **SILVA, E. O.** ; PETZHOLD, C. L. . Investigação da
polimerização por abertura de anel do metacrilato de 2-aziridinil-1-etila. In: 31a
Reunião Anual da SBQ, 2008, Aguas de Lindóia - SP. Anais da 31a RASBQ -
2008, 2008.

SILVA, E. O. ; SANTOS, R. V. ; PETZHOLD, C. L. . New strategy to prepare
amphiphilic copolymers of 2,3-dihydroxypropyl methacrylate. In: 2nd French-
Brazilian Meeting on Polymer - FBPol, 2008, Florianópolis - SC. FBPol 2008 -
CDRom, 2008.

SILVA, E. O. ; De Carli, G. ; C.L. Petzhold . Polystyrene based block
copolymers with different polarities obtained through ARGET polymerization. In:

XII International Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado - RS. XII International Macromolecular Colloquium, 2010.

SILVA, E. O.; PEREZ, J. M.; SOARES, P. P.; PETZHOLD, C. L. Síntese e caracterização de copolímeros em bloco de poliestireno e metacrilatos contendo diferentes funcionalidade através do método ARGET. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão – SP. CDROM 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011.

Artigos Publicados em Periódicos:

1. PETZHOLD, C. L. ; LIMA, G. S. ; OGLIARI, F. A. ; **SILVA, E. O.** ; ELY, C. ; DEMARCO, F. F. ; CARRENO, N. L. V. ; PIVA, E. . Influence of Water Concentration in an Experimental Self-etching Primer on the Bond Strength to Dentin. Journal of Adhesive Dentistry, v. 10, p. 167, 2008.

Citações:10

2. PETZHOLD, C. L. ; OGLIARI, F. A. ; LIMA, G. S. ; **SILVA, E. O.** ; MADRUGA, F. C. ; HENN, S. ; BUENO, M. ; CESCHI, M. A. ; PIVA, E. . Synthesis of phosphate monomers and bonding to dentin: Esterification methods and use of phosphorus pentoxide. Journal of Dentistry, v. 36, p. 171-177, 2008.

Citações: 3

3. DE SORDI, M. L. T. ; **SILVA, E. O.** ; CESCHI, M. A. ; PETZHOLD, C. L. Synthesis and radical polymerization of bifunctionalized aziridinic methacrylates. Reactive & Functional Polymers, v. 71, p. 648-654, 2011.

Citações:1

Índice Geral

1.INTRODUÇÃO.....	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1.A polimerização ATRP.....	5
2.1.1. Iniciadores.....	9
2.1.2. Sistema catalítico: metal de transição.....	13
2.1.3. Sistema catalítico com cobre:ligantes.....	14
2.1.4. Monômeros para ATRP.....	15
2.1.5. Acrilatos e metacrilatos com grupos funcionais.....	16
2.1.6. Polimerização ATRP de estireno.....	22
2.2. A Polimerização ATRP ARGET.....	22
2.2.1. Polimerização ATRP ARGET de monômeros metacrílicos.....	25
2.3. Aplicações dos copolímeros em bloco.....	32
3.OBJETIVO.....	40
4.PARTE EXPERIMENTAL.....	41
4.1. <i> Materiais</i>	41
4.2. <i>Síntese dos monômeros</i>	41
4.3. <i>Polimerização ATRP</i>	41
4.4. <i>Polimerização ATRP ARGET</i>	42
4.5. <i>Polimerização radicalar convencional</i>	42
4.6. <i>Isolamento dos polímeros</i>	42
4.7. <i>Caracterização dos copolímeros</i>	42
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1.Síntese do macroiniciador PS.....	44

5.2. Copolimerizações com metacrilato de metila.....	48
5.2.1. Ajustes da reação ARGET.....	53
5.3. Copolimerizações com metacrilato de solketila.....	57
5.4. Copolimerizações com metacrilato de 2-esteariloxietila.....	65
5.4.1. Síntese dos polímeros.....	66
5.4.2. Estudo cinético.....	69
5.4.3. Caracterização do copolímero PS-b-P2EMA.....	73
5.5. Copolímeros com outros metacrilatos funcionalizados.....	81
5.5.1. Metacrilato de 2-hidroxieta como comonômero.....	81
5.5.2. <i>N</i> -hidroxietaacrilamida como comonômero.....	84
5.5.3. Metacrilato de glicidila como comonômero.....	85
5.6. Síntese do metacrilato de 2,3-dihidroxiopila e seus copolímeros.....	88
5.6.1. Obtenção de polímeros pelo método radicalar convencional.....	91
5.6.2. Obtenção de polímeros pelo método ATRP.....	96
6. CONCLUSÕES.....	101
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

Índice de Figuras

Figura 1.1. Grau de adequação de cada uma das técnicas ATRP, NMP e RAFT para diferentes aspectos das polimerizações.....	2
Figura 2.1. Gráfico cinético semilogarítmico para a polimerização em solução de MMA em éter bifenílico, a 90°C, com vários sistemas iniciadores. [iniciador] ₀ = 0,023M, [CuX] ₀ = 0,0115M, [dNbpy] = 0,023M. Br-iB: bromoisobutirato; TsCl: cloreto de tosila; BzhydylCl: cloreto de benzidril; 1-PECl: cloreto de 1-feniletila; 1-PEBr: brometo de 1-feniletila.....	11
Figura 2.2. Dependência da massa molecular numérica média com a conversão, na polimerização em solução de MMA em éter bifenílico utilizando vários sistemas iniciadores. [iniciador] ₀ = 0,023M, [CuX] ₀ = 0,0115M, [dNbpy] = 0,023M. Br-iB: bromoisobutirato; TsCl: cloreto de tosila; BzhydylCl: cloreto de benzidril; 1-PECl: cloreto de 1-feniletila; 1-PEBr: brometo de 1-feniletila.....	12
Figura 2.3. Espécies ativas na polimerização com EBiB.....	12
Figura 2.4. Estruturas de diversos ligantes utilizados em ATRP.....	15
Figura 2.5. (Met)acrilatos funcionalizados utilizando ATRP.....	17
Figura 2.6. Funcionalidade terminal do poliestireno em função da conversão, para os métodos ATRP e ARGET.....	23
Figura 2.7. Curva cinética e evolução da massa molar durante a polimerização ARGET de MMA relatada no trabalho de Matyjaszewski.....	25
Figura 2.8. Gráfico cinético e crescimento da massa molar em função da conversão da polimerização ARGET de MMA utilizando excesso de ligante como redutor.....	28
Figura 2.9. Levantamento sobre a produção de trabalhos em revistas indexadas com o tema ATRP, e outras polimerizações radiculares controladas.....	33
Figura 2.10. Diferentes arranjos e morfologias possíveis de serem obtidos pela polimerização ATRP.....	34

Figura 2.11. Síntese de polímeros “estrela” com ramificações laterais.....	36
Figura 5.1 - Cromatograma de exclusão de tamanho do poliestireno obtido na Entrada 2, Tabela 5.1. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011 com detector triplo (índice de refração, viscosimétrico e espalhamento de luz) Viscotek TDA 302, colunas PS/DVB, eluição a taxa de 1mL/min em THF, e calibrado com padrões de PS.....	45
Figura 5.2 - Cromatograma de exclusão de tamanho do poliestireno obtido na Entrada 3, Tabela 5.1. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011 com detector triplo (índice de refração, viscosimétrico e espalhamento de luz) Viscotek TDA 302, colunas PS/DVB, eluição a taxa de 1mL/min em THF, e calibrado com padrões de PS.....	47
Figura 5.3 – Espectro de RMN ¹ H da alíquota final da polimerização da Entrada 3. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	47
Figura 5.4 - Espectro de RMN ¹ H do copolímero obtido pelas condições da Entrada 1, Tabela 5.2. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	49
Figura 5.5 - Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 1, 2, 3 e 4 da Tabela 5.2, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....	50
Figura 5.6 - Espectro de RMN ¹ H da polimerização das Entradas 3(a) e 4(b), Tabela 5.2. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz. Cálculo de conversão: $[12000 \times (\text{integral } 3.6\text{ppm}/3) / (\text{integral } 6.6\text{ppm}/2)] / (187 \times M_{\text{monômero}})$	52
Figura 5.7 - Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.3. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	54
Figura 5.8 - Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 4, Tabela 5.3. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	55
Figura 5.9 - Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 5, Tabela 5.3. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	55
Figura 5.10 - Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 4 e 5 da Tabela 5.3, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises	

realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....	56
Figura 5.11 - Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 1, Tabela 5.4. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	59
Figura 5.12 - Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 1 e 2 da Tabela 5.4, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....	60
Figura 5.13 - Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 3 e 4 da Tabela 5.5, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....	62
Figura 5.14 - Cromatogramas de exclusão do copolímero da Tabela 5.6, e seu macroiniciador (PS, Mn=19000 Da) sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....	63
Figura 5.15 – Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 1, Tabela 5.6. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	64
Figura 5.16 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-PSMA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painéis Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela <i>TA Instruments</i>	64
Figura 5.17 - Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 1, Tabela 5.7. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	66
Figura 5.18 - Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.7. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	68
Figura 5.19 - Cromatogramas de exclusão de tamanho do copolímero da Tabela 5.7, e do macroiniciador (PS Mn=12000 Da). Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....	69

Figura 5.20 – Gráficos do logaritmo neperiano da razão [concentração inicial de monômero]/[concentração de monômero no tempo t], em função do tempo para a reação descrita na Tabela 5.8, utilizando Me ₆ TREN como ligante (●), e para a reação descrita na Tabela 5.9, utilizando PMDETA como ligante (○)..	71
Figura 5.21 – Gráficos da massa molecular numérica média do segmento de P2-EMA em função da conversão da polimerização para a reação descrita na Tabela 5.8, utilizando Me ₆ TREN como ligante (●), e para a reação descrita na Tabela 5.9, utilizando PMDETA como ligante (○).....	72
Figura 5.22 – Polidispersidade em função da conversão da polimerização para a reação descrita na Tabela 5.8, utilizando Me ₆ TREN como ligante (●), e para a reação descrita na Tabela 5.9, utilizando PMDETA como ligante (○).....	72
Figura 5.23 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-P2EMA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painelas Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela <i>TA Instruments</i>	74
Figura 5.24 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do monômero 2-EMA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painelas Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela <i>TA Instruments</i>	75
Figura 5.25 – Curvas de DMA (análise dinâmico-mecânica) do copolímero PS-b-P2EMA. O experimento foi realizado em um equipamento DMA 243C - Netzsch utilizando uma geometria de penetração de 3mm de diâmetro. As medidas foram realizadas dentro do regime viscoelástico linear utilizando 20µm de deformação. A varredura utilizada foi de -20 a 100°C, a uma taxa de 3°C/min.....	76
Figura 5.26 - Imagens de microscopia com luz polarizada obtidas por um microscópio óptico modelo Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-90 F 982 T, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A) Homopolímero P2-EMA; B) Copolímero em bloco PS-b-P2-EMA.....	77

Figura 5.27 – Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) do copolímero PS-b-P2EMA. Foi utilizada uma ponta padrão de silício (Nanoworld), constante de mola de 40 N/m e frequência de ressonância de aproximadamente de 300 kHz. O equipamento foi operado em modo Acústico, no qual a sonda é colocada a oscilar próxima a sua frequência de ressonância e assim tatea a superfície da amostra durante a varredura. Equipamento utilizado: SPM Agilent 5500 AFM. A velocidade de varredura foi de uma linha por segundo e cada imagem teve resolução de 256 pixels x 256 pixels.....	79
Figura 5.28 – Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do copolímero PS-b-P2EMA. A amostra foi caracterizada em um microscópio JSM 6060 JEOL, operando a uma aceleração de 1000 volts. A amostra foi fixada em uma fita condutora de carbono dupla face em <i>stubs</i> de alumínio e metalizadas (recobertas) com ouro.....	80
Figura 5.29 – Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 1, 2, e 5 da Tabela 5.11, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....	82
Figura 5.30 – Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.11. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	83
Figura 5.31 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-PHEMA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/miN. Gás utilizado: nitrogênio, vazão de 50 mL/min. Painelas Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 <i>TA Instruments</i>	83
Figura 5.32 - Espectro de RMN ¹ H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.11. Equipamento Varian YH300, CDCl ₃ , 300MHz.....	84
Figura 5.33 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-PHEAA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painelas Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela <i>TA Instruments</i>	85

- Figura 5.34** - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 5, Tabela 5.11. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.....86
- Figura 5.35** - Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-PGLM. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painelas Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela *TA Instruments*.....87
- Figura 5.36** – Espectro de RMN¹H da reação de abertura do epóxido do GLM com BiCl₃. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.....89
- Figura 5.37** - Espectro de APT da reação de abertura do epóxido do GLM com BiCl₃. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 75,4 MHz.....90
- Figura 5.38** – Espectro de RMN¹H da reação de abertura do epóxido do GLM com ácido sulfúrico diluído. Equipamento Varian YH300, D₂O, 300MHz.....90
- Figura 5.39** - Espectro massas da reação de abertura do epóxido do GLM com BiCl₃. Equipamento Shimadzu GCMS-QP5050, impacto eletrônico (70 Ev), gás vetor hélio. Aquecimento a 200°C.....91
- Figura 5.40** - Cromatograma de exclusão de tamanho do copolímero da Entrada 2 da Tabela 5.12. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....93
- Figura 5.41** - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.12. Equipamento Varian YH300. RMN¹H, 300 MHz, DMSO, δ em ppm: polimetacrilato de metila 3,3 (m, CH₃-O, 3H), 1,9 (m, -CH₂-C- cadeia, 2H), 0,9 (m, -CH₂-CH-CH₃ cadeia, 3H); polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropila 3,9 (m, -COO-CH(H)-C(OH)H-, 1H), 3,5 (m, -COO-CH(H)-C(OH)H-CH₂-OH, 4H), 1,9 (m, -CH₂-C- cadeia, 2H), 0,9 (m, -CH₂-CH-CH₃ cadeia, 3H). Porcentagem em mol MMA = $33,62/(33,62+3*5,65) = 33\%$94
- Figura 5.42** - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 4, Tabela 5.12. Equipamento Varian YH300, 300 MHz, DMSO.....95
- Figura 5.43** - Cromatograma de exclusão de tamanho do copolímero da Entrada 3 da Tabela 5.12. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek

VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....95

Figura 5.44 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 3, Tabela 5.12. Equipamento Varian YH300. RMN¹H, 300 MHz, DMSO, δ em ppm: poliestireno 7,0 (m, Ph meta e para, 3H), 6,6 (m, Ph orto, 3H); polimetacrilato de 2,3-hidroxipropila 3,2 (m, -COO-CH₂-C(OH)H-CH₂-OH, 5H), 2,0 (m, -CH₂-C- cadeia PDHPMA, 2H; m -CH₂-CH- cadeia PS, 3H). Porcentagem em mol estireno = $32,87/(32,87+33,26) = 49,7\%$96

Figura 5.45 - Cromatograma de exclusão de tamanho do polímero da Entrada 1 da Tabela 5.13. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....97

Figura 5.46 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 1, Tabela 5.13. Equipamento Varian YH300. RMN¹H, 300 MHz, D₂O, δ em ppm: 4,0 (dm, OCO-CH₂-CH-, 3H), 3,6 (-CH₂-OH, 2H), 1,9 (m, -CH₂-C- cadeia, 1H), 1,6 (m, -CH₂-C- cadeia, 1H), 1,0 (m, -CH₂-C-CH₃ cadeia, 3H).....98

Figura 5.47 - Cromatograma de exclusão de tamanho do copolímero da Entrada 4 da Tabela 5.13. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....99

Figura 5.48 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 4, Tabela 5.13. Equipamento Varian YH300. RMN¹H, 300 MHz, CDCl₃, δ em ppm: 3,6 (m, -O-CH₃, 3H), 1,9 (m, -CH₂-C- cadeia, 2H), 1,0 (m, CH₃-C=CH₂, 3H). Os sinais do PDHPMA são pequenos demais para serem integrados.....99

Figura 5.49 - Cromatograma de exclusão de tamanho do copolímero da Entrada 5 da Tabela 5.13. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.....100

Figura 5.50 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 5, Tabela 5.13. Equipamento Varian YH300. RMN¹H, 300 MHz, CDCl₃, δ em ppm: poliestireno

7.1 (m, Ph meta e para, 3H), 6,7 (m, Ph orto, 2H); 2-0 (m $-\text{CH}_2\text{-CH-}$ cadeia PS, 3H). Os sinais do PDHPMA são pequenos demais para serem integrados....101

Índice de Esquemas

Esquema 1.1 - Obtenção de copolímeros em bloco do tipo PS-b-PMetacrilato. A) síntese de um macroiniciador PS pela mecanismo ATRP; B) segunda etapa, quando é realizada a adição do monômero metacrílico.....	3
Esquema 1.2. O sistema catalítico da ATRP promove a eliminação do sítio propagante do poliestireno, prejudicando seu uso como macroiniciador.....	3
Esquema 2.1. Princípio de diferentes técnicas de polimerização radicalar controlada. (1) transferência degenerativa; (2) ativação com metal – ATRP; (3) RAFT. $P_n\cdot$ e $P_m\cdot$ – cadeia polimérica ativa; M – monômero; P-X – cadeia dormente, haleto orgânico em (1) e (2); P_n-X e P_m-X – cadeia dormente, tioéster em (3).....	6
Esquema 2.2. Esquema geral da reação ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico. M^n é um metal de transição com estado de oxidação “n”. k_{act} : Constante de ativação. k_{deact} : Constante de desativação. k_p : constante de taxa de polimerização. k_t : constante de terminação.....	7
Esquema 2.3. Mecanismo de regeneração da espécie ativadora com o uso de um redutor (ARGET). As quantidades de sal de cobre utilizadas nestas reações são significativamente menores que em reações ATRP convencionais.....	23
Esquema 2.4. Possíveis mecanismos de eliminação induzidos pelo $CuBr_2$	24
Esquema 2.5. Método de obtenção de copolímeros em bloco de metacrilato de metila via ARGET com adição de estireno.....	26
Esquema 2.6. Polimerização ARGET de DMAEMA, com o monômero funcionando como redutor intrínseco.....	27
Esquema 2.7. Síntese de iniciador trifuncional e polimetacrilato de metila trifuncional via ARGET.....	27
Esquema 2.8. Graftização de celulose com PMMA, PGLM e PS via ARGET.....	29

Esquema 2.9. Funcionalização de microesferas hidroxiladas com PGLM via ARGET e posterior abertura do anel epóxido.....	29
Esquema 2.10. Polimerização ARGET de HEMA.....	30
Esquema 2.11. Funcionalização de superfície de madeira através da polimerização ARGET de MMA.....	31
Esquema 2.12. Graftização de MMA via ARGET sobre nanotubos de imogolita usando PMDETA como ligante, CuBr_2 , e ácido ascórbico como redutor.....	32
Esquema 2.13. Rotas sintéticas de diversos produtos derivados do glicerol.....	38
Esquema 2.13. Rotas sintéticas de diversos produtos derivados do glicerol.....	38
Esquema 5.1. Síntese do monômero metacrilato de solketila.....	57
Esquema 5.2. Síntese do metacrilato de 2-esteariloxietila.....	65
Esquema 5.3. Molécula do monômero metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA).....	82
Esquema 5.4. Molécula do monômero <i>N</i> -hidroxietilacrilamida (HEAA).....	84
Esquema 5.5. Molécula do monômero metacrilato de glicidila (GLM).....	85
Esquema 5.6 – Molécula do monômero metacrilato de 2,3-dihidróxipropila (DHPMA).....	88
Esquema 5.7 – Rotas para obtenção do DHPMA a partir do GLM.....	88

Índice de tabelas

Tabela 5.1 – Reações de polimerização de estireno via ATRP e ARGET	44
Tabela 5.2 – Síntese PS-b-PMMA via ATRP-ARGET	48
Tabela 5.3 – Síntese do copolímero PS-b-PMMA utilizando 2-etilhexanoato de estanho (II) e PMDETA como redutores.....	53
Tabela 5.4 - Polimerização ATRP-ARGET do metacrilato de solketa.....	58
Tabela 5.5 – Síntese dos copolímeros PS-b-PSMA via ARGET.....	61
Tabela 5.6 – Síntese do copolímero PS-b-PSMA pelo método ATRP-ARGET, utilizando PMDETA como redutor.....	63
Tabela 5.7 – Síntese de polímeros com metacrilato de 2-esteariloxietila via ATRP-ARGET.....	67
Tabela 5.8 - Síntese do copolímero PS-b-P2EMA via ATRP – Ligante Me ₆ TREN.....	70
Tabela 5.9 - Síntese do copolímero PS-b-P2EMA via ATRP – Ligante PMDETA.....	71
Tabela 5.10 – Parâmetros de Mark Houwink e raios hidrodinâmicos, determinados no equipamento de GPC.....	73
Tabela 5.11 – Síntese de diferentes copolímeros de PS pelo método ARGET, utilizando PMDETA como redutor.....	82
Tabela 5.12 - Copolímeros e homopolímeros de metacrilato de 2,3-dihidropropila obtidos por polimerização radicalar convencional.....	93
Tabela 5.13. Copolímeros e homopolímeros de metacrilato de 2,3-dihidropropila obtidos via ATRP.....	98

Lista de abreviaturas

2-EMA	Metacrilato de 2-esteariloxietila
2-OMA	Metacrilato de 2-oleiloxietila
AIBN	Azobisisobutironitrila
ARGET	ativador re-generated by electron transfer
ATRP	atom transfer radical polymerization
bpy	bipiridina
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
Da	Dalton (g/mol)
DCC	Dicicloexilcarbodiimida
DHPMA	Metacrilato de 2,3-dihidroxipropila
DMAEMA	Metacrilato de N,N-dimetilaminoetila
DMAP	N,N-dimetilaminopiridina
DVB	divinilbenzeno
EBiB	α-bromoisobutirato de etila
EBPA	(α-bromofenilacetato de etila
GLM	Metacrilato de glicidila
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HEA	Acrilato de 2-hidroxietila
HEAA	N-hidroxietilacrilamida
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietila
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexametiltrielenotetramina
MA	Acrilato de metila
MMA	Metacrilato de metila
Mn	Massa molecular numérica média
Mw	Massa molecular ponderal média
Mw/Mn	Polidispersidade
MBP	2-bromopropionato de metila
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
PDI	Polidispersidade
PHEMA	Poli(metacrilato de 2-hidroxietila)
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ppm	Partes por milhão
PS	poliestireno
RAFT	reversible addition-fragmentation chain transfer
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1
SEC	Side Exclusion Chromatography
SMA	Metacrilato de solketila
Sn(EH) ₂	2-etilhexanoato de estanho (II)
TBiB	1,3,5-Tris(2-bromoisobutiriloxi)benzeno
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-N-oxi
THF	tetraidrofurano
TMEDA	Tetrametiletilenodiamina
TPMA	tris(2-piridilmetil)amina

RESUMO

Copolímeros em bloco de estireno com metacrilatos funcionalizados foram obtidos através da polimerização ATRP-ARGET, empregando EBiB como iniciador, CuBr/PMDETA com sistema catalisador e Sn(EH)₂ como agente redutor. Sendo descrita na literatura a partir de 2006, ainda existem poucos trabalhos publicados sobre a polimerização ATRP-ARGET de metacrilatos polares ou contendo grupos funcionais pendentes. Os metacrilatos utilizados foram: metacrilato de metila (MMA), metacrilato de solketila (SMA), metacrilato de 2-esteariloxietila (2-EMA), metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), metacrilato de glicidila (GLM), além de uma acrilamida, *N*-(2-hidroxietil)acrilamida (HEAA). Verificou-se a influência de diferentes polaridades e funcionalidades sobre a conversão, polidispersidade e controle da reação. Os melhores resultados foram os copolímeros PS-*b*-PMMA (Mn=24500 Da e polidispersidade de 1,48), PS-*b*-PSMA (Mn=27000 Da e polidispersidade 1,22), e PS-*b*-P-2EMA (Mn= 66000 Da e polidispersidade 1,61), este último inédito na literatura, e apresentando propriedades semi-cristalinas e uma microestrutura organizada em domínios rígidos e esferoides inferiores a 1µm. Os copolímeros PS-*b*-PHEMA, PS-*b*-PHEAA e PS-*b*-PGLM, contendo monômeros mais polares, foram obtidos com baixas incorporações. O monômero metacrilato de 2,3-dihidroxipropila (DHPMA) descrito como solúvel em água, foi produzido através do GLM por abertura de anel catalisada por ácido. Foram produzidos PDHPMA-co-MMA, PDHPMA-co-2-OMA e PDHPMA-co-S por polimerização radicalar, e PDHPMA-*b*-PMMA e PDHPMA-*b*-PS por ATRP.

ABSTRACT

Styrene based block copolymers with functionalized methacrylates were obtained through ATRP ARGET polymerization using EBiB initiator, CuBr/PMDETA catalytic system and Sn(EH)₂ as reducing agent. Described in literature since 2006, few studies were published on the polymerization ATRP ARGET of methacrylates containing polar or functional groups. Were used in this work the following methacrylates: methyl methacrylate (MMA), solketyl methacrylate (SMA), 2-stearyloxyethyl methacrylate (2-EMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), glycidyl methacrylate (GLM), as well as an acrylamide, N-(2-hydroxyethyl)-acrylamide (HEAA). The influence of different polarity and functionality on the conversion, polydispersity and reaction control was verified. The best results were obtained with PS-b-PMMA (Mn=24500 Da and polydispersity 1,48), PS-b-PSMA (Mn=27000 Da and polydispersity 1,22), and PS-b-P-2EMA (Mn= 66000 Da and polydispersity 1,61). The PS-b-P-2EMA block copolymer is unprecedented in literature, showed semi-crystalline properties and an organized microstructure with spheroid e rigid domains measuring less than 1 μm. PS-b-PHEMA, PS-b-PHEAA and PS-b-PGLM block copolymers, with polar monomers, were obtained with low yields. 2,3-dihydroxypropyl methacrylate (DHPMA), described as a water-soluble monomer, was produced by GLM acid catalysed ring opening. Were produced PDHPMA-co-MMA, PDHPMA-co-2-OMA and PDHPMA-co-S through radical polymerization and PDHPMA-b-PMMA and PDHPMA-b-PS through ATRP polymerization.

1.INTRODUÇÃO

A ciência de polímeros deu um grande passo com a descoberta das polimerizações vivas por Michael Szwarc^{1,2} e o surgimento da possibilidade de realizar a síntese de copolímeros em bloco de maneira controlada. Graças a isso, hoje é possível produzir materiais com arquiteturas e morfologias nanoestruturadas³, bem como materiais com propriedades interessantes, como os elastômeros termoplásticos⁴.

Inicialmente, a única forma de polimerização viva existente era a aniônica, e durante muitos anos foi a única a garantir um bom controle de massa molar e conversão. Mais tarde, em 1974, foi descoberta a polimerização catiônica por abertura de anel⁵. Entretanto, ambas polimerizações possuem um sítio propagante muito reativo e muito sensível a presença de umidade, impurezas e certos grupos funcionais existentes nos monômeros, ao contrário das polimerizações radicalares. Estas, todavia, não ocorrem com controle de massa molar e conversão⁶, apresentam tempos de crescimento de cadeia muito rápidos, inferiores a um segundo, iniciação lenta, com todas as cadeias “mortas” ao fim da reação, e com alta ocorrência de terminações, transferências e combinações⁷.

Na década de 90 começaram a surgir trabalhos que mostravam novos mecanismos de polimerização radicalar controlada. Essas polimerizações tinham o tempo de crescimento de cadeia lento, da ordem de horas, devido a existência de um equilíbrio entre sítios propagantes dormentes e ativos. A iniciação é rápida, e acontece para todas as cadeias ao começo da reação. A ocorrência de reações de terminação e transferência era muito baixa, e as cadeias possuíam sítios ao fim da reação que permitem a produção de copolímeros em bloco. São exemplos destas técnicas a polimerização pelo radical estável TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidynyl-N-oxi)⁸, ou NMP – *nitroxide mediated polymerization*, a polimerização por transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível ou RAFT (*reversible addition–fragmentation chain transfer*)⁹, e polimerização radicalar por transferência de átomo, ATRP (*atom transfer radical polymerization*)¹⁰ (Figura 1.1).

A polimerização ATRP é baseada num equilíbrio dinâmico entre uma espécie ativa (radical livre) e uma espécie dormente, que está em mais alta concentração. O iniciador geralmente é um α -bromoéster, a espécie ativadora um sal de cobre(I) e o ligante, uma amina polifuncional. Em comparação com outras modalidades de polimerização radicalar controlada, é a mais adequada para obtenção de polímeros de baixas massas molares (até 50.000 Da), copolímeros em bloco e para preservação de funcionalidades terminais, como pode ser visto na Figura 1.1. Das três técnicas apresentadas na figura, a NMP é a mais adequada em termos ambientais, e RAFT tem melhor desempenho em polimerizações em meio aquoso, para polímeros de alta massa molar, e para uma maior diversidade de monômeros com funcionalidades diferentes⁷.

Este trabalho teve como foco a produção de copolímeros em bloco contendo segmentos de poliestireno e de polimetacrilatos via polimerização ATRP (Esquema 1.1) Em nosso grupo de pesquisa já foram produzidos copolímeros semelhantes aos estudados neste trabalho, contendo também estireno como comonômero^{3,11-18}.

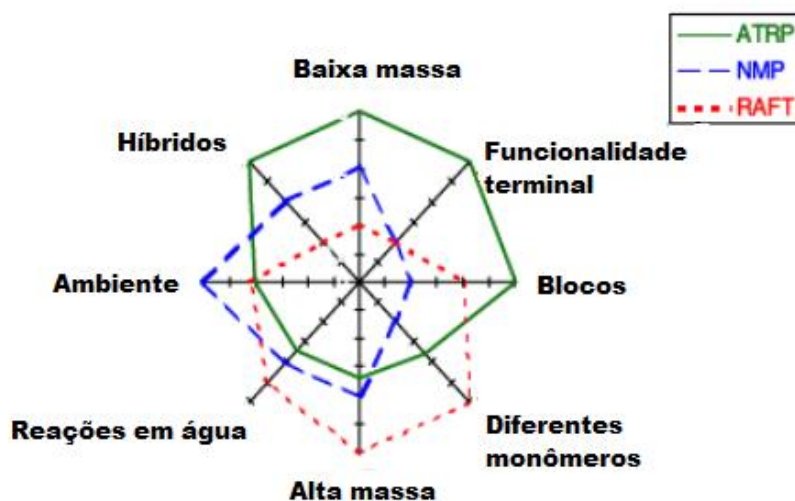
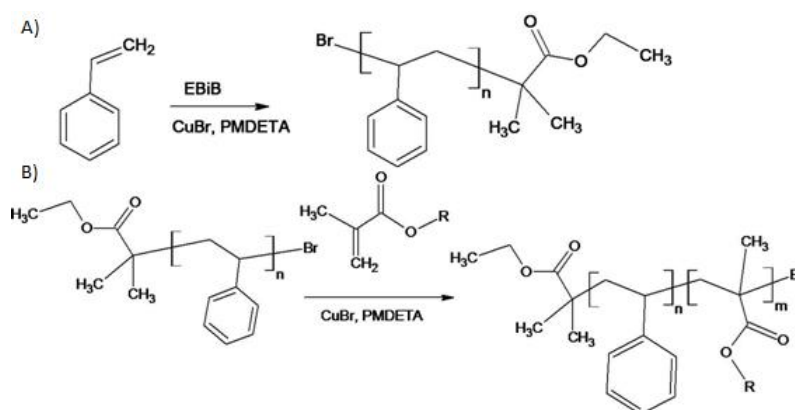
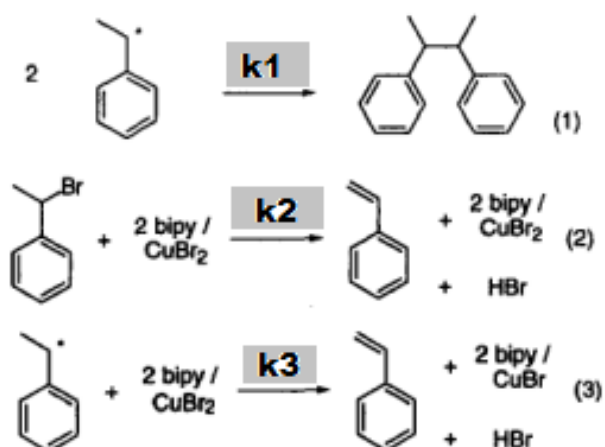


Figura 1.1 – Grau de adequação de cada uma das técnicas ATRP, NMP e RAFT para diferentes aspectos das polimerizações⁷.



Esquema 1.1 - Obtenção de copolímeros em bloco do tipo PS-b-PMMA. A) síntese de um macroiniciador PS pela mecanismo ATRP; B) segunda etapa, quando é realizada a adição do monômero metacrilato.

Entretanto, nas condições até então utilizadas, a ordem de construção do bloco era de fundamental importância, e não foi possível produzir primeiro o bloco de estireno e, posteriormente, o de metacrilato, pois macroiniciadores de poliestireno sofriam reações paralelas que provocavam a perda de sua funcionalidade terminal, responsável pela etapa de propagação. O próprio sistema catalítico cobre(I)/ligante que tem a função de ativar a espécie dormente do macroiniciador tornando-o uma espécie propagante, é também responsável pela eliminação da terminação halogênio do macroiniciador (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. O sistema catalítico da ATRP promove a eliminação do sítio propagante do poliestireno, prejudicando seu uso como macroiniciador¹⁹.

Este resultado está de acordo com a literatura^{19,20}, que indica que em condições equimolares de ativador para espécie propagante, ou seja, ATRP convencional, há uma perda significativa do sítio dormente das cadeias em crescimento, principalmente em estágios avançados de conversão²¹. Identifica-se, assim, a concentração equimolar de sal de cobre como sendo uma barreira para a produção de polímeros de estireno que possam ser usados como macroiniciadores.

Buscou-se então na literatura uma possível solução para este problema: uma modalidade de polimerização ATRP que utiliza uma concentração muito menor de cobre, e com a qual a perda do sítio dormente é baixa, garantindo uma funcionalidade terminal próxima a 100%. Esta polimerização é chamada ARGET²² (*activator re-generated by electron transfer* - regeneração de ativador por transferência de elétrons), e é baseada num sistema onde o cobre(II) pode ser novamente utilizado no ciclo devido a uma redução promovida por espécies como 2-etilhexanoato de estanho ou ácido ascórbico.

Pretende-se resolver este problema da seguinte forma: investigar e aperfeiçoar as condições do sistema ARGET com EBiB (α -bromoisobutirato de etila), CuCl (cloreto de cobre I) e PMDETA (*N, N, N', N'', N'''* – pentametildietilenotriamina) para metacrilatos, variando-se num primeiro momento a concentração de cobre, depois ajustando-se o tipo mais adequado de redutor.

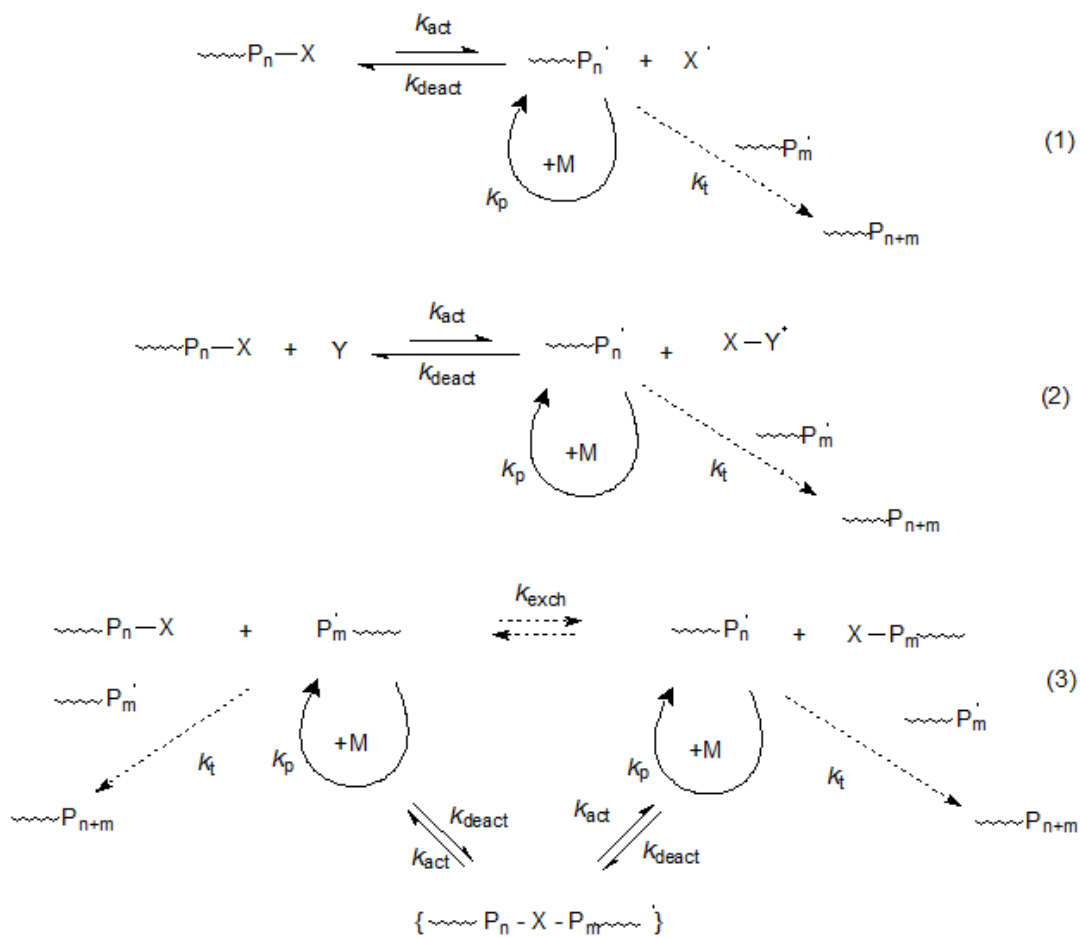
Não há trabalhos mostrando síntese de copolímeros de metacrilatos via ATRP ARGET usando o sistema CuBr₂/PMDETA/EBiB, principalmente tendo PS como macroiniciador. O sistema é o mais versátil para uma ampla gama de monômeros. Este trabalho estenderá a aplicabilidade deste sistema para a obtenção de copolímeros em bloco contendo metacrilatos de diferentes funcionalidades.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A polimerização ATRP

A polimerização radicalar por transferência de átomo, ou ATRP, é um método alternativo à polimerização radicalar convencional. Começou a ser descrito na literatura a partir de 1995, com os trabalhos de Matyjaszewski²⁴. Quando comparado com o processo radicalar convencional, apresenta como principal vantagem o fato da polimerização se desenvolver sem reações de transferência e terminação, ao contrário das radicalares convencionais. Quando comparado com as polimerizações iônicas, apresenta a vantagem de ser muito mais tolerante a monômeros funcionalizados, solventes e impurezas.

A ATRP é apenas uma das várias polimerizações radicalares controladas, ou CRP's, que foram desenvolvidas na década de noventa. O Esquema 2.1 apresenta as reações envolvidas nas diferentes técnicas. O princípio de qualquer CRP é que haja um equilíbrio químico reversível entre espécies dormentes e espécies ativas. Denomina-se espécie dormente a molécula que virá a originar o radical ativo o qual iniciará a polimerização. A espécie dormente não está em crescimento, é uma espécie que aguarda a ativação, através de algum processo, para continuar a propagação; ou seja, espécie dormente é a cadeia que não está em crescimento (deve-se salientar que o iniciador também é uma espécie dormente, antes de sua ativação). Cadeias em crescimento são chamadas espécies ativas. Se o equilíbrio entre as duas espécies estiver deslocado no sentido de maior concentração de espécies dormentes, tem-se então uma baixa concentração de radicais livres, e assim, baixa probabilidade de ocorrerem reações de transferência e terminação, como é demonstrado no Esquema 2.1. Devido a esta estratégia química, obtém-se polímeros com um controle linear de massa molecular numérica média (M_n) em função da conversão, e os materiais finais apresentam distribuição de massas moleculares (polidispersão) muito estreita²⁵.

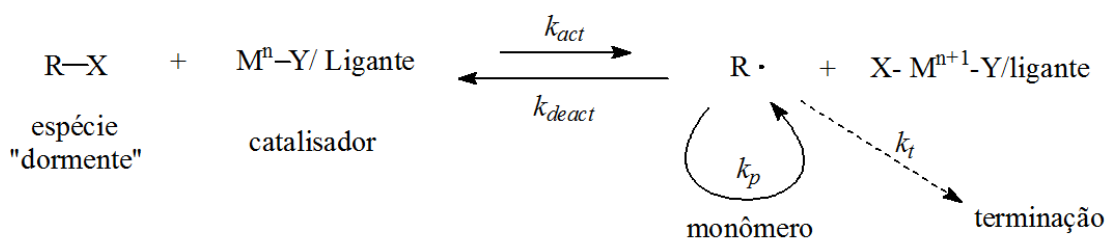


Esquema 2.1. Princípio de diferentes técnicas de polimerização radicalar controlada. (1) transferência degenerativa; (2) ativação com metal – ATRP; (3) RAFT. $\text{P}_n\cdot$ e $\text{P}_m\cdot$ – cadeia polimérica ativa; M – monômero; $\text{P}_n\text{-X}$ – cadeia dormente, haleto orgânico em (1) e (2); $\text{P}_n\text{-X}$ e $\text{P}_m\text{-X}$ – cadeia dormente, tioéster em (3).²⁵

Dentre as diferentes técnicas, podemos citar a NMP (nitroxide-mediated polymerization), onde a espécie dormente é uma alcoxiamina, RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer – Esquema 2.1 – (3)), onde a espécie dormente é um tioéster, e as chamadas SFRP (stable free-radical polymerization) onde a espécie ativa é um radical estável. No caso da ATRP (Esquema 2.1 – (2)), a espécie dormente é um haleto orgânico, assim como na DT (degenerative transfer – Esquema 2.1 – (1)). Nas CRP's, a formação do radical pode se dar de diversas formas: por processo térmico (NMP, SFRP), por uma reação catalisada (ATRP) ou por troca degenerativa com uma espécie dormente (DT e RAFT)²⁵.

