

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

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ORGANIZAÇÃO
COLOIDAL DE COPOLÍMEROS ASSIMÉTRICOS
PETMA-*b*-PS e PS-*b*-PAA-*b*-PS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Paula Poli Soares

Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre, Julho de 2010.

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

PAULA POLI SOARES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ORGANIZAÇÃO
COLOIDAL DE COPOLÍMEROS ASSIMÉTRICOS
PETMA-*b*-PS e PS-*b*-PAA-*b*-PS.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Porto Alegre, Julho de 2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais estão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Agosto/2008 e Julho/2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação UFRGS sob Orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcus Dal Pizzol
Membro da Banca

Prof^a. Dr^a. Adriana Raffin Pohlmann
Membro da Banca

Prof^a. Dr^a. Nádyá Pesce da Silveira
Membro da Banca

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

Paula Poli Soares
Autora

*Dedico essa dissertação
aos meus pais
Vera e Vitor e ao meu
irmão Christian.*

Agradecimentos

A Deus.

Ao professor Cesar Liberato Petzhold, meu orientador, pela paciência e dedicação, exemplo de humildade e ética.

Aos meus colegas e amigos de laboratório Diego, Jessé, Douglas, Gínia, Karla, Kelly, Rodrigo, Cláudia e Geovani, por momentos inesquecíveis de alegria.

Ao meu amigo Eduardo de Oliveira pelo companheirismo.

À Ana Pfluck, meu carrapatinho, pela amizade incondicional e pelos momentos de desabafos nas horas difíceis.

Ao meu grande amigo Paulo Emmanuel, pela amizade em todos os momentos desse trabalho.

Ao Fabrício Casarin, pelo importante apoio na confecção das análises de MEV.

Ao meu pai Vitor, que sempre me apoiou nos meus estudos.

À minha mãe Vera, pela confiança, carinho e paciência de sempre.

Ao meu irmão Christian que tanto amo.

A todos os colegas e funcionários de que alguma forma colaboração para este trabalho.

À UFRGS, INCT e Petrobrás pelo apoio financeiro.

Parte dessa dissertação foi apresentada no seguinte congresso:

10° Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPol)
13 a 17 de Outubro de 2009
Foz do Iguaçu-PR

Título: Copolímero PETMA-b-PS-g-P(PSMA) do tipo “PALMA”: Nova Arquitetura polimérica obtida via processo RAFT e ROP.

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE GERAL	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Polimerização Radicalar Controlada.....	6
3.2. Polimerização ATRP.....	7
3.3. Polimerização RAFT.....	9
3.4. Monômeros.....	11
3.4. Copolímeros em bloco.....	14
4. PARTE EXPERIMENTAL	23
4.1. Síntese do Copolímero Palma PETMA- <i>b</i> -PS- <i>p</i> (PSMA).....	23
4.1.1. Síntese do monômero: Metacrilato de 2,3 epitiopropila (ETMA).....	23
4.1.2. Síntese do macro agente de transferência – PETMA.....	23
4.1.3. Síntese do copolímero em bloco PETMA- <i>b</i> -PS.....	24
4.1.4. Polimerização por abertura de anel do ETMA.....	24
4.2. Síntese do copolímero PS- <i>b</i> -PAA- <i>b</i> -PS.....	25
4.2.1. Polimerização do macro agente de transferência de cadeia –PS.....	25
4.2.2. Síntese do copolímero em bloco – PS- <i>b</i> -PAA- <i>b</i> -PS.....	25
4.2.3. Preparação das micropartículas (PS, PS- <i>b</i> -PAA- <i>b</i> -PS e PETMA- <i>b</i> -PS)....	26
5. CARACTERIZAÇÃO	27
5.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	27
5.2. Espalhamento de Luz (LS).....	27
5.2.1. Espalhamento de Luz Estático (SLS).....	28