No caso da ATRP, a chamada espécie dormente, como já mencionado antes, é um composto halogenado (Esquema 2.2). Os mais comuns e mais eficientes são os bromados e clorados. O radical livre será originado com a cisão homolítica da ligação carbono-halogênio. Este radical não pode ser estável a ponto de aumentar sua concentração no meio reacional e fazer a polimerização perder o controle vivo; mas também deve ter uma relativa espontaneidade de formação, para que a polimerização possa ocorrer. Sendo assim, em termos de estrutura, nem todos os compostos orgânicos halogenados podem ser iniciadores para ATRP. Esta também é a razão pela qual compostos fluorados ou iodados são péssimos iniciadores para a ATRP. Nos fluorados, a ligação carbono-flúor é tão forte que impossibilita a cisão, em condições normais de reação. Já no segundo caso, a ligação carbono-iodo, por demais lábil, faz a polimerização perder seu caráter vivo, devido a grande quantidade de radicais livres formados²⁵.

A cisão homolítica da ligação carbono-halogênio é o que se chama etapa de ativação. Na ATRP, essa ativação é promovida por um sal de metal de transição. O íon metálico está coordenado a um ligante, que em geral é uma amina polifuncional. Esta coordenação é necessária para tornar o sal de metal de transição solúvel no meio orgânico. O metal, com estado de oxidação M^n , se coordena então ao halogênio, provocando a cisão. Com isso, o composto orgânico passa a ter um radical livre, tornando-se uma espécie ativa. O metal, por outro lado, sofre oxidação em uma unidade. Assim, o radical livre inicia a propagação, provocando o crescimento da cadeia. O tipo de ligante utilizado também influencia a capacidade do metal em se oxidar²⁵.



Esquema 2.2. Esquema geral da reação ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico. M^n é um metal de transição com estado de oxidação "n". k_{act} : Constante de ativação. k_{deact} : Constante de desativação. k_p : constante de taxa de polimerização. k_t : constante de terminação.

Entretanto, este crescimento é interrompido, assim que a espécie ativa encontra um átomo de metal M^{n+1} . O sal oxidado é denominado espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia, transformando-a outra vez numa espécie dormente. Neste caso, o metal sofre uma redução, voltando ao estado de oxidação M^n (ou espécie ativadora)²⁵.

A origem do princípio da ATRP está na ATRA (atomic radical transfer addition), a qual possibilita a formação de adutos 1:1 de haletos de alquila e alcenos, também catalisada por metais de transição²⁶. A ATRA é uma modificação da reação de adição de Kharasch, a qual ocorre na presença de luz ou de iniciadores radicalares convencionais²⁷. A ATRP também tem origem nas chamadas reações de telomerização²⁸; entretanto, nessas reações, não há controle linear da massa molar com a conversão e a polidispersão dos polímeros obtidos é muito alta. ATRP também tem relações com os processos de iniciação redox, com metais de transição, bem como nos processos de inibição com metais de transição²⁹. Essas técnicas possuem etapas de ativação e desativação, mas sem um equilíbrio eficiente para promover o controle da reação. A ATRP possui sistemas catalíticos mais adequados (metal de transição e ligante) com um iniciador versátil, a ponto de a polimerização ocorrer em condições onde a linearidade do crescimento da massa molecular com a conversão e a polidispersão dos polímeros obtidos, são muito próximas das polimerizações ditas vivas. Isso possibilita uma versatilidade sem precedentes em termos de topologia de cadeia (“estrelas”, “pentas”, “escovas”), composição (bloco, gradiente, alternado, estatístico) e funcionalidade terminal de cadeia para uma enorme gama de monômeros polimerizáveis por radicais livres³⁰.

Sendo a ATRP uma polimerização com características vivas, considerando-se que sua polidispersão normalmente fica entre 1.0 e 1.5, é possível pré-determinar uma massa molecular média desejada, pela quantidade de iniciador, como é mostrado na equação 2.1.

$$DP_n = [M]_0 / [\text{Iniciador}]_0 \times \text{conversão} \quad \text{Equação 2.1}$$

O valor DP_n é o chamado grau de polimerização, que indica o número de unidades monoméricas adicionadas na cadeia do polímero. Já a polidispersão varia com a conversão conforme a equação 2.2. Se k_p e as concentrações de iniciador e desativador são conhecidas, sendo p a conversão da reação, a constante de taxa de desativação pode ser calculada pela evolução das polidispersões com a conversão²⁵

$$M_w/M_n = 1 + ([I]_0 k_p / k_{deact} [Cu^{II}]) (2/p - 1) \quad \text{Equação 2.2}$$

2.1.1 Iniciadores

O iniciador é aquele composto o qual dá início ao crescimento da cadeia. Se a polimerização ocorre por um mecanismo vivo, então, a concentração inicial de iniciador deve ser igual a concentração de cadeias em crescimento. O grau de polimerização (DP_n) é inversamente proporcional a concentração de iniciador adicionada ao começo da reação, como pode ser visto na equação 2.2.

Com o decorrer da polimerização, observa-se um crescimento linear da massa molecular numérica média, em função da conversão, bem como um decréscimo da polidispersão, em função da conversão.

Na ATRP, os iniciadores são tipicamente haletos de alquila, e a taxa de polimerização é de primeira ordem em relação a concentração de iniciador. O crescimento controlado das cadeias depende da seletiva e rápida transferência do grupo haleto entre a cadeia em crescimento, e o complexo de metal de transição. Os haletos que proporcionam maior controle na polimerização são brometos e cloretos²⁵. Alguns trabalhos com iodeto³¹, na polimerização de acrilatos, mostraram bons resultados, quando o metal utilizado foi cobre. Também para a polimerização do estireno, catalisado por rutênio e rênio, se obtiveram bons resultados³². Não há registros de trabalhos bem sucedidos utilizando fluoreto como átomo de transferência; a ligação carbono-fluor é muito forte para que a reação possa ocorrer satisfatoriamente. Por outro lado, ânions

como tiocianatos e tiocarbamatos, os quais podem se comportar como “pseudo-haletos”, tem mostrado resultados razoáveis na ATRP de acrilatos e estireno³¹.

Espera-se que bons iniciadores proporcionem uma iniciação rápida e quantitativa. Na verdade, qualquer haleto de alquila com um grupo substituinte estabilizante pode ser um bom iniciador. Compostos polialogenados, como tetracloreto de carbono, ou clorofórmio, bem como compostos com ligações do tipo N-X, S-X ou O-X, onde X é um halogênio, podem também ser iniciadores²⁵. Uma interessante possibilidade é a utilização de macroiniciadores, ou seja, compostos nos quais os sítios iniciantes estão ligados a uma macromolécula. Estes iniciadores são úteis para obtenção de copolímeros em bloco, grafitizados ou estruturas como polímeros estrela, escova e dendrímeros³⁰.

Os α -haloésteres são os iniciadores que possuem o melhor desempenho com a maior parte dos monômeros, em particular com acrilatos e metacrilatos. Em geral, o EBiB (2-bromoisobutirato de etila) tende a produzir uma iniciação mais rápida da polimerização do que o EBP (2-bromopropionato de etila), e assim também para outros α -halobutiratos e seus correspondentes α -halopropionatos, devido a melhor estabilização do radical após a etapa de abstração do átomo de halogênio. Segundo a literatura, a aplicação dos α -halopropionatos a metacrilatos vai produzir uma iniciação mais lenta. Em contrapartida o EBP, que é um halopropionato, é um ótimo iniciador para acrilatos em sistemas ATRP. Isso pode ser explicado pelo seguinte: o radical iniciador gerado pelo EBP é secundário, semelhante ao radical propagante de um acrilato; já o radical iniciador gerado a partir do EBiB é terciário e semelhante a um metacrilato. Se for levada em consideração a ordem de reatividade de diferentes monômeros frente a polimerização, verificamos a seguinte sequência: acrilonitrilas > metacrilatos > estirenos e acrilatos > acrilamidas >> cloretos de vinila > acetato de vinila. Se o iniciador gerar um radical menos reativo que os monômeros que serão adicionados, a etapa de iniciação será lenta. Esse fato é melhor ilustrado para o caso da síntese de copolímeros em bloco. Se a ordem de reatividade for invertida, as cadeias estendidas inicialmente, as quais tem uma reativação mais rápida, crescerão

mais rapidamente que as cadeias não estendidas, levando a polímeros com uma distribuição de massas molares larga ou bimodal. Normalmente, durante a síntese de copolímeros em bloco, monômeros mais ativos são polimerizados primeiro para garantir um crescimento simultâneo das cadeias do segundo bloco a partir do macroiniciador³³.

A preparação dos α -haloésteres com os mais diversos grupos funcionais é também fácil, bastando-se partir de um haleto de ácido adequado, e realizar sua esterificação. Diversos α -haloésteres são produzidos com grupos epóxido, hidroxila, alila, vinila, com aplicação inclusive na posterior obtenção de macromonômeros.

Matyjaszewski apresentou em seu trabalho³⁴ a diferença de taxa de polimerização usando vários iniciadores, assim como a relação entre M_n e conversão durante a polimerização, e as polidispersões dos polímeros. Todas as reações ocorreram em éter bifenílico, a 90°C. Como mostrado na figura 2.1, a polimerização do metacrilato de metila ocorreu por uma cinética de primeira ordem para todos os sistemas de iniciação. Pela figura 2.1 também observou-se o crescimento linear do M_n com a conversão para todos os sistemas, o que indica que não ocorreram reações de transferência, exceto para o sistema 1-PECl/CuCl³⁴.

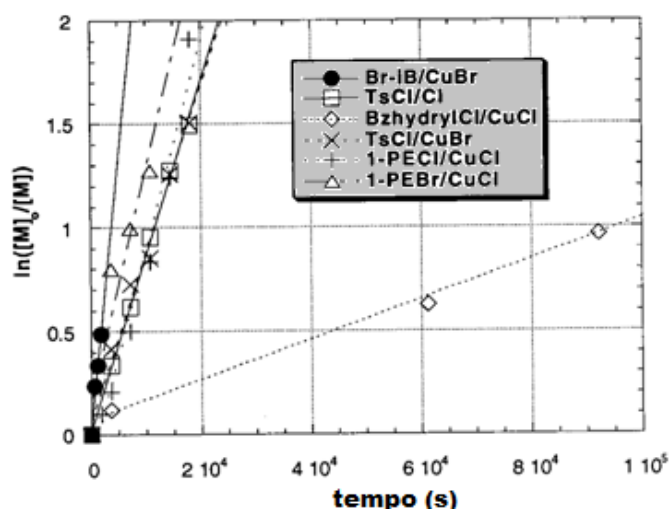


Figura 2.1. Gráfico cinético semilogarítmico para a polimerização em solução de MMA em éter bifenílico, a 90°C, com vários sistemas iniciadores. $[\text{iniciador}]_0 = 0,023\text{M}$, $[\text{CuX}]_0 = 0,0115\text{M}$, $[\text{dNbp}] = 0,023\text{M}$. Br-iB: bromoisobutirato; TsCl: cloreto de tosila; BzhydylCl: cloreto de benzidríla; 1-PECl: cloreto de 1-feniletíla; 1-PEBr: brometo de 1-feniletíla.³⁴

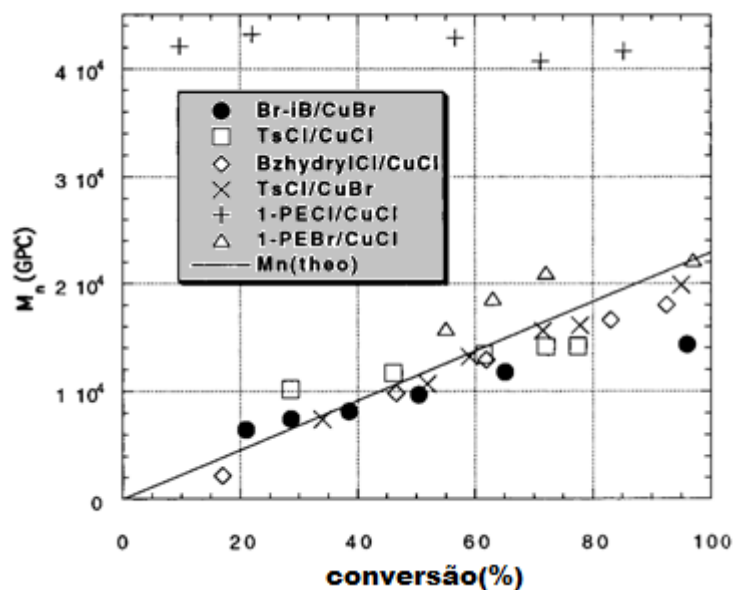


Figura 2.2. Dependência da massa molecular numérica média com a conversão, na polimerização em solução de MMA em éter bifenílico utilizando vários sistemas iniciadores. $[\text{iniciador}]_0 = 0,023\text{M}$, $[\text{CuX}]_0 = 0,0115\text{M}$, $[\text{dNbpy}] = 0,023\text{M}$. Br-iB: bromoisobutirato; TsCl: cloreto de tosila; BzhydylCl: cloreto de benzidril; 1-PECl: cloreto de 1-feniletila; 1-PEBr: brometo de 1-feniletila.³⁴

Pela figura 2.1, observa-se que o sistema Br-iB/CuBr é aquele com a maior taxa de polimerização dentre todos os sistemas. O fato de a ligação C-Br ser mais fraca que a ligação C-Cl explica a taxa de polimerização mais alta, já que mais radicais são formados durante o processo de ativação. As polidispersões iniciais são bastante estreitas, devido à rápida desativação, já que a ligação Cu(II)-Br também é mais fraca que a ligação Cu(II)-Cl.

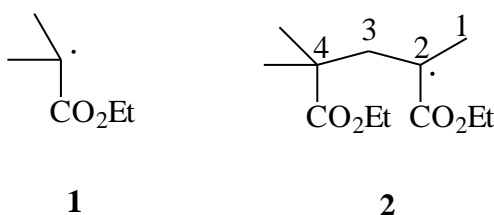


Figura 2.3. Espécies ativas na polimerização com EBiB.

Também foi observado neste tipo de iniciador um pequeno desvio dos valores de M_n experimental em relação aos valores teóricos, além de um pequeno aumento na polidispersão em altas conversões. A lenta iniciação no EBiB está relacionada com a tensão estérea do radical terciário, isto é, a tensão estérea das espécies dormentes durante a re-hibridização de sp^3 para

sp^2 . O radical 1 (Figura 2.3), gerado na reação entre CuBr e EBiB, adiciona-se ao metacrilato facilmente, formando o radical 2. Entretanto, a reatividade do radical 2 com um metacrilato deve ser menor, devido à tensão estérea promovida pelos substituintes no carbono 4.

Este fenômeno deve ser responsável pelo desvio do Mn experimental em relação ao teórico, em baixas conversões³⁴.

2.1.2 Sistema catalítico: metal de transição

A escolha do iniciador e do catalisador adequados também será importante para impedir o surgimento de reações secundárias. Por exemplo, a escolha inadequada do sistema catalítico pode fazer com que a cisão na ligação carbono-halogênio venha a ser heterolítica, como no caso da polimerização ATRP do p-metóxiestireno com cobre, que leva a formação de um carbocátion, ao invés do correspondente radical³⁵.

O catalisador tem uma importância fundamental no mecanismo ATRP. Ele determina a dinâmica de troca entre as espécies ativas e as espécies dormentes, bem como o equilíbrio de transferência do átomo de halogênio. Para que possa cumprir este papel, em primeiro lugar, o metal escolhido para ser catalisador deve possuir dois estados de oxidação facilmente alcançáveis, com uma diferença de apenas um elétron entre eles. Segundo, o metal deve ter uma boa afinidade pelo halogênio escolhido. Terceiro, a esfera de coordenação ao redor do metal deve ser expansível na oxidação, para acomodar seletivamente o halogênio. Quarto, o ligante deve complexar com o metal de forma relativamente forte. Uma grande variedade de metais de transição pode ser utilizada no sistema catalítico ATRP, mas cada um deles apresenta suas próprias particularidades, sendo mais adequado a um sistema, ou a outro. Na literatura se encontram trabalhos com molibdênio, cromo, rênio, rutênio, ferro, ródio, níquel, paládio, e cobre²⁵. Dentre todos, aquele que tem apresentado maior versatilidade a monômeros e sistemas diferentes, bem como menor custo, é o cobre. O primeiro sistema ATRP com cobre como catalisador foi publicado em 1995, por Wang²⁴. O sistema catalítico utilizado era haletos de

cobre com três bipyridinas como ligantes. Conseguiu-se ter um controle da conversão com a massa molar para estireno, acrilato de metila e metacrilato de metila. A polidispersão atingida ficou entre 1,2 e 1,5.

No caso de estirenos, os melhores resultados tem sido obtidos com cobre, rutênio, ferro e rênio³⁴. Mas a grande maioria dos trabalhos publicados usam cobre como metal catalisador. Para acrilatos e metacrilatos, são descritos na literatura^{36,37} trabalhos com cobre, rutênio e ferro. Também neste caso, o cobre produz melhores resultados, fornecendo poliacrilatos com estreita distribuição de massas em tempo relativamente curto. Isso deve-se à rápida desativação dos radicais acrílicos crescentes, pelo haleto cúprico.

Por este motivo, neste trabalho, escolheu-se trabalhar com o brometo de cobre (I). O cloreto de cobre (I) também é utilizado em ATRP, embora a espécie radical seja menos presente. Também existem trabalhos com o acetato de cobre (I), que demonstram sua facilidade de polimerização, mas baixo controle da reação, obtendo-se massas maiores que as calculadas e polidispersões altas. Muitos outros contra-íons para sais de cobre (I) também já foram estudados, com resultados razoáveis, como tiocianato, triflato, PF_6^- , e mais recentemente, a mistura de calcogenetos de cobre (I) com halogenetos do mesmo íon²⁵.

2.1.3 Sistema catalítico com cobre: ligantes

Os ligantes utilizados no sistema catalítico da ATRP em geral são compostos nitrogenados ou fosforados, como aminas aromáticas ou alifáticas. A função do ligante é tornar solúvel o sal de metal de transição, que normalmente não é solúvel em meio orgânico. Além disso, esses ligantes afetam o potencial redox do metal, aumentando ou diminuindo a ativação da espécie radical.

Os ligantes nitrogenados são mais aplicados ao cobre e ao ferro³⁸; os fosforados, tem sido usados em sistemas de rênio, rutênio, ferro, ródio, níquel, e paládio^{39,40}. Dentre os fosforados, o ligante mais utilizado é a trifenilfosfina. Já entre os nitrogenados, há uma ampla gama de diferentes estruturas,

adequadas para cada tipo de sistema ou de monômero. No caso do cobre, os ligantes nitrogenados tem um desempenho particularmente bom. Entretanto, ligantes monodentados, como tributilamina, não produzem um bom controle na polimerização. Tem sido observado que a atividade do sistema diminui com o número de sítios coordenantes, $N_4 > N_3 > N_2 > N_1$, e com o número de átomos de carbono ligados ao nitrogênio, $C_2 > C_3 > C_4$. Também diminui com a seguinte ordem de estruturas, $R_2N- \sim Pyr > R-N= > Ph-N= > Ph-NR$.³⁸. Alguns ligantes que apresentam bom desempenho em ATRP com cobre são mostrados na figura 2.9.

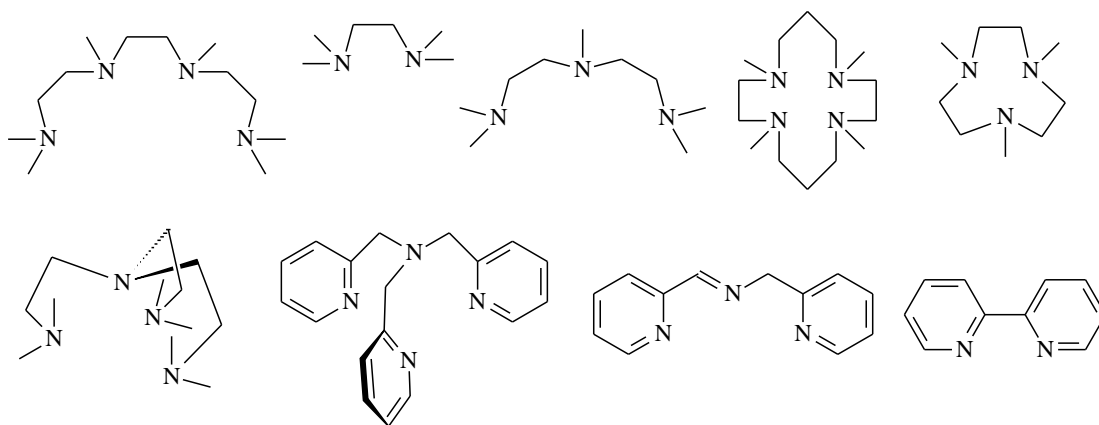


Figura 2.4. Estruturas de diversos ligantes utilizados em ATRP.

2.1.4 Monômeros

Uma ampla variedade de monômeros pode ser polimerizada pelo processo ATRP, com muitos bons resultados já descritos²⁵. Os monômeros mais utilizados são aqueles que possuem um grupo substituinte que estabiliza o radical, para que possa haver propagação. Isso inclui compostos como estirenos, (met)acrilatos, (met)acrilamidas e acrilonitrila³¹.

Para cada sistema monômero/iniciador, devido a sua estrutura e reatividade, haverá um $K_{eq} = k_{act}/k_{deact}$ diferente. Quando o valor desta constante for muito menor que 1, a polimerização não ocorre, ou ocorre muito

lentamente. Entretanto, uma constante muito alta leva a uma grande porcentagem de reações de terminação, devido à alta concentração de radicais. Paralelamente, ocorrerá em maior proporção à desativação do maior estado de oxidação do metal, deslocando o equilíbrio no sentido das espécies dormentes, o que fará a polimerização parecer mais lenta. Cada monômero possui uma taxa intrínseca de propagação de radicais. Assim, para cada monômero, a concentração de radicais propagantes e taxa de desativação dos radicais devem ser ajustadas, para se manter um controle da polimerização. Sendo a ATRP um processo catalítico, a direção do equilíbrio não depende apenas do monômero ou da espécie dormente, mas também da reatividade e da quantidade de metal de transição adicionada ao sistema.

2.1.5 Acrilatos e metacrilatos com grupos funcionais

A ATRP é um método que se sobressai entre os métodos de polimerização viva devido a sua tolerância maior a vários fatores, se comparada, por exemplo, com as polimerizações aniônicas. Exceto a presença de oxigênio, a presença de impurezas e água não é tão prejudicial ao mecanismo, e permite que as cadeias tenham um crescimento razoavelmente controlado, em condições reacionais bastante simples. A faixa de temperatura em que normalmente são realizadas as polimerizações ATRP vai de 0° a 100° C. Dependendo do iniciador, no caso das radicalares convencionais, as temperaturas de reação muitas vezes necessitam ser mais altas. Além disso, neste caso, a iniciação sempre é lenta, enquanto que a propagação é muito rápida, o que leva a subseqüentes reações de terminação e transferência, causando uma distribuição larga de massas molares. No caso das aniônicas, as temperaturas reacionais, pelo contrário, são muito baixas, o que limita o uso de certos monômeros, e também de alguns solventes. Além disso, monômeros com grupos funcionais reativos fatalmente podem acarretar reações laterais que levam à interrupção do crescimento da cadeia¹⁹.

A funcionalidade sempre foi um grande problema para as polimerizações vivas tradicionais. Entretanto, devido a sua maior tolerância, as radicalares controladas, dentre elas, a ATRP, são uma ótima alternativa para

obtenção de polímeros os quais possuem grupos funcionais, fornecendo materiais com polidispersões estreitas e possibilitando a obtenção de copolímeros em bloco com funcionalidades até então impossíveis de se obter nesses materiais^{30,41,42}.

Em razão dessa vantagem, uma enorme gama de acrilatos e metacrilatos (Figura 2.5) pode ser polimerizada alcançando-se mais facilmente os bons resultados das polimerizações vivas. Acrilatos e metacrilatos de glicidila, 2-hidroxieta, 2-(dimetilamino)etila, grupos derivados de glicose ou álcoois sililados tem sido apresentados com bons resultados na literatura⁴³.

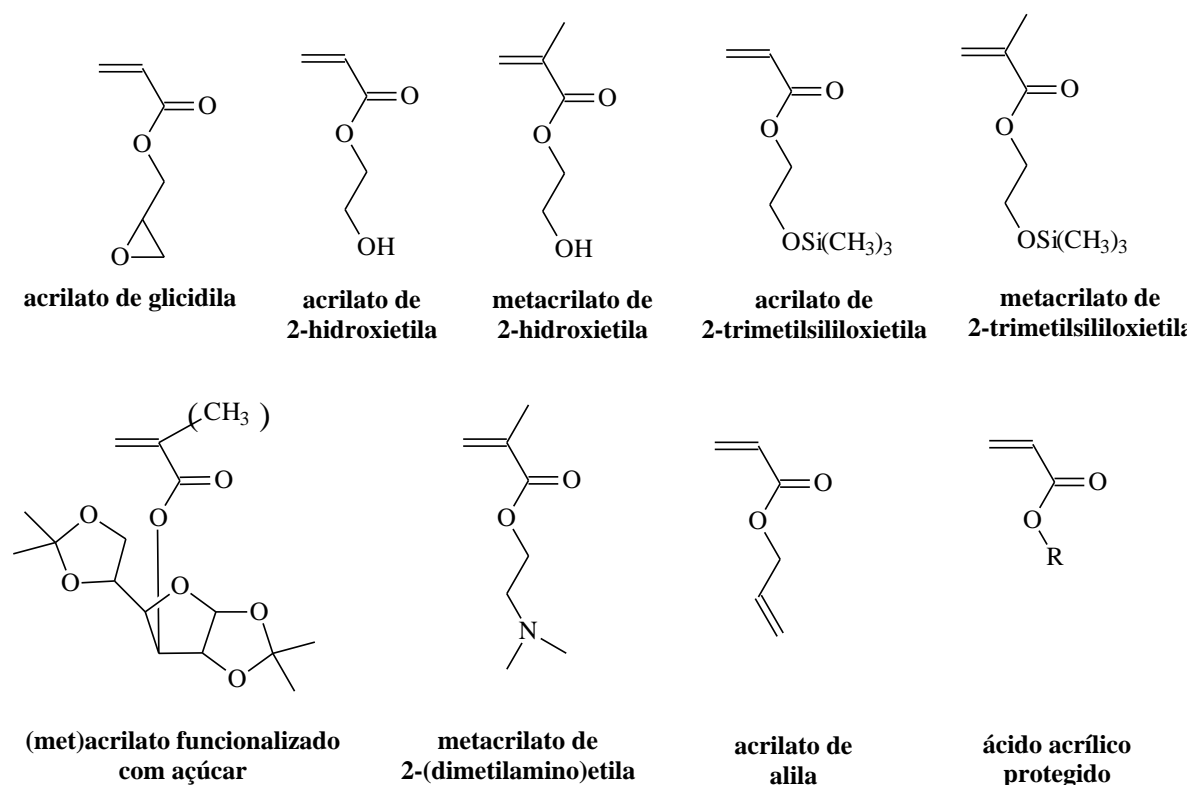


Figura 2.5. (Met)acrilatos funcionalizados utilizando ATRP⁴³.

Acrilato de glicidila tem sido polimerizado com valores de M_n de até 50000 Da, em sistemas com MBP como iniciador, e CuBr/dNbpy como catalisador. A massa molar do polímero desejado é facilmente atingida através

da razão $[M]_0/[I]_0$ adequada e materiais com polidispersões inferiores a 1,25 têm sido sintetizados. O acrilato de glicidila é um monômero muito útil para várias aplicações na química de polímeros, pois o grupo epóxido pode ser facilmente convertido em diferentes funcionalidades⁴⁴.

Acrilato de 2-hidroxietila(HEA) é um monômero solúvel em água. Tem sido polimerizado em massa ou em 50% de água como solvente, a temperatura de 90°C, obtendo-se M_n de até 78000 Da, com polidispersões em torno de 1,3. Entretanto, antes da polimerização, é importante que seja feita uma purificação eficiente, com o objetivo de eliminar resíduos de diacrilato, que podem levar a reticulação, ou de ácido acrílico, o qual interfere no sistema catalítico da ATRP⁴⁴. Na síntese de copolímeros em bloco, a proteção do grupo hidroxila com silano auxilia a polimerização. Há trabalhos sobre a síntese copolímeros anfifílicos em bloco deste monômero com acrilato de n-butila. Diblocos e triblocos tem sido sintetizados desse modo, com posterior hidrólise ácida para recuperação da hidroxila⁴⁶. A copolimerização com acrilato de n-butila em bloco também foi possível utilizando o HEA sem proteção, mas neste caso, deve-se polimerizar primeiramente o acrilato de butila e depois o HEA, pois o poli(acrilato de n-butila) é solúvel no HEA, mas o poli(HEA) não é solúvel no acrilato de n-butila⁴⁷.

A polimerização em massa do metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) é muito rápida e de difícil controle, quando é usado CuBr/bpy como sistema catalítico. Em uma razão $[M]_0/[I]_0 = 100$, a polimerização completou-se em apenas vinte minutos, fornecendo um polímero com M_n experimental muito maior do que o teórico e polidisperso. A reação foi mais lenta em 50% de solvente (uma mistura de n-propanol e 2-butanona 30/70 em volume). Polímeros com uma massa de até 40000 Da, e polidispersão inferior a 1,5 foram preparados desta forma. Entretanto, através da proteção da hidroxila, com um silano, melhores resultados foram obtidos. Polímeros com M_n de até 1.000.000 Da e polidispersão inferior a 1,2 foram sintetizados. A posterior transesterificação do polímero com brometo de 2-bromoisobutirila forneceu um macroiniciador utilizado na obtenção de copolímeros densamente grafitizados⁴⁸

Metacrilato de 2-(dimetilamino) etila (DMAEMA) foi polimerizado com CuBr/HMTETA como sistema catalítico e MBP como iniciador. As reações foram realizadas a 50° C em solventes relativamente polares, como diclorobenzeno. Polímeros com M_n de 20000 Da e polidispersão de 1,25 foram obtidos. Os ligantes mais adequados foram os polidentados (tetradentados), que fixam o átomo de cobre, evitando que ele se complexe e se desloque pela cadeia polimérica. Tanto o poli(DMAEMA) quanto sua forma de sal quartenário são polímeros solúveis em água que encontram aplicações no campo da química ambiental e controle de liberação de fármacos. Copolímeros anfifílicos de DMAEMA formam micelas e podem ser utilizados como estabilizantes em polimerizações em dispersão⁵¹⁻⁵³.

Copolímeros em bloco de DMAEMA com MMA, MA ou estireno foram sintetizados com sucesso por ATRP, obtendo-se copolímeros AB bem definidos, com polidispersões em torno de 1,2. Para maximizar a extensão da cadeia, poli(MMA) com grupos cloro terminais foi utilizado como macroiniciador. A copolimerização em bloco com DMAEMA foi realizada com CuCl/HMTETA como sistema catalítico, em 50% de diclorobenzeno como solvente, a 90°C. Para o iniciador de poli(MA), grupos terminais bromo foram preferidos, ao invés de cloro, para se utilizar no sistema CuCl/HMTETA. O processo de troca do halogênio aumentou a eficiência da copolimerização em bloco⁴³.

Acrilato de vinila foi polimerizado em massa a 60°C, utilizando-se uma razão monômero/MBP/CuBr/dNbpy = 30/1/1/2, e obteve-se um material com $M_n=3000$ Da e polidispersão de 1,2. Pela análise de RMN ¹H, confirmou-se a presença dos hidrogênios vinílicos, descartando-se a possibilidade de ataque dos radicais sobre a dupla pendente. Conclui-se que grupos vinila não interferem na polimerização ATRP, no caso da obtenção de polímeros de baixa massa molecular⁵⁴.

Polímeros com estrutura baseada no ácido acrílico tem uma grande importância quanto a sua aplicação em revestimentos e biomateriais. Entretanto, a polimerização dos ácidos acrílico e metacrílico é dificultada pelo método ATRP, devido a interação que existe entre o grupo carboxila e o sistema catalisador. Ácidos carboxílicos reagem com o íon Cu (II) promovendo

a saída do halogênio, com a formação de um carboxilato de cobre (II), espécie a qual inibe a desativação. Além disso, considerando que os ligantes em ATRP são compostos nitrogenados, os ácidos provocam a protonação destes, causando o desligamento do átomo de cobre do complexo de coordenação. Por todos estes motivos, a síntese de poliácidos é feita de forma indireta, por exemplo, através da polimerização de acrilato de *t*-butila, com posterior hidrólise, fornecendo, assim, poli(ácido acrílico) com tamanho de cadeia bem definido⁴³.

Acrilato de *t*-butila tem sido polimerizado em massa a 90° C, utilizando um sistema MBP/CuBr/dNbpy 1/1/2, e polímeros com M_n de até 50000 Da e polidispersões inferiores a 1,2 foram obtidos⁵⁵. Poli(acrilato de *t*-butila) de massa menor, $M_n=6000$, tem sido obtido com o sistema CuBr/PMDETA a 60°C, com polidispersões inferiores a 1,1. O controle da polimerização foi otimizado com a adição de uma pequena quantidade de CuBr₂/PMDETA (em torno de 5% em relação a quantidade de Cu(I)), e adição de 25% de acetona ou DMF, para facilitar a homogeneização do catalisador⁵⁶. Após a polimerização, os grupos *t*-butila foram hidrolisados refluxando o polímero em 1,4 dioxano na presença de ácido clorídrico. A caracterização por RMN ¹H e espectroscopia de infravermelho confirmaram a completa hidrólise dos grupos ésteres. Outros grupos protetores já foram aplicados em ácidos, como por exemplo, o acrilato de benzila, os quais depois também são removidos após a polimerização⁴³.

Recentemente, metacrilato de sódio foi polimerizado por ATRP utilizando CuBr/bpy como sistema catalítico, a 90° C. Quando se utilizou 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietila como iniciador, o M_n experimental ficou muito próximo do M_n teórico, $M_n=1300$ Da, e a polidispersão foi de 1,23. Um copolímero em bloco solúvel em água foi então sintetizado utilizando-se um macroiniciador obtido pela esterificação entre poli(etilenoglicol) monometil éter e brometo de 2-bromoisobutiroíla. Obtiveram-se copolímeros com M_n experimental próximo do teórico, e polidispersão inferior a 1,3⁵⁷.

Metacrilatos funcionalizados com açúcares também têm sido polimerizados. Metacrilato de 3-O-metacriloil-1,2:5,6-di-O-isopropilidina-D-

glucofuranose (MAIpGlc) foi polimerizado por ATRP resultando num polímero com massa molecular controlada, atingindo $M_n=200000$ Da, e polidispersão inferior a 1,5. Também, copolímeros dibloco com estireno, o poli(estireno)-*b*-poli(MAIpGlc) foram preparados. A acidólise do homopolímero e do copolímero produziu, respectivamente, os polímeros poli(MAGlc) e poli(estireno)-*b*-poli(MAGlc), os quais são polímeros funcionalizados com glicose, e solúveis em água⁵⁸.

Polimerização de acrilato de 2 - (2' - 3' - 4' - 6' – tetra – O – acetil – β – D- glucopiranosiloxi) – etila (AcGEA) a 80°C, utilizando 1-PEBr (brometo de 1-feniletila) como iniciador e CuBr/bpy como catalisador, forneceu poli(AcGEA) bem definido, com $M_n=24600$ Da e polidispersão inferior a 1,4. Os grupos acetila O-protetores do polímero foram totalmente removidos pela reação com CH₃ONa diluído em CHCl₃/CH₃OH fornecendo o glicopolímero poli[acrilato de (2- β -D-glucopiranosiloxi)-etila]⁵⁹.

Metacrilatos funcionalizados com nucleosídeos, como 5'-metacrilouridina, foi também polimerizado por ATRP, mas numa forma protegida com grupo silano. A reação ocorreu a 90°C, utilizando o sistema catalítico CuBr/N-(*n*-pentil)-2-piridilmetanimina, e EBP como iniciador. Obteve-se um polímero com $M_n=6500$ Da e polidispersão de 1,12⁶⁰.

Outros monômeros funcionalizados, além de acrilatos e metacrilatos também foram polimerizados pelo método ATRP, com bons resultados, como por exemplo estirenos funcionalizados com grupos retiradores ou doadores de elétrons, em posição *para*. Grupos retiradores fazem a polimerização ser mais rápida e menos controlada, ocorrendo o inverso para anéis com grupos doadores. Grupos com grande efeito indutivo de doação de elétrons, como grupos metóxi, entretanto, não possibilitam a polimerização ATRP, pois estabilizam a formação de um carbocátion, causando reações secundárias. Acrilonitrila também forneceu bons resultados. Entretanto, sua polimerização sempre deve ser feita num solvente adequado, pois a poliacrilonitrila não é solúvel no seu monômero e pode apresentar reações laterais devido a rápida terminação radical-radical, em final de cadeia, através da eliminação de

halogênio. Além disso, o grupo ciano possui uma excessiva interação com o átomo de cobre⁴³.

2.1.6 Polimerização ATRP de estireno

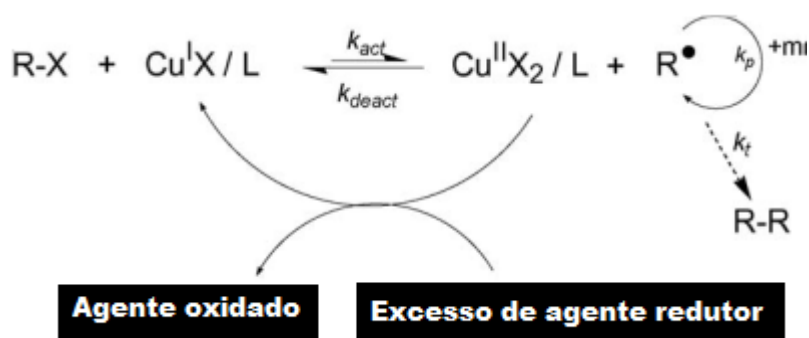
Quando se realiza a polimerização ATRP de estireno é observada uma lenta eliminação de HBr a partir dos grupos terminais¹⁹. Evidências experimentais indicam que esse fenômeno é intensificado em solventes polares, em temperaturas acima de 100°C e é catalisado pelas espécies desativadoras, os sais de Cu(II). Essa eliminação não é muito pronunciada quando a concentração de monômero é elevada. No entanto, com o avanço da reação, passa a ser bastante pronunciada, devido ao consumo do monômero e o aumento da concentração de Cu(II). Observa-se também um aumento de ocorrência dessa reação quando a massa molar do polímero é maior que 30.000 Da.

Portanto, a polimerização de estireno pelo método ATRP convencional pode levar a materiais que possuem muitas cadeias sem a terminação bromo, o que pode prejudicar sua utilização como macroiniciador, na obtenção de copolímeros de bloco. Para tanto, decidiu-se buscar um método que diminua a perda do sítio dormente (bromo).

2.2 A polimerização ATRP ARGET

A polimerização ARGET é uma modalidade de polimerização ATRP onde o uso de reagentes redutores, como ácido ascórbico ou 2-etilexanoato de estanho (II) permite que seja feita uma diminuição da quantidade de sal catalisador utilizado⁷.

O íon Cu(II) vai se acumulando ao longo da reação como um radical persistente⁶¹. A presença do agente redutor faz com que estes íons cobre tornem-se novamente espécies ativadoras, os íons Cu(I)⁶². O mecanismo da polimerização ATRP/ARGET é apresentado no Esquema 2.3.



Esquema 2.3. Mecanismo de regeneração da espécie ativadora com o uso de um redutor (ARGET). As quantidades de sal de cobre utilizadas nestas reações são significativamente menores que em reações ATRP convencionais²³.

Em comparação com a polimerização ATRP convencional, a polimerização de estireno por ATRP/ARGET tem uma perda muito menos pronunciada de seus sítios dormentes (Figura 2.6), e permite a obtenção de polímeros de massa mais elevada, com controle da reação ($M_n=185.000$ Da, $M_w/M_n=1,35$)⁶³.

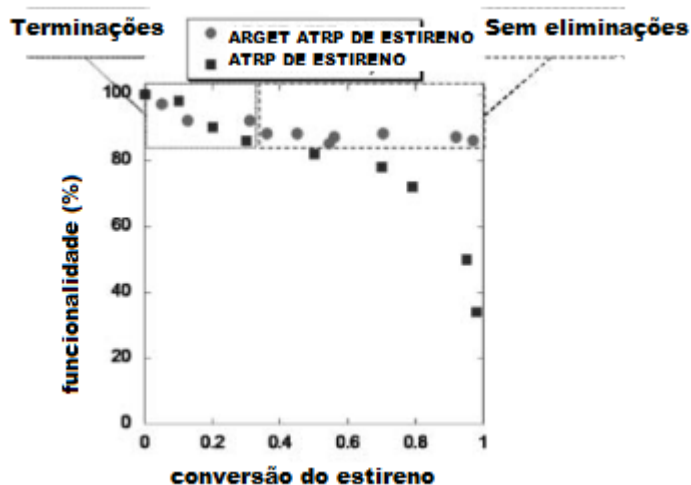
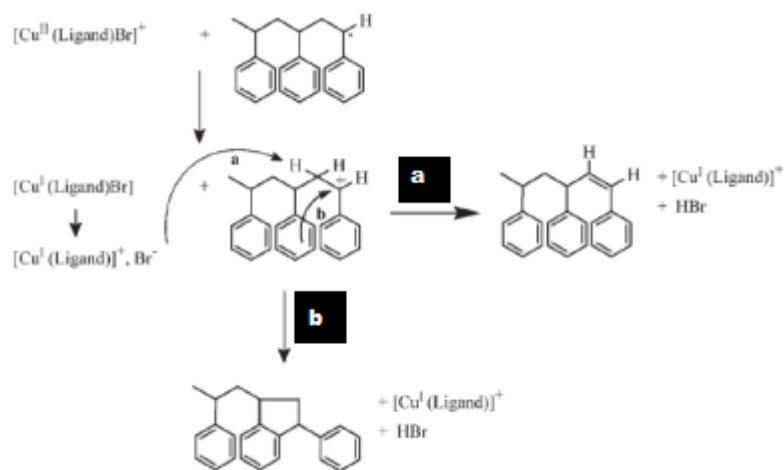


Figura 2.6. Funcionalidade terminal do poliestireno em função da conversão, para os métodos ATRP e ARGET⁶³.

Uma vez que na ARGET a concentração de cobre é muito menor que na ATRP convencional (10000 ppm na ATRP, e chega a ser de 10 ppm na ARGET), a ocorrência de perda dos grupos funcionais terminais nas cadeias poliméricas é muito menor (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Possíveis mecanismos de eliminação induzidos pelo $CuBr_2$ ⁶³.

A funcionalidade terminal na polimerização ARGET de estireno, segundo a literatura⁶³, chega a ser de 87%, a uma conversão reacional de 92%. Nas mesmas condições, a ATRP convencional produz uma retenção de grupos funcionais terminais de apenas 48%, impossibilitando o uso do material como macroiniciador para obtenção de copolímeros em bloco. As melhores condições para polimerização de estireno no trabalho de Matyjaszewski⁶³ são a razão molar estireno:iniciador:ligante:redutor = 1000:1:0,1:0,1, em anisol a 110°C, concentrações de estireno de 5,82 M e de $CuBr$ 10 ppm, com conversão de 64% em 26,5 horas obtendo-se um polímero com $Mn_{GPC}=63.000$ Da, $Mn_{teórico}=64.000$ Da e $Mw/Mn=1,17$.

No ano de 2011 foi publicado um trabalho⁶⁴ que mostra a obtenção de PS com Mn maiores que 1.000.000 Da e polidispersidades inferiores a 1,25, através do método ATRP AGET sob alta pressão (6.000 bar), sendo a maior massa obtida até hoje de um polímero preparado por ATRP.

A técnica ARGET permite, portanto, a obtenção de polímeros de PS que podem ser utilizados como macroiniciadores para obtenção de copolímeros em bloco.

2.2.1 Polimerização ATRP ARGET monômeros metacrílicos

Em detrimento do grande número de trabalhos encontrados na literatura sobre a polimerização ARGET de estirenos e acrilatos, há poucos trabalhos sobre esta técnica aplicada a metacrilatos.

No mesmo ano em que começaram a aparecer os primeiros trabalhos sobre a polimerização ARGET, Matyjaszewski menciona a polimerização do metacrilato de metila por esta técnica⁶². É relatado neste trabalho que a aplicação da técnica ARGET em (met)acrilatos contendo grupos polares é dificultada pelo fato de que estes monômeros coordenam fortemente com o cobre, afetando o desempenho do catalisador^{65,66}. Relata-se a homopolimerização ARGET do acrilato de butila utilizando EBPA(α -bromofenilacetato de etila) como iniciador, TPMA (tris(2-piridilmetil)amina) como ligante, e uma concentração de cobre de 50 ppm. O trabalho também mostra a obtenção de um copolímero em bloco, utilizando como macroiniciador um PS de $M_n=17.100$ Da e $PDI=1,18$. O copolímero teve $M_n=26.300$ Da e $PDI=1,33$. Relata-se também a homopolimerização de metacrilato de metila usando a razão molar MMA:EBPA:TPMA:Sn(EH)₂=200:1:0,03:0,1, [MMA]=6,23M e 50 ppm de cobre(II). A Figura 2.7 mostra a curva cinética e os gráficos de GPC da reação. Entretanto, não é relatada a obtenção de copolímeros em bloco com metacrilato de metila.

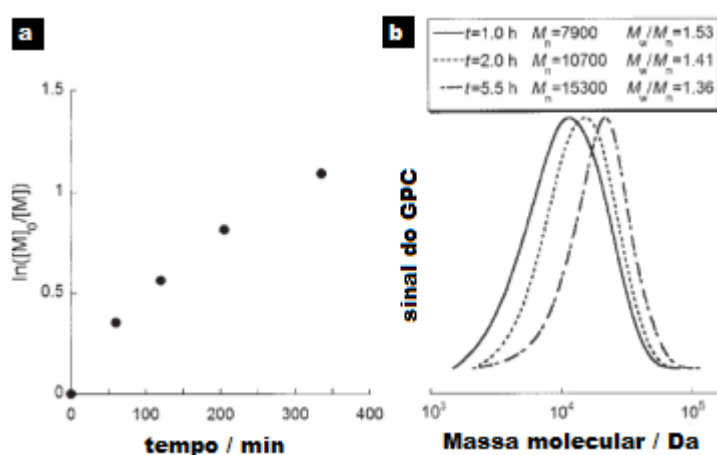
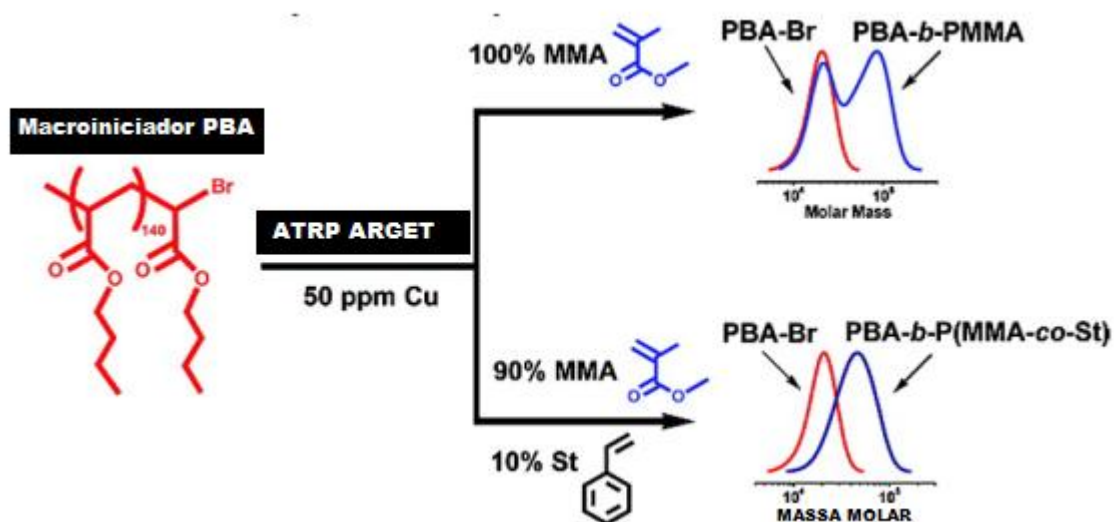


Figura 2.7. Curva cinética e evolução da massa molar durante a polimerização ARGET de MMA relatada no trabalho de Matyjaszewski⁶².

Um trabalho de Matyjaszewski de 2007⁶⁷ propõe uma solução para o problema da obtenção de copolímeros em bloco de metacrilatos via ARGET, mais especificamente para o metacrilato de metila, através da adição de estireno (Esquema 2.5). Foram utilizados neste trabalho poli(acrilato de butila) e poliestireno como macroiniciadores.

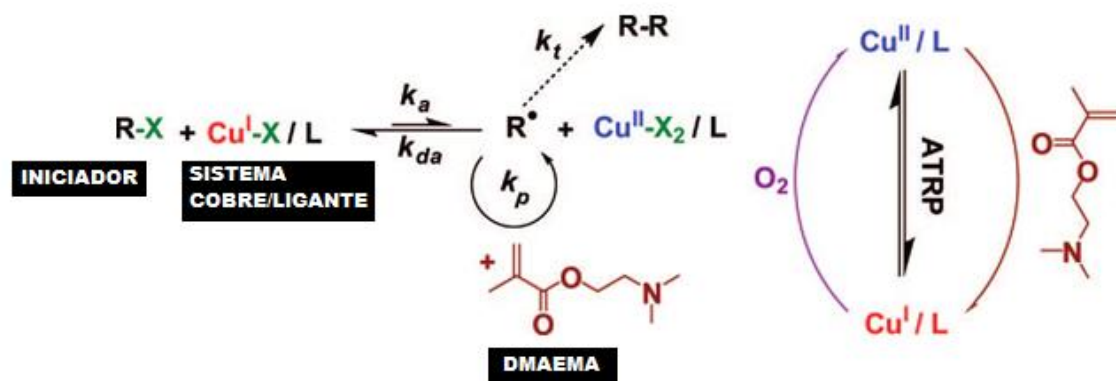


Esquema 2.5. Método de obtenção de copolímeros em bloco de metacrilato de metila via ARGET com adição de estireno⁶⁷.

Foi utilizada a razão monômero:iniciador: CuCl_2 :TPMA: $\text{Sn}(\text{EH})_2$ de 200:1:0,01:0,06:0,1 a 90°C em anisol, concentração de MMA de 4,67M, chegando-se a obter o P(MMA-co-S) via ARGET com $M_{n\text{teórico}}=16.100\text{Da}$, $M_{n\text{GPC}}=26.300\text{ Da}$, $\text{PDI}=1,38$, conversão para MMA 79% e para estireno 94%.

Um trabalho de 2007⁶⁸ empregou ácido ascórbico como agente redutor, mais barato e ambientalmente mais adequado que o $\text{Sn}(\text{EH})_2$, para polimerização ARGET de acrilato de metila e estireno.

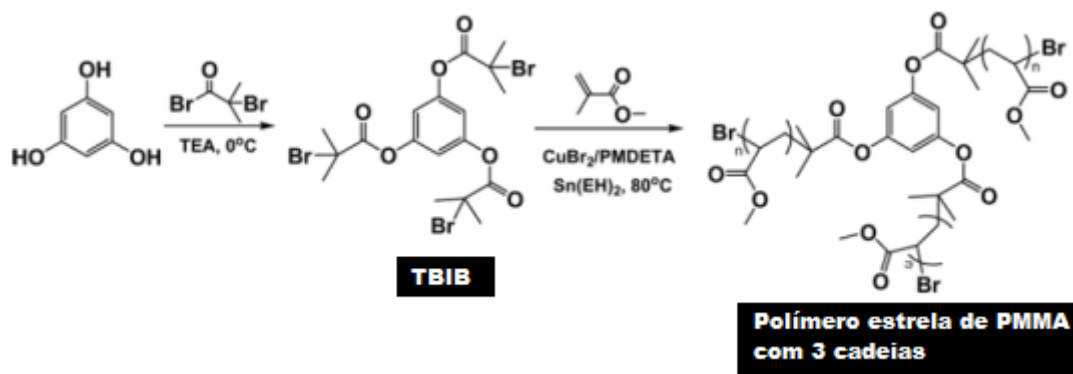
Em 2008 foi publicado um trabalho⁶⁹ onde o monômero DMAEMA (metacrilato de *N,N*-dimetilaminoetila) age como um redutor intrínseco, promovendo o mecanismo ARGET sem necessidade de adição de redutor, já que o próprio monômero cumpre esta função (Esquema 2.6).



Esquema 2.6. Polimerização ARGET de DMAEMA, com o monômero funcionando como redutor intrínseco⁶⁹.

Em 2008, o trabalho publicado de Hutchinson⁷⁰ mostrou a polimerização ARGET dos metacrilatos de metila e butila e do acrilato de butila utilizando TPMA como ligante estequiométrico com cobre, a 50 ppm, 70°C, em benzonitrila, alcançando uma conversão de 55% em 6 horas, e $M_{n\text{teórico}}=11.000$ Da, $M_{n\text{GPC}}=14.000$ Da e $PDI=1,26$, para o PMMA. A razão molar monômero:EBiB:CuBr₂:TPMA:Sn(EH)₂ usada foi 200:1:0,01:0,01:0,1.

Em 2009, a publicação de Youk⁷¹ mostrou a polimerização ARGET de MMA com PMDETA como ligante, empregando 30 ppm de cobre, e Sn(EH)₂ como redutor, a 90°C em anisol. Neste trabalho foi usado um iniciador com três sítios propagantes, o 1,3,5-Tris(2-bromoisobutiriloxi)benzeno ou TBIB (Esquema 2.7). A razão molar TBIB/CuBr₂/PMDETA/Sn(EH)₂ usada foi 1/0.1/1.5/1.5, chegando-se a massas de $M_{n\text{GPC}}=128.000$ Da e $PDI=1,15$, a uma conversão de 45%.



Esquema 2.7. Síntese de iniciador trifuncional e polimetacrilato de metila trifuncional via ARGET⁷¹.

Em 2009 aparece na literatura⁷² uma outra inovação: o uso do próprio ligante do sistema catalítico como redutor, para polimerização ARGET de metacrilatos.

A homopolimerização ATRP ARGET de metacrilato de metila foi realizada com os ligantes nitrogenados TMEDA, PMDETA e HMTETA (Figura 2.8). As reações foram realizadas a 60°C, 50% em volume em acetonitrila com a razão molar MMA/EBiB/CuBr₂/ligante = 200/1/1/1–5. Os melhores resultados foram obtidos com a polimerização em anisol, a 90°C e o ligante HMTETA, numa razão MMA/EBiB/CuBr₂/ligante = 200/1/1/0.5–1. Deve-se considerar, entretanto, que o sistema catalítico HMTETA/CuBr₂ mostrou-se parcialmente solúvel em anisol. Também não foi mostrado nenhum exemplo de obtenção de copolímero em bloco usando o ligante/redutor PMDETA.

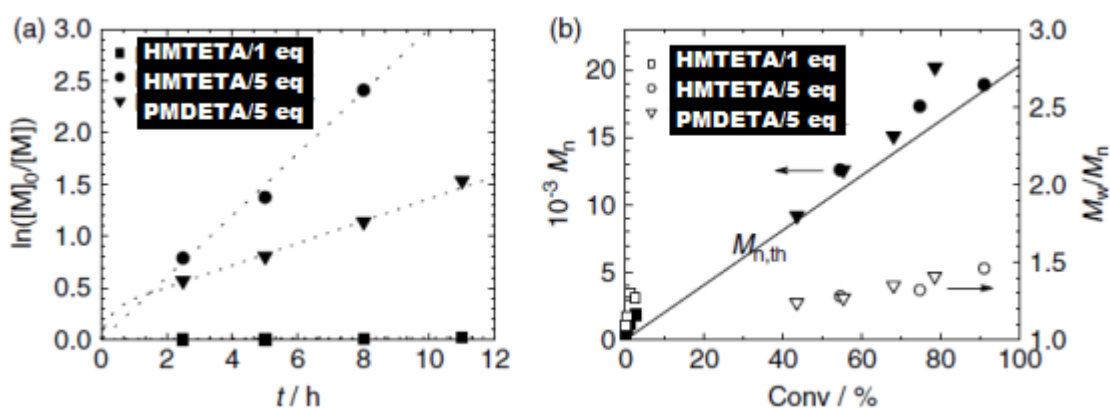
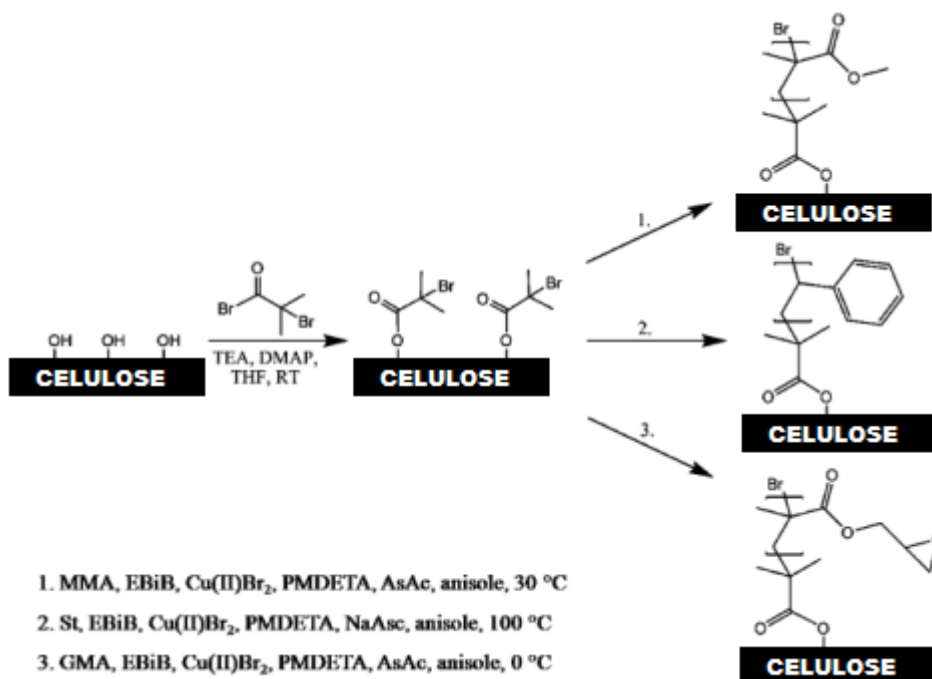


Figura 2.8. Gráfico cinético e crescimento da massa molar em função da conversão da polimerização ARGET de MMA utilizando excesso de ligante como redutor⁷².

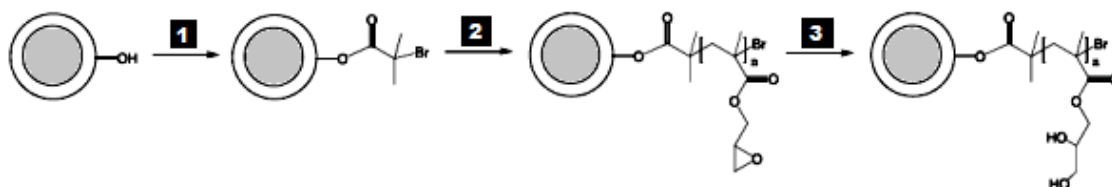
Em 2009 foi publicado um trabalho⁷³ sobre a graftização de celulose com polímeros de MMA, estireno e GLM. A concentração de cobre usada foi de 250 ppm para os metacrilatos de metila e glicidila. O PMMA foi obtido com conversões entre 7 e 25%, que respectivamente, produziram polímeros de $M_{n,GPC}=12.000$ Da e 10.900 Da, mostrando perda de controle da reação. O PGLM foi obtido com conversões entre 9 e 37%, correspondendo a $M_{n,GPC}=10.600$ Da e 17.600 Da. As polidispersidades mostraram-se largas, entre 1,35 e 1,70 (Esquema 2.8).



Esquema 2.8. Graftização de celulose com PMMA, PGLM e PS via ARGET⁷³.

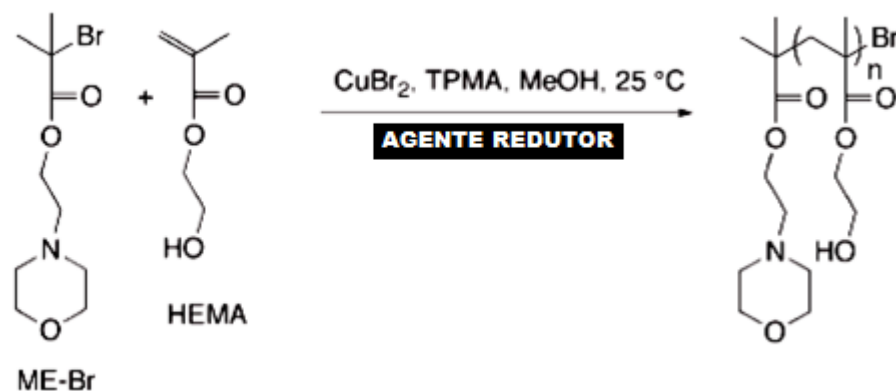
O GLM é um monômero funcional de interesse comercial. Ele é usado em muitas aplicações, como modificação de superfícies e adesivos⁷⁴. A graftização de GLM rende superfícies com grupos epóxi pendentes que podem reagir posteriormente com grupos carboxila, hidroxila, amino e anidrido, ou serem hidrolisadas, tornando-as bastantes hidrofílicas.

Em 2009 também foi publicado um trabalho⁷⁵ sobre a funcionalização de microesferas hidroxiladas com PGLM (Esquema 2.9). Esse material era posteriormente hidrolisado, tornando as microesferas solúveis em água. A polimerização ARGET foi conduzida em tolueno a 30°C, com PMDETA, CuBr₂ e ácido ascórbico. Não há dados de massa molar e polidispersidade.



Esquema 2.9. Funcionalização de microesferas hidroxiladas com PGLM via ARGET e posterior abertura do anel epóxido⁷⁵.

Em 2010 relatou-se a polimerização ARGET de metacrilato de 2-hidroxi-etila ou HEMA⁷⁶, usando como ligante TPMA, hidrazina como redutor, e cobre na concentração de 50 ppm (Figura 2.10). O PHEMA é bastante utilizado na área médica. Tem aplicação na obtenção de lentes de contato macias⁷⁷, córneas artificiais⁷⁸, bases biodegradáveis para engenharia de tecidos⁷⁹ e drug-delivery⁸⁰. Para que o PHEMA possa ter uma excreção mais fácil pelo organismo, ele deve ter massas relativamente baixas⁸¹. Polímeros com menos de 2500 Da passam a ser solúveis em água, e podem ser excretados pelos rins⁸². Copolímeros em bloco por polimerização radicalar controlada foram também obtidos^{82,83} (Esquema 2.10).



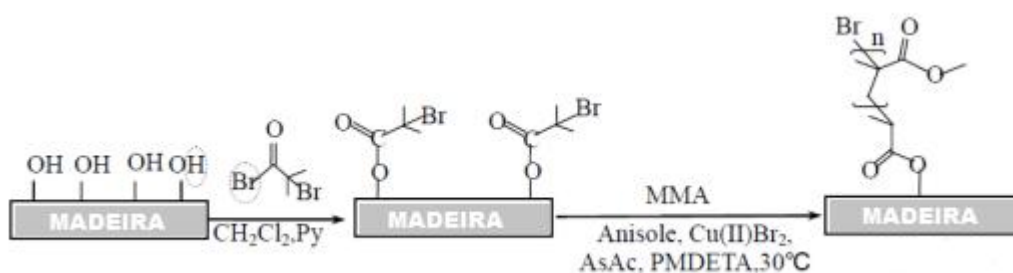
Esquema 2.10. Polimerização ARGET de HEMA⁷⁶.

As reações ocorreram a 25°C em metanol, com razão molar monômero:iniciador:cobre:ligante=96:1:0,005:0,025, nas razões ácido ascórbico/cobre de 120:1, 80:1 e 60:1. Os polímeros obtidos foram: Mn_{teórico}=11.740Da Mn_{GPC}=35.200 Da PDI=1,66; Mn_{teórico}=11.490Da Mn_{GPC}=328.200 Da PDI=1,39; Mn_{teórico}=5.250Da Mn_{GPC}=14.700 Da PDI=1,36⁷⁶.

Em 2010 foi publicado um trabalho pelo grupo de Khan⁸⁴ que faz uma comparação entre diversas modalidades de polimerização ATRP usando o monômero metacrilato de metila como monômero de teste. Entretanto não foi mostrado nenhum experimento usando a polimerização ARGET. Foram usados EBiB como iniciador, os ligantes TMEDA E HMTETA, e os sais CuBr e CuBr₂, em tolueno.

Em 2010, também foi publicado um trabalho⁸⁵ que relata a homopolimerização ARGET de MMA utilizando 2-(8-heptadecenil)-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-etilamina como ligante e como redutor, simultaneamente, mostrando bons resultados em termos de controle de polimerização.

Em 2011, um trabalho⁸⁶ sobre a funcionalização de superfície de madeira através da polimerização ARGET de MMA foi publicado (Esquema 2.11), mas sem dados sobre conversão, massa molar ou polidispersidade dos polímeros obtidos. A única caracterização de estrutura foi feita por espectroscopia de infravermelho.

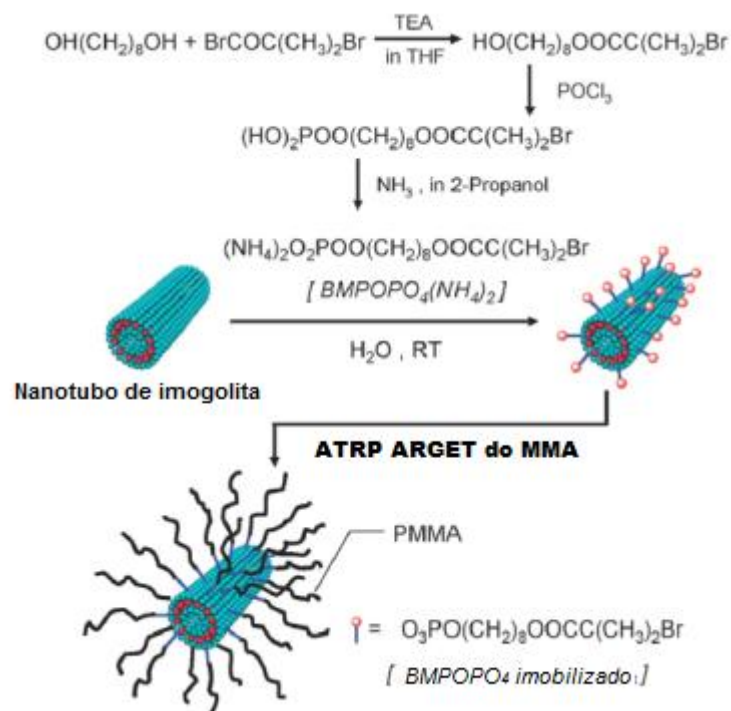


Esquema 2.11. Funcionalização de superfície de madeira através da polimerização ARGET de MMA⁸⁶.

Em 2011, foi publicada⁸⁷ a graftização de MMA sobre nanotubos de imogolita (Esquema 2.12), um tipo de argila, usando PMDETA como ligante, CuBr₂, e ácido ascórbico como redutor. Através de hidrólise, foram isolados os polímeros graftizados, e caracterizados por GPC. Os materiais apresentaram $M_{n, GPC} = 26.660$ Da e $PDI = 1,22$, e $M_n = 32.700$ Da e $PDI = 1,33$. Não é mostrado, entretanto, nenhum estudo cinético comprovando o controle da reação.

Foi publicado em 2011 um trabalho⁸⁸ sobre a polimerização ARGET de HEMA. Relatava-se a funcionalização de membranas de acetato de celulose com PHEMA, obtido pelo método ARGET. Entretanto não há dados de massa molar, nem conversão ou polidispersidade.

Não foram encontrados na literatura exemplos de polimerização ARGET dos monômeros metacrilato de solketila, metacrilato de 2-esteariloxietila e N-hidroxietilacrilamida.



Esquema 2.12. Graftização de MMA via ARGET sobre nanotubos de imogolita usando PMDETA como ligante, CuBr₂, e ácido ascórbico como redutor⁸⁷.

2.3. Copolímeros em bloco obtidos via ATRP

Um dos motivos do rápido crescimento do número de trabalhos em ATRP nos últimos anos⁸⁹ (Figura 2.9) é a versatilidade deste processo, o qual é adaptável a diferentes tipos de estruturas monoméricas, resultando em materiais com propriedades muitas vezes inesperadas e com aplicação muito além daquelas que são corriqueiras para polímeros simplesmente monodispersos⁴¹. Trabalhos nos últimos anos remetem inclusive ao campo da nanotecnologia⁹⁰.

Sendo a ATRP uma polimerização viva, ao final da conversão da reação, o sítio terminal ainda estará ativo, e apto para continuar o crescimento da cadeia, se houver mais monômero no meio reacional (considerando a inexistência de reações de terminação e transferência). Isso abre a possibilidade para a confecção de copolímeros em bloco, com polidispersão estreita, e número de unidades monoméricas bastante definido, resultando num controle muito grande das estruturas, o que resulta em controle das

propriedades desejadas do material. Há ainda a vantagem de que a reação não precisa dos excessivos cuidados de purificação que a polimerização aniônica exige, a qual é o método tradicional para obtenção de copolímeros em bloco.

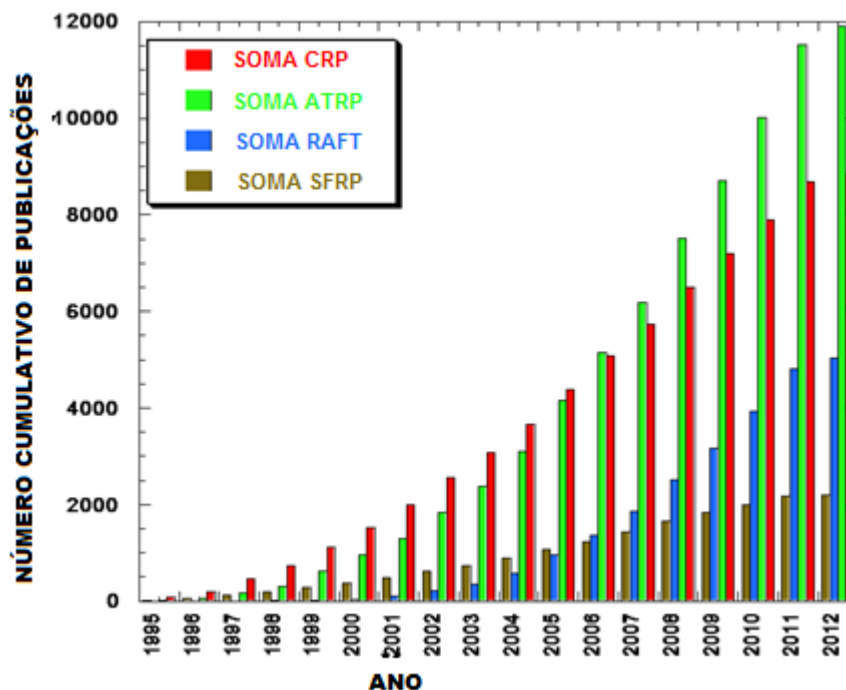


Figura 2.9. Levantamento sobre a produção de trabalhos em revistas indexadas com o tema ATRP, e outras polimerizações radiculares controladas⁹¹.

Copolímeros em bloco de monômeros com miscibilidades diferentes, originarão diferentes morfologias conforme o tamanho dos segmentos. Isso permite a manipulação da estrutura microscópica dos domínios poliméricos (figura 2.10). Esse tipo de controle possibilita a obtenção de materiais nanoestruturados, como por exemplo, nanofibras de carbono⁹². Neste trabalho, foi realizada a síntese de um copolímero em bloco de acrilonitrila com acrilato de butila, PAN₃₀₈-PBA₂₅₂. Este material apresenta uma morfologia com a matriz polimérica predominante de poliácrlato de butila, e domínios cilíndricos de poliácrlonitrila. Após um tratamento térmico em condições específicas, para promover a pirólise do material, tem-se a completa decomposição do poliácrlato, resultando em uma fibra de carbono com aproximadamente 30 nm de diâmetro. Para efeito de comparação, deve-se ressaltar que fibras comuns apresentam um diâmetro normalmente de 50 μm (1 cm^3 desse material possui um comprimento total de 500m). Já um material com 30 nm de diâmetro, como

o citado acima, apresenta, em 1 cm^3 , um comprimento total de 1.500.000 km, o que corresponde a quatro vezes a distância entre o planeta Terra e a Lua. Materiais deste tipo têm imensa aplicação nas áreas de circuitos eletrônicos e de supercomputação ⁹².

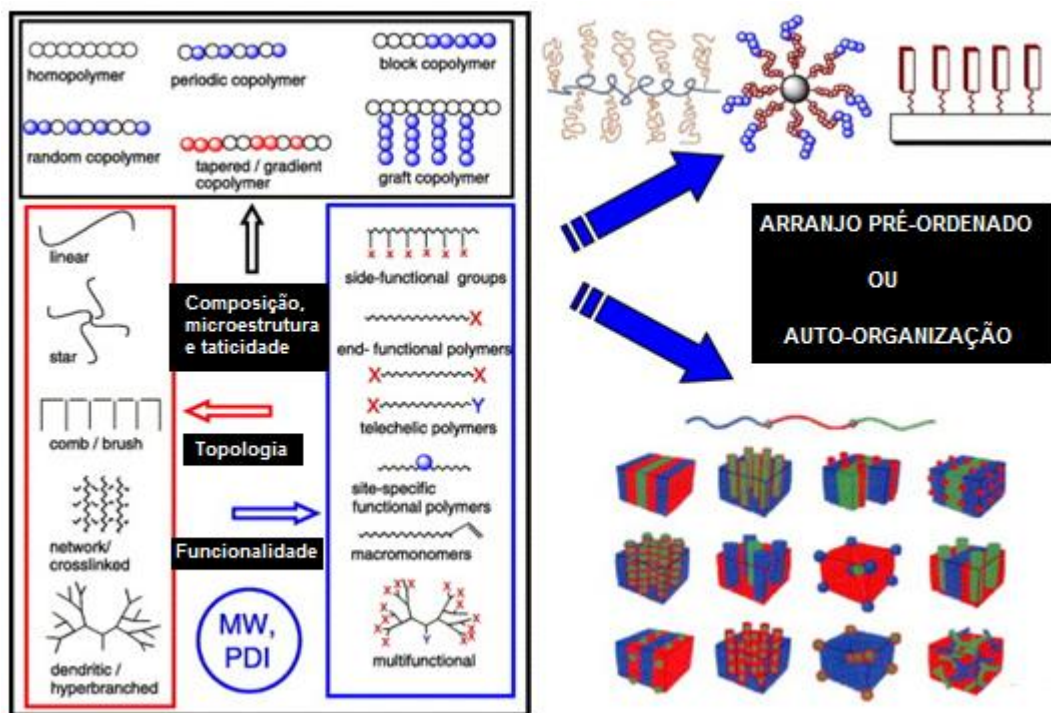


Figura 2.10. Diferentes arranjos e morfologias possíveis de serem obtidos pela polimerização ATRP.³⁰

A tecnologia de copolímeros vai além disso. Trabalhos publicados nos últimos anos⁹¹ mostram a aplicação da polimerização ATRP para obtenção de copolímeros tribloco com resposta específica a diferentes pH's. Os materiais desenvolvidos são biocompatíveis e apresentam-se solúveis em pH's inferiores a 8. Em pH's superiores a 8, apresentam-se na forma de géis micelares, tendo aplicação na farmácia, por exemplo, como veículo para rápida absorção e posterior difusão lenta de fármacos no organismo. Materiais semelhantes têm sido desenvolvidos, os quais podem reter ou liberar enzimas e proteínas conforme desejado, com aplicação na cicatrização de ferimentos, crescimento de vasos sanguíneos, etc. ^{93,94}.

O monômero N-(2-hidroxietil)acrilamida, utilizado neste trabalho, já demonstrou em publicações recentes⁹⁵ sua biocompatibilidade e utilidade como base para materiais que apresentam propriedades pH-responsivas.

Os trabalhos sobre a polimerização ATRP na obtenção de arquiteturas macromoleculares complexas são numerosos⁴¹. Polímeros “escova” (ou molecular brushes), polímeros “estrela” (star-shaped) e dendrímeros são estruturas que já podiam ser obtidas por polimerização aniônica, mas também podem ser arquitetadas por ATRP, com algumas vantagens estruturais. O trabalho de Matyjaszewski⁹⁶ mostra a síntese de polímeros estrela através da utilização de TMS (trimetilsilano) funcionalizado. TMS foi protegido com HEMA, o qual após foi convertido a 2-bromoisobutirato. Assim foi realizada uma ATRP com acrilato de butila, a partir dos sítios iniciadores. Como resultado se tem um polímero estrela com polidispersões, tanto nos braços primários quanto nos secundários, bastantes estreitas. O esquema dessa polimerização é apresentado na figura 2.11.

O aspecto destes materiais é de um gel, com baixíssimo módulo a temperatura ambiente, em torno de 10^4 Pa. Este módulo pode ser estabilizado, através de reticulação, fornecendo materiais elastoméricos com grande maciez, chamados “super-soft elastomers”. Essa propriedade é conferida pelas cadeias laterais da estrela, as quais funcionam como um plastificante intrínseco. Esses materiais tem aplicações em áreas biomédicas, como pele artificial e engenharia de tecidos⁴¹.

As cadeias laterais destes materiais também podem ser inseridas pelo método *graft-to*. Neste caso, monômeros que já possuem longas cadeias em suas estruturas, como os metacrilatos de 2-oleiloxietila (2-OMA) e 2-esteariloxietila (2-EMA), utilizados neste trabalho, podem conduzir a polímeros com propriedades semelhantes.

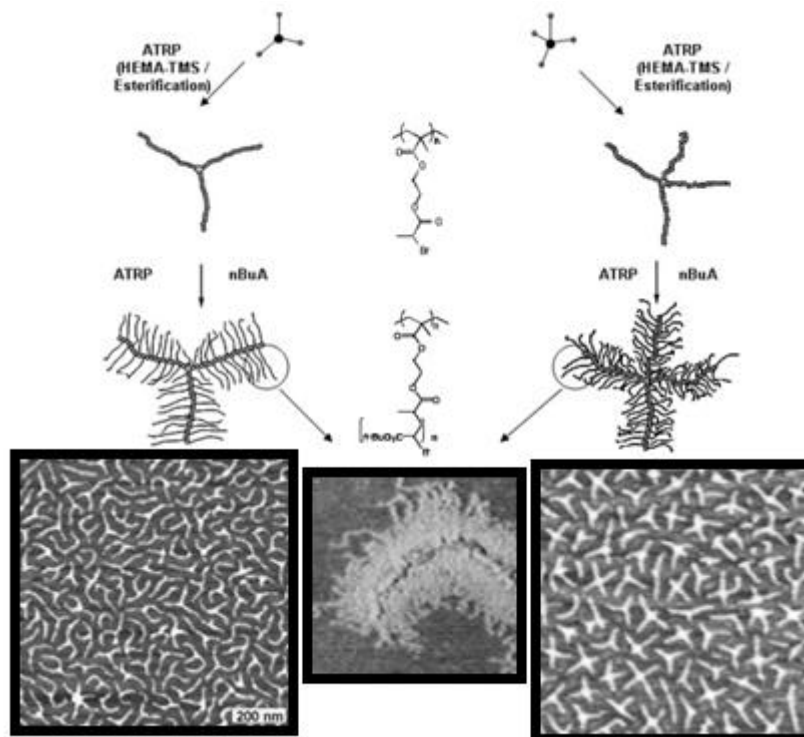


Figura 2.11. Síntese de polímeros “estrela” com ramificações laterais.⁹⁶

A polimerização ATRP permite a manipulação da microestrutura do polímero. É possível não só obter copolímeros em bloco, mas também alternados, grafitizados e em gradiente. Um dos trabalhos de Matyjaszewski mostra a copolimerização de metacrilato de metila e o macromonômero metacrilato de PDMS (polidimetilsiloxano). As polimerizações foram realizadas com 50% em massa de metacrilato de metila, e 50% em massa de metacrilato de PDMS. Conforme as condições reacionais, podem-se obter diferentes tipos de copolímeros. Por exemplo, a copolimerização realizada com 30% de xileno, fornece um material “comb-like polymer” (pente), com igual espaçamento entre os macromonômeros. Já com 3% de xileno, o que se observa com o tempo, é que um dos monômeros começa a diminuir sua razão de reatividade, levando a um copolímero *em gradiente*, cujo espaçamento entre os macromonômeros vai diminuindo, quanto mais próximo do final da cadeia. Esta manipulação da microestrutura é muito útil, pois a morfologia do copolímero, se ele é bloco, alternado ou gradiente, afeta consideravelmente as propriedades finais do

material⁹⁷. O monômeros 2-OMA e 2-EMA podem também, ser aplicados com macromônmeros, levando a obtenção de materiais semelhantes.

A polimerização ATRP permite o uso de iniciadores com capacidade de fixação em superfícies de partículas hidrofílicas. Assim, a partir de sua superfície, é efetuado o crescimento de cadeias de um polímero. Há na literatura⁹⁸ a aplicação deste princípio inclusive para produção de fases estacionárias para cromatografia. Inicialmente, realiza-se o crescimento de um polímero com grupos quelantes ou reticulantes a partir de uma superfície, e após, são introduzidos íons de cobre. O polímero tem assim uma intrareticulação, devido aos íons cobre que quelam as cadeias, obtendo-se uma nanopartícula que é um composto metal-polímero. Este tipo de partícula é utilizado pela empresa Dionex na confecção das colunas IMAC (Immobilized Metal Afinity Chromatography). É uma fase estacionária de alta eficiência, que chega ao primor de separar proteínas as quais diferem em sua estrutura em apenas um grupo metila⁹⁸.