5.2.2. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	29
5.2.3. Equipamento.....	31
5.2.4. Preparação das amostras.....	32
5.3. Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC).....	32
5.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
5.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	33
5.6. Índice de Acidez.....	33
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
6.1. Síntese dos Copolímeros Assimétricos.....	34
6.1.1 Síntese do Polímero com arquitetura Palma.....	34
6.1.2. Síntese do tribloco – PS- <i>b</i> -PAA- <i>b</i> -PS.....	43
6.2. Espalhamento de Luz Estático.....	47
6.3. Espalhamento de Luz Dinâmico.....	53
6.4. Microesferas Poliméricas.....	62
7. CONCLUSÕES.....	66
8. REFERÊNCIAS.....	67

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela I. Valores de ρ para partículas com topologias típicas.....	31
Tabela II. Dados relativos aos polímeros PETMA, PETMA- <i>b</i> -PS e Palma obtidos por SEC e RMN.....	38
Tabela III. Dados de Perda de massa dos polímeros estudados.....	43
Tabela IV. Dados relativos aos polímeros PS e PS- <i>b</i> -PAA- <i>b</i> -PS.....	44
Tabela V. Valores de \overline{M}_w , R_g e A_2 para os sistemas poliméricos em THF e CHCl_3	48
Tabela VI. Coeficientes de difusão translacional, D_c , e raio hidrodinâmico, R_h	58
Tabela VII. Parâmetros ρ para os copolímeros em estudo.....	60
Tabela VIII: Diâmetro médio das microsferas produzidas empregando PVA de baixa massa molecular.....	65

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Alguns exemplos de arranjos possíveis de obtenção através das técnicas de polimerização controlada.....	2
Figura 2: Esquema de obtenção do copolímero palma.....	5
Figura 3: Esquema de obtenção do copolímero PS- <i>b</i> -PAA- <i>b</i> -PS.....	5
Figura 4: Esquema 1 – desativação reversível, 2 – transferência de cadeia reversível.....	7
Figura 5: Esquema do mecanismo via ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico. $k_{ativ.}$ Constante de ativação. $k_{desativ.}$ Constante de desativação. k_p constante de polimerização. k_t constante de terminação.....	8
Figura 6: Principais etapas mecanismo RAFT.....	10
Figura 7: Alguns exemplos de monômeros bifuncionais.....	12
Figura 8: Esquema proposto na ROP para o monômero ETMA.....	13
Figura 9: Esquema da estrutura da micela inversa.....	15
Figura 10: Morfologia dos agregados formados pelo copolímero e bloco PS ₂₀₀ - <i>b</i> -PAA ₈ (A) sem adição de PS; (B) com adição de 5% em massa de PS.....	16
Figura 11: Esquema de representação da re-associação de micelas em nanoanéis.....	17
Figura 12: Esquema de formação das diferentes morfologias do copolímero tribloco PAA- <i>b</i> -PMA- <i>b</i> -PS.....	17
Figura 13: Esquema da seção transversal de uma estrutura bowl-shaped.....	20
Figura 14: Síntese de obtenção do PETMA.....	23
Figura 15: Síntese do copolímero PETMA- <i>b</i> -PS.....	24
Figura 16: Síntese do copolímero Palma.....	24
Figura 17: Síntese do macro agente de transferência PS.....	24
Figura 18: Síntese do copolímero em tribloco PS- <i>b</i> -PAA- <i>b</i> -PS.....	25
Figura 19: Espectro de RMN- ¹ H A) do monômero ETMA, B) do homopolímero PETMA (300 MHz, CDCl ₃).....	25