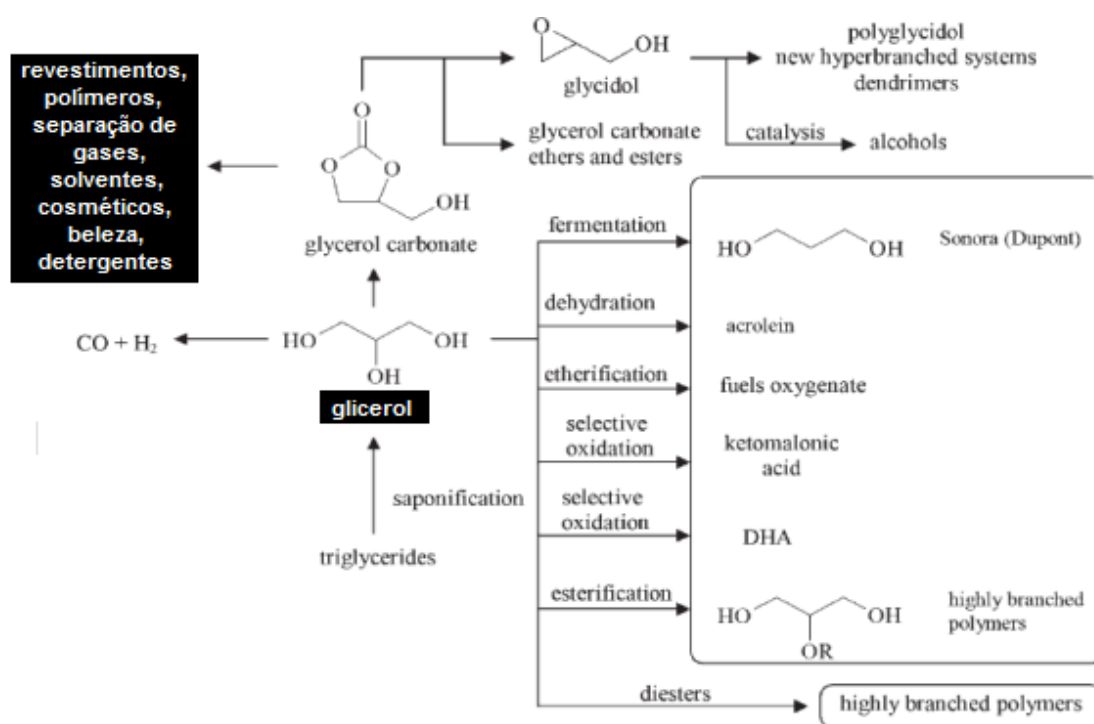
Copolímeros em bloco que possuem grupos funcionais pendentes com potencial capacidade de reticulação, como o caso dos copolímeros contendo metacrilato de glicidila (GLM ou GMA) podem ser utilizados para formar estas nanoestruturas metal-polímero.

O metacrilato de glicidila é um monômero interessante por vários motivos. Além de ter uma funcionalidade pendente, ele também pode ser obtido de uma fonte renovável. O metacrilato de glicidila é produzido pela esterificação entre ácido metacrílico e glicidol, que é obtido a partir do glicerol. O Esquema 2.13 apresenta a rota sintética industrial para a produção do glicidol, a partir do glicerol. O glicidol pode ser obtido a partir do carbonato de glicerina por uma reação catalisada por zeólitas, sob alta pressão, a 180°C, com rendimentos que variam entre 86 e 99%, agregando valor a um material que atualmente é produzido em grande quantidade como subproduto do biodiesel^{99,100,101}.

Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol nos Estados Unidos ainda provém dos glicerídeos (óleos e gorduras naturais), e o restante,

da produção do glicerol sintético (subproduto da fabricação de propileno), da produção de ácidos graxos e também de ésteres de ácidos graxos (biodiesel)^{100,101}.

Em 2000, a produção mundial de glicerol foi de 800 mil toneladas, sendo que 10% disto foram oriundos de indústrias responsáveis pela produção de Biodiesel. Devido ao aumento destas demandas, já está começando a se tornar um problema em termos de destinação industrial. Para cada 900 g de biodiesel que são produzidos, surgem como resíduo algo em torno de 100g de glicerol. Logo, a busca de aplicações para o glicerol tem sido uma tendência na química de fontes renováveis^{100,101}.



Esquema 2.13. Rotas sintéticas de diversos produtos derivados do glicerol⁹⁹.

O glicerol também é precursor sintético do solketal, ou (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol, que por sua vez é utilizado na síntese do metacrilato de solketal (SMA) ou metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metila, também utilizado neste trabalho. A produção de copolímeros em bloco utilizando os monômeros SMA e GLM é uma forma de produzir materiais com alto valor agregado a partir de uma fonte renovável, e que é obtida em quantidade cada vez maior como um subproduto da indústria do biodiesel.

Outra aplicação interessante tanto para o GLM quanto para o SMA é a produção de materiais solúveis ou parcialmente solúveis em água. Ambos podem produzir, através de uma hidrólise ácida, o metacrilato de 2,3-dihidroxiopropila, ou DHPMA, também estudado neste trabalho. O DHPMA é um monômero totalmente solúvel em água, que quando homopolimerizado, produz materiais também solúveis em meio aquoso. A produção de copolímeros em bloco com um monômero mais apolar leva, por sua vez, a materiais com propriedades anfifílicas¹⁰²⁻¹¹⁷.

Devido a sua alta hidrofiliabilidade, o polímero, tanto em sua forma linear quanto na forma reticulada ou como copolímero, tem muitas aplicações úteis, como hidrogel superabsorvente em solos¹⁰⁸, estabilizante dimensional para tratamento de madeira¹¹⁰, membranas, lentes de contato, cosméticos, materiais dentários¹¹¹⁻¹¹³, aplicações biomédicas^{103,105}, dentre outras.

3.OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é estudar o comportamento de metacrilatos com diferentes polaridades e grupos funcionais frente a copolimerização em bloco, utilizando-se poliestireno como macroiniciador, e a reação ATRP, mas especificamente do tipo ARGET. Será utilizado o sistema CuBr/PMDETA/EBiB/Sn(EH)₂, o qual será adaptado quando possível para os diferentes monômeros e verificar a aplicabilidade da reação ATRP/ARGET na obtenção de copolímeros em bloco, e caracterizar os materiais obtidos.

Os objetivos específicos são: sintetizar os monômeros metacrilato de solketila, metacrilato de 2-esteariloxietila, metacrilato de 2-oleiloxietila e metacrilato de 2,3-dihidroxiopila, purificá-los e caracterizá-los; sintetizar e caracterizar o macroiniciador poliestireno com bom controle de massa molar e polidispersidade; sintetizar e caracterizar os copolímeros em bloco de poliestireno com cada um dos monômeros; quando possível, estender a caracterização para as propriedades dinâmico-mecânicas e microscópicas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Estireno (Innova), HEMA (Acros 98%), MMA (Aldrich 99%), GLM (Aldrich 97%), N-hidroxietilacrilamida (Aldrich 97%), PMDETA (Aldrich 99%), TREN (Tris[2-(dimetilamino)etil]amina Aldrich 99%), diclorometano P.A. (Nuclear) e etanol absoluto P.A. (Nuclear) foram destilados previamente. Brometo de cobre (I) (copper (I) bromide, Aldrich, 98%) e cloreto de cobre (I) (copper (I) chloride, Aldrich, 97%) foram purificados por agitação em ácido acético glacial por 5 horas, lavados com etanol absoluto e éter etílico anidro, secos sob vácuo por 12 h a temperatura ambiente e armazenados sob argônio. Ácido metacrílico, (99%, Aldrich), ácido esteárico (95%, Aldrich), solketal (97%, Acros), DCC (99%, Aldrich), DMAP (99%, Aldrich), anisol (99%, Aldrich), 2-etilhexanoato de estanho(II) (95%, Aldrich), brometo de cobre (II) (Aldrich 99%) e anisol (Acros 99%) foram usados sem purificação prévia. O ligante Me₆TREN foi sintetizado como descrito na literatura¹¹⁸. Os monômeros metacrilato de solketila (SMA) e metacrilato de 2-esteariloxietila foram sintetizados.

4.2. Síntese dos monômeros

O metacrilato de solketila e o metacrilato de 2-esteariloxietila foram sintetizados através de uma esterificação simples usando DCC e DMAP, segundo a literatura¹¹⁹. Para a síntese do SMA, os reagentes foram ácido metacrílico e solketal, e para o 2-EMA foram o ácido esteárico e o HEMA. A razão molar álcool/ácido/DCC/DMAP usada foi 1/1/1/0,1. Os reagentes foram adicionados junto com o solvente diclorometano durante meia hora, a 0°C. A reação foi mantida sob agitação por 12 horas. A mistura reacional foi filtrada e concentrada em rotaevaporador. Todos os monômeros foram passados em coluna de alumina antes do uso. O SMA foi também destilado antes do uso.

4.3. Polimerização ATRP

Em um balão de fundo redondo foram adicionados o sal de cobre, o monômero, o solvente e o ligante PMDETA. O balão foi fechado e purgado com argônio, e a mistura reacional foi aquecida em um banho de silicone, até a temperatura desejada. Após EBiB, previamente desgaseificado com argônio,

foi adicionado. EBiB, PMDETA e o sal de cobre foram usados em proporção equimolar, e a razão molar monômero/EBiB definida em função do grau de polimerização desejado. Quando necessário solvente é adicionado, na quantidade para atingir-se a concentração desejada.

4.4. Polimerização ATRP ARGET

Usando 2-etilhexanoato de estanho (II) como redutor: Todos os reagentes (CuBr, Me₆TREN ou PMDETA, Sn(EH)₂) foram adicionados ao monômero e ao macroiniciador sob a forma de soluções em anisol, purgando-se o balão de reação com argônio. As reações ocorreram sob atmosfera inerte, agitação e aquecimento, em diversas temperaturas, de 70 até 100°C.

Usando PMDETA (N,N',N',N'',N''-pentametildietilenotriamina) como redutor: Todos os reagentes (CuBr₂, PMDETA, macroiniciador, monômero) foram misturados com o solvente anisol, purgando-se o balão de reação com argônio. As reações ocorreram sob atmosfera inerte, agitação e aquecimento, em diferentes temperaturas, de 70 até 100°C.

4.5. Polimerização radicalar convencional

Adicionam-se AIBN (azobisisobutironitrila), o(s) monômero(s) e o solvente na proporção desejada em um balão munido de septo, purga-se com argônio, e coloca-se em um banho de silicone na temperatura de 70°C.

4.6. Isolamento dos polímeros

Todos os polímeros foram precipitados em etanol, filtrados e secos sob vácuo.

4.7. Caracterização dos copolímeros

Os polímeros foram precipitados em etanol, decantados e secos sob vácuo. Após foram caracterizados por:

- Ressonância Magnética Nuclear de H¹ – RMN¹H (INOVA 300, 64 repetições em CDCl₃). A composição dos polímeros foi determinada pela razão entre os hidrogênio do anel aromático do PS localizados entre 6.9 e 7.6 ppm (3H) e os sinais relativos ao grupo funcional de cada metacrilato (MMA: 3.2-3.8 ppm; SMA: 3.5-4.4 ppm).

- Cromatografia por Exclusão de Tamanho - SEC (GPC Viscotek VE 2001 com detector triplo (índice de refração, viscosimétrico e espalhamento de luz) Viscotek TDA 302, THF, colunas PS/DVB, padrões PS).
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – Cerca de 10 mg de amostra foram submetidas a ciclos de dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painelas Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 da TA Instruments.
- Microscopia de Força Atômica (AFM) - Foi utilizada uma ponta padrão de silício (Nanoworld), constante de mola de 40 N/m e frequência de ressonância de aproximadamente de 300 kHz. O equipamento foi operado em modo Acústico, no qual a sonda é colocada a oscilar próxima a sua frequência de ressonância e assim varrea a superfície da amostra. Equipamento utilizado: SPM Agilent 5500 AFM. A velocidade de varredura foi de uma linha por segundo e cada imagem teve resolução de 256 pixels x 256 pixels.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - A amostra foi caracterizada em um microscópio JSM 6060 JEOL, operando a uma aceleração de 1000 volts. A amostra foi fixada em uma fita condutora de carbono dupla face em stubs de alumínio e metalizadas (recobertas) com ouro.
- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) - O experimento foi realizado em um equipamento DMA 243C - Netzsch utilizando uma geometria de penetração de 3mm de diâmetro. As medidas foram realizadas dentro do regime viscoelástico linear utilizando 20µm de deformação. A varredura utilizada foi de -20 a 100°C, a uma taxa de 3°C/min.
- Microscopia ótica - Microscópio óptico modelo Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-90 F 982 T, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min.
- Espectrometria de massas - Equipamento Shimadzu GCMS-QP5050, impacto eletrônico (70 Ev), gás vetor hélio. Aquecimento a 200°C.

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese do macroiniciador PS

Inicialmente foi realizado um teste comparativo entre a polimerização de estireno pelo método ATRP e pelo método ATRP-ARGET. As duas reações foram conduzidas na ausência de solvente (em massa), a 90°C. As proporções de monômero (estireno), iniciador (EBiB – 2-bromoisobutirato de etila), ativador (CuBr), ligante (PMDETA – N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina) e redutor (2-etilhexanoato de estanho) são apresentadas na Tabela 5.1. Verificou-se ao final de 24h, para a reação ATRP (representada da Entrada 1), e ao final de 48h, para a reação ATRP-ARGET (Entrada 2) uma conversão quantitativa, confirmada pela análise de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H através do desaparecimento total dos sinais relativos ao monômero estireno (RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 7.42 (m, **Ph-CH=CH₂**, 5H), 6.85 (dd, J=16Hz, J=5Hz, **Ph-CH=CH₂**, 1H), 5.89 (d, J=16Hz, **Ph-CH=CH *trans***, 1H), 5.19 (d, J=5Hz, **Ph-CH=CH *cis***, 1H) e o aparecimento de sinais correspondentes ao poliestireno (RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 7.2 (m, **Ph-CH-CH₂- *meta*** e ***para***, 3H), 6.7(m, **Ph-CH-CH₂- *orto***, 2H), 2.0 (m, **Ph-CH-CH₂-** , 1H), 1.6 (m, **Ph-CH-CH₂-** , 2H).

Tabela 5.1 – Reações de polimerização de estireno via ATRP e ARGET

	Razão [M]:[I]:[Cu]:[L]:[Red]	Tempo (h)	Conversão (%)	M _n teórico (Da)	M _n (Da)	M _w /M _n
1	190:1:1:1:0	24	100	19800	26800 ^(a)	1,44
2	118:1:0,001:0,01:0,01	48	100	12300	11700 ^(a)	1,22
3	234:1:0,001:0,01:0,01	23	56	13900	12000 ^(b)	1,20

Entrada 1: 5263 ppm de cobre; Entrada 2: 8 ppm de cobre; Entrada 3: 4 ppm de cobre. (a)SEC com distribuição bimodal; (b)SEC com distribuição monomodal

Segundo a literatura^{19,63}, a polimerização ATRP do estireno, conduzida até conversões avançadas, próximas de 100%, favorecem as reações de

terminação por acoplamento. Este fato é comprovado pela formação de um polímero com distribuição de massas molares bimodal e alargada ($M_w/M_n = 1,44$). Além disso, o valor de M_n teórico, calculado pela divisão entre o número de mols inicial de monômero e o número de mols de iniciador, multiplicado pela conversão (19.800 Da) foi bastante diferente do valor determinado por SEC, mesmo utilizando-se padrões de poliestireno na análise (26.800 Da). A reação ATRP-ARGET produziu um polímero com polidispersidade mais estreita (1,22) e com valores semelhantes entre o M_n teórico calculado (12.300 Da) e o M_n experimental (11.700 Da). Entretanto, foi observado também na análise de SEC um outro sinal em menores tempos de retenção, conforme mostrado na Figura 5.1. Este sinal possui uma baixa intensidade pelo detector de índice de refração, mas nos detectores de espalhamento de luz e viscosimétrico apresentam maior intensidade. Isso significa que, apesar de estarem em menor quantidade, há cadeias de massa molar muito maior ($M_n=105.000$ Da), que espalham luz de maneira intensa e aumentam a viscosidade, embora a variação no índice de refração não seja significativa, devido a sua baixa concentração.

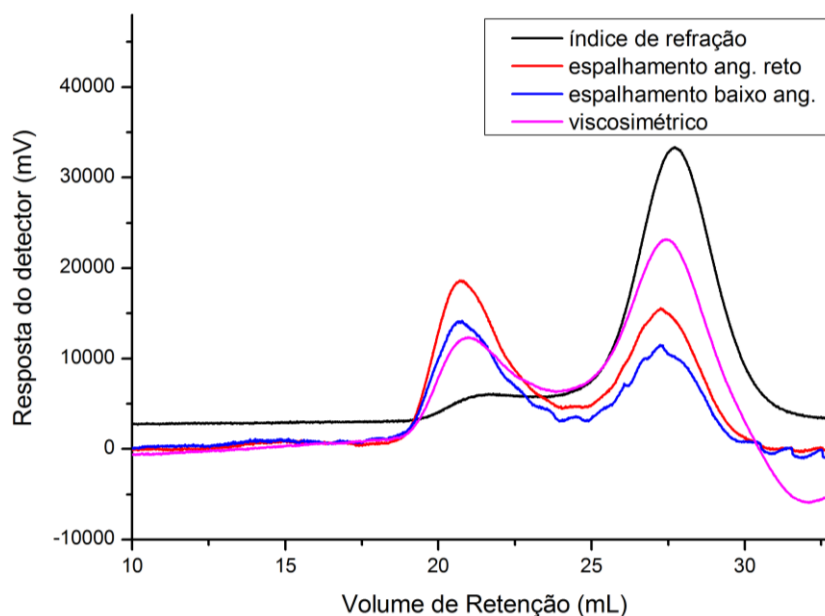


Figura 5.1 - Cromatograma de exclusão de tamanho do poliestireno obtido na Entrada 2, Tabela 5.1. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011 com detector triplo (índice de refração, viscosimétrico e espalhamento de luz) Viscotek TDA 302, colunas PS/DVB, eluição a taxa de 1 mL/min em THF, e calibrado com padrões de PS.

Este é um indicativo da ocorrência de reações de acoplamento e perda da funcionalidade terminal do polímero, o que o torna inadequado ao uso como macroiniciador. Isso ocorre provavelmente porque esta reação também foi conduzida até conversões avançadas, estágio onde a concentração de monômero é muito baixa, e mesmo com uma concentração baixa de sal de cobre (característica da reação ATRP ARGET), ocorre o acoplamento de cadeias e a perda do sítio da espécie dormente^{19,63}.

Para solucionar este problema, chegou-se à conclusão que, para se obter um macroiniciador de poliestireno adequado para a síntese de copolímeros em bloco, seria ideal evitar o estágio de conversões elevadas e baixa concentração de monômero, mesmo na reação ATRP-ARGET. Foi então proposta uma nova estratégia, cujas condições são apresentadas na Entrada 3, da Tabela 5.1. Decidiu-se realizar uma reação com o dobro da quantidade de monômero utilizada na Entrada 2, mas que seria interrompida na metade do tempo (24h), esperando-se encerrá-la com a metade da conversão. Desta forma, alcançaria-se a massa desejada, mas sem os problemas inerentes às conversões próximas de 100%.

Obteve-se assim, um poliestireno de massa 12.000 Da e polidispersidade 1,20 e monomodal (Figura 5.2), e que foi então utilizado como macroiniciador nas próximas etapas do trabalho. O espectro de RMN¹H da alíquota final da reação é apresentado na Figura 5.3. Observa-se a presença de sinais de estireno, assim como de sinais de polímero. Através da razão entre eles foi calculada a conversão da reação, pela fórmula $conversão(\%) = A/(A+B)$, onde $A=(C-B)/2$, B =integral do sinal 5.9ppm e C =integral do sinal 6.4-7.0ppm. Obteve-se uma conversão de 56%.

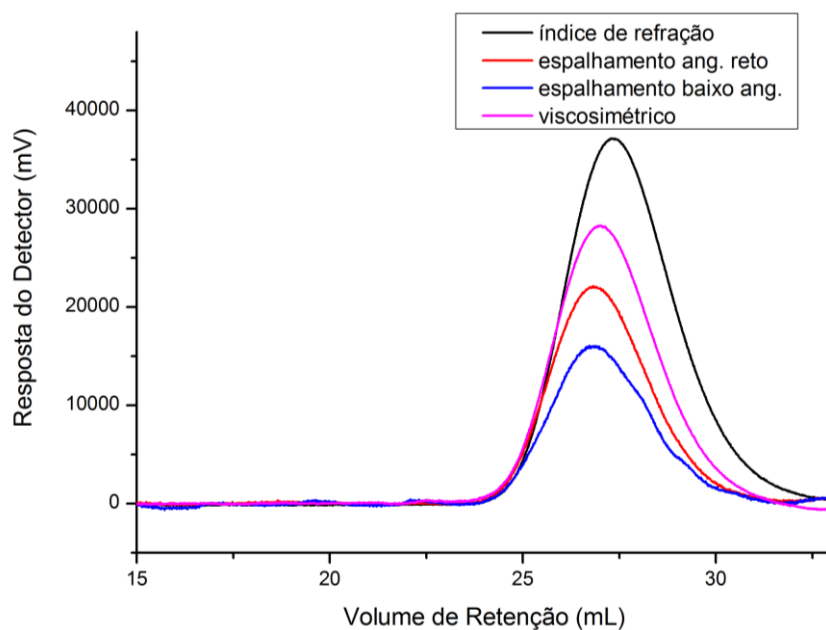


Figura 5.2 - Cromatograma de exclusão de tamanho do poliestireno obtido na Entrada 3, Tabela 5.1. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011 com detector triplo (índice de refração, viscosimétrico e espalhamento de luz) Viscotek TDA 302, colunas PS/DVB, eluição a taxa de 1 mL/min em THF, e calibrado com padrões de PS.

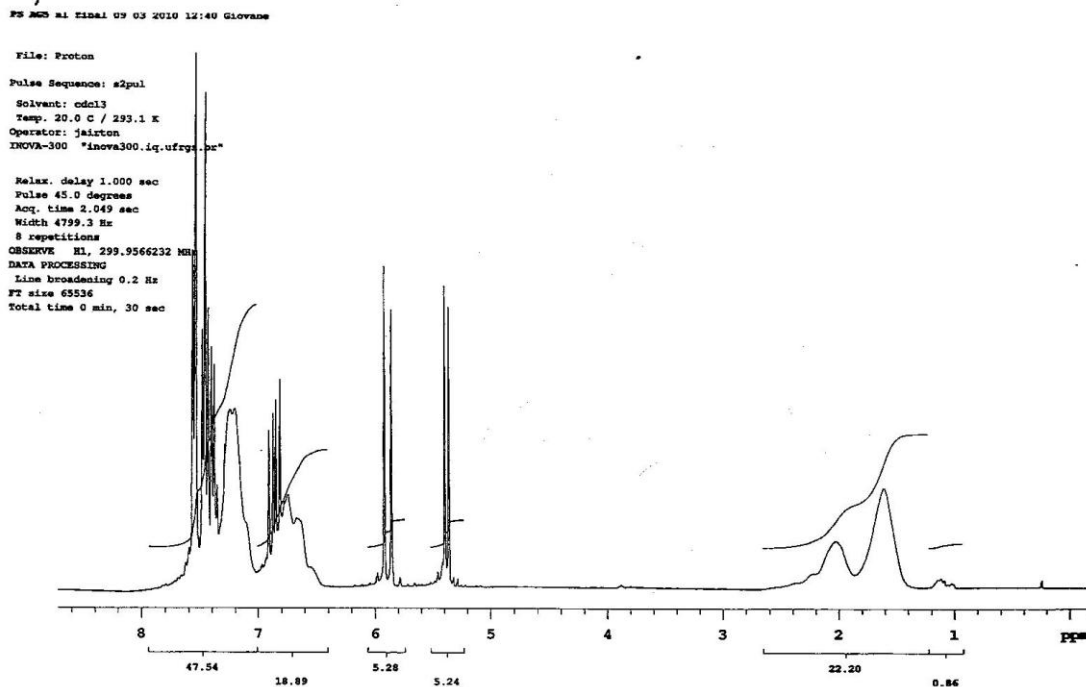


Figura 5.3 – Espectro de RMN¹H da alíquota final da polimerização da Entrada 3. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

5.2 Copolimerizações com metacrilato de metila

De posse de um macroiniciador poliestireno com as características ideais, começou-se então a realização de testes para obtenção de copolímeros em bloco. O primeiro monômero escolhido foi o metacrilato de metila. Considerando-se as vantagens da técnica ATRP-ARGET (baixa concentração de cobre, polidispersidade mais estreita e maior permanência do sítio dormente) frente à ATRP, decidiu-se realizar a obtenção do copolímero em bloco também desta maneira, assim como foi realizado na síntese do macroiniciador. Entretanto, os exemplos de polimerização de metacrilatos através da técnica ATRP-ARGET são escassos na literatura. Logo, decidiu-se fazer um estudo das condições ideais para aplicação desta técnica à síntese de copolímeros em bloco de metacrilatos. As condições e os resultados dos testes preliminares são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Síntese PS-b-PMMA via ATRP-ARGET

	Razão [M]:[PS]:[Cu ^I]:[L]:[Red]	t (h)	Conversão (%)	M _n teórico (Da)	M _n (Da)	M _w /M _n
1	187:1:0,01:0,1:0,1	4	>95	30700	24500	2.05
2	187:1:0,005:0,1:0,1	2	>95	30700	24500	1.48
3	187:1:0,005:0,1:0,1	4	30	17600	53000	1.37
4	187:1:0,005:0,1:0,1	23	92	28300	54500	1.39

Polímero PS Entrada 3 da Tabela 5.1 utilizado como macroiniciador. Entrada 1: 54 ppm de cobre, reação a 100°C. Entradas 2, 3 e 4: 27 ppm de cobre, conduzidas a 90°C. Polímeros obtidos: Entrada 1: PS₁₃₁-b-PMMA₁₈₇; Entrada 2: PS₁₃₁-b-PMMA₁₈₇; Entrada 3: PS₁₃₁-b-PMMA₅₆; Entrada 4: PS₁₃₁-b-PMMA₁₇₂. Todas as reações calculadas para Mn 30700 Da em 100% de conversão. Concentração de MMA: Entradas 1 e 2: 7,5mol/L; Entradas 3 e 4: 3mol/L.

A primeira reação (Entrada 1, Tabela 5.2) foi realizada com sua proporção molar baseada na literatura⁶³. Observou-se então uma polimerização rápida, com esgotamento do metacrilato de metila em quatro horas. O espectro de RMN de ¹H do copolímero obtido é apresentado na Figura 5.4.

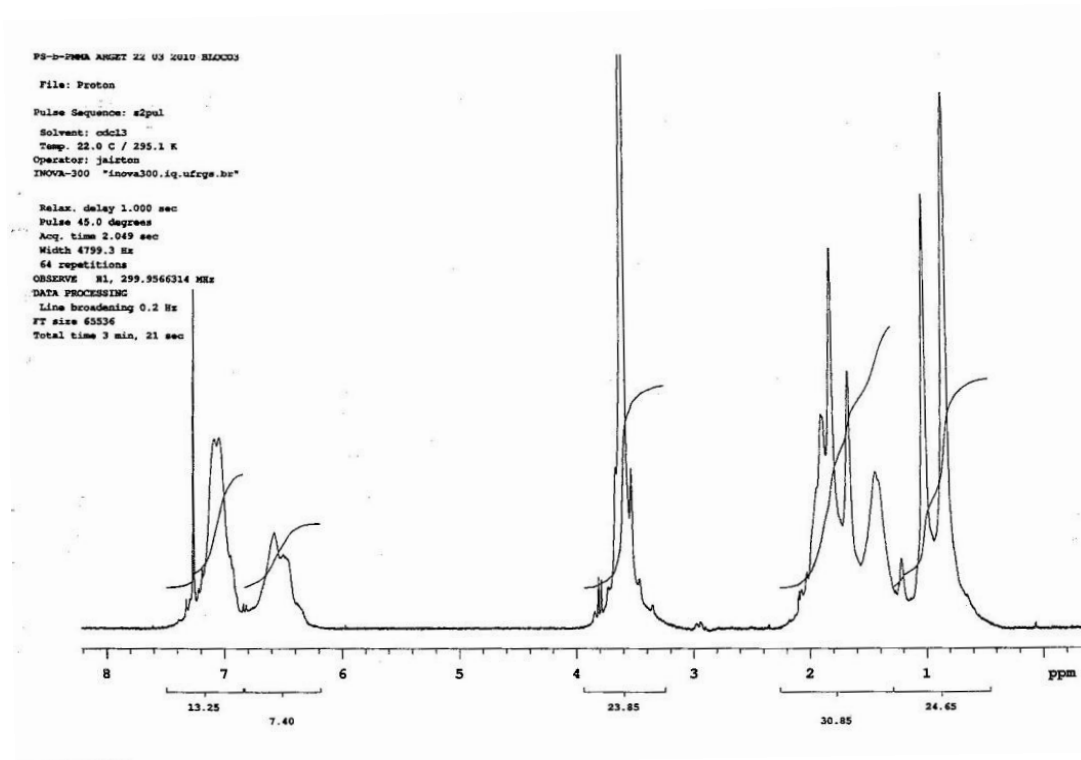


Figura 5.4 - Espectro de RMN¹H do copolímero obtido pelas condições da Entrada 1, Tabela 5.2. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

Realizando-se a análise cuidadosa do espectro, observam-se os seguintes sinais característicos: segmento poliestireno - RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 7.1 (m, **Ph-CH-CH₂-** *meta* e *para*, 3H), 6.6(m, **Ph-CH-CH₂-** *orto*, 2H), segmento polimetacrilato de metila - RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 3.6(s, **CH₃O-**, 3H), 1.0 (s, **CH₃C**, 3H). A região entre 1.3 e 2.1 ppm reúne uma sobreposição de sinais de poliestireno (m, **-CH₂-CH-**, cadeia, 3H) e polimetacrilato de metila (m, **-C-CH₂-**, cadeia, 2H). Considerando-se as integrais dos sinais em 7.1 ppm (3H de poliestireno) e 1.0 ppm (3H de polimetacrilato de metila) verifica-se que a razão molar neste polímero entre unidades de MMA e de estireno é de 1,8. Se usarmos essa informação como base para o cálculo de Mn teórico chega-se, pela equação $Mn_{\text{copolímero}} = Mn_{\text{PS}} + 1,8 (Mn_{\text{PS}})$, ao valor: Mn = 33600 Da. Considerando o número inicial de mols de MMA e de PS e o fato de que todo o monômero foi incorporado ao copolímero, obtem-se, pela equação $Mn_{\text{copolímero}} = Mn_{\text{PS}} + (M_{\text{MMA}} \times n_{\text{MMA}})$, ao valor: Mn = 30700 Da. Como existe um erro de até 5% nos valores de integração por RMN¹H, preferimos considerar o último valor para os cálculos de composição

(Tabela 5.2). O polímero obtido possui, portanto, a seguinte composição molar: PS₁₃₁-b-PMMA₁₈₇.

Entretanto, a análise da Figura 5.5, onde é apresentado o cromatograma de SEC do copolímero mostra que houve perda do controle da reação. O sinal detectado é bastante alargado, através da análise com detector de índice de refração, apresentando uma polidispersidade de aproximadamente 2.05. Nos detectores do tipo viscosimétrico e de espalhamento de luz o cromatograma também apresentou bimodalidade (não apresentado).

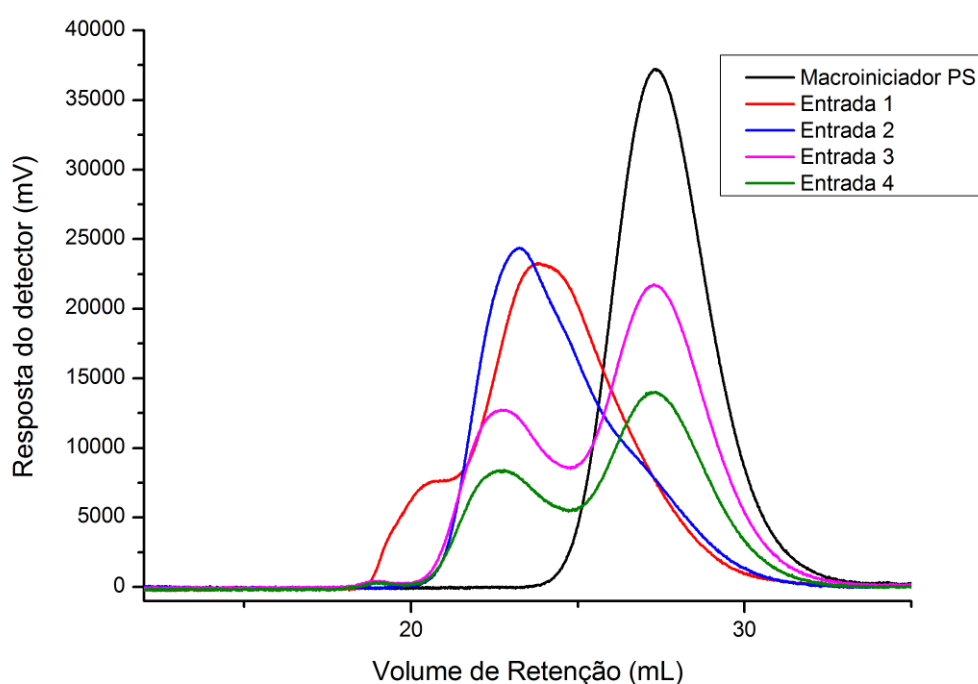


Figura 5.5 - Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 1, 2, 3 e 4 da Tabela 5.2, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

Apesar da conversão desta reação e da incorporação do monômero terem sido satisfatórias, não foi alcançado um comportamento controlado na síntese do copolímero. As reações de acoplamento estão ocorrendo com considerável intensidade. Assim, buscou-se uma forma de diminuir sua ocorrência. Num primeiro momento, pensou-se em diminuir a concentração de cobre pela metade, conforme observado na Entrada 2 da Tabela 5.2. A polidispersidade diminuiu consideravelmente e o cromatograma de SEC

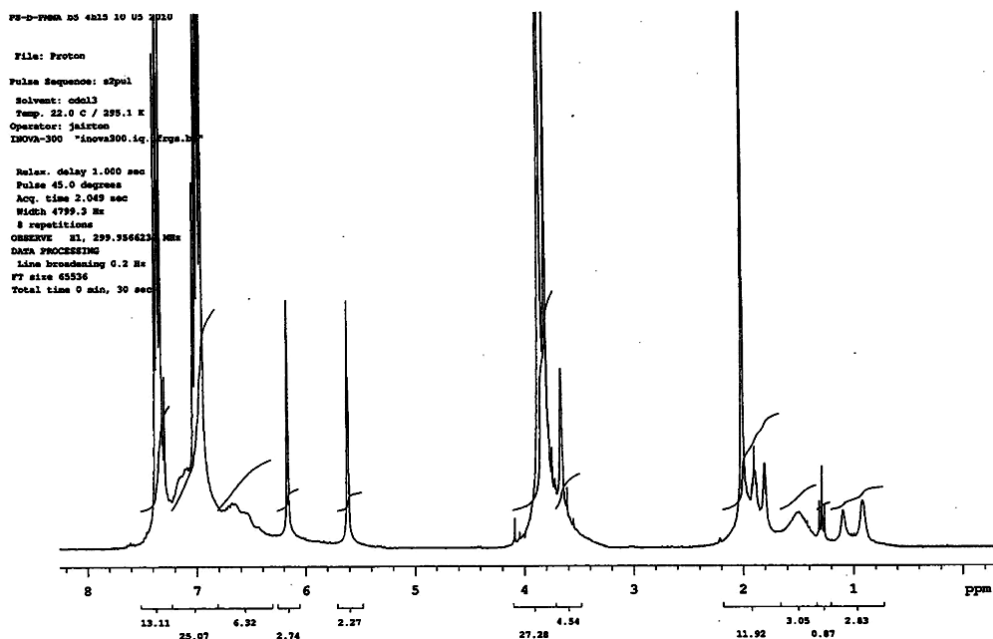
apresentou um sinal monomodal, comprovando o fato de que a diminuição da concentração de cobre leva a uma diminuição da ocorrência de transferências e da perda do sítio dormente. A conversão de metacrilato foi quantitativa, entretanto, houve aumento da polidispersidade.

O próximo passo foi a tentativa de diminuir a polidispersidade de 1.48. Para evitar ocorrência de reações de acoplamento devido à alta conversão, decidiu-se manter a mesma concentração de cobre, 27 ppm, alterando-se a concentração de monômero. Com isso, a viscosidade do meio reacional torna-se menor, facilitando o equilíbrio da reação e promovendo um maior controle massa *versus* conversão. As condições desta reação estão relatadas na Entrada 3 da Tabela 5.2.

Analisando-se os cromatogramas das Entradas 3 e 4 na Figura 5.5, observa-se que os copolímeros obtidos apresentaram sinais com polidispersidades estreitas, mas houve problemas no sistema de iniciação do segundo bloco, fato este comprovado pela existência de um sinal de massa menor, em torno de 12.000 Da, referente ao homopolímero PS. Observa-se ainda uma grande discrepância entre o $Mn_{teórico}$, 17600 Da em 4h (Entrada 3) e 28300 Da em 23h (Entrada 4) (calculado pela conversão observada nos espectros de RMN¹H, Figura 5.6a e 5.6b) e o Mn detectado na análise, 53000 em 4h e 54500 Da em 23h. Isto demonstra claramente uma perda do controle da reação, nessa concentração de monômero.

Com isso, verifica-se que, a melhor condição para obtenção do copolímero PS-*b*-PMMA é a da Entrada 2 da Tabela 5.2, sendo que suas condições serão a base para os testes de copolimerização ATRP-ARGET com outros monômeros.

a)



b)

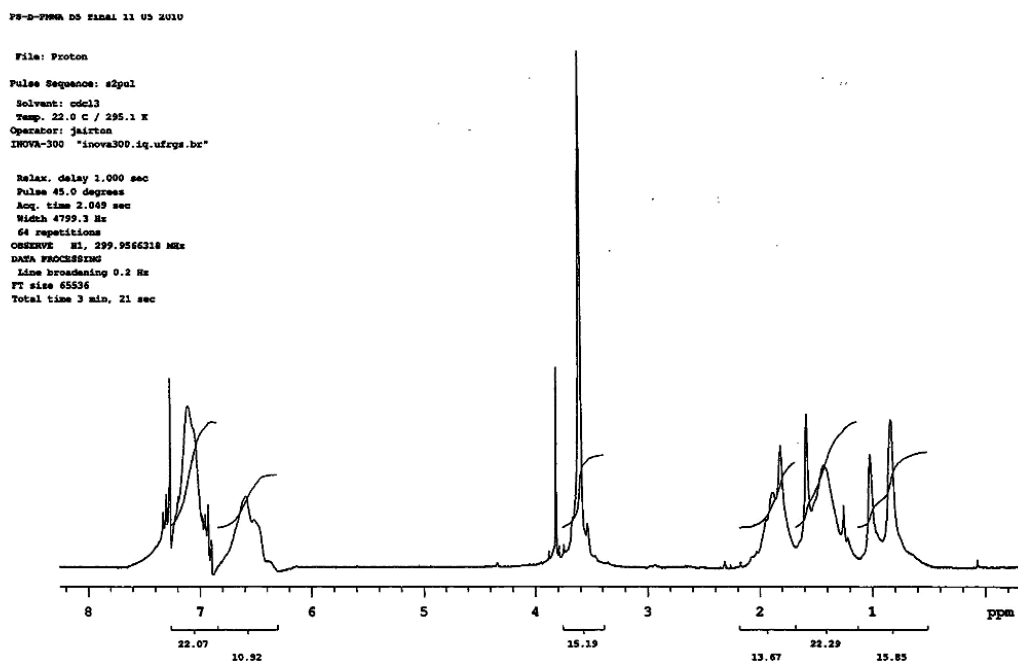


Figura 5.6 - Espectro de RMN¹H da polimerização das Entradas 3(a) e 4(b), Tabela 5.2. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz. Cálculo de conversão: $[12000 \times (\text{integral } 3.6\text{ppm}/3)] / (\text{integral } 6.6\text{ppm}/2) / (187 \times M_{\text{monômero}})$.

5.2.1 Ajustes da reação ATRP-ARGET

O próximo passo do trabalho foi a otimização da reação ATRP-ARGET. Considerando que ainda não se obteve copolímeros de metacrilato que possuam longos segmentos metacrílicos e bom controle de massa molar, decidiu-se testar alguns procedimentos recentes descritos na literatura^{67,72}. Um destes testes é a utilização de 10% de estireno em relação ao número de mols de metacrilato de metila para facilitar a polimerização ATRP-ARGET deste tipo de monômero. Outro teste foi a utilização de um excesso de ligante (PMDETA) como redutor, tornando desnecessária a adição de 2-etilhexanoato de estanho (II). Os testes realizados na obtenção do copolímero PS-b-PMMA são descritos na Tabela 5.3. O macroiniciador utilizado tem $M_n = 19200$ Da e polidispersidade 1.22 (Entrada 1).

Tabela 5.3 – Síntese do copolímero PS-b-PMMA utilizando 2-etilhexanoato de estanho (II) e PMDETA como redutores

	Razão [M]:[PS]:[Cu]:[L]:[Red]	Tempo (h)	Conversão (%)	M_n teórico (Da)	M_n (Da)	M_w/M_n
1	*	24	50	-	19200	1.22
2	72:1:0,01:0,1:0,1	21	33	21600	23000	1.25
3	72:1:0,01:0,1:0,1	16	0	19200	21400	1.23
4	624:1:3:8,3:0	2,5	61	57500	47500	1.63
5	624:1:3:8,3:0	1	12	26400	27000	1.21

Reação 1: macroiniciador PS $M_n=19200$ Da. Reações 2([MMA]=6M, [S]=0,66M) e 3 ([MMA]=6,33M, [S]=0,33M): adição de estireno (10 e 5%), segundo literatura⁶⁷. Reações 4 e 5: uso de excesso de PMDETA como redutor, segundo literatura⁷²; [MMA]=4,8M.

As Entradas 2 e 3 representam reações baseadas na literatura⁶⁷, onde se afirma que a adição de 10% de estireno ao metacrilato de metila permite a homopolimerização ATRP-ARGET deste monômero de maneira controlada e satisfatória. Uma vez que o estireno gera radicais menos reativos que os radicais terciários do metacrilato de metila, a adição deste monômero promove uma diminuição na taxa de iniciação, levando a um crescimento mais homogêneo das cadeias poliméricas³³. Decidiu-se aplicar esta técnica para

obtenção de copolímeros em bloco de MMA. A reação da Entrada 2 produziu, ao final de 21h o polímero PS₁₈₄-b-P(MMA₂₀-co-S₂) (determinado por RMN¹H, Figura 5.7), de Mn teórico = 21600 Da, valor próximo da massa molecular numérico médio determinado por SEC, Mn = 23000.

Na Entrada 3, onde foi utilizado 5% de estireno, nem mesmo houve incorporação de MMA, de acordo com o espectro de RMN¹H (não apresentado).

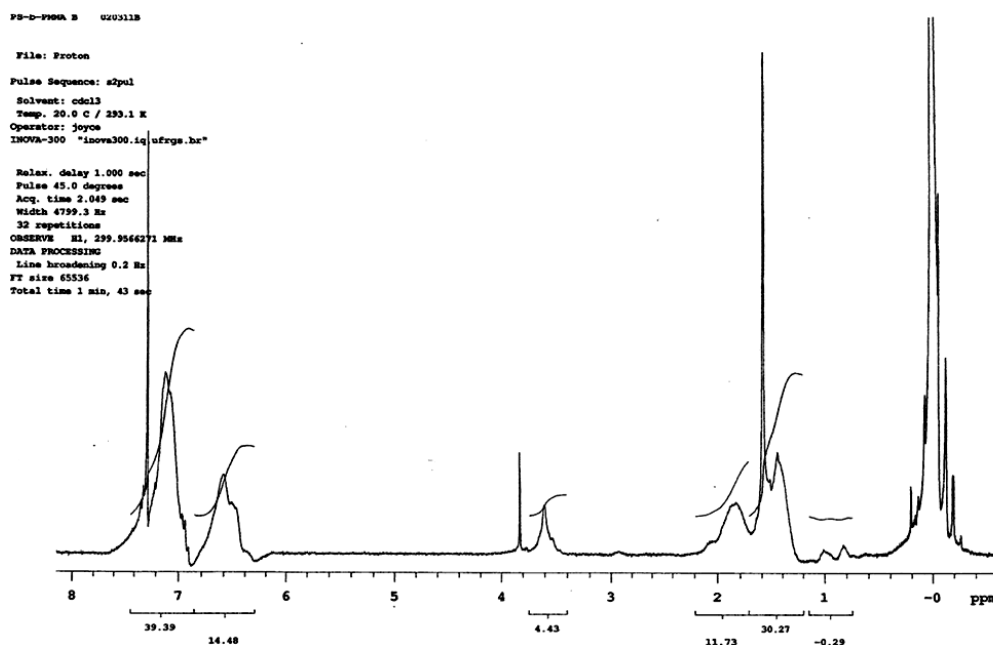


Figura 5.7 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.3. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

As reações descritas nas Entradas 4 e 5 foram realizadas utilizando o método descrito por Matyjaszewski⁷² em 2009 trocando-se o redutor 2-etilhexanoato de estanho(II) pelo próprio ligante em excesso. A concentração de monômero utilizada foi 4,8 M, a 90°C e a proporção [MMA]:[PS]:[CuBr₂]:[PMDETA] = 624:1:3:8,3. A composição dos polímeros foi determinada a partir da integração dos espectros de RMN¹H (Entrada 4: Figura 5.8, Entrada 5: Figura 5.9), e com base nela, determinou-se o Mn_{teórico} e a composição do copolímero. Os cromatogramas de SEC do macroiniciador e dos dois copolímeros sintetizados desta maneira estão representados na Figura 5.10.

Observa-se uma certa concordância entre os valores de $Mn_{teórico}$ (Entrada 4: PS₁₈₄-b-PMMA₃₆₈, 57500 Da; Entrada 5: PS₁₈₄-b-PMMA₇₂, 26400 Da) e o Mn determinado por SEC (Entrada 4: PS₁₈₄-b-PMMA₃₆₈, 47500 Da; Entrada 5: PS₁₈₄-b-PMMA₇₂, 27000 Da).

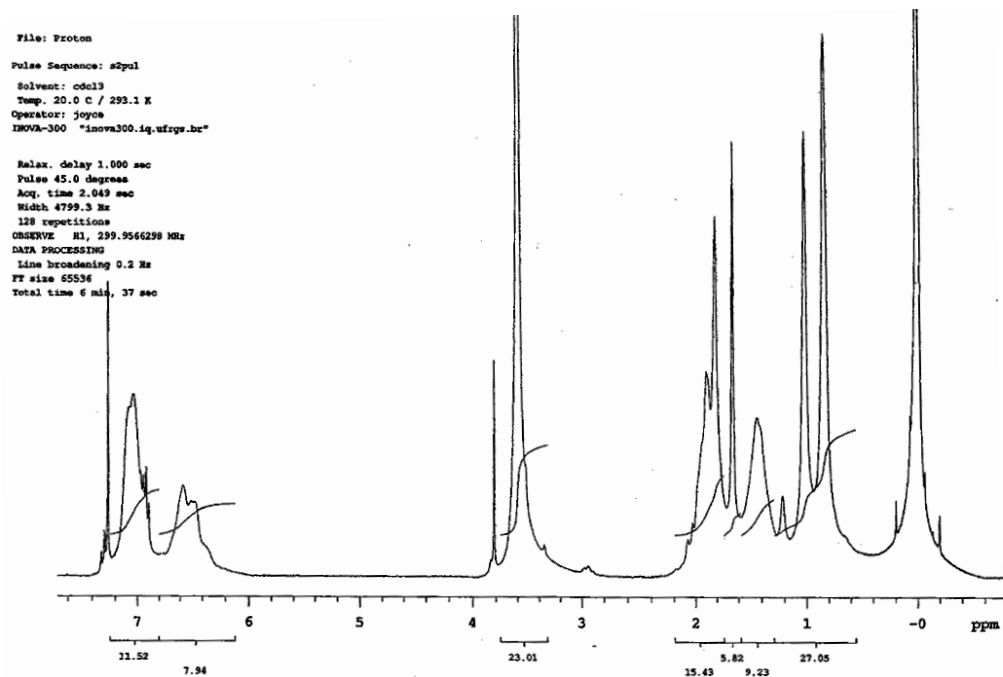


Figura 5.8 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 4, Tabela 5.3. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

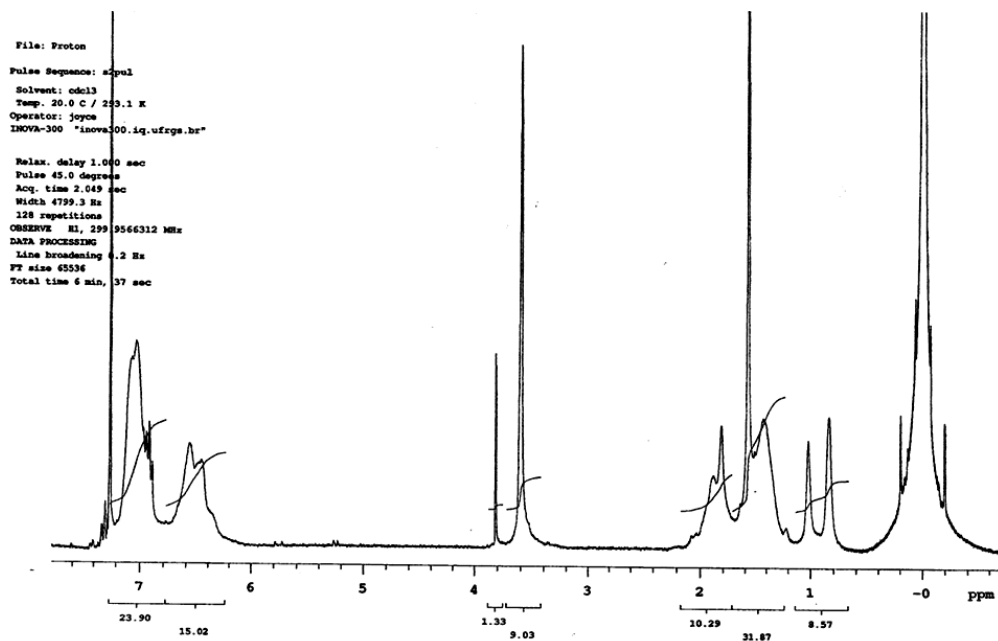


Figura 5.9 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 5, Tabela 5.3. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

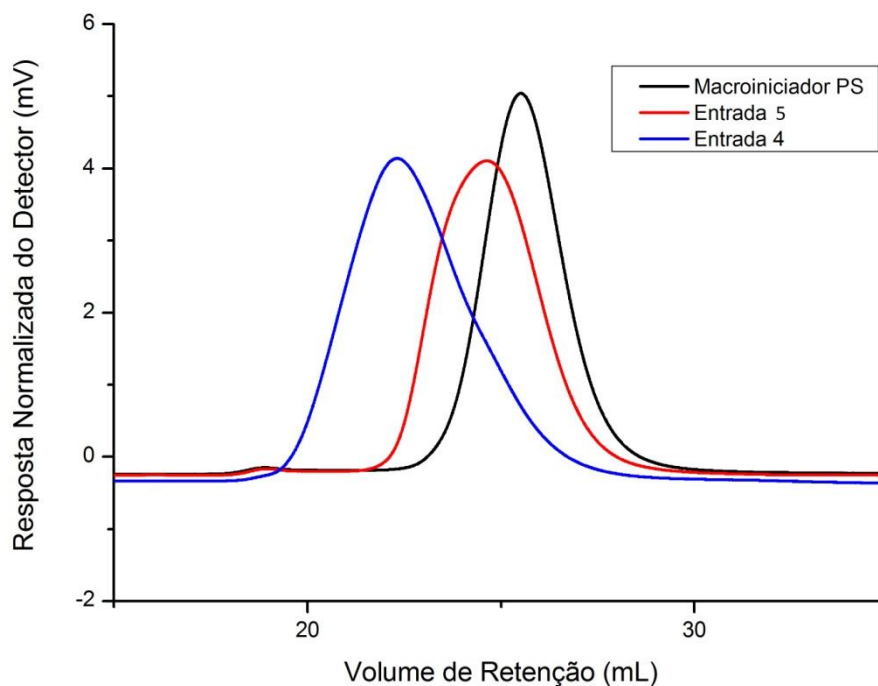


Figura 5.10 - Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 4 e 5 da Tabela 5.3, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

A reação da Entrada 4 foi encerrada em 2,5h, e a reação da Entrada 5, encerrada em 1h. Observa-se que em tempos de reação mais avançados começa a haver aumento da polidispersidade, o que leva a conclusão que a condição ideal é utilizar excesso de metacrilato de metila, em combinação com o encerramento precoce da reação.

Os melhores resultados foram, portanto, obtidos com as condições reacionais do método baseado no uso de excesso de ligante, que leva a polidispersidades e rendimentos similares em tempos consideravelmente menores.

Uma vez que as condições para a polimerização ATRP-ARGET do metacrilato de metila foram ajustadas, resolveu-se então reproduzi-las com outros monômeros metacrílicos contendo diferentes polaridades, como o metacrilato de solketila (Esquema 5.1) e o metacrilato de 2-esteariloxietila (Esquema 5.2).

5.3 Copolimerizações com metacrilato de solketila



Esquema 5.1 – Síntese do monômero metacrilato de solketila.

O monômero metacrilato de solketila (SMA), ou metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metila foi sintetizado através de uma esterificação clássica utilizando DCC (dicicloexilcarbodiimida) e DMAP (*N,N*-dimetilaminopiridina), onde os reagentes ácido e álcool foram ácido metacrílico e solketal. A razão molar álcool/ácido/DCC/DMAP usada foi 1/1/1/0,1. Os reagentes foram adicionados durante meia hora, a 0°C. A reação ocorreu sob agitação por 12 horas, em diclorometano. Ao final, a mistura reacional foi filtrada e concentrada em rotaevaporador. Após o SMA foi destilado e passado em alumina, com um rendimento de 70%. O espectro de RMN¹H apresenta os seguintes sinais. RMN¹H, 300 MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 6.2(s, HCH=, 1H), 5.6 (s, HCH=, 1H), 4.4(m, -CH-, 1H), 4.2(d, O-CH₂-, 2H), 4.1(dd, O-CH₂- anel, 1H), 3.8(dd, O-CH₂- anel, 1H), 2.0 (s, -CH₃, 3H), 1.4(d, CH₃-C-CH₃, 6H).

O SMA é um monômero mais polar que o metacrilato de metila e possui uma funcionalidade bastante interessante. O grupo solketila pode ser hidrolisado em meio ácido, dando origem a um diol, como é característico dos cetais. Devido a esta capacidade é possível, portanto, transformar o metacrilato de solketila em metacrilato de 2,3-dihidroxiopropila, ou DHPMA, com um processo de hidrólise ou, adicionalmente, transformar o poli(metacrilato de solketila) em poli(metacrilato de 2,3-dihidroxiopropila), PDHPMA, também chamado de poli(metacrilato de glicerol), PGMA, um polímero solúvel em água, e que cujos copolímeros podem apresentar interessantes características anfífilas.

Foram então realizadas copolimerizações ATRP-ARGET desse monômero, utilizando-se PS como macroiniciador e a mesma proporção molar

de cobre, ligante e redutor, otimizada nos experimentos com metacrilato de metila. Os resultados para o SMA são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Polimerização ATRP-ARGET do metacrilato de solketila

	Razão [M]:[PS]:[Cu ^I]:[L]:[Red]	Tempo (h)	Conversão (%)	M _n teórico (Da)	M _n (Da)	M _w /M _n
1	120:1:0,005:0,1:0,1	3	10	14.400	40.900	2,33
2	120:1:0,005:0,1:0,1	5	10	14.400	24.500	3,63

Entrada 1: PS₁₃₁-b-PSMA₁₂; Entrada 2: PS₁₃₁-b-PSMA₁₂; Concentração do monômero: 2,5 mol/L; Temperaturas: Entrada 1 – 90°C; Entrada 2 – 75°C; Ambas reações com 38 ppm de cobre.

O primeiro teste realizado foi a copolimerização do SMA a 90°C, temperatura comumente utilizada em polimerizações ATRP de metacrilato de metila. A incorporação do SMA foi comprovada pelo espectro de RMN¹H mostrado na Figura 5.11. Segmento poliestireno: RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 7.0 (m, **Ph-CH-CH₂**- *meta* e *para*, 3H), 6.5(m, **Ph-CH-CH₂**- *orto*, 2H), segmento polimetacrilato de solketila - RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 3.2 – 4.2 (m, **-CH-O-**, 1H; m, **-CH₂-O-CO**, 2H; m, **CH-CH₂-O-**, 2H), 1.0 (m, **CH₃-C-CH₂**-, cadeia, 3H). A região entre 1.1 e 2.4 ppm reúne uma sobreposição de sinais de poliestireno (m, **-CH₂-CH-**-, cadeia, 3H) e polimetacrilato de solketila (m, **-C-CH₂**-, cadeia, 2H; m, **CH₃-C-CH₃**, 6H). Considerando-se as integrais dos sinais em 7.0 ppm (3H de poliestireno) e 1.0 ppm (3H de polimetacrilato de solketila) verifica-se que a razão molar neste polímero entre unidades de estireno e de SMA é de 10. Isso indica que houve baixa conversão de monômero, gerando um copolímero em bloco assimétrico, PS₁₃₁-b-PSMA₁₂, isto é, um longo segmento de poliestireno e um segmento bastante curto de SMA.

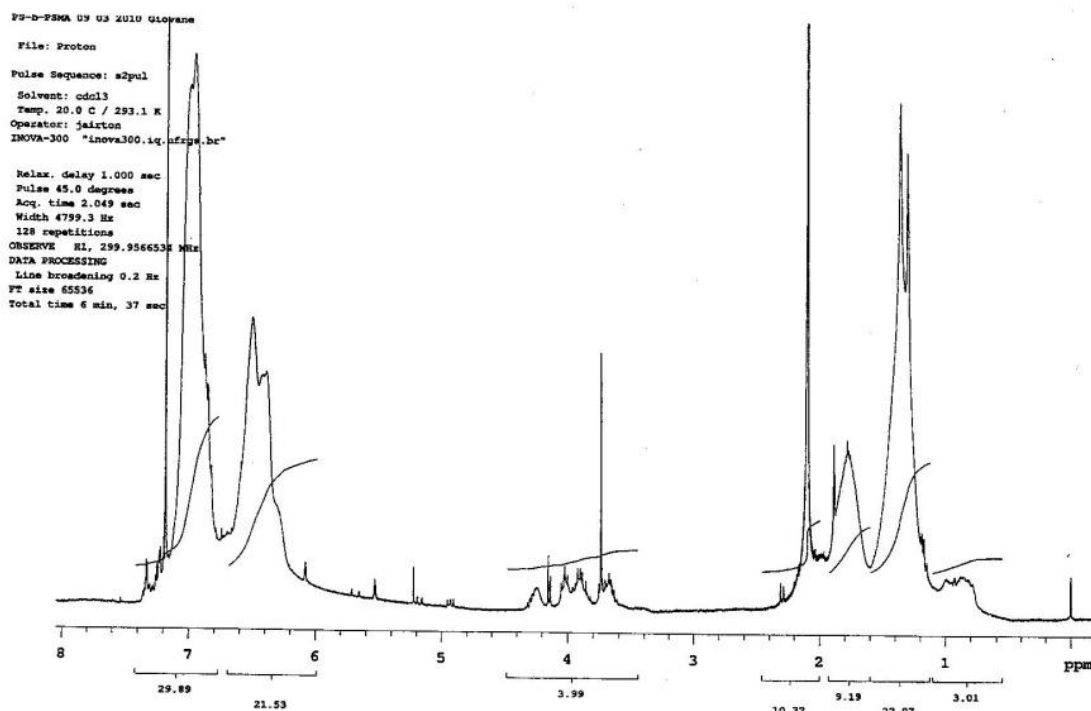


Figura 5.11 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 1, Tabela 5.4. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

A discrepância entre o Mn teórico, 14400, e o Mn determinado por SEC (Figura 5.12), 40900 Da, assim como a larga polidispersidade é provavelmente provocada devido à presença de impurezas, que levam a reações laterais. Entretanto deve-se considerar também que o estireno e o SMA possuem polaridades diferentes, com diferentes volumes hidrodinâmicos, causando uma variação em relação ao que seria esperado se a amostra fosse um homopolímero PS de mesma massa molar.

Observou-se ainda, através da análise de SEC, que o copolímero formado foi bastante polidisperso ($M_w/M_n = 2.33$). Trabalhos anteriores do grupo já demonstraram problemas em relação ao comportamento vivo deste monômero, na polimerização ATRP¹²⁰.

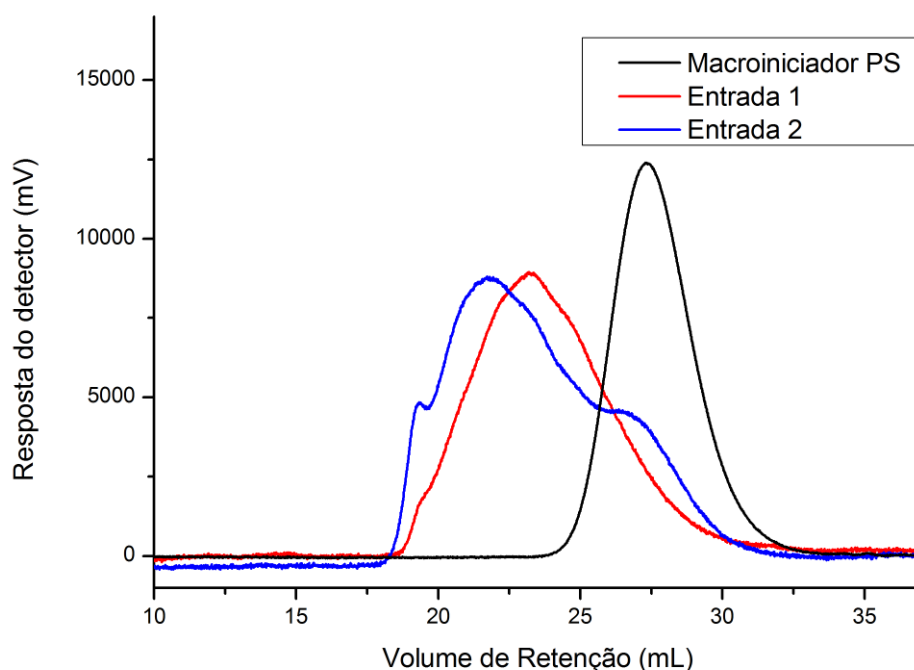


Figura 5.12 - Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 1 e 2 da Tabela 5.4, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

Numa tentativa de diminuir a ocorrência de terminações e transferências, decidiu-se ajustar a temperatura da reação, uma vez que, quanto mais baixa a temperatura, espera-se que a taxa de perda da funcionalidade promovida pelo cobre seja menor. Realizou-se então a tentativa descrita na entrada 2 da Tabela 5.4. A reação foi conduzida a 75°C, mas mesmo assim, a polidispersidade foi ainda mais alargada, com o valor de $M_w/M_n = 3.63$.

Como observado anteriormente, a polimerização do SMA ainda é problemática, mostrando falta de controle e produzindo materiais de polidispersidade larga. Uma possibilidade para tentar diminuir este problema foi a utilização de um macroiniciador PS com menor massa molar – 7.000 Da. Assim diminui-se a viscosidade do meio reacional, bem como os efeitos de terminação e transferência, elevando-se a taxa de propagação, uma vez que haverá maior concentração de sítios propagantes.

Foi sintetizado um poliestireno de massa molar 7.200 Da, pelo mesmo método ATRP-ARGET. Este macroiniciador apresentou-se monomodal e monodisperso ($M_w/M_n = 1,16$). Com este macroiniciador (Entrada 1, Tabela 5.5), foram realizadas as copolimerizações descritas na Tabela 5.5.

Com a concentração molar do monômero SMA de 1,6 mol/L (Entrada 2, Tabela 5.5) não foi observada formação de polímero, mesmo depois de 24h. Quando esta concentração foi aumentada para 2,5 mol/L, a mesma temperatura (90°C), ao final de 24h foi obtido um copolímero de massa 8600 Da, e polidispersidade 1,32 (Entrada 3, Tabela 5.5).

Tabela 5.5 – Síntese dos copolímeros PS-b-PSMA via ARGET

	Razão	Tempo	Conversão	M_n teórico	M_n (Da)	M_w/M_n
	[M]:[PS]:[Cu^I]:[L]:[Red]	(h)	(%)	(Da)		
1	*	24	50	7.400	7.200	1,16
2	72:1:0,01:0,1:0,1	24	-	-	-	-
3	72:1:0,01:0,1:0,1	24	10	8.800	8.600	1,32
4	72:1:0,01:0,1:0,1	4	13	9.200	10.500	1,35

Entrada 1: Macroiniciador; Entrada 2: não polimerizou; Concentração do monômero: 1,6 mol/L; Entrada 3: PS₇₀-b-PSMA₇. Concentração do Monômero: 2,5 mol/L. Entrada 4: PS₇₀-b-PSMA₉. Concentração do Monômero: 2,5 mol/L. Temperaturas: Entrada 2 – 90°C; Entrada 3 – 90°C; Entrada 4 – 100°C. Concentração de cobre: 30 ppm (Entrada 2) e 50 ppm (Entrada 3 e 4).

Considerando que o aumento da temperatura diminui o tempo de reação, e em consequência disso, sua polidispersidade, decidiu-se realizar a reação a 100°C, mantendo-se as condições da Entrada 3, para garantir a incorporação do SMA. O resultado está representado na Entrada 4, Tabela 5.5.

A Figura 5.13 mostra os cromatogramas de SEC do macroiniciador PS representado na Entrada 1, e dos copolímeros PS-b-PSMA representados nas Entradas 3 e 4 da Tabela 5.5. Observa-se um deslocamento do sinal para tempos de eluição menores, isto é, maiores massas molares, com uma polidispersidade de cerca de 1,3. A composição determinada por RMN¹H

mostra a baixa incorporação de monômero: Entrada 3 PS₇₀-b-PSMA₇, e Entrada 4 PS₇₀-b-PSMA₉.

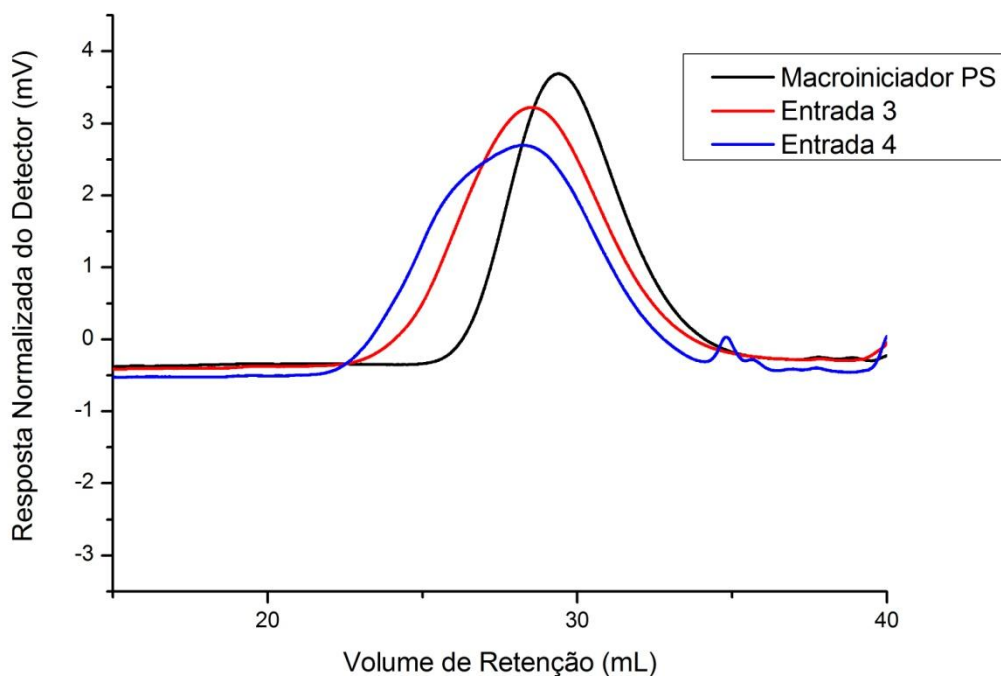


Figura 5.13. Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 3 e 4 da Tabela 5.5, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

Decidiu-se testar a metodologia com excesso de ligante também com o metacrilato de solketila (Tabela 5.6). De sua copolimerização resultou um material monodisperso ($M_w/M_n=1.22$) e monomodal (Figura 5.14). Foi o copolímero em bloco de SMA com polidispersidade mais estreita e melhor controle obtido até esta etapa do trabalho.

Pela integração de seus sinais no espectro de RMN¹H (Figura 5.15), e sabendo a massa molecular de seu macroiniciador, obtem-se a composição do copolímero: PS₁₈₄-b-PSMA₁₁, e o seu $M_{n\text{teórico}}= 21400$ Da, inferior ao valor experimental, 27058 Da. Essa diferença já foi observada anteriormente para este monômero, e podem ter relação com o volume hidrodinâmico do copolímero em solução.

Tabela 5.6 – Síntese do copolímero PS-b-PSMA pelo método ATRP-ARGET, utilizando PMDETA como redutor

	Copolímero	Tempo (h)	Conversão (%)	M_n teórico (Da)	M_n (Da)	M_w/M_n
1	PS-b-PSMA	2	2	21400	27000	1.22

Razão molar dos reagentes [M]:[PS]:[Cu^{II}]:[L] = 624:1:3:8,3

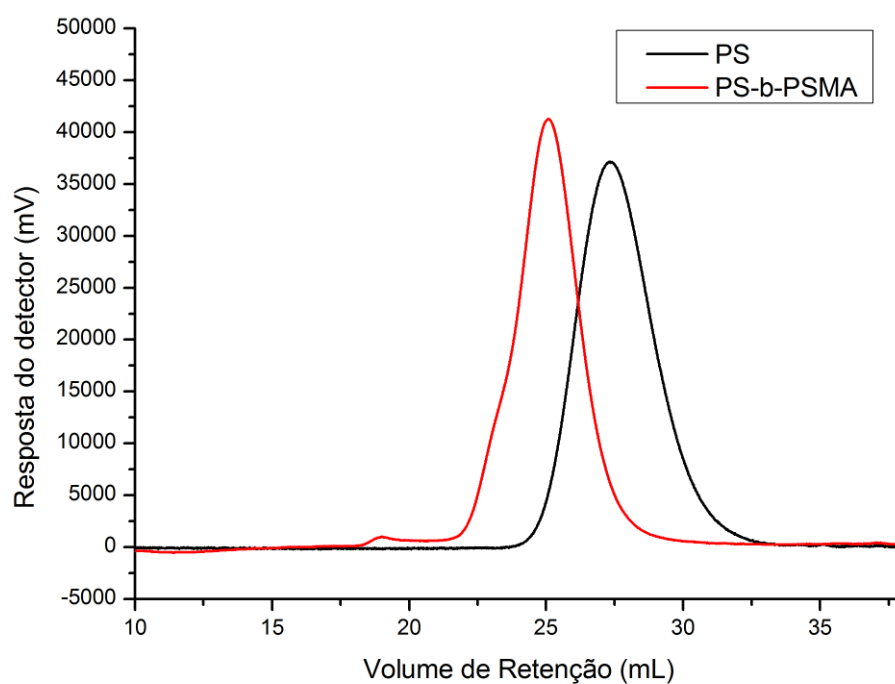


Figura 5.14. Cromatogramas de exclusão do copolímero da Tabela 5.6, e seu macroiniciador (PS, $M_n=19000$ Da) sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

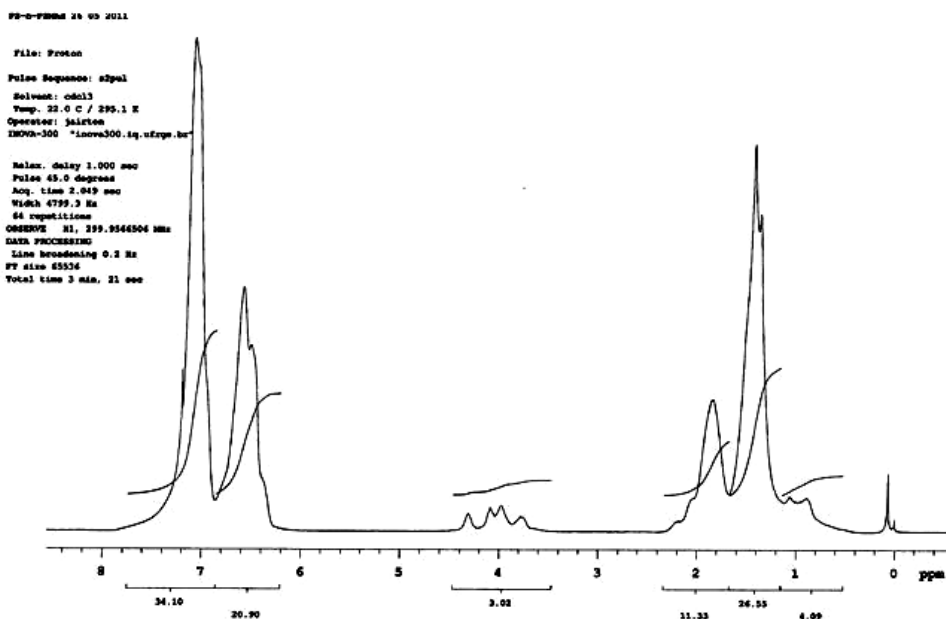


Figura 5.15 – Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 1, Tabela 5.6. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

A análise de DSC do material precipitado (Figura 5.16) mostra duas transições vítreas no segundo aquecimento, uma em torno de 58°C, e outra em torno de 90°C. A primeira provavelmente é referente ao segmento PSMA, e a segunda, ao segmento PS.

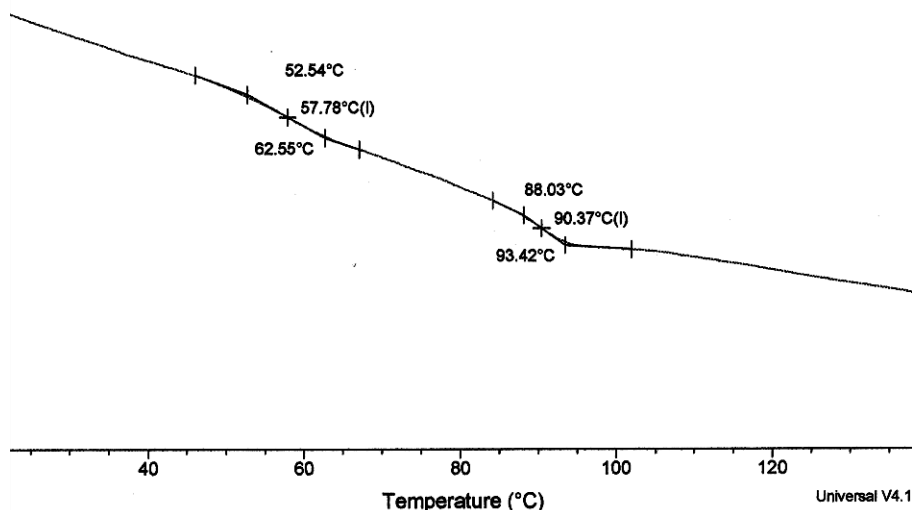


Figura 5.16 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-PSMA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painéis Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela TA Instruments.

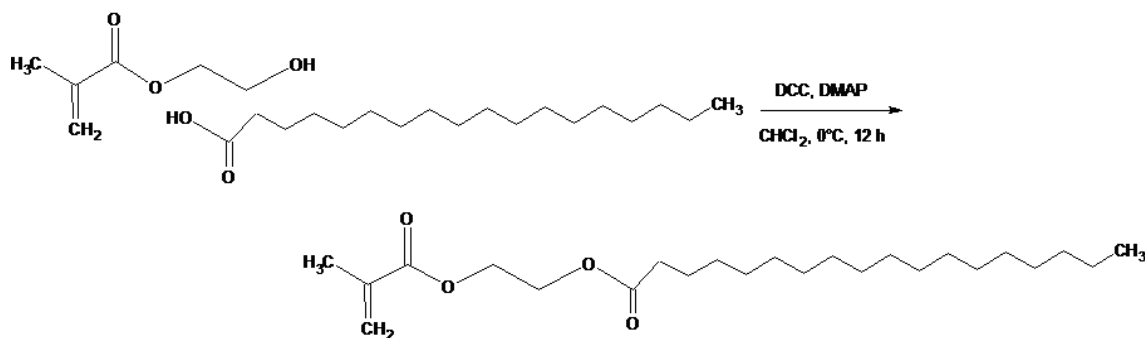
O valor observado de Tg para o PSMA está de acordo com a literatura¹²¹, que indica um valor em torno de 45°C.

5.4 Copolimerizações com metacrilato de 2-esteariloxietila

Sendo o SMA classificado como polar, e precursor de um polímero solúvel em água, decidiu-se fazer um contraponto, através do uso de um outro monômero, este bastante apolar, derivado de um ácido graxo, o 2-EMA ou metacrilato de 2-esteariloxietila.

O 2-EMA foi sintetizado pela esterificação entre o metacrilato de 2-hidroxieta, HEMA e o ácido esteárico, um ácido graxo de dezoito carbonos, saturado e de baixa polaridade (Esquema 5.2). O método utilizado foi, assim como no caso do SMA, uma esterificação com DCC e DMAP. A razão molar álcool/ácido/DCC/DMAP usada foi 1/1/1/0,1. Os reagentes foram adicionados durante meia hora, a 0°C. A reação foi realizada sob agitação por 12 horas, em diclorometano. Ao final a reação foi filtrada e concentrada em evaporador rotatório. Obteve-se um rendimento de 82%. O espectro de RMN¹H apresenta os seguintes sinais: RMN¹H 300MHz, CDCl₃ δ em ppm: δ 6.1(s, HC=C, cis, 1H), 5.6(s, HC=C, trans, 1H), 4.3(s, -O-CH₂-CH₂-O-, 4H), 2.3(t, -CH₂-COO-, 2H), 2.0(s, CH₃-C=CH₂, 3H), 1.6(m, -CH₂-CH₂-COO-, 2H), 1,3(m, -CH₂-, 24H), 0,9(t, -CH₂-CH₃, 3H).

Não há na literatura nenhum relato sobre sua polimerização por métodos ATRP ou ARGET. As condições utilizadas na polimerização estão descritas na Tabela 5.7.



Esquema 5.2 – Síntese do metacrilato de 2-esteariloxietila.

5.4.1 Síntese dos polímeros

Inicialmente foi realizada a homopolimerização ATRP-ARGET do monômero. Esta polimerização foi feita utilizando-se EBiB como iniciador, CuBr como sal ativador, PMDETA como ligante e 2-etilexanoato de estanho (II) como redutor, em anisol, a 80°C, chegando-se a um rendimento de 87% em 5 horas de reação. Entretanto, a análise de GPC mostra que a distribuição das massas molares tem um aspecto bimodal, o que mostra que a polimerização perdeu o controle e produziu polímeros por acoplamento.

O espectro de RMN¹H do polímero obtido é mostrado na Figura 5.17. A atribuição dos sinais é a seguinte: RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm; δ 4.4 (m, -O-CH₂-CH₂O-, 4H), 2.5 (m, CH₂-CH₂-COO-, 2H), 1.7 (m, CH₂-CH₂-CH₂-COO-, 2H), 1.4 (m, -CH₂- ácido graxo cadeia, -CH₃ cadeia polimérica, 33H), 0.9 (m, -CH₃ ácido graxo, 3H) e (m, -CH₂-C-CH₃ cadeia, 3H). Como é a alíquota final da reação, observam-se sinais do solvente anisol, em 7.4, 7.0 e 3.8 ppm.

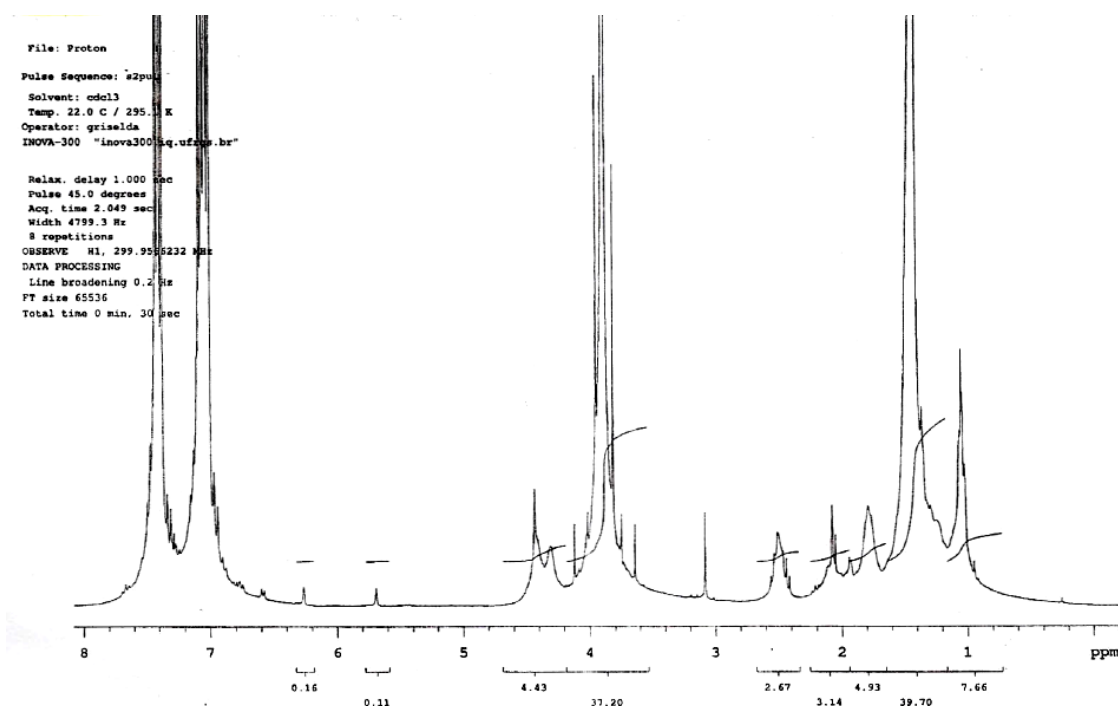


Figura 5.17 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 1, Tabela 5.7. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

O próximo passo foi produzir um copolímero em bloco, utilizando poliestireno como macroiniciador (Tabela 5.7, Entrada 2). O PS utilizado tem um $M_n=12000$ Da, $M_w/M_n=1,20$ e foi obtido também através de ATRP-ARGET.