Figura 20: Espectro de RMN ^1H copolímero em bloco PETMA- <i>b</i> -PS (300 MHz, CDCl_3).....	36
Figura 21: Espectro de RMN ^1H do copolímero palma (300 MHz, CDCl_3).....	37
Figura 22: Curvas de SEC para os polímeros, a) PETMA ₃₂ , b) PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄ , c) PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄ - <i>p</i> (PSMA ₂₄) ₄	39
Figura 23: Termogramas dos polímeros: (A) primeiro aquecimento; (B) segundo aquecimento. (condições 20 °C/min, atm inerte).....	39
Figura 24: Curva da decomposição térmica (TGA/DTG) do homopolímero PETMA ₃₂ (20°C/min, atm N ₂).....	40
Figura 25: Curva de decomposição térmica (TGA/DTG) do copolímero em bloco – PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄ (20°C/min, N ₂).....	41
Figura 26: Curva de decomposição térmica (TGA/DTG) do copolímero palma – PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄ - <i>p</i> (PSMA ₂₄) ₄ (20°C/min, N ₂).....	42
Figura 27: Curvas de SEC para os polímeros, A) PS ₃₆₂ e b) PS ₁₈₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₈₁	44
Figura 28: Termograma do homopolímero PS e do tribloco PS ₁₈₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₈₁ (2ºaquecimento, 20°C/min e N ₂).....	45
Figura 29: Curva de decomposição térmica (TGA/DTG) do copolímero tribloco PS ₁₈₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₈₁ (20°C/min, N ₂).....	45
Figura 30: Curva de SEC para o homopolímero de PETMA ₁₄₈	47
Figura 31: Curva de SEC para um homopolímero de PETMA parcialmente reticulado.....	48
Figura 32: Gráfico de Zimm para o homopolímero PETMA ₁₄₈ em THF.....	49
Figura 33: Gráfico de Zimm para o copolímero PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄ em THF.....	49
Figura 34: Gráfico de Zimm para o copolímero PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ em THF, onde A e B, indicam a existência de duas regiões.....	51
Figura 35: Gráfico de Zimm para o copolímero de PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ em CHCl_3	52
Figura 36: Função de correlação temporal normalizada do PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ em diluição de 5mg/mL (A) e 10 mg/mL (B) em CHCl_3	53
Figura 37: Função de correlação temporal normalizada do bloco PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ em concentração de 10 mg/mL em THF.....	54

Figura 38: Função de correlação temporal normalizada do bloco PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄ em CHCl ₃ (A) e em (B) em 10mg/mL.....	54
Figura 39: Função de correlação temporal normalizada do homopolímero PETMA ₁₄₈ em THF.....	55
Figura 40: Gráfico $\Gamma \times q^2$ dos copolímeros estudados em THF e CHCl ₃ : A) copolímero PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ ; B) copolímero de PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄ e C) homopolímero PETMA ₁₄₈ em THF.....	56
Figura 41: Função de correlação temporal do PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ em diferentes concentrações e no ângulo de espalhamento de 90°, (A) CHCl ₃ e (B) THF.....	57
Figura 42: Função de correlação do PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄ em diferentes concentrações e no ângulo de espalhamento de 90°, (A) CHCl ₃ e (B) THF.....	57
Figura 43: Função de correlação temporal e respectiva distribuição de tempo de relaxação do copolímero PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ em 10 mg/mL CHCl ₃	59
Figura 44: Amplitudes das distribuição das taxas de relaxação para o polímero PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ em THF na concentração de 10 mg/mL no ângulo de $\theta=90^\circ$	59
Figura 45: Amplitudes das distribuições das taxas de relaxação para o polímero PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ em THF e CHCl ₃ na concentração de 7 mg/mL no ângulo de $\theta=90^\circ$	60
Figura 46: Morfologia sugerida do PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ (micela tipo estrela).....	61
Figura 47: Processo de emulsificação	62
Figura 48: Micrografias das micropartículas de PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ com PVA de baixa massa molecular.....	63
Figura 49: Micrografias das micropartículas de PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁ com PVA de alta massa molecular.....	63
Figura 50: Micrografias das micropartículas de PS ₆₆₈ com PVA de baixa massa molecular.....	64
Figura 51: Micrografias das micropartículas de com PVA de baixa massa molecular.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS

- θ : Ângulo de espalhamento.
- Γ : Taxa de relaxação
- μm : Micrômetro
- $[\text{MM}_0]$: Concentração de monômero
- A_2 : Segundo coeficiente virial
- AA: Ácido acrílico
- AIBN: 2'2'-azobis(isobutironitrila)
- ATRP: *Atom Transfer Radical Polymerization*
- AZMA: Metacrilato de 2-aziridinil-1-etila
- b: Bloco
- c^* : Concentração Crítica.
- CAN: Nitrato cério de amônio
- CPDB: Ditiobenzoato de 2-cianopropila
- CRP: Polimerização Radicalar Controlada
- D_0 : Coeficiente de diluição infinita.
- DBTTC: Tritiocarbonato de dibenzila
- DHT: Dihidrotestosterona
- DLS: Espalhamento de Luz Dinâmico.
- DMF: Dimetilformamida
- dn/dc : Incremento do índice de refração
- DSC: Calorimetria exploratória diferencial
- EDDA: 2,2 (dioxietileno) dietilamina
- ETMA: metacrilato de 2,3-epitiopropila
- FAZMA: Metacrilato de (1-fenil-2-aziridinil)metila
- FCTs: Funções de correlação temporal.
- k_D : Coeficiente virial de difusão.
- k_p : Constante de velocidade de polimerização
- MA: Acrilato de Metila
- MAT: Macro agente de transferência
- MMA: Metacrilato de metila
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura

\overline{M}_w : Massa molecular ponderal média

nm: nanômetro

PAA: Poli(ácido acrílico)

PEO: Poli(óxido de etileno)

PS: Poliestireno

PS-*b*-PAA: poliestireno-*b*-poli(acrílico)

PVA: poli(álcool vinílico)

q: Vetor de espalhamento.

RAFT: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization

R_g : Raio de giração.

R_h : Raio hidrodinâmico

RMN-1H: Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

ROP: Ring-Opening Polymerization

SLS: Espalhamento de Luz Estático.

SMA: Metacrilato de solketila

St: Estireno

tBA: Acrilato de terc-butila

TCMTB: Metiltiocianato de benzotiazol

T_g : Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise termogravimétrica

THF: Tetrahidrofurano

RESUMO

Este trabalho relata o uso de técnica RAFT, considerada umas das técnicas mais versáteis da polimerização radicalar controlada-CRP na síntese dos copolímeros em bloco e tribloco de estireno com metacrilatos funcionalizados: metacrilato 2,3 epitiopropila - ETMA e ácido metacrílico - AA. O copolímero em bloco sintetizado foi o PETMA-*b*-PS e o copolímero tribloco o PS-*b*-PAA-*b*-PS, os quais apresentam blocos longos de PS e um bloco curto de metacrilato.

O monômero de ETMA foi sintetizado a partir da reação do metacrilato de glicidila com o tiocianato de amônio e para a síntese do bloco de PETMA-*b*-PS foi utilizado CPDB como agente de transferência de cadeia e AIBN como iniciador.

A partir do copolímero PETMA-*b*-PS e da reação aniônica por abertura de anel (ROP) do grupo episulfeto, foi possível a obtenção de um copolímero com arquitetura polimérica do tipo palma-(PETMA-*b*-PS-*p*(PSMA)). Esse polímero consiste em uma longa cadeia de poliestireno-PS, a qual possui ramificações terminais constituídas por uma cadeia polimérica contendo átomos de enxofre e grupos metacrilatos como substituintes.

Para a síntese do copolímero tribloco PS-*b*-PAA-*b*-PS, foi sintetizado inicialmente um homopolímero de PS a partir do DBTTC (dibenziltritocarbonato) e, este usado macro agente de transferência de cadeia para a copolimerização com ácido metacrílico.

Os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio RMN-¹H, cromatografia de exclusão de tamanho-SEC, espalhamento de luz, calorimetria exploratória diferencial-DSC e análise termogravimétrica-TGA. Foram investigados o comportamento em solução dos copolímeros obtidos, bem como seus homopolímeros, em THF e CHCl₃.

Como possível aplicação tecnológica destes copolímeros foram produzidas microesferas funcionalizadas pelo método de emulsificação/evaporação por solvente, e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram a formação de microesferas homogêneas cujo tamanho é influenciado pelo estado de agregação dos copolímeros em solução.

ABSTRACT

This work reports the use of RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization) technique, considered one of the most versatile techniques of controlled radical polymerization – CRP, in the synthesis of asymmetric block and triblock copolymer of styrene and functionalized methacrylates as 2,3 epithiopropyl methacrylate (ETMA) and methacrylic acid.

A block copolymer PETMA-*b*-PS and a triblock copolymer PS-*b*-PAA-*b*-PS having a long blocks of PS and a short block of methacrylate were synthesized.