Tabela 5.7 – Síntese de polímeros com metacrilato de 2-esteariloxietila via ATRP-ARGET

	Razão [M]:[I]:[Cu]:[L]:[Red]	Tempo (h)	Conversão (%)	M_n teórico (Da)	M_n (Da)	M_w/M_n
1	45: 1:0,005:0,1:0,1	5	87	15.700	12.500	1,16
2	61:1:0,005:0,1:0,1	23	51	50.000	66.000	1,61

Entrada 1: P2-EMA₃₉; I = EBiB; Concentração do Monômero: 3 mol/L. Temperatura 80°C. A análise de GPC mostrou sinal bimodal, com $M_n=12500$ Da, $M_w/M_n=1,16$ e $M_n=65400$ Da, $M_w/M_n=1,76$. Entrada 2: PS₁₃₁-b-P2-EMA₆₁. Concentração do Monômero: 0,9 mol/L. Temperatura 90°C. Concentração de cobre 38 ppm.

A Figura 5.18 apresenta o espectro de RMN¹H do polímero, comprovando a incorporação do monômero 2-EMA. Segmento poliestireno: RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 7.1 (m, **Ph-CH-CH₂**- *meta* e *para*, 3H), 6.6(m, **Ph-CH-CH₂**- *orto*, 2H), 1.8 (m, Ph-**CH-CH₂**- , 1H), 1.4 (m, Ph-**CH-CH₂**- , 2H); segmento polimetacrilato de 2-esteariloxietila - RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 4.2 (m, -O-**CH₂-CH₂**-O-, 4H), 2.3 (m, CH₂-**CH₂**-COO-, 2H), 1.6 (m, CH₂-**CH₂**-CH₂-COO-, 2H), 1.3 (m, -**CH₂**- ácido graxo, cadeia, 30H), 0.9 (m, -**CH₃** ácido graxo, 3H) e (m, -**CH₂-C-CH₃** cadeia, 3H). O sinal em δ 4.9 ppm não foi identificado.

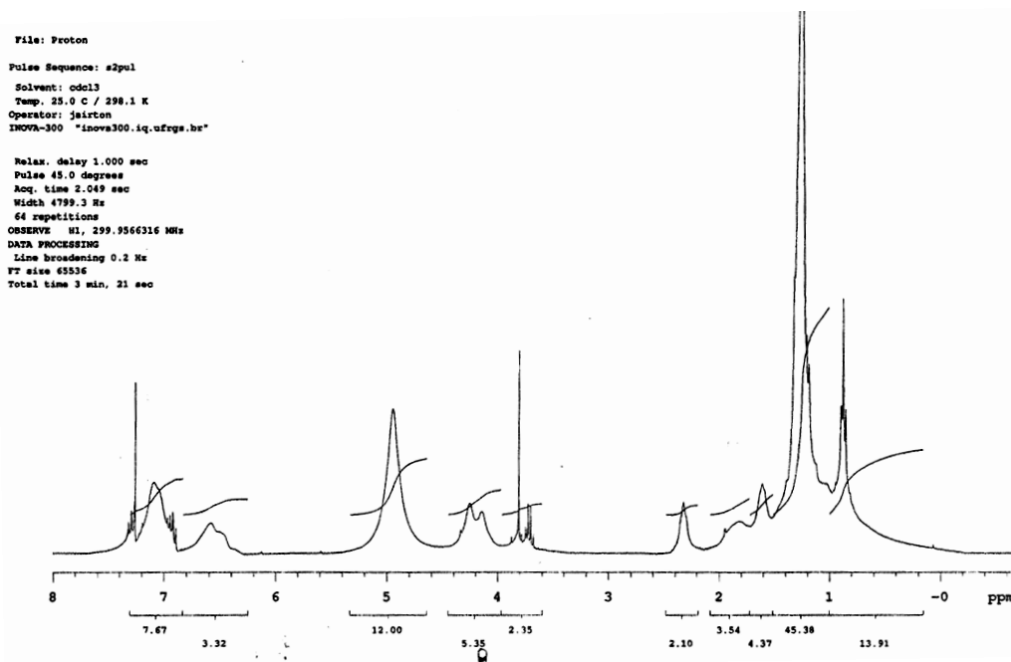


Figura 5.18 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.7. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

Considerando-se as integrais dos sinais em 6.6 ppm (2H de poliestireno) e o sinal em 4.2 ppm (4H de polimetacrilato de 2-esteariloxietila) verifica-se que a razão molar neste polímero entre unidades de estireno e de 2-EMA é de 1,2. Assim, o polímero obtido é identificado como sendo PS₁₁₅-b-P2EMA₉₆, e um Mn teórico de 50000 Da (12000 + [96x396]). Considerando que, pela Tabela 5.7, uma incorporação de 100% corresponderia a um copolímero PS₁₁₅-b-P2EMA₁₈₇, então pode-se dizer que a conversão da reação foi de 51%.

Observou-se uma polidispersidade de 1.61 (Figura 5.19), acima do aceitável para uma polimerização controlada, cujo limite é 1.5. Entretanto a curva é monomodal. Observa-se também diferença entre o Mn teórico (36000 Da) e o Mn determinado por SEC (66000 Da), provavelmente devido às diferenças de polaridade e solubilidade com o poliestireno, afetando o volume hidrodinâmico do copolímero em THF.

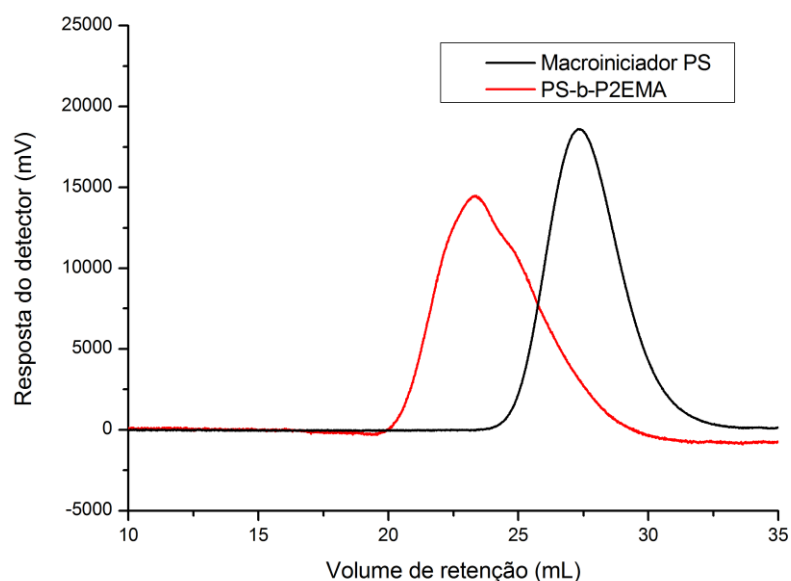


Figura 5.19 - Cromatogramas de exclusão de tamanho do copolímero da Tabela 5.7, e do macroiniciador (PS Mn=12000 Da). Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

5.4.2 Estudo cinético

Foi realizado um estudo cinético da polimerização do 2-EMA com macroiniciador de poliestireno. Para isso, foi produzido um poliestireno de massa 6000 Da.

Inicialmente foram realizadas duas reações ATRP-ARGET, com a razão monômero/macroiniciador/ligante/redutor/cobre de 30:1:0,1:0,1:0,01, a 90°C e uma concentração de monômero de 0,7 M. Em cada foi utilizado um ligante diferente, Me₆TREN e PMDETA. Não se observou, entretanto, nenhuma polimerização.

Partiu-se então para a obtenção do copolímero em bloco/aleatório, com a adição do monômero estireno, conforme descrito na literatura⁶⁷. A proporção estireno/metacrilato de 2-esteariloxietila/macroiniciador/ligante/redutor/cobre utilizada foi de 12:27:1:0,1:0,1:0,01. Observou-se crescimento da cadeia tanto na reação utilizando Me₆TREN (Mn=11100, PDI=1,38) quanto utilizando PMDETA (Mn= 13800, PDI=2.10), em 24 horas de reação. Entretanto, através

dos espectros de RMN de ^1H , observa-se que não houve consumo do 2-EMA, e que o crescimento da cadeia se deu apenas pelo estireno.

Devido ao insucesso da reação ATRP-ARGET decidiu-se então realizar a reação ATRP pelo método razão equimolar de macroiniciador, cobre e ligante. As tabelas 5.8 e 5.9 mostram as condições das reações.

Estes dados foram organizados para obtenção dos gráficos de logaritmo natural da razão [concentração inicial de monômero/concentração de monômero num dado tempo], em função do tempo (Figura 5.20). A linearidade deste gráfico nos indica uma cinética de pseudo-primeira ordem. Também foram produzidos gráficos de massa molecular numérica média em função da conversão do monômero (Figura 5.21). A linearidade destes gráficos indica, junto com o anterior, o comportamento de polimerização viva, esperado para que uma ATRP seja considerada satisfatória. A polidispersidade (Figuras 5.22) também manteve-se dentro de valores aceitáveis, em comparação com a literatura²⁵.

Tabela 5.8 - Síntese do copolímero PS-b-P2EMA via ATRP – Ligante Me_6TREN

Alíquota	Tempo (h)	Conversão (%)	$\ln ([M]_0/[M]_t)$	Mn	Mw/Mn
1	0,5	55	0,7985	8821	1,33
2	2	86	1,966	10107	1,53
3	6	99	4,605	10969	1,68
4	10,5	-	-	-	-
5	24	-	-	-	-

PS₅₇-b-P2EMA₃₀. Razão molar 2-EMA:PS:Me₆TREN:CuBr de 30:1:1:. Concentração de 2-EMA 0,84 M.

O domínio da polimerização deste tipo de monômero é de fundamental importância para a síntese de copolímeros em bloco que possuam polaridades radicalmente diferentes em sua cadeia, ou, ainda, para copolímeros que se comportem como “brushes”, uma vez que a longa cadeia do ácido graxo pode atuar com uma ramificação, fornecendo interessantes propriedades ao material produzido.

Tabela 5.9 - Síntese do copolímero PS-b-P2EMA via ATRP – Ligante PMDETA

Alíquota	Tempo (h)	Conversão (%)	$\ln ([M]_0/[M]_t)$	Mn	Mw/Mn
1	0,5	3	0,03	6908	1,18
2	2	39	0,49	8060	1,23
3	6	63	0,99	9929	1,36
4	24	99	4,605	12301	1,67

PS₅₇-b-P2EMA₃₀. Razão molar 2-EMA:PS:PMDETA:CuBr de 30:1:1:1. Concentração de 2-EMA 0,84 M.

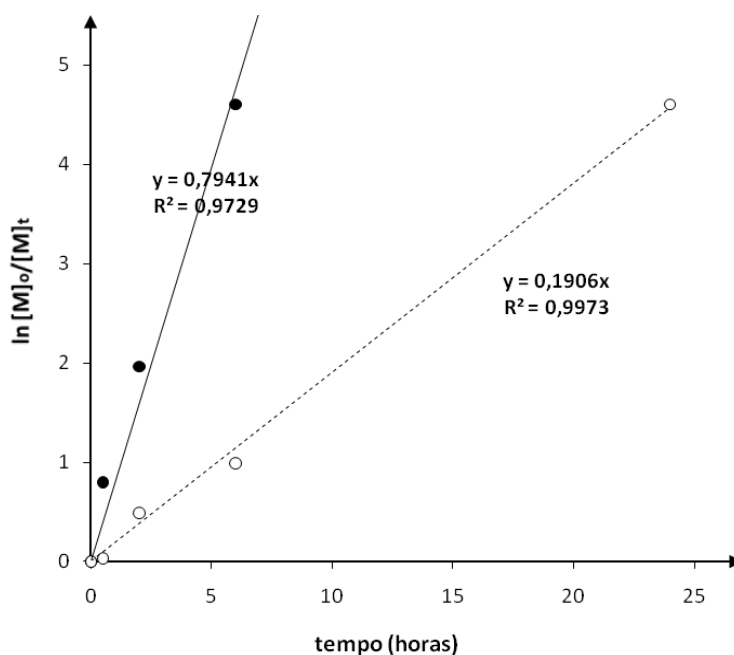


Figura 5.20 – Gráficos do logaritmo neperiano da razão [concentração inicial de monômero]/[concentração de monômero no tempo t], em função do tempo para a reação descrita na Tabela 5.8, utilizando Me₆TREN como ligante (●), e para a reação descrita na Tabela 5.9, utilizando PMDETA como ligante (○).

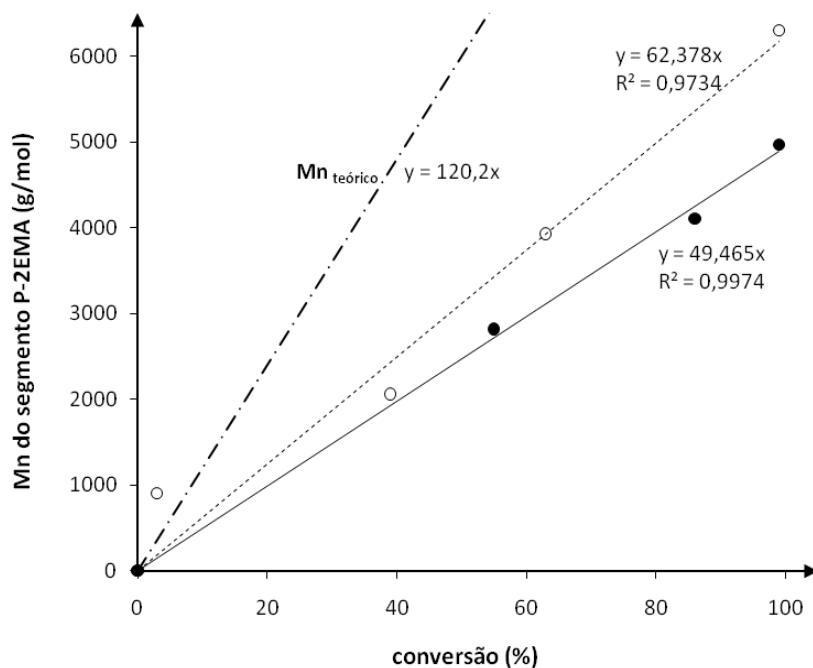


Figura 5.21 – Gráficos da massa molecular numérica média do segmento de P2-EMA em função da conversão da polimerização para a reação descrita na Tabela 5.8, utilizando Me₆TREN como ligante (●), e para a reação descrita na Tabela 5.9, utilizando PMDETA como ligante (○).

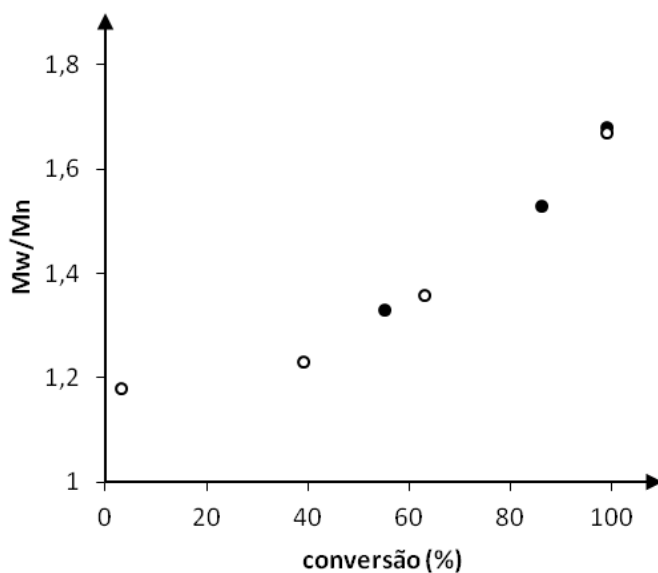


Figura 5.22 – Polidispersidade em função da conversão da polimerização para a reação descrita na Tabela 5.8, utilizando Me₆TREN como ligante (●), e para a reação descrita na Tabela 5.9, utilizando PMDETA como ligante (○).

5.4.3 Caracterização do copolímero PS-b-P2EMA

Com o objetivo de verificar o comportamento em solução do polímero PS-b-P2EMA, investigou-se os parâmetros de Mark Houwink, e os raios hidrodinâmicos, determinados no equipamento de GPC, através do detector de espalhamento de luz e viscosimétrico (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 – Parâmetros de Mark Houwink e raios hidrodinâmicos, determinados no equipamento de GPC

	Polímero	M_n (Da)	M_w/M_n	a	$\log K$	Rh (nm)
1	PS	12000	1.20	0,663	-3,6	3,134
2	PS-b-P2EMA	66000	1,61	0,704	-4,168	6,758
3	P2-EMA	-	-	0,154	-0,414	-

PS₁₃₁-b-P2-EMA₆₁. Concentração do Monômero: 0,9 mol/L. Temperatura 90°C. Concentração de cobre 38 ppm.

A Equação de Mark Houwink estabelece que a viscosidade intrínseca de um polímero é igual ao parâmetro K multiplicado pela sua massa molecular viscosimétrica média elevada ao parâmetro a . Segundo a literatura¹²², o parâmetro a está relacionado com o comportamento das cadeias do polímero em solução. Valores de a entre 0,5 e 0,8 estão relacionados a cadeias de boa solubilidade e enovelamento, e acima de 0,8, geralmente temos cadeias mais rígidas. Verifica-se que o parâmetro a observado para o PS na Entrada 1 da Tabela 5.10 está de acordo com o valor esperado, segundo a literatura¹²². O valor de a para o P-2EMA, por outro lado, é característico de cadeias muito flexíveis, e provavelmente está relacionado às suas ramificações de cadeias de ácido graxo. Finalmente, observa-se que o copolímero resultante tem a semelhante ao do PS, mostrando que o THF é um bom solvente para este copolímero.

Continuando-se a investigação do PS-b-P2EMA da Tabela 5.7, foi feita uma análise de DSC (Figura 5.23). Foram feitos dois aquecimentos, o primeiro de 0° até 150°C, e o segundo até 200°C, intercalados por um resfriamento. O

que se observa para este material é a ocorrência de um pico endotérmico, característico de uma fusão de domínio cristalino, em torno de 37°C, no primeiro aquecimento. Após, no resfriamento, aparece um sinal exotérmico em torno de 23°C, característico de uma cristalização. Finalmente, no segundo aquecimento, ocorre um novo sinal endotérmico, em temperatura levemente mais alta que o primeiro, em torno de 46°C.

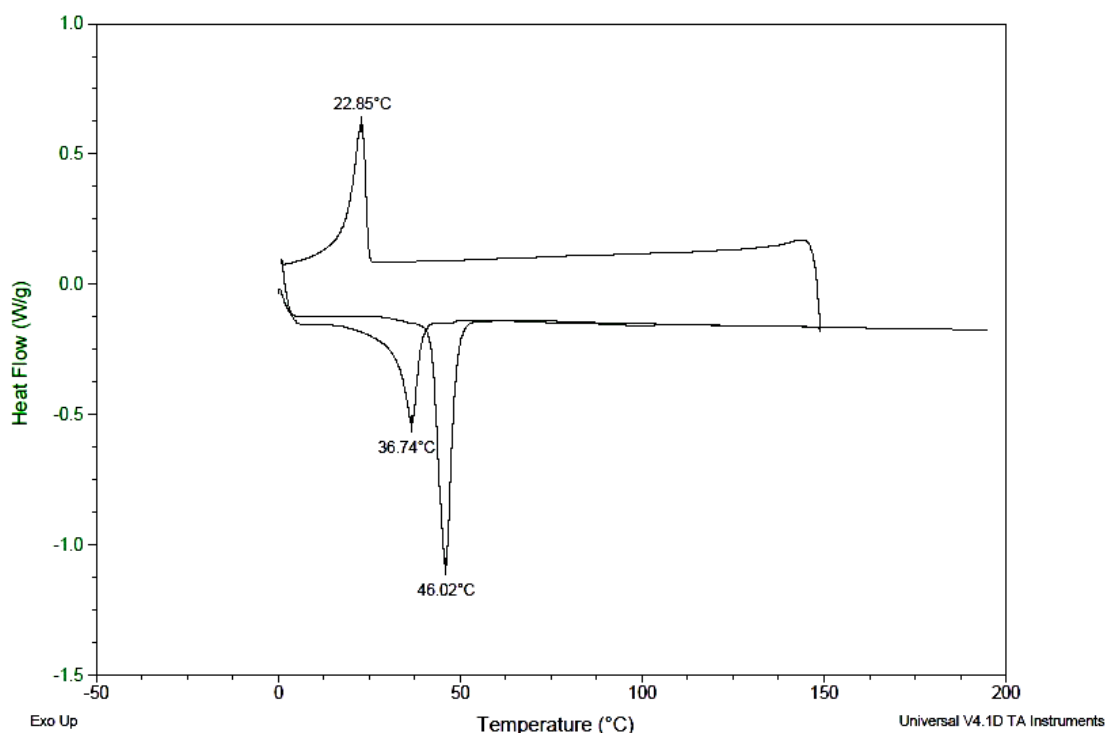


Figura 5.23 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-P2EMA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Panelas Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela TA Instruments.

Foi realizada também uma análise de DSC nas mesmas condições com o monômero metacrilato de 2-esteariloxietila. Observou-se que tanto a fusão de domínios cristalinos quanto a cristalização também ocorrem no monômero, porém em temperaturas um pouco mais baixas ($T_c=13^\circ\text{C}$, e $T_m=25^\circ\text{C}$). O termograma é apresentado na Figura 5.24.

Esta observação nos faz constatar a formação de domínios cristalinos neste copolímero, provavelmente envolvendo a acomodação das cadeias do ácido graxo entre si, uma vez que o segmento de poliestireno não pode

apresentar cristalinidade em função da ataticidade dos grupos fenila na cadeia. Já as cadeias do ácido esteárico podem formar pequenos arranjos cristalinos locais, uma vez que são lineares, extensas (dezoito carbonos), saturadas e não-ramificadas, o que lhe permitiria empacotamentos localizados, se a conformação da cadeia principal do copolímero permitir.

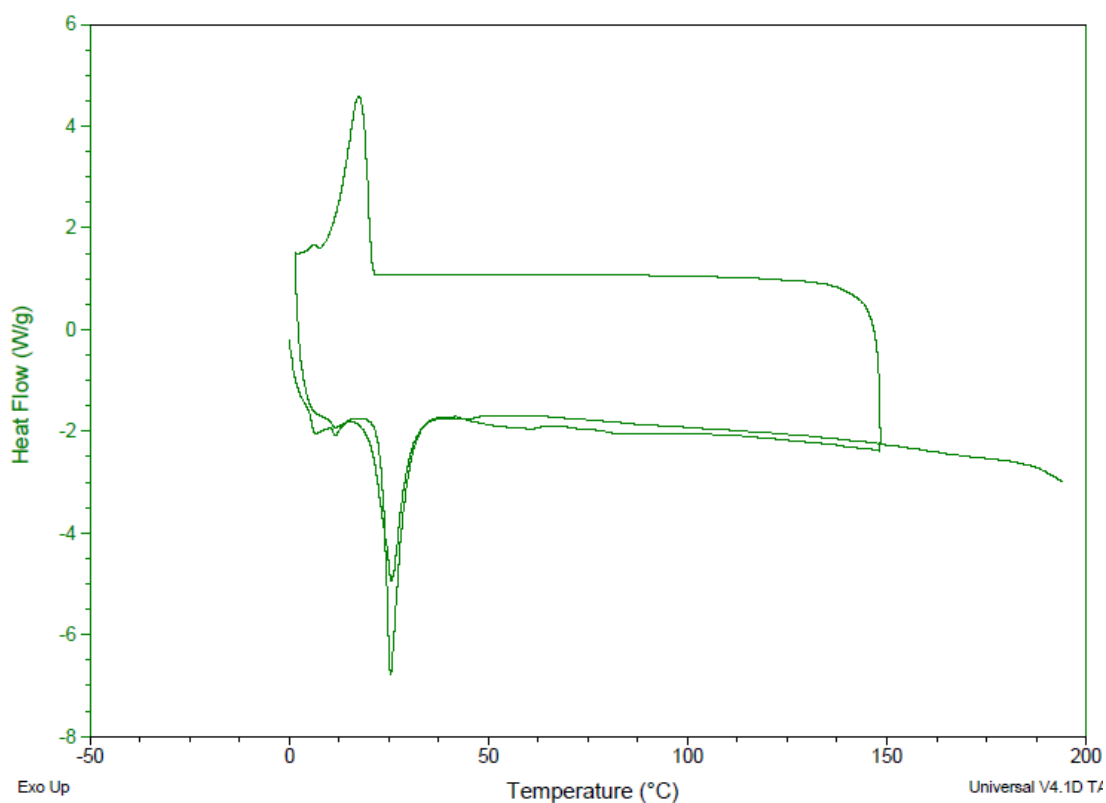


Figura 5.24 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do monômero 2-EMA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painéis Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela *TA Instruments*.

Não foi possível detectar claramente nenhuma transição vítrea pela análise de DSC. Realizou-se então uma análise de DMA para tal fim (Figura 5.25).

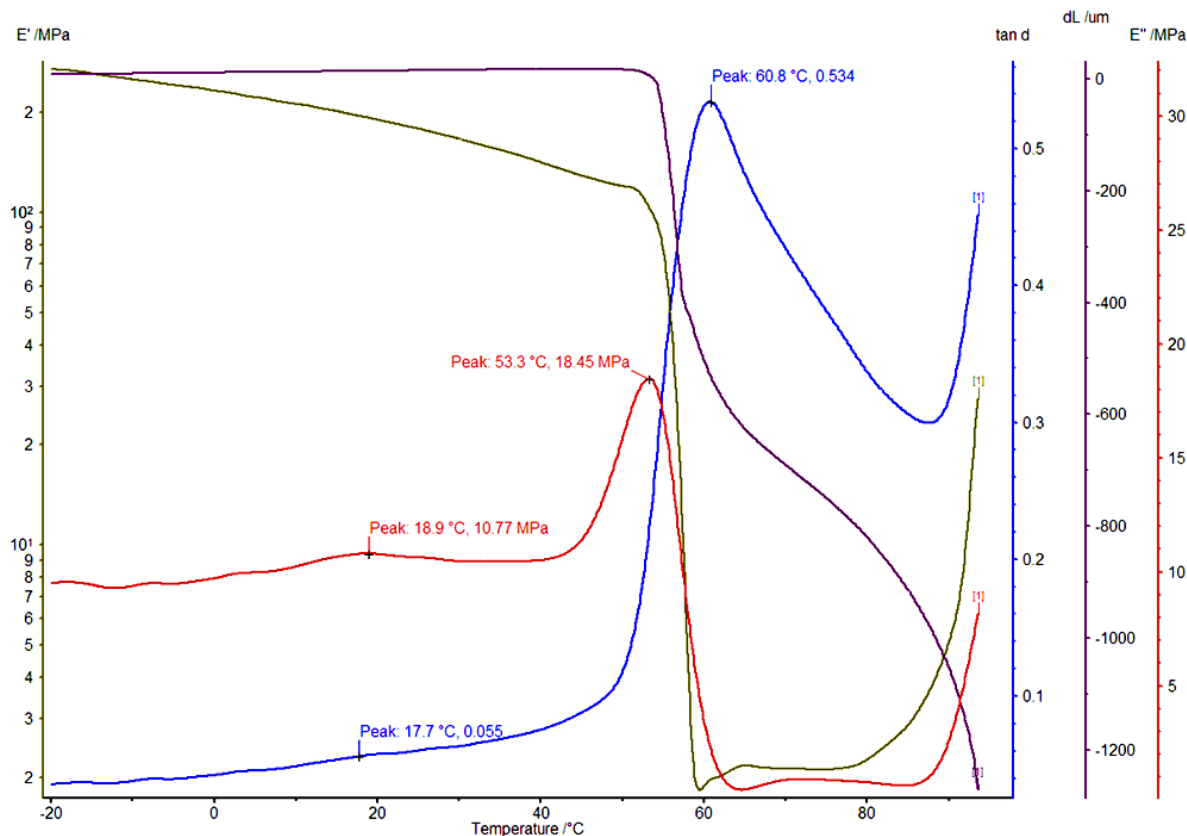


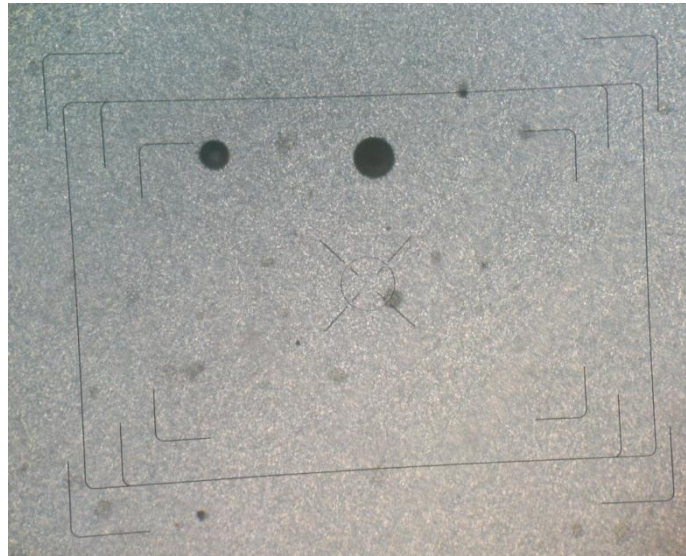
Figura 5.25 – Curvas de DMA (análise dinâmico-mecânica) do copolímero PS-b-P2EMA. O experimento foi realizado em um equipamento DMA 243C - Netzsch utilizando uma geometria de penetração de 3mm de diâmetro. As medidas foram realizadas dentro do regime viscoelástico linear utilizando 20µm de deformação. A varredura utilizada foi de -20 a 100°C, a uma taxa de 3°C/min.

Observa-se uma queda no módulo de armazenamento bastante pronunciada, em 60°C, e outra em 90°C. A primeira, em 60°C, é provavelmente a Tg do segmento P2-EMA, enquanto que em 90°C observa-se o que deve ser a Tg do segmento PS. Há também uma transição em torno dos 18°C, que deve ser relativa à fusão dos domínios cristalinos formados pelas cadeias laterais de ácido esteárico.

Estas transições diferentes mostram que o material possui domínios com propriedades diferentes. Provavelmente sua morfologia microscópica deveria ilustrar isso. Decidiu-se então realizar análises de microscopia com este copolímero.

Inicialmente foi feita uma análise em microscópio óptico dotado de luz polarizada e com sistema de aquecimento. As imagens são apresentadas na Figura 5.26.

A)



B)

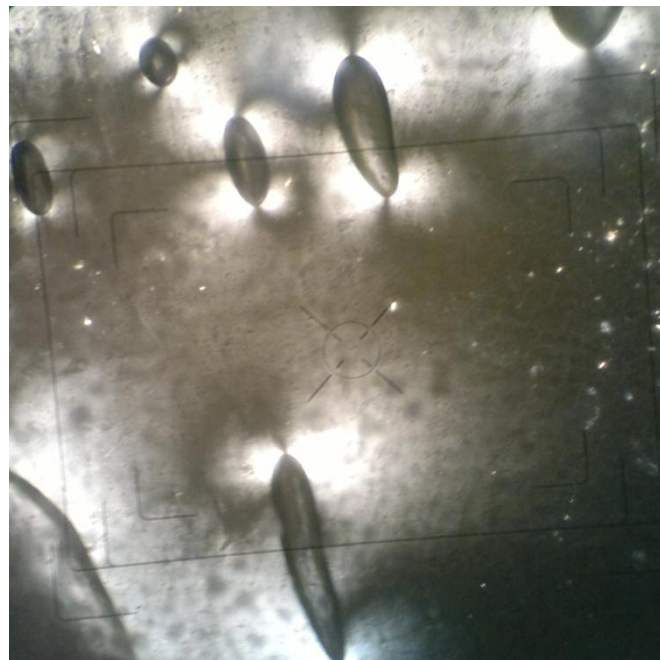


Figura 5.26 - Imagens de microscopia com luz polarizada obtidas por um microscópio óptico modelo Olympus BX 41 acoplado a uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-90 F 982 T, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A) Homopolímero P2-EMA; B) Copolímero em bloco PS-b-P2-EMA.

Abaixo de 41°C são observadas estruturas cristalinas, que se apresentam como domínios claros e brilhantes, tanto no homopolímero (Figura 5.26A) quanto no copolímero em bloco (Figura 5.26B). Quando os polímeros foram aquecidos, observou-se que em ambos os domínios cristalinos fundiam,

na temperatura de 41°C. Na verdade, a literatura¹²³ mostra que a temperatura de fusão do ácido esteárico (não ligado a cadeias poliméricas) está em torno de 45°C. O aspecto dos domínios amorfos no microscópio é totalmente escuro. Observam-se ainda alguns domínios esféricos ou ovais, que são bolhas de ar nos materiais.

Fez-se então uma análise de microscopia de força atômica, AFM, do material (Figura 5.27). A amostra foi analisada na forma de filme, preparado através de um aquecimento até em torno de 150°C e após um resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

A análise detectou a existência de domínios esferóides, com uma dureza maior que a matriz restante. Estes domínios apresentam certa regularidade, e parecem se tratar de núcleos de segmento poliestireno, uma vez que este material é mais rígido e se encontra em menor proporção. Entretanto, também podem se tratar de domínios cristalinos do segmento P2-EMA, uma vez que este demonstrou ter comportamento semicristalino.

Também foi realizada uma análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentada na Figura 5.28. Nesta imagem observam-se formações esféricas com tamanho de cerca de 1 µm, um pouco maiores que as formações mostradas pela AFM. Entretanto, deve-se considerar que a amostra analisada por MEV não estava na forma de um filme uniforme, e sim, foi o material precipitado diretamente analisado. Pode-se deduzir que na análise de AFM o que vemos são os mesmos domínios, porém, incrustados dentro da matriz. No MEV provavelmente tratam-se dos domínios com o PS-b-P2EMA que apresenta cristalinidade, em uma matriz não cristalina do copolímero. É possível que no centro das esferas encontrem-se os segmentos de PS, mais rígidos.

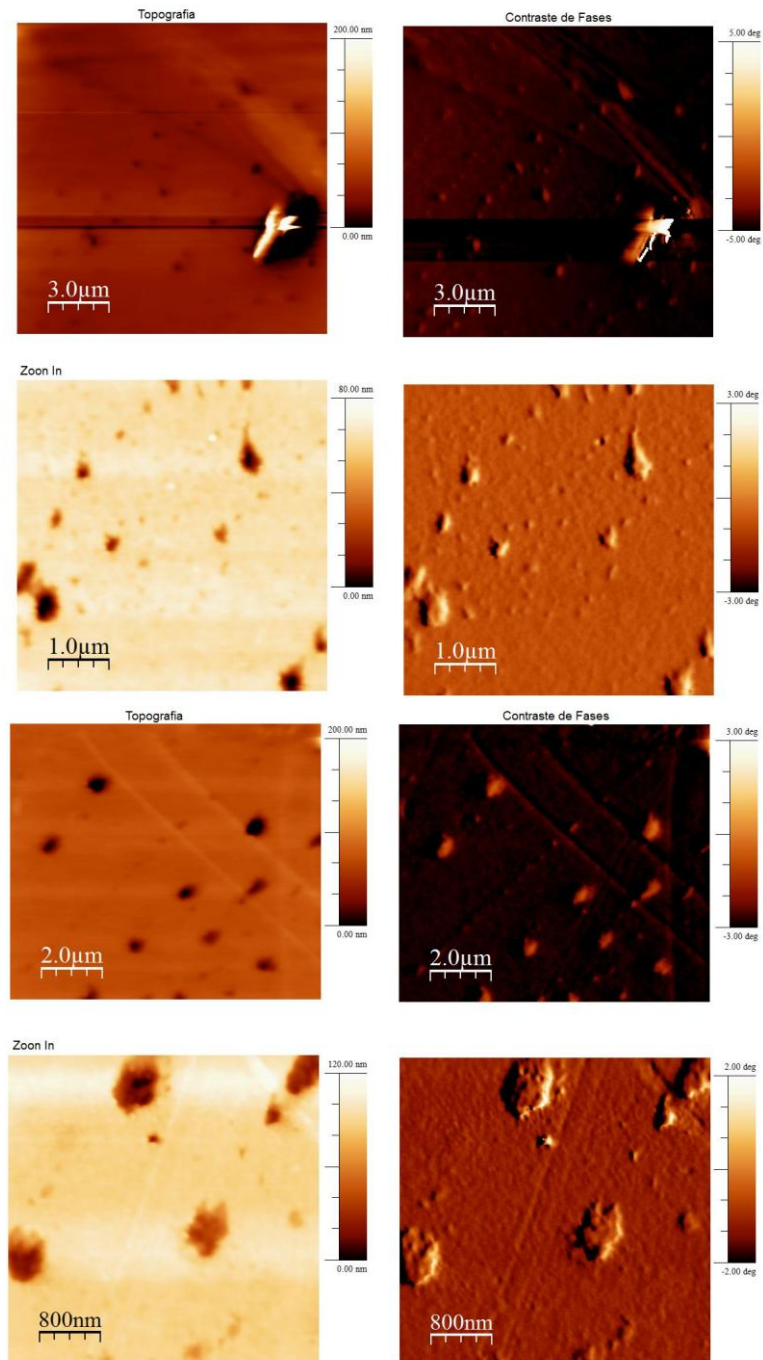


Figura 5.27 – Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) do copolímero PS-b-P2EMA. Foi utilizada uma ponta padrão de silício (Nanoworld), constante de mola de 40 N/m e frequência de ressonância de aproximadamente de 300 kHz. O equipamento foi operado em modo Acústico, no qual a sonda é colocada a oscilar próxima a sua frequência de ressonância e assim tateia a superfície da amostra durante a varredura. Equipamento utilizado: SPM Agilent 5500 AFM. A velocidade de varredura foi de uma linha por segundo e cada imagem teve resolução de 256 pixels x 256 pixels.

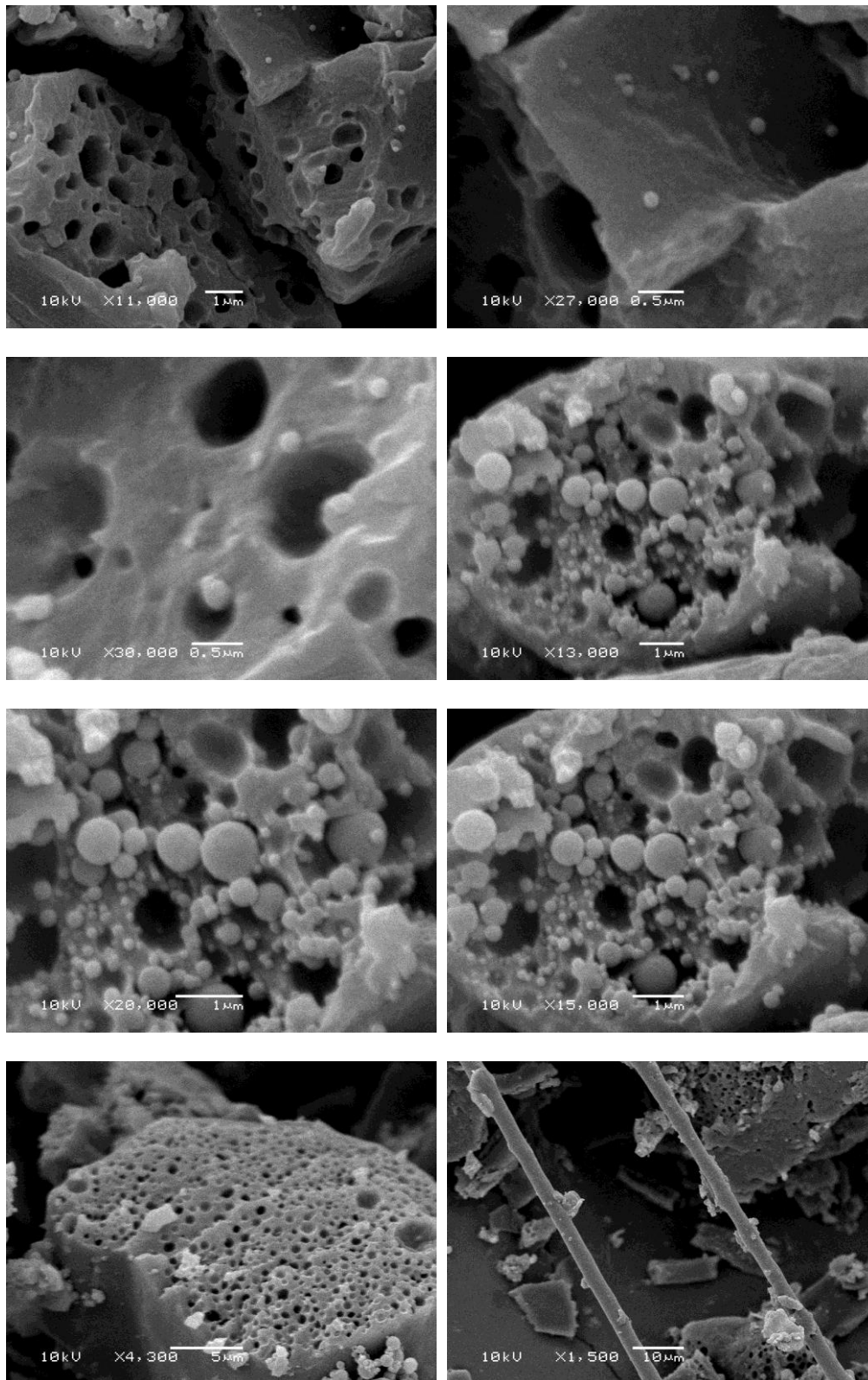


Figura 5.28 – Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do copolímero PS-b-P2EMA. A amostra foi caracterizada em um microscópio JSM 6060 JEOL, operando a uma aceleração de 1000 volts. A amostra foi fixada em uma fita condutora de carbono dupla face em *stubs* de alumínio e metalizadas (recobertas) com ouro.

5.5 Copolímeros com outros metacrilatos funcionalizados

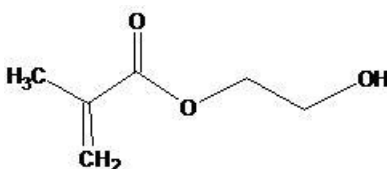
A Tabela 5.11 mostra as condições das reações realizadas para obtenção de outros copolímeros funcionalizados, baseando-se no método ATRP-ARGET com excesso de ligante, a partir de um macroiniciador PS, com $M_n = 19200$ Da e polidispersidade 1.22. Os comonômeros empregados foram metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), N-hidroxietilacrilamida (HEAA) e metacrilato de glicidila (GLM).

Tabela 5.11 – Síntese de diferentes copolímeros de PS pelo método ARGET, utilizando PMDETA como redutor

Copolímero	Tempo (h)	Conversão (%)	M_n teórico (Da)	M_n (Da)	M_w/M_n
1 PS-b-PHEMA	2	1	20000	26400	1.09
2 PS-b-PHEAA	2	7	23100	22800	1.29
3 PS-b-PGLM	0,5	-	-	(reticulou)	-
4 PS-b-PGLM	0,8	-	-	(bimodal)	-
5 PS-b-PGLM	1	20	20000	24100	1.14

Todas as reações a 90°C, exceto Entrada 5. Razões molares [M]:[PS]:[CuII]:[L] Entrada 1- 460:1:3:8,3; Entrada 2- 520:1:3:8,3; Entrada 3- 420:1:3:8,3; Entrada 4- 70:1:3:8,3; Entrada 5- 35:1:3:8,3. Concentrações de monômero: 1) 3,85M; 2) 4,35M; 3)3,53M; 4) 1,00M; 5) 0,54M.

5.5.1. Metacrilato de 2-hidroxietila como comonômero



Esquema 5.3 – Molécula do monômero metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA)

Utilizando o HEMA como comonômero conseguiu-se obter um material monodisperso ($M_w/M_n=1.09$) e monomodal (Figura 5.29) ao final de 2h, mas com baixa incorporação (Figura 5.30 – PS₁₈₄-b-PHEMA₅), provavelmente

devido a menor solubilidade do HEMA no meio reacional, pois este é um monômero bastante polar. Essa polaridade tem também um efeito pronunciado nos copolímeros que o contém. Em função disso, o isolamento por precipitação foi bastante difícil, uma vez que o copolímero se solubilizou em etanol e metanol, solventes comumente usados em precipitação de polímeros. O material obtido foi isolado por precipitação em água. Há a possibilidade de ter sido perdida uma grande parte do material. O M_n teórico é de 20000 Da, mas o M_n determinado por SEC é maior, 26400 Da. Provavelmente o copolímero deve ter algum tipo de agregação em THF, o solvente da análise.

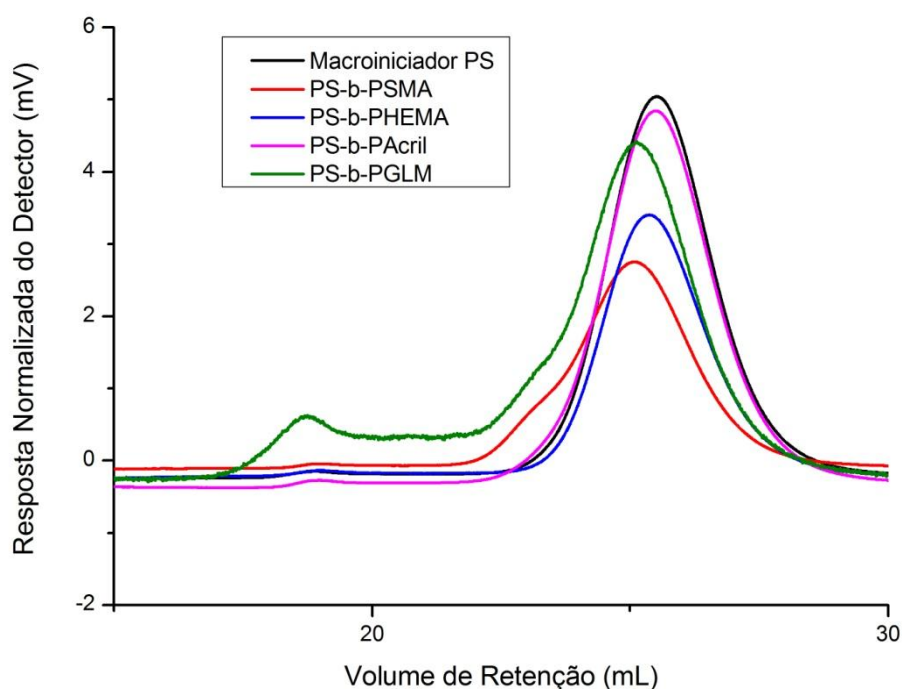


Figura 5.29 – Cromatogramas de exclusão de tamanho dos copolímeros das Entradas 1, 2, e 5 da Tabela 5.11, e seu macroiniciador, sobrepostos. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

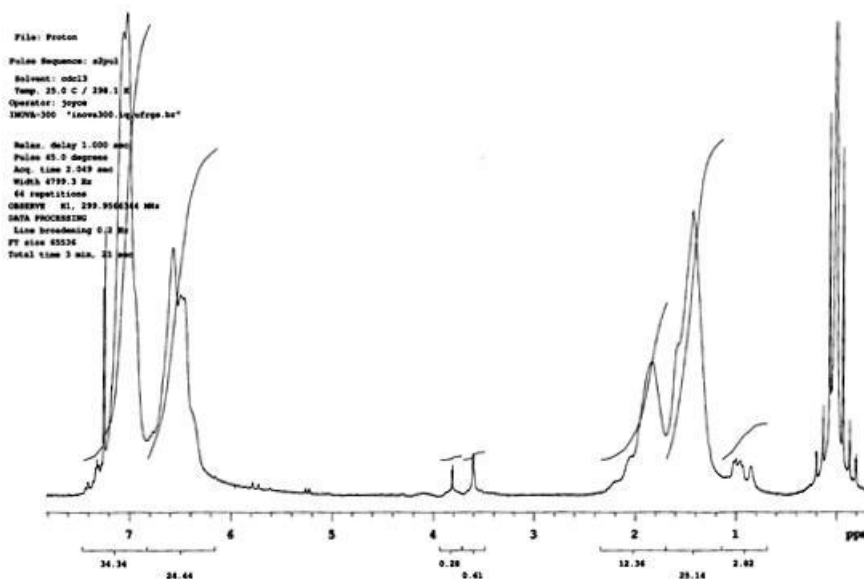


Figura 5.30 – Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.11. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

A análise de DSC (Figura 5.31) mostra apenas uma transição vítrea, em torno de 45°C, provavelmente pertencente ao segmento PHEMA. A T_g do segmento poliestireno, próximo de 100°C, não foi detectada.

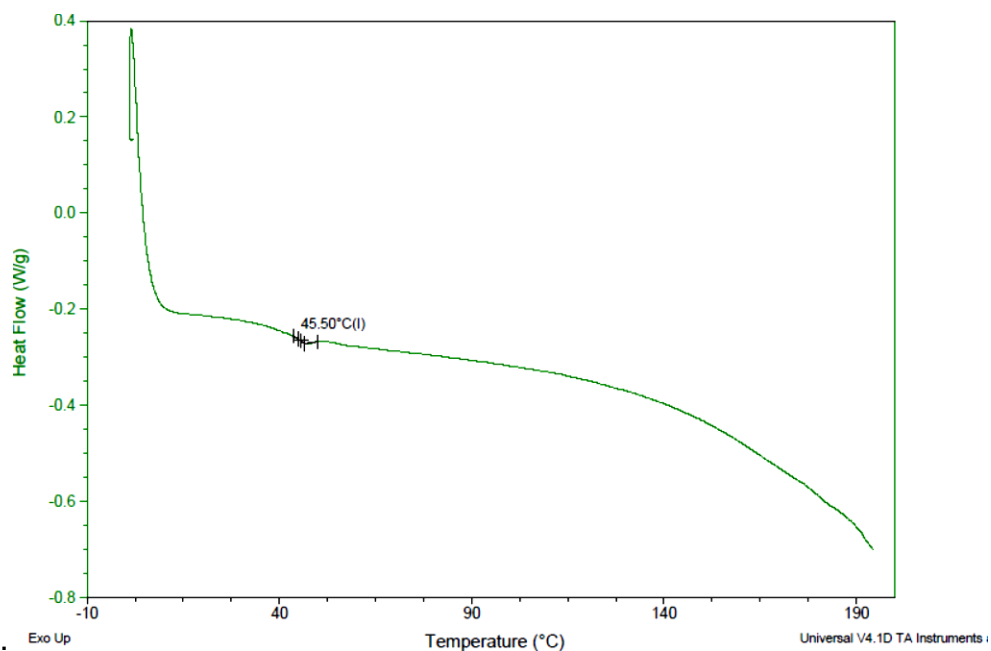
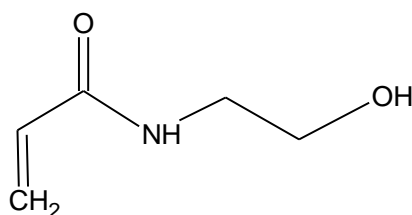


Figura 5.31 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-PHEMA (segundo aquecimento). Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/miN. Gás utilizado: nitrogênio, vazão de 50 mL/min. Painéis Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 TA Instruments.

5.5.2. *N*-hidroxietilacrilamida como comonômero



Esquema 5.4 – Molécula do monômero *N*-hidroxietilacrilamida (HEAA).

Este monômero é muito semelhante ao HEMA, sendo também bastante polar. Entretanto, ao invés de um éster, é uma amida, sendo mais resistente à hidrólise e com aplicações potenciais bastante interessantes. A copolimerização produziu um material monodisperso ($M_w/M_n=1.25$) e monomodal (Figura 5.29).

Pela integração dos sinais de seus metilenos no espectro de RMN¹H (Figura 5.32) entre 3.3 e 4.0 ppm, e sabendo a massa molecular de seu macroiniciador, obtem-se a composição do copolímero: PS₁₈₄-b-PHEAA₃₅, e o seu $M_{n\text{teórico}} = 23100$ Da, bastante próximo do experimental, 22800 Da.

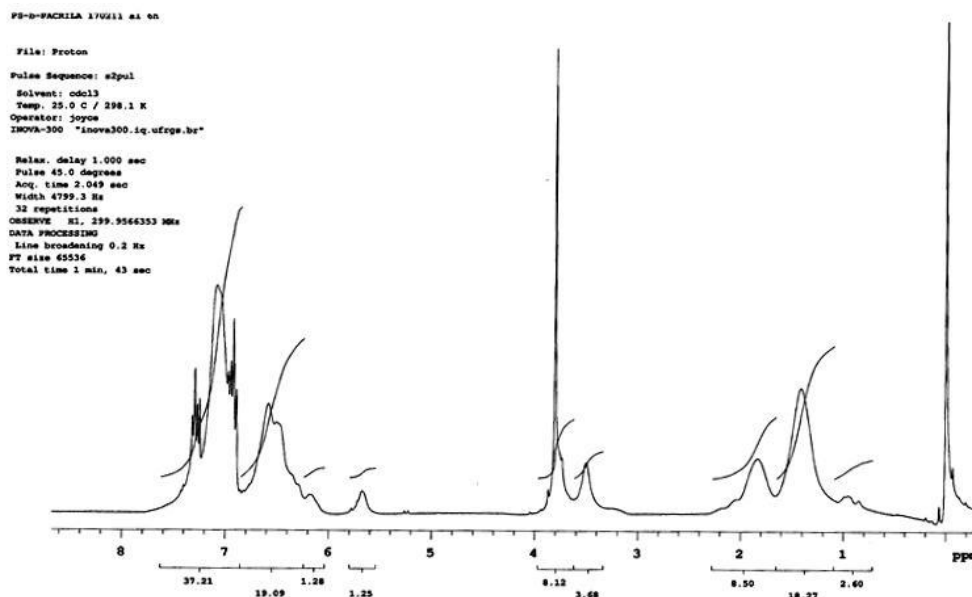


Figura 5.32 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.11. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

A análise de DSC do material precipitado (Figura 5.33) mostra duas transições vítreas em seu primeiro aquecimento, uma em torno de 44°C, e

outra em torno de 100°C. A primeira provavelmente é referente ao segmento PHEAA, e a segunda, ao segmento PS.

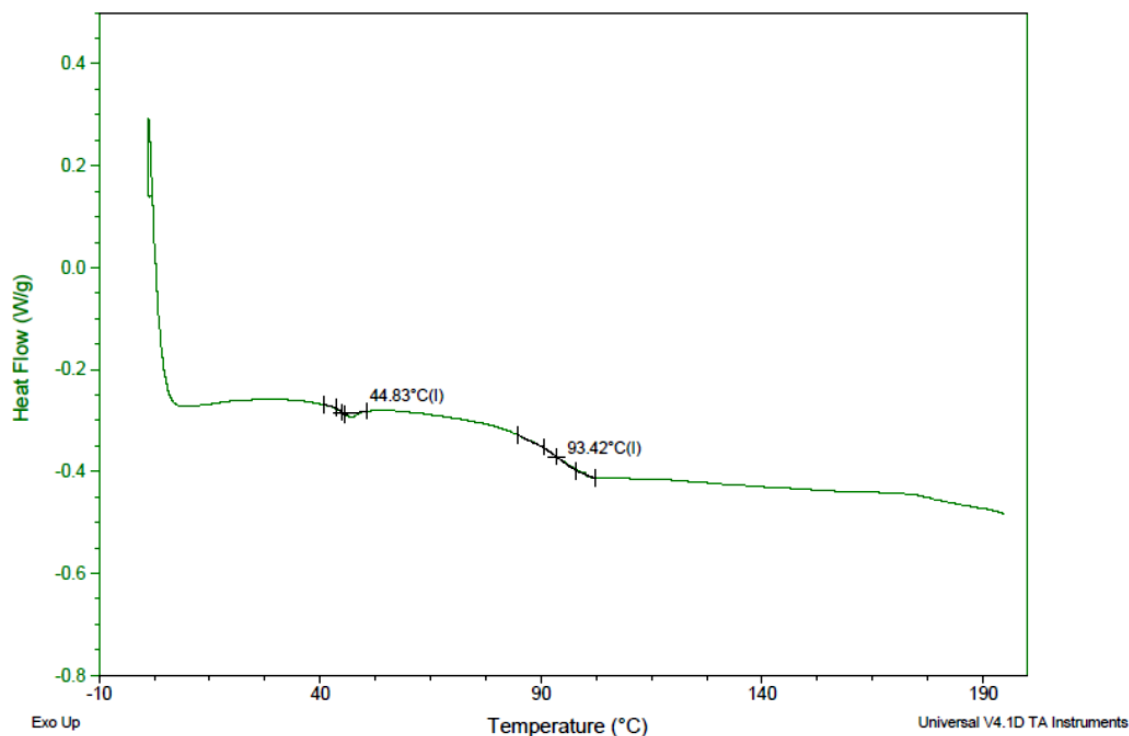
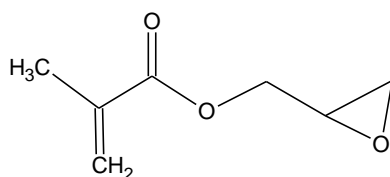


Figura 5.33 – Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-PHEAA. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painéis Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela TA Instruments.

5.5.3. Metacrilato de glicidila como comonômero



Esquema 5.5 – Molécula do monômero metacrilato de glicidila (GLM).

Aplicação de GLM na produção de copolímeros é mais uma forma de buscar uma nova aplicação para o glicerol, encorajando seu uso para obtenção de novos materiais, bem como o de monômeros que se derivam quimicamente dele, como é o caso do glicidol. Além disso a presença do grupo epóxido como

substituinte é interessante para a preparação de materiais com arquiteturas diferenciadas e fixação sobre superfícies polares.

A copolimerização de GLM como o macroiniciador PS resultou, sob as condições da Entrada 3 da Tabela 5.11 em um material reticulado e insolúvel. Decidiu-se diminuir a concentração do monômero, de 3,53 para 1 M (Entrada 4). Obteve-se então um material com distribuição bimodal, em função de reações secundárias. Uma nova diminuição na concentração, 0,54 M resultou em um material uniforme ($M_w/M_n=1.14$) (Entrada 5), mas ainda com alguma ocorrência de reticulação, fato comprovado pela presença de um pequeno sinal com massas mais elevadas (Figura 5.29). Provavelmente a presença dos sais de cobre, com caráter ácido de Lewis, e a temperatura elevada propiciam a reação de abertura do anel epóxido, levando à reticulação do material.

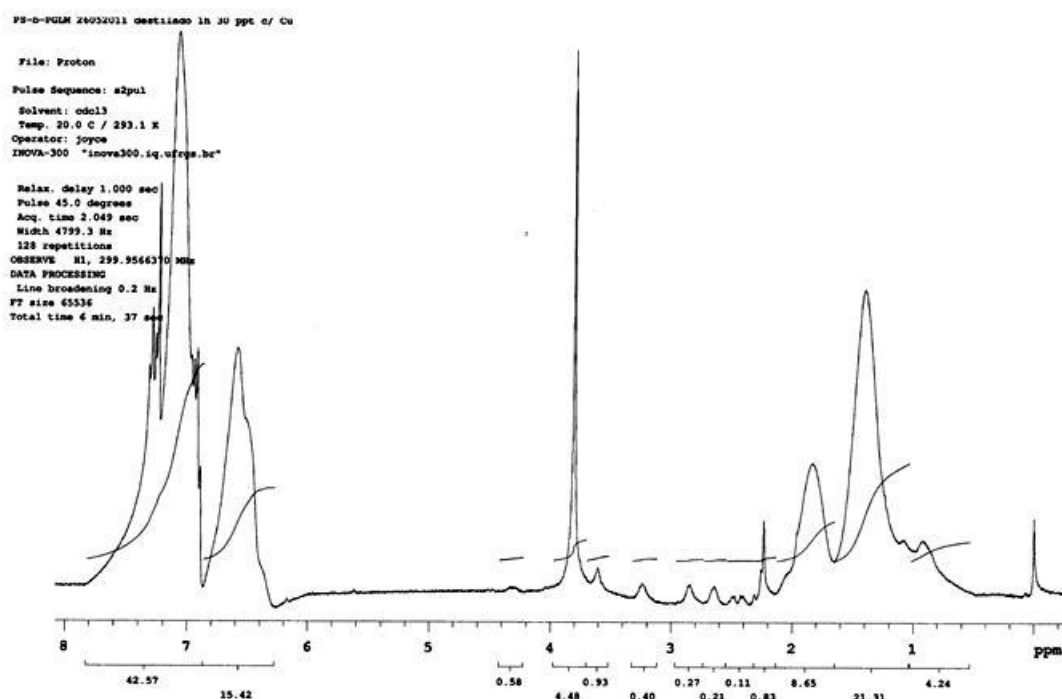


Figura 5.34 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 5, Tabela 5.11. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

Pela integração dos sinais no espectro de RMN¹H (Figura 5.34), e sabendo a massa molecular de seu macroiniciador, obtém-se a composição do copolímero: PS₁₈₄-b-PGLM₇, e o seu M_n _{teórico} = 20000 Da, um pouco diferente do valor experimental, 24100 Da, provavelmente pela diferença de volume hidrodinâmico do copolímero em solução (THF) em relação aos padrões de PS.

A análise de DSC do material precipitado (Figura 5.35) mostra duas transições vítreas em seu primeiro aquecimento, uma em torno de 60°C, e outra em torno de 107°C. A primeira provavelmente é referente ao segmento PGLM, e a segunda, ao segmento PS.

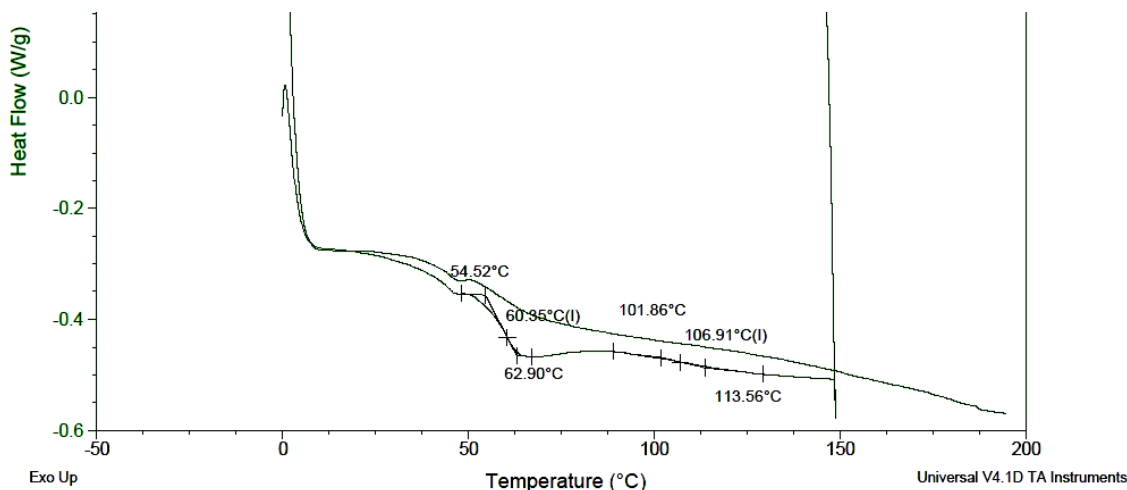
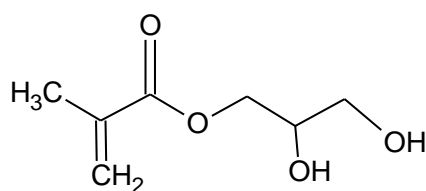


Figura 5.35 - Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da amostra PS-b-PGLM. Dois aquecimentos (0-150°C e 0-200°C), intercalados por um resfriamento. Taxa de aquecimentos/resfriamento: 20°C/minuto. Gás utilizado: nitrogênio ultra-puro, vazão de 50 mL/minuto. Painéis Aluminium Hermetic. Equipamento DSC Q20 produzido pela TA Instruments.

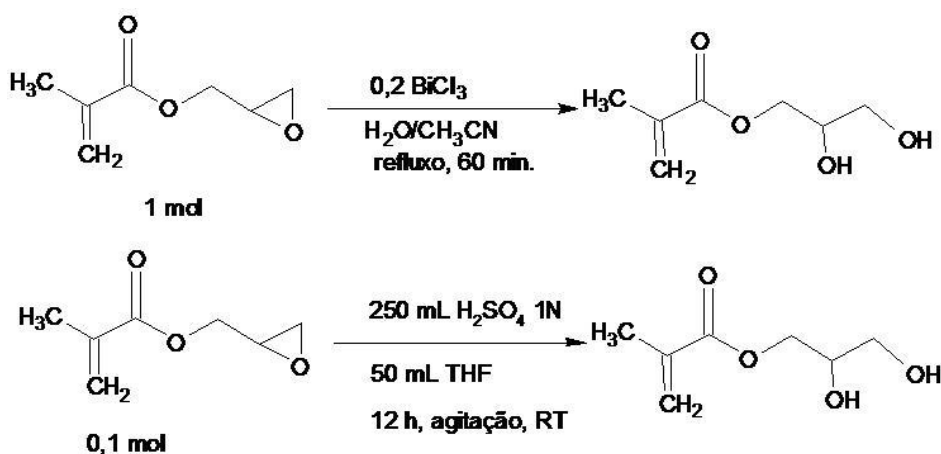
Não se conseguiu obter um copolímero PS-b-PGLM perfeitamente monomodal. O grupo epóxido é bastante reativo, sendo provavelmente a causa da ocorrência de reações de reticulação, mesmo em concentrações baixas, durante a polimerização. Além disso, este é um material que acaba por reticular com o armazenamento longo, e sua hidrólise em meio ácido (rota que poderia levar a polímeros parcialmente solúveis em água, PS-b-PDHPMA) conduz, igualmente, a materiais reticulados. Essas características prejudicam a tentativa de produção do PS-b-PDHPMA, bem como outros copolímeros anfifílicos, tendo copolímeros de PGLM como precursores. Entretanto, é possível uma rota alternativa para produção destes materiais, como será mostrado a seguir.

5.6. Síntese do metacrilato de 2,3-dihidroxipropila e seus copolímeros



Esquema 5.6 – Molécula do monômero metacrilato de 2,3-dihidroxipropila (DHPMA).

Uma vez que a reação dos grupos epóxido em meio ácido após a polimerização resulta em materiais reticulados, decidiu-se então fazer a rota inversa: primeiramente, hidrolisar o monômero GLM, obtendo-se o monômero DHPMA, e após, polimerizá-lo, apesar de ele ser muito polar e ter dificuldade de solubilização em certos solventes. O Esquema 5.7 apresenta duas maneiras utilizadas neste trabalho para a síntese do DHPMA a partir do GLM, baseadas em exemplos da literatura^{124,125}. A primeira usa BiCl_3 como ácido de Lewis em uma mistura de água e acetonitrila, e a segunda uma hidrólise ácida com H_2SO_4 em água e THF.



Esquema 5.7 – Rotas para obtenção do DHPMA a partir do GLM.

A Figura 5.36 mostra o espectro de RMN^1H do produto obtido pela reação com cloreto de bismuto.

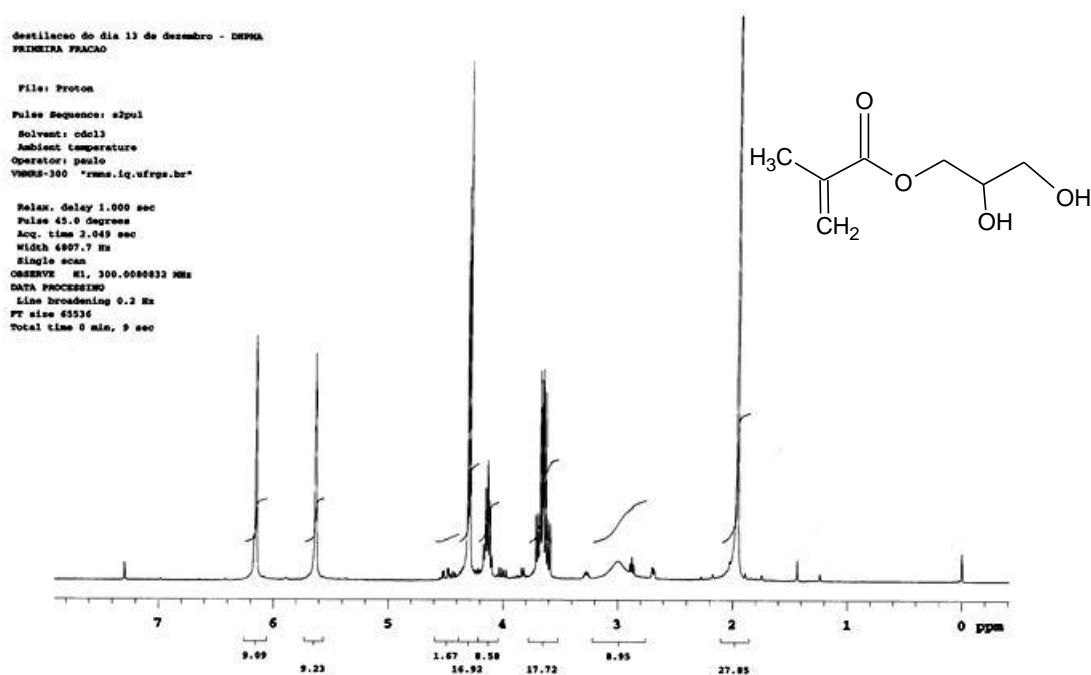


Figura 5.36 – Espectro de RMN¹H da reação de abertura do epóxido do GLM com BiCl₃. Equipamento Varian YH300, CDCl₃, 300MHz.

Segue a atribuição dos sinais do espectro da Figura 5.36: RMN¹H, 300MHz, CDCl₃, δ em ppm: δ 6.15 (s, HCH=C-CH₃ *trans*, 1H), 5.60 (s, HCH=C-CH₃ *cis*, 1H), 4.30 (d, -H₂C-OCO-, 2H), 4.15 (m, -CH₂-CH(OH)-CH₂-, 1H), 3,65 (dd, -CH(OH)-CH₂-OH, 2H), 3,00 (m, -OH, 1H), 2,00 (s, -CH₃, 3H). Este foi o produto utilizado para síntese dos copolímeros.

A Figura 5.37 é o espectro de APT do monômero obtido por hidrólise com cloreto de bismuto. APT, 75,4 MHz, CDCl₃, δ em ppm: 168 (C-C=O), 136 (CH₃-C=CH₂), 126 (CH₃-C=CH₂), 70 (-C(OH)H-), 66 (-O-CH₂-CH), 46 (-CH₂-OH), 18 (CH₃-CH=CH₂).

O produto obtido pelo outro método, através da hidrólise em ácido sulfúrico, tem seu espectro de RMN¹H representado na Figura 5.38. Observam-se, além do monômero, sinais que podem pertencer a impurezas ou algum sub-produto.

Destilação do dia 13 de dezembro - DPMMA
1 FRACHO

File: Apt
Pulse Sequence: APT
Solvent: cdcl3
Ambient temperature
Operator: paulo
VNMDS-300 "rmsa.lq.ufrra.br"

Relax. delay 1.000 sec
1st pulse 90.0 degree
2nd pulse 135.0 degree
Acq. time 1.000 sec
Width 18115.9 Hz
16 repetitions
OBSERVE C13, 75.4370754 MHz
DECOUPLE H1, 100.0095849 MHz
Power 16 dB
on during acquisition
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 45536
Total time 0 min, 46 sec

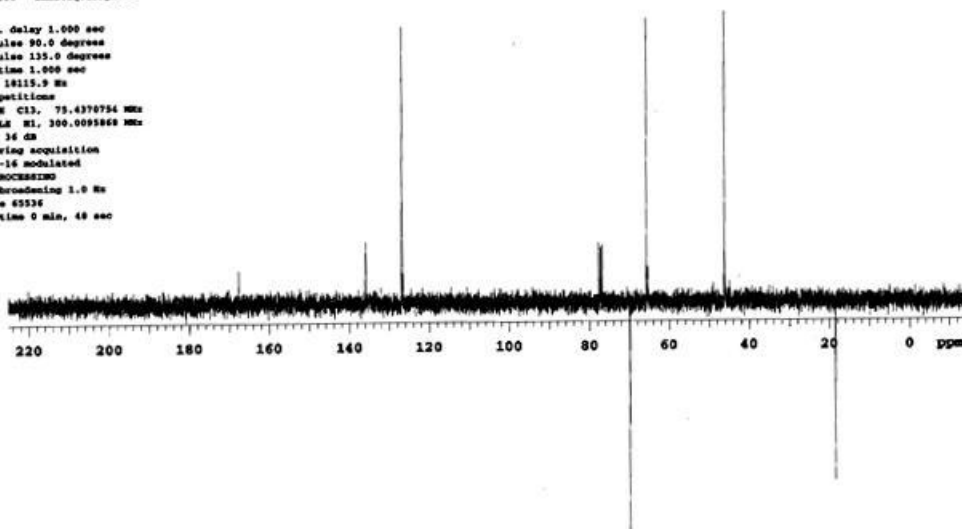


Figura 5.37 - Espectro de APT da reação de abertura do epóxido do GLM com BiCl_3 . Equipamento Varian YH300, CDCl_3 , 75,4 MHz.

31d proton
File: Proton
Pulse Sequence: s1pul
Solvent: d2o
Ambient temperature
Operator: paulo
VNMDS-300 "rmsa.lq.ufrra.br"

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degree
Acq. time 2.649 sec
Width 4897.7 Hz
Single scan
OBSERVE H1, 300.0084603 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.2 Hz
FT size 45536
Total time 0 min, 3 sec

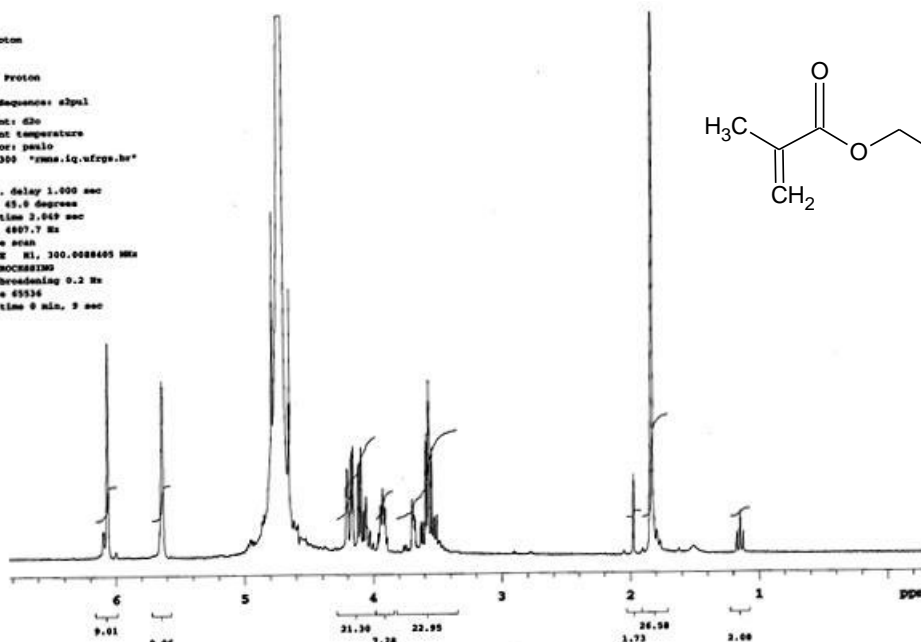


Figura 5.38 – Espectro de RMN^1H da reação de abertura do epóxido do GLM com ácido sulfúrico diluído. Equipamento Varian YH300, D_2O , 300MHz.

Para confirmar se a reação com cloreto de bismuto não estava ocasionando a cloração do produto final, foi feito um espectro de massas (Figura 5.39). A presença de cloro seria verificada pelo pico molecular M+2 com 1/3 da intensidade, em função da composição isotópica, fato este que não ocorreu, descartando a hipótese de cloração. Podemos também associar os seguintes fragmentos: m/z = 160 (não detectado – C₇H₁₂O₄⁺); 129 (8,31 – C₆H₉O₃⁺); 99 (7,41 – C₅H₇O₂⁺); 87 (15,81 - C₅H₉O₃⁺); 69 (100 – C₄H₅O⁺); 57 (5,81 – C₃H₅O⁺); 56 (3,69 - C₃H₄O⁺); 55 (6,34 - C₃H₃O⁺). O sinal com m/z=69 é característico de metacrilatos, é relativo ao íon carbonílio formado, e tem grande intensidade devido à sua estabilidade.

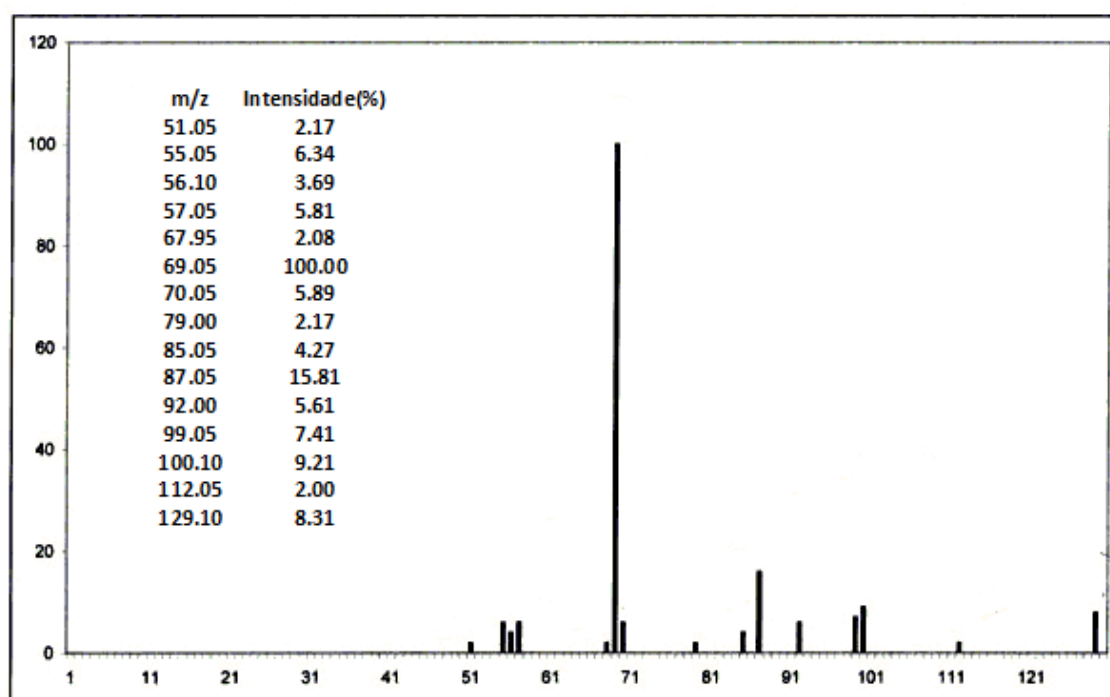


Figura 5.39 - Espectro massas da reação de abertura do epóxido do GLM com BiCl₃. Equipamento Shimadzu GCMS-QP5050, impacto eletrônico (70 Ev), gás vetor hélio. Aquecimento a 200°C.

5.6.1. Obtenção de polímeros pelo método radical convencional

A Tabela 5.12 mostra os homopolímeros e copolímeros sintetizados com este monômero, através de polimerização radical convencional. A análise de GPC do PDHPMA da Entrada 1, mostra um valor de polidispersidade relativamente grande, 1,90, característico deste tipo de polimerização.

Tabela 5.12 - Copolímeros e homopolímeros de metacrilato de 2,3-dihidroxiopropila obtidos por polimerização radicalar convencional

	Polímero	Mn (Da)	Mw/Mn	Rendimento (%)	Tg (°C)
1	PDHPMA	20300	1.90	50	46
2	PDHPMA-co-PMMA	67000	2.54	72	65
3	PDHPMA-co-PS	22500	2.33	55	67-118
4	PDHPMA-co-P2-OMA	40400	3.46	61	15

Proporção molar dos reagentes AIBN:Monômero1:Monômero2 – Entrada 1 = 1:500:0; Entrada 2 = 1:33:150; Entrada 3 = 1:33:143; Entrada 4 = 1:159:57. Concentração de 50% em massa em dioxano e temperatura de 70°C para todas as reações.

As Entradas 2, 3 e 4 da Tabela 5.12 são copolímeros aleatórios, produzidas através misturas equimássicas de monômeros, via polimerização radicalar. As Figuras 5.40 e 5.43 mostram seus cromatogramas de GPC, que mostram sinais monomodais, porém com polidispersidades acima de 1,80. As Figuras 5.41, 5.42 e 5.44 mostram seus respectivos espectros de RMN¹H, que através das atribuições apresentadas, comprovam as estruturas esperadas. *Entrada 2:* RMN¹H, 300 MHz, DMSO, δ em ppm: polimetacrilato de metila 3,3 (m, CH₃-O, 3H), 1,9 (m, -CH₂-C- cadeia, 2H), 0,9 (m, -CH₂-CH-CH₃ cadeia, 3H); polimetacrilato de 2,3-dihidroxiopropila 3,9 (m, -COO-CH(H)-C(OH)H-, 1H), 3,5 (m, -COO-CH(H)-C(OH)H-CH₂-OH, 4H), 1,9 (m, -CH₂-C- cadeia, 2H), 0,9 (m, -CH₂-CH-CH₃ cadeia, 3H). Porcentagem em mol MMA = $33,62/(33,62+3*5,65) = 33\%$. *Entrada 3:* RMN¹H, 300 MHz, DMSO, δ em ppm: poliestireno 7,0 (m, Ph meta e para, 3H), 6,6 (m, Ph orto, 3H); polimetacrilato de 2,3-hidroxiopropila 3,2 (m, -COO-CH₂-C(OH)H-CH₂-OH, 5H), 2-0 (m, -CH₂-C- cadeia PDHPMA, 2H; m -CH₂-CH- cadeia PS, 3H). Porcentagem em mol estireno = $32,87/(32,87+33,26) = 49,7\%$.

A partir das análises de DSC, um fato interessante foi observado: o copolímero PDHPMA-co-PS (Entrada 3) que, apesar de ter sido produzido via radicalar, apresenta duas temperaturas diferentes de transição vítrea, uma

correspondente ao PS (118°C), e outra correspondente ao PDHPMA (67°C). Isso comprova que o copolímero apresenta segmentos longos de um mesmo monômero. Outra observação que reforça essa constatação é a duplicidade do sinal característico dos hidrogênios de anel aromático no PS, em seu espectro de RMN¹H (Figura 5.44). Verifica-se um deslocamento dos hidrogênios *meta* e *para* para campo baixo, e dos hidrogênios *orto* para campo alto, característico de homopolímeros de PS ou de seus copolímeros em bloco.

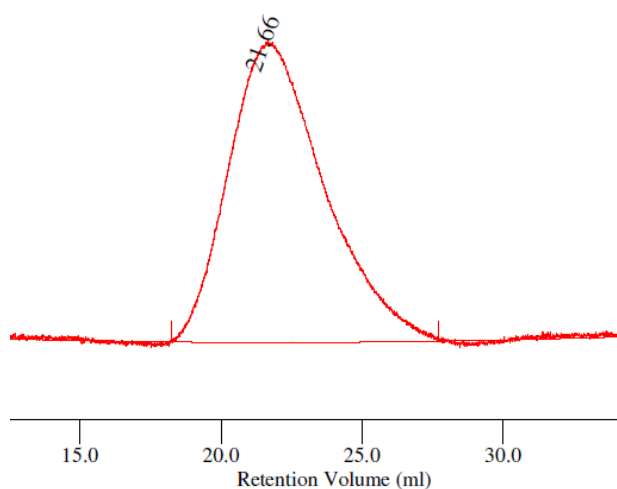


Figura 5.40 - Cromatograma de exclusão de tamanho do copolímero da Entrada 2 da Tabela 5.12. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

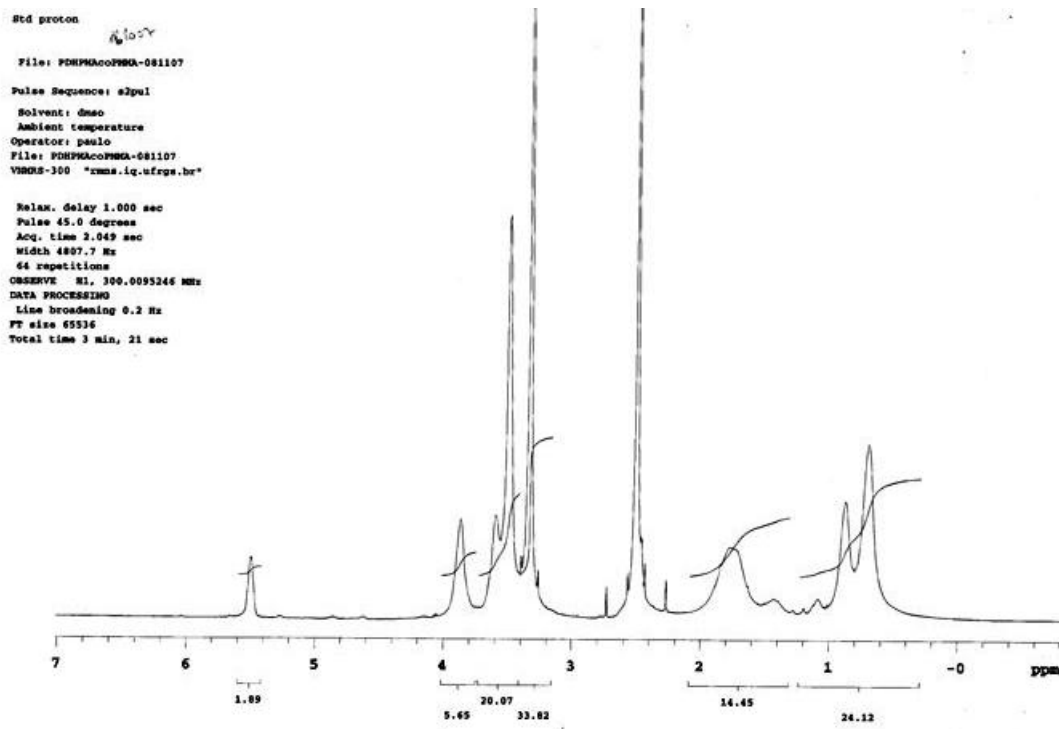


Figura 5.41 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 2, Tabela 5.12. Equipamento Varian YH300. 300 MHz, DMSO^d.

A escolha dos monômeros, metacrilato de metila, estireno e metacrilato de 2-oleiloxietila (2-OMA) teve o objetivo de estudar o comportamento dos copolímeros obtidos com comonômeros de polaridades bastante diferentes, onde o MMA é o mais polar, e o 2-OMA, derivado do ácido oléico, o mais apolar.

O cromatograma do copolímero PDHPMA-co-P2-OMA apresentou uma baixa definição no sinal devido a dificuldade de solubilização deste material, em função de ter sofrido reticulação. A presença de hidrogênios alílicos nas cadeias de ácido oléico faz com que este tipo de material acabe por reticular, durante seu armazenamento.

Este polímero também apresentou uma polidispersidade mais alta, 3.46, também em função a presença destes hidrogênios alílicos, que podem aumentar as reações de transferência durante a polimerização.

141107-Copolímero randomico de DMFA
e 2-ONA

File: 141107
Pulse Sequence: s2pul
Solvent: Dmsc
Ambient temperature
Operator: paulo
File: 141107
VNMDS-300 "rnm.lq.ufrpe.br"

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 2.049 sec
Width 4807.7 Hz
32 repetitions
CLOCKW 81.100.6093354 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 0.2 Hz
FT size 65535
Total time 3 min. 21 sec

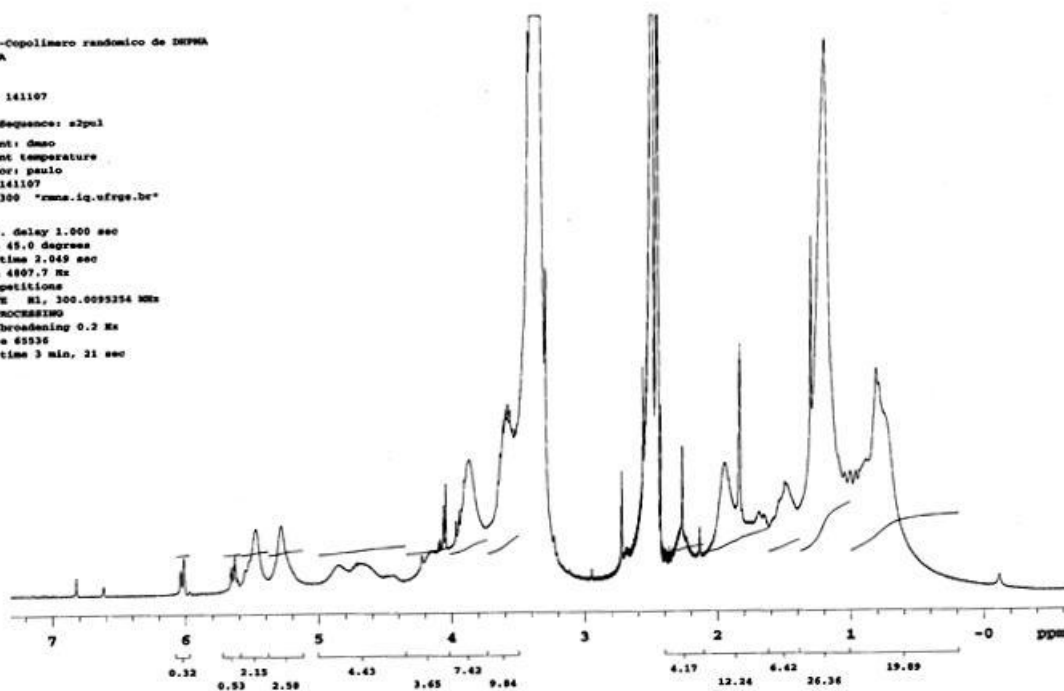


Figura 5.42 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 4, Tabela 5.12. Equipamento Varian YH300, 300 MHz, DMSO.

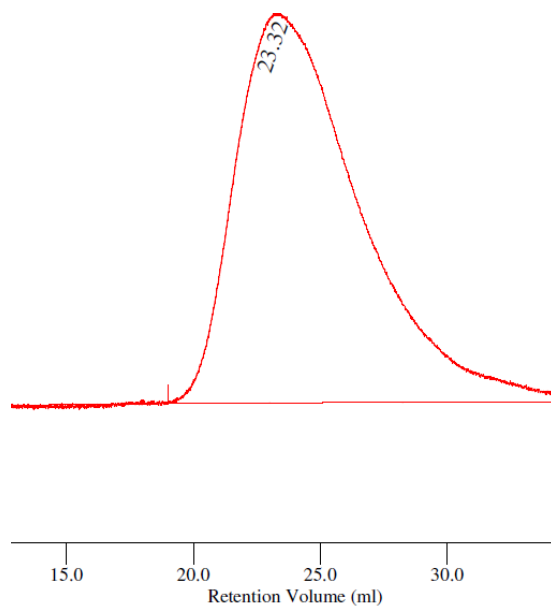


Figura 5.43 - Cromatograma de exclusão de tamanho do copolímero da Entrada 3 da Tabela 5.12. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

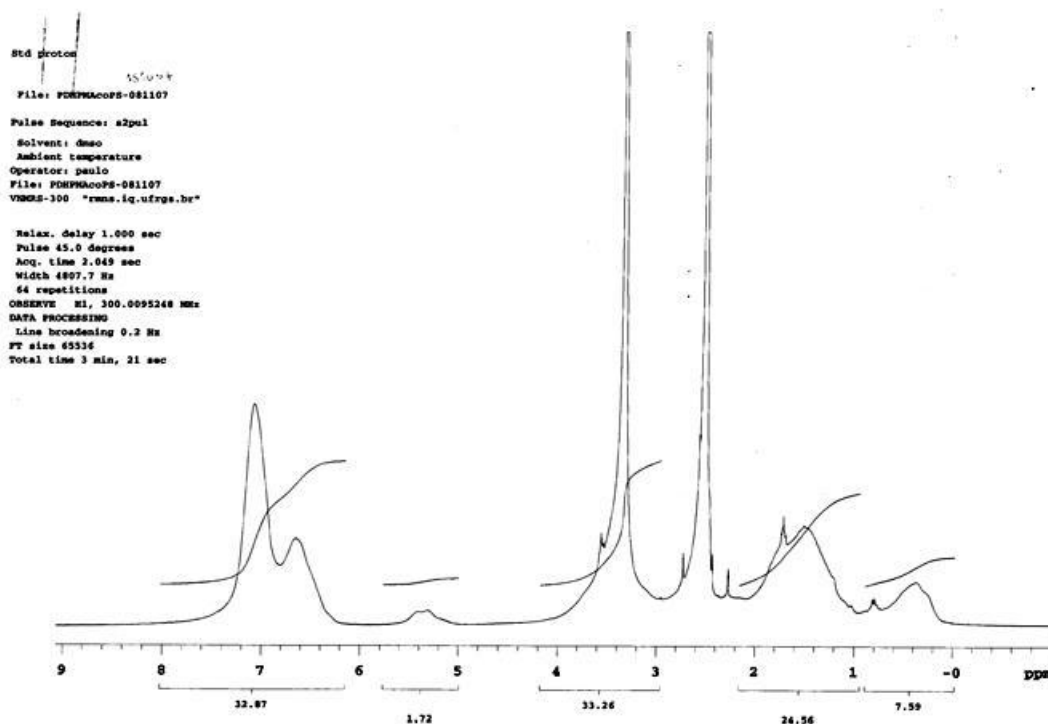


Figura 5.44 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 3, Tabela 5.12. Equipamento Varian YH300. 300 MHz, DMSO^d,

5.6.2. Obtenção de polímeros pelo método ATRP

Nas entradas 1, 2 e 3 da Tabela 5.13 representa os homopolímeros PDHPMA produzidos através de ATRP, com graus de polimerização de 10, 50 e 100, respectivamente com Mn de 1600 Da, 8000 Da e 16000 Da. Considerando as conversões de 52, 71 e 65%, chegamos aos valores de Mn teórico de 832 Da, 5680 Da, e 10400 Da, respectivamente. Estes valores são bastante diferentes dos Mn experimentais observados, o que pode ser explicado pela diferença de volume hidrodinâmico do PDHPMA com o padrão de PS, ou que houve perda de controle, através de reações de transferência.

O polímero obtido na Entrada 1, menos disperso (Figuras 5.45), foi utilizado como macroiniciador para obtenção dos copolímeros em bloco das Entradas 4 e 5. O espectro de RMN¹H (Figura 5.46) confirma sua estrutura: RMN¹H, 300 MHz, D₂O, δ em ppm: 4,0 (dm, OCO-CH₂-CH-, 3H), 3,6 (-CH₂-OH, 2H), 1,9 (m, -CH₂-C- cadeia, 1H), 1,6 (m, -CH₂-C- cadeia, 1H), 1,0 (m, -CH₂-C-CH₃ cadeia, 3H).

Tabela 5.13. Copolímeros e homopolímeros de metacrilato de 2,3-dihidroxiopropila obtidos via ATRP

	Polímero	Pn teórico	Mn (Da) ^d	Mw/Mn	Rendimento (%)
1	PDHPMA	10	1300	1.35	52
2	PDHPMA	50	2600	1.67	71
3	PDHPMA	100	4600	1.50	65
4	PDHPMA-b-PMMA	10-100	58600	2.15	36
5	PDHPMA-b-PS	10-100	15800	1.27	31

Razão molar [iniciador]:[CuBr]:[PMDETA] = 1:1:1, para Entradas 1, 2 e 3 o iniciador foi o EBiB, para as Entradas 4 e 5 o macroiniciador utilizado foi o PDHPMA da Entrada 1; 50% em massa em dioxano a 40°C

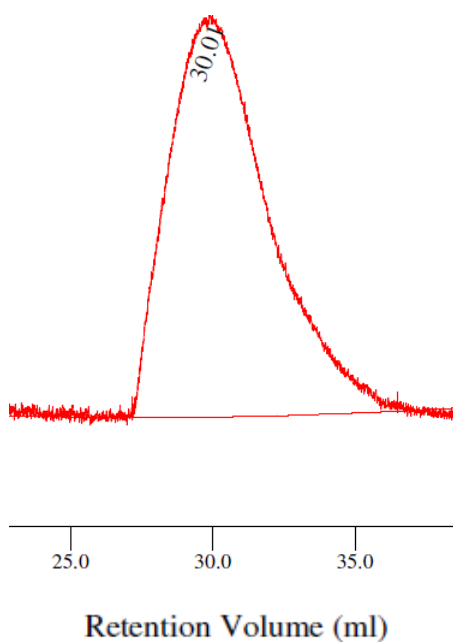


Figura 5.45 – Cromatograma de exclusão de tamanho do polímeros da Entrada 1 da Tabela 5.13. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

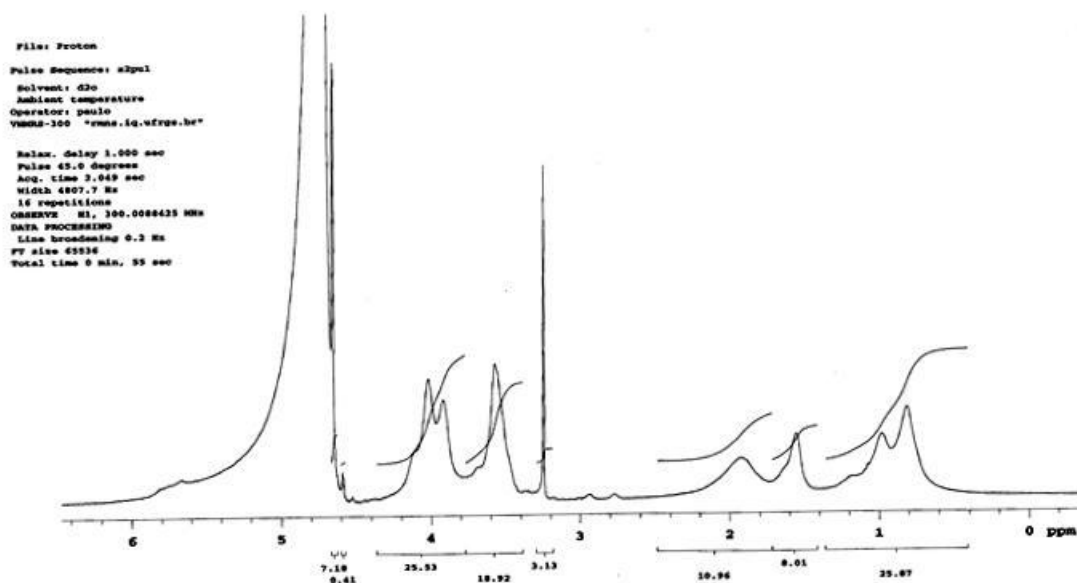


Figura 5.46 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 1, Tabela 5.13. Equipamento Varian YH300. 300 MHz, D₂O.

O copolímero PDHPMA-b-PMMA tem seu cromatograma de GPC apresentado na Figura 5.47. Tem um Mn de 58600 Da e uma polidispersidade de 2.15. Entretanto, seu sinal monomodal indica que a iniciação foi efetiva, e que houve formação do copolímero em bloco, porém sem controle.

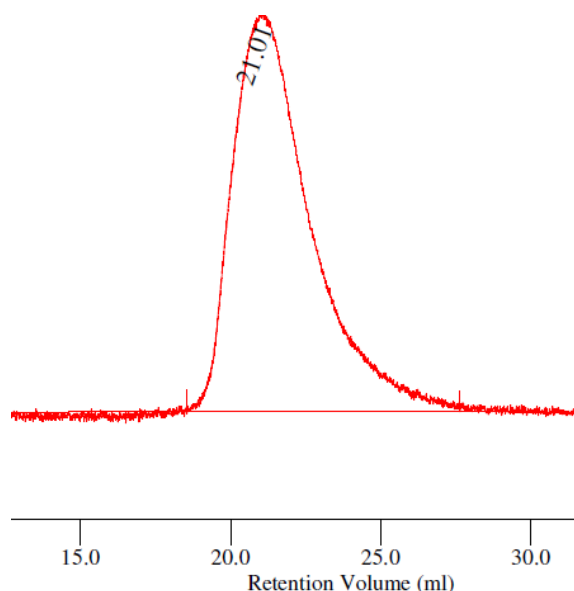


Figura 5.47 - Cromatograma de exclusão de tamanho do copolímero da Entrada 4 da Tabela 5.13. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

Seu espectro de RMN¹H (Figura 5.48) também apresenta claramente os sinais correspondentes ao segmento PMMA. RMN¹H, 300 MHz, CDCl₃, δ em ppm: 3.6 (m, -O-CH₃, 3H), 1,9 (m, -CH₂-C- cadeia, 2H), 1.0 (m, CH₃-C=CH₂, 3H). Os sinais do PDHPMA tem pouca intensidade para serem integrados, pois o grau de polimerização do PDHPMA utilizado como macroiniciador é de 10 unidades, enquanto que o segmento PMMA é de 100 unidades.

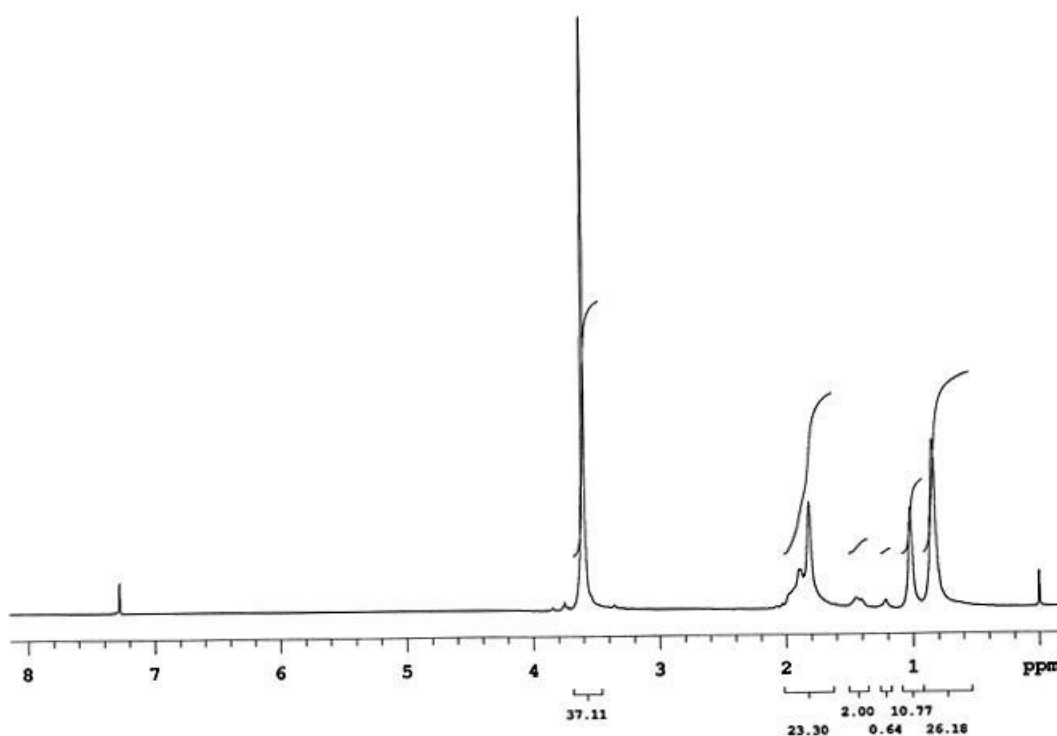


Figura 5.48 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 4, Tabela 5.13. Equipamento Varian YH300. 300 MHz, CDCl₃.

O cromatograma de GPC do copolímero PDHPMA-b-PS é apresentado na Figura 5.49, com um Mn de 15800 Da e uma polidispersidade de 1.27. Da mesma forma o sinal monomodal indica que a iniciação foi efetiva, e que houve formação do copolímero em bloco.

Seu espectro de RMN¹H (Figura 5.50) também apresenta claramente os sinais correspondentes ao segmento PS. RMN¹H, 300 MHz, CDCl₃, δ em ppm: poliestireno 7.1 (m, Ph meta e para, 3H), 6,7 (m, Ph orto, 2H); 2-0 (m -CH₂-CH- cadeia PS, 3H). Os sinais do segmento PDHPMA têm pouca intensidade para serem integrados.

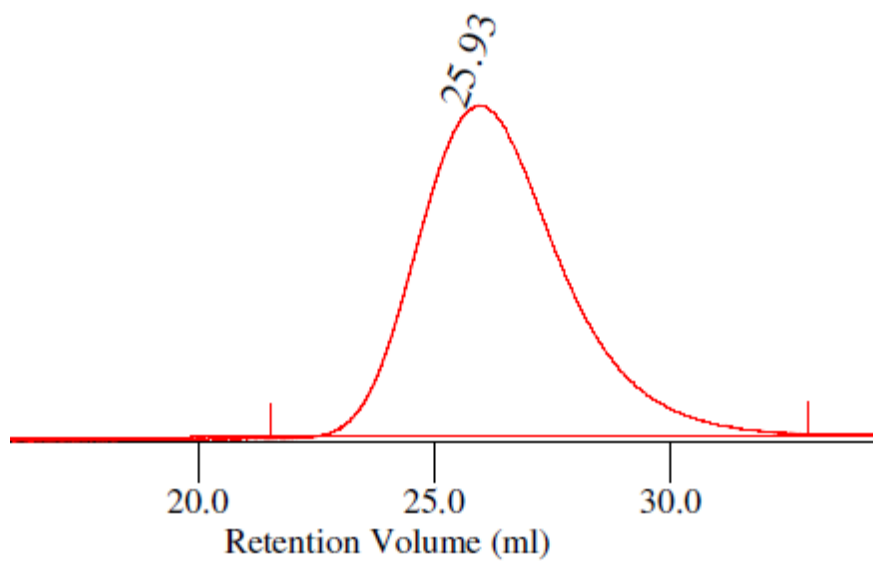


Figura 5.49 - Cromatograma de exclusão de tamanho do copolímero da Entrada 5 da Tabela 5.13. Análises realizadas em equipamento GPC Viscotek VE 2011. Detector de índice de refração. Eluição a taxa de 1mL/min em THF.

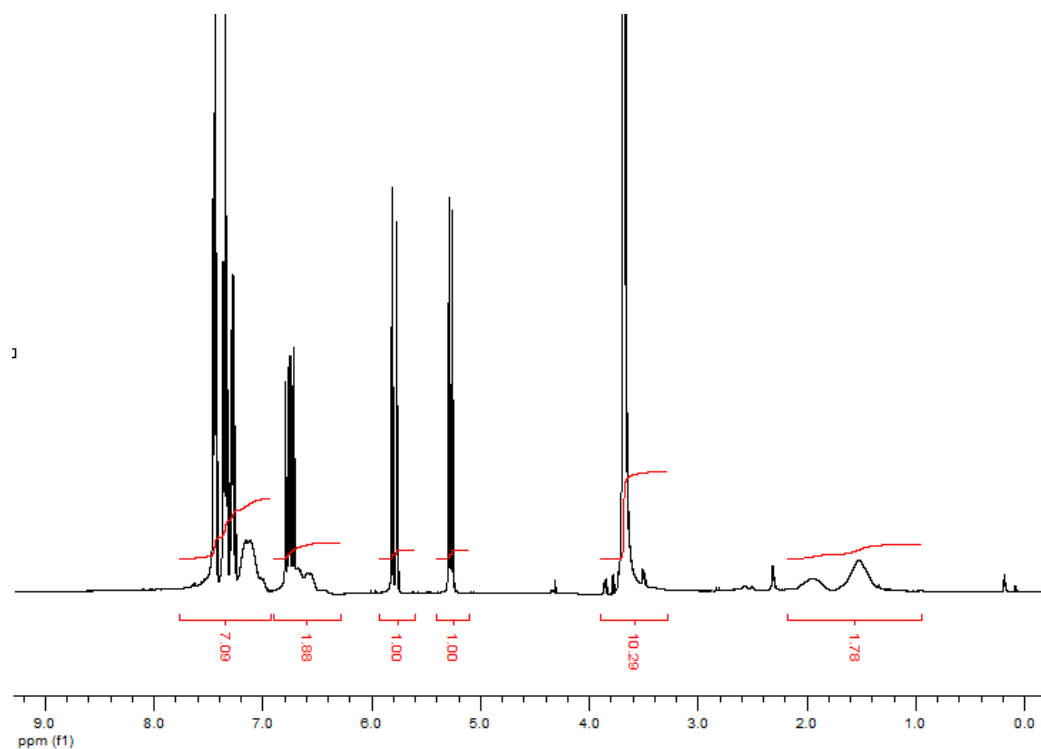


Figura 5.50 - Espectro de RMN¹H da polimerização da Entrada 5, Tabela 5.13. Equipamento Varian YH300. 300 MHz, CDCl₃.

6. CONCLUSÕES

Comprovou-se que a utilização da técnica ATRP-ARGET para polimerização de estireno leva a materiais com polidispersidades mais estreitas, sendo mais adequada que a ATRP convencional para obtenção de macroiniciadores PS.

O sistema $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}/\text{EBiB}/\text{Sn}(\text{EH})_2$ foi utilizado para obtenção dos copolímeros PS-b-PMMA, PS-b-PSMA e PS-b-P-2EMA, podendo ser aplicado portanto, para a copolimerização em bloco de metacrilatos, fazendo-se necessários alguns ajustes em relação a temperatura, concentração de cobre e concentração de monômero.

Os resultados mostraram que a utilização do método ATRP-ARGET utilizando-se CuBr_2 ao invés de CuBr , e excesso de PMDETA como redutor, dispensando-se o $\text{Sn}(\text{EH})_2$, leva a polímeros monodispersos em temperaturas, concentrações e tempos reacionais menores. Mesmo assim, tempos mais longos de reação, bem como concentrações elevadas de monômero podem levar a perda de controle da reação, o que dificulta a síntese de copolímeros em bloco onde o segundo segmento deve ser mais longo. Por outro lado, mostrou-se um método eficiente na síntese de copolímeros assimétricos e massas molares abaixo de 40.000 Da, mostrando-se adequado na obtenção de PS-b-PMMA e PS-b-PSMA.

Este método pode ser aplicado na copolimerização de outros metacrilatos, para os quais o sistema $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}/\text{EBiB}/\text{Sn}(\text{EH})_2$ não se mostrou adequado, produzindo os materiais PS-b-PHEMA, PS-b-PGLM e PS-b-PHEAA, com incorporações baixas.

O estudo cinético da obtenção do copolímero PS-b-P2EMA, ainda não descrito na literatura, através de ATRP, usando como ligante PMDETA ou Me_6TREN , mostrou através da linearidade dos gráficos de $\ln[M]_0/[M]_t$ versus tempo e M_n versus conversão, além dos valores de polidispersidade em torno de 1,2, que a polimerização segue um comportamento vivo, levando assim ao copolímero em bloco.

O copolímero PS-b-P2EMA teve sua estrutura confirmada pela análise de RMN^1H , e a análise de DSC mostrou a obtenção de um copolímero em

bloco semi-cristalino, devido provavelmente à cristalização das cadeias laterais do grupo estearato.

As microscopias de AFM e MEV mostraram a existência de domínios esféricos, com tamanhos inferiores a $1\mu\text{m}$, regularmente distribuídos pelo material, organização esta originada das diferenças estruturais de cada um dos segmentos do copolímero. Propõe-se que sejam domínios do segmento PS, uma vez que este está em menor proporção, e apresenta maior rigidez, como demonstrado por AFM.

A obtenção do copolímero PS-b-PDHPMA é dificultada pela capacidade de reticulação do precursor PS-b-PGLM. Porém, a produção de homopolímeros e copolímeros de DHPMA é possível pela polimerização direta do monômero, obtido pela hidrólise do metacrilato de glicidila. Esta é uma maneira de agregar valor a um produto que pode ser obtido a partir de uma fonte renovável, o glicerol.

Homopolímeros e copolímeros de DHPMA foram produzidos, caracterizados por RMN¹H e GPC, e DSC confirmando as estruturas esperadas, e indicando uma rota alternativa para produção de copolímeros com segmentos de polaridades bastante diferentes numa mesma cadeia.

Como conclusão final tem-se que é possível a produção de copolímeros do tipo PS-b-(metacrilato), desde que adaptando o sistema às funcionalidades dos monômeros. Metacrilatos apolares ou sem grupos muito polares podem ser polimerizados por ATRP-ARGET em condições semelhantes ao PS. Metacrilatos com grupos polares exigem adaptações, como por exemplo, a troca de Sn(EH)₂ por excesso do próprio ligante.

O domínio das técnicas de polimerização controladas permite a construção de estruturas poliméricas com propriedades específicas e às vezes inesperadas. Essas propriedades podem também ser encontradas quando se utilizam fontes renováveis como matéria-prima para obtenção de novos materiais, como neste trabalho, o caso do ácido esteárico (PS-b-P2EMA) e o glicerol (PDHPMA-b-PS).

Como perspectivas futuras para o trabalho há a possibilidade de desenvolver-se o estudo das propriedades em solução dos copolímeros obtidos, sintetizar novos copolímeros em bloco com diferentes tamanhos de segmento, e aprofundar o estudo das morfologias obtidas por diferentes técnicas de microscopia. Estudos das propriedades mecânicas dos polímeros contendo metacrilato de 2-esteariloxietila também poderão ser desenvolvidos.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Szwarc, M.; *Nature* **1956**, 176, 1168.
2. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
3. Giacomelli, F.; Riegel, I.; Stepanek, P. ; Petzhold, C.; Ninago, M. ; Satti, A. ; Ciolino, A. ; Villar, M. *Langmuir* **2010**, 26, 14494.
4. Holden, G.; Kricheldorf, H.; Quirk, R. *Thermoplastic elastomers*; Hanser: Munich, 2004.
5. Matyjaszewski, K.; Kubisa, P.; Penczek, S. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 1333.
6. Buckley, R.; Leavitt, F.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5557.
7. Braunecker, W.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93.
8. Georges, M.; Veregin, R.; Kazmaier, P.; Hamer, G.; *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
9. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 379.
10. Wang, J.; Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 73, 416.
11. Sordi, M.; Riegel, I.; Ceschi, M.; Müller, A.; Petzhold, C. *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 336.
12. Giacomelli, F.; Riegel, I.; Petzhold, C.; Silveira, N. ; Stepank, P. *Langmuir* **2009**, 25, 731.
13. Giacomelli, F.; Riegel, I.; Petzhold, C.; Silveira, N.; Stepanek, P. *Langmuir* **2009**, 25, 3487.
14. Petzhold, C.; Giacomelli, F.; Riegel, I.; Silveira, N. *Macromolecules* **2008**, 41, 2677.
15. Riegel, I.; Bittencourt, F.; Terrau, O.; Eisenberg, A.; Petzhold, C.; Samios, D. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 123.
16. Riegel, I.; Petzhold, C.; Eisenberg, A.; Samios, D. *Polymer* **2003**, 44, 2117.
17. Riegel, I.; Eisenberg, A.; Petzhold, C.; Samios, D. *Langmuir* **2002**, 18, 3358.
18. Petzhold, C.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 2625.
19. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15321.

20. Matyjaszewski, K.; Shipp, D.; Wang, J.; Grimaud, T.; Patten, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6836.
21. Jakubowski, W.; Kirci-Denizli, B.; Gil, R.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 32.
22. Matyjaszewski, K.; Jakubowski, M.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N. *PNAS* **2006**, *103*, 15309.
23. Braunecker, W.; Matyjaszewski, K. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *254*, 155.
24. Wang, J.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
25. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
26. Curran, D. *Synthesis*, **1988**, 489.
27. Kharasch, M.; Jensen, E.; Urry, W. *Science*, **1945**, *102*, 128.
28. Boutevin, B. *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3235.
29. Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Acta Polymerica.* **1997**, *48*, 169.
30. Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. *Mater. Today* **2005**, *8*, 26.
31. Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.; Matyjaszewski, K. *Polymer Preprints ACS* **1997**, *38*, 687.
32. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6746.
33. Peng, C.; Kong, J.; Seeliger, F.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7546.
34. Matyjaszewski, K.; Wang, J.; Grimaud, T.; Shipp, D. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1527.
35. Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5643.
36. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 538.
37. Teodorescu, M.; Gaynor, S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2335.
38. Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* **2000**, *760*, 207.
39. Lecomte, P.; Drapier, I.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Jerome, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
40. Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
41. Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 858.
42. Saleh, N.; Phenrat, T.; Sirk, K.; Dufour, B.; Ok, J.; Sarbu, T.; Matyjaszewski, K.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. *Nanoletters*, **2005**, *5*, 2489.

43. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337.
44. Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Jasieczec, C. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 4011.
45. Coca, S.; Jasieczec, C.; Beers, K.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1417.
46. Muhlebach, A.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6046.
47. Matyjaszewski, K.; Beers, K.L.; Muhlebach, A.; Coca, S.; Zhang, X.; Gaynor S. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1998**, *79*, 429.
48. Beers, K.; Gaynor, S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5772.
49. Beers, K.; Boo, S.; Matyjaszewski, K. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1998**, *79*, 407.
50. Beers, K.; Gaynor, S.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S.; Möller, M. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 9413.
51. Zhang, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5167.
52. Sho, S.; Jhon, M.; Yuk, S.; Lee, H. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 595.
53. Chen, F.; Du, F.; Wu, Z.; Huang, L.; Li, Z.; Li, F.; *Polym. Prep. ACS* **1997**, *38*, 534.
54. Coca, S.; Matyjaszewski, K. *Polym. Prep. ACS* **1997**, *38*, 691.
55. Coca, S.; Davis, K.; Miller, P.; Matyjaszewski, K. *Polym. Prep. ACS* **1997**, *38*, 689.
56. Davis, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4039.
57. Ashford, E.; Naldi, V.; O'Dell, R.; Billingham, N.; Armes, S. *Chem. Commun.* **1999**, *14*, 1285.
58. Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2473.
59. Liang, Y.; Li, Z.; Chen, G.; Li, F. *Polym. Int.* **1999**, *48*, 739.
60. Marsh, A.; Khan, A.; Haddleton, D.; Hannon, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8725.
61. Fischer, H. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1885.
62. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4594.

63. Jakubowski, W.; Kirci-Denizli, B.; Gil, R.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 32.
64. Mueller, L.; Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K.; Pietrasik, J.; Kwiatkowski, P.; Chaladaj, W.; Jurczak, J. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 730.
65. Braunecker, W.; Tsarevsky, N.; Pintauer, T.; Gil, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4081.
66. Braunecker, W.; Pintauer, T.; Tsarevsky, N.; Kickelbick, G.; Matyjaszewski, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 916.
67. Mueller, L.; Jakubowski, W.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 6464.
68. Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1789.
69. Dong, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6868.
70. Chan, N.; Cunningham, M.; Hutchinson, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1797.
71. Jeon, H.; Youk, J.; Ahn, S.; Choi, J.; Cho, K. *Macromol. Res.* **2009**, *17*, 240.
72. Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 242.
73. Hansson, S.; Stmark, E.; Carlmark, A.; Malmström, E. *App. Mat. and Interfaces* **2009**, *1*, 2651.
74. Jang, J.; Bae, J.; Ko, S. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2258.
75. Jonsson, M.; Nyström, D.; Nordin, O.; Malmström, E. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2374.
76. Paterson, S.; Brown, D.; Chirila, T.; Keen, I.; Whittaker, A.; Baker, M. *J. Pol. Sci. A: Polym Chem.* **2010**, *48*, 4084.
77. Kopecek, J. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5929.
78. Chirila, T. V. *Biomaterials* **2001**, *22*, 3311.
79. Atzet, S.; Curtin, S.; Trinh, P.; Bryant, S.; Ratner, B. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 3370.
80. Horak, D.; Hlídková, H.; Hradil, J.; Lapčíková, M.; Slouf, S. *Polymer* **2008**, *49*, 2046.
81. Robinson, B.; Sullivan, F.; Borzelleca, J.; Schwartz, S. *PVP: A Critical Review of the Kinetics and Toxicology of Polyvinylpyrrolidone*; Lewis Publishers Inc.: Michigan, 1990.
82. Weaver, J.; Bannister, I.; Robinson, K.; Bories-Azeau, X.; Armes, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2395.

83. Zhou, X.; Kasi, R. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6801.
84. Khan, M.; Xue, Z.; He, D.; Noh, S.; Lyoo, W. *Polymer* **2010**, *51*, 69.
85. Li, Y.; Lu, G. *Coll. and Pol. Sci.* **2010**, *288*, 1495.
86. Fu, Y.; Li, G.; Yu, H.; Liu, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 2529.
87. Ma, W.; Otsukaab, H.; Takahara, A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5813.
88. Worthley, C.; Constantopoulos, C.; Ginic-Markovic, M.; Pillar, R.; Matisons, J.; Clarke, S. *J. Membrane Sci.* **2011**, *385-386*, 30.
89. Siegwart, D.; Oh, J.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 18.
90. Börner, H.; Lutz, J. *Polym. Sci.: A Comprehensive Reference* **2012**, *6*, 543.
91. Site <http://www.cmu.edu/maty/crp/feature-development-crp/development.html>
92. Zhang, Q.; Re Ko, N.; Kwon Oh, J. *Chem. Commun. (Camb)*. **2012**, *48*, 7542.
93. Bontempo, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15372.
94. Ayres, L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5967.
95. Chao Zhao , Qiang Chen , Kunal Patel , Lingyan Li , Xiaosi Li , Qiuming Wang , Ge Zhang and Jie Zheng
Soft Matter, 2012,8, 3848-3857
96. Matyjaszewski, K.; Kin, S.; Boyce, J.R.; Shirvanyants, D.; Sheiko, S.S. *Macromolecules*, **2003**, *36*,1843.
97. Shinoda, H.; Matyjaszewski, K.; Okrasa, L.; Mierzwa, M.; Pakula, T. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4772.
98. McCarthy, P.; Chattopadhyay, M.; Millhauser, G.; Tsarevsky, N.; Bombalski, L.; Matyjaszewski, K.; Shimmin, D.; Avdalovic, N.; Pohl, C. *Anal. Biochem.* **2007**, *366*, 1.
99. Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4434.
100. Mota, C.; Silva, C.; Gonçalves, V. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 639.
101. Beatriz, A.; Araújo, Y.; Lima, D. *Quím. Nova* **2011**, *34*, 306.
102. Motoyasu, K.; Ryosuke, M.; Hideyuki, O.; Atsushi, T. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 617.
103. Brynda, E.; Houska, M. *Biomaterials* **1983**, *8*, 57.
104. Mohomed, K.; Moussy, F.; Harmon, J. *Polymer* **2006**, *11*, 3856.
105. Mequanint, K.; Patel, A.; Bezuidenhout, D. *Biomaterials* **2006**, *7*, 883.

106. Hoogeveen, N.; Stuart, M.; Fler, G.; Frank, W.; Arnold, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2553.
107. Save, M.; Weaver, J.V.M.; Armes, S.P.; McKenna, P. *Macromolecules* **2002**, *39*, 1152.
108. Feng, X.; Pau, C.; Wang, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3403.
109. Garcia, F.; De la Pena, J.; Delgado, J.; Garcia, N.; Guzman, J.; Riande, E. et al. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1843.
110. Soulounganga, P.; Marion, C.; Huber, F.; Gerardin, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 743.
111. Gates, G.; Harmon, J.; Ors, J.; Benz, P. *Polymer* **2003**, *44*, 215.
112. Garcia, N.; Guzman, J.; Riande, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2225.
113. Compan, V.; Tiemblo, P.; Garcia, F.; Garcia, J.; Guzman, J.; Riande, E. *Biomaterials* **2004**, *9*, 61.
114. Shaw, S.; Tiziana, R.; Solomon, D.; Qiao, G. *Polymer* **2005**, *26*, 3783.
115. Liu, Y.; Mao, R.; Huglin, M.; Holmes, P. *Polymer* **1995**, *36*, 4287.
116. Beinert, G.; Hild, G.; Rempp, P. *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 2069.
117. Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1994**, *27*, 35.
118. Ciampoli, M.; Nardi, N. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 41.
119. Hassner, A.; Alexanian, V. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *46*, 4475.
120. Sordi, M. Síntese e polimerização de monômeros acrílicos funcionalizados. Tese de doutorado. UFRGS: Porto Alegre, 2007.
121. Kyeremateng, S.; Amado, E.; Kressler, J. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3380.
122. Hiemenz, P. *Polymer Chemistry*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1984, p 396.
123. Ribeiro, M.; Arellano, D.; Grosso, C. *Food Res. Int.* **2012**, *47*, 38.
124. Mohammadpoor-Baltork, I.; Tangestaninejad, S.; Aliyan, H.; Mirkhani, V. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2365.
125. Olszewski-Otar, A.; Gros, P.; Fort, Y. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8699.