ETMA was synthesized from glycidyl methacrylate with ammonium thiocyanate and for the synthesis of PETMA-*b*-PS, CPDB was used as transfer agent and AIBN as radical initiator.

From the copolymer PETMA-*b*-PS and through the ring-opening polymerization (ROP) of episulfide ring it was possible to obtain a copolymer with a “*palm*” architecture: named as - PETMA-*b*-PS-*p*(PSMA). This polymer has a long chain of polystyrene-PS, with longer terminal branches, consisting of a polymer chain containing sulfur atoms and methacrylate groups as substituents.

To synthesized the triblock copolymer PS-*b*-PAA-*b*-PS, a homopolymer PS was synthesized firstly using DBTTC (dibenzyltrithiocarbonato) and, then used as macro chain transfer agent to polymerize methacrylic acid.

The copolymers were characterized by ¹H-NMR, light scattering, size exclusion chromatography-SEC, differential scanning calorimetry -DSC, and thermogravimetric analysis-TGA. We investigated the behavior of copolymers in solution as well as their homopolymers in THF and CHCl₃.

Functionalized microspheres from the copolymers, which have great potential in pharmaceutical industry, were produced by the emulsification / solvent evaporation method and characterized by scanning electron microscope (SEM). The results showed the formation of homogeneous microspheres, whose diameter was influenced by the copolymer aggregation state in solution.

1. INTRODUÇÃO

Copolímeros em bloco constituem uma classe de polímeros que se caracterizam por possuírem duas ou mais sequências de diferentes homopolímeros ligadas covalentemente em uma mesma molécula. Tendo estes homopolímeros polaridades distintas, seus segmentos serão imiscíveis, sendo capazes de se auto-organizar (*self-assembly*) e gerar uma grande variedade de morfologias em solução ou no estado sólido. Uma das vantagens dessa classe de polímeros é a possibilidade de se obter em um único material, propriedades que combinem características dos homopolímeros individuais¹. A manipulação dessas morfologias leva ao domínio nanoestrutural destes materiais. Dentre as aplicações em potencial, podemos citar o uso de copolímero como veículo para a liberação controlada de drogas, nanocondutores ou isolantes, nanopartículas usadas em catálise e como nanofiltros usados na área de controle ambiental²⁻³.

A técnica mais tradicional para a obtenção de copolímeros em bloco é a polimerização aniônica, porém apresenta como desvantagem o fato de ser sensível à funcionalidade de certos monômeros, como grupos hidroxila, além de ser excessivamente sensível à presença de traços de água e ar (oxigênio e gás carbônico). As polimerizações radiculares, por outro lado, são tolerantes a grupos funcionais e a presença de água, mas não apresentam comportamento vivo, isto é ausência de reações de terminação e transferência de cadeia. Entretanto, a partir de 1995, surgiram trabalhos mostrando a existência de certos tipos de polimerização radicalar que apresentam comportamento vivo, denominada de polimerização radicalar controlada – CRP. Entre as CRP's destacam-se: a ATRP (atom transfer radical polymerization)³ e a RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer)⁴.

O desenvolvimento dessas novas técnicas de polimerização radicalar controlada “viva” está entre os mais importantes dos últimos anos. O princípio de qualquer CRP é que haja um equilíbrio químico reversível entre as espécies dormente e ativa.

A espécie dormente é uma cadeia que não está em crescimento, é uma espécie que sofrerá a ativação através de determinado processo, para (re)iniciar a polimerização. 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 uma baixa concentração de radicais livres ativos e, assim, baixa probabilidade de ocorrerem reações de

terminação, uma vez que a taxa de terminação é altamente dependente da concentração de radicais livres ($R_t = k_t [M\cdot]^2$).

Nessas condições a maior parte das cadeias encontra-se no estado de dormência, permitindo maior controle da massa molecular, uma vez que a eliminação das reações de terminação torna possível a existência de um sistema “vivo”⁵⁻⁶.

O comportamento “vivo” permite diferentes possibilidades em termos de topologia de cadeia polimérica: estrelas, pentes, escovas, etc.; composição: bloco gradiente, alternado, estatístico; e funcionalidade de final de cadeia (Figura 1).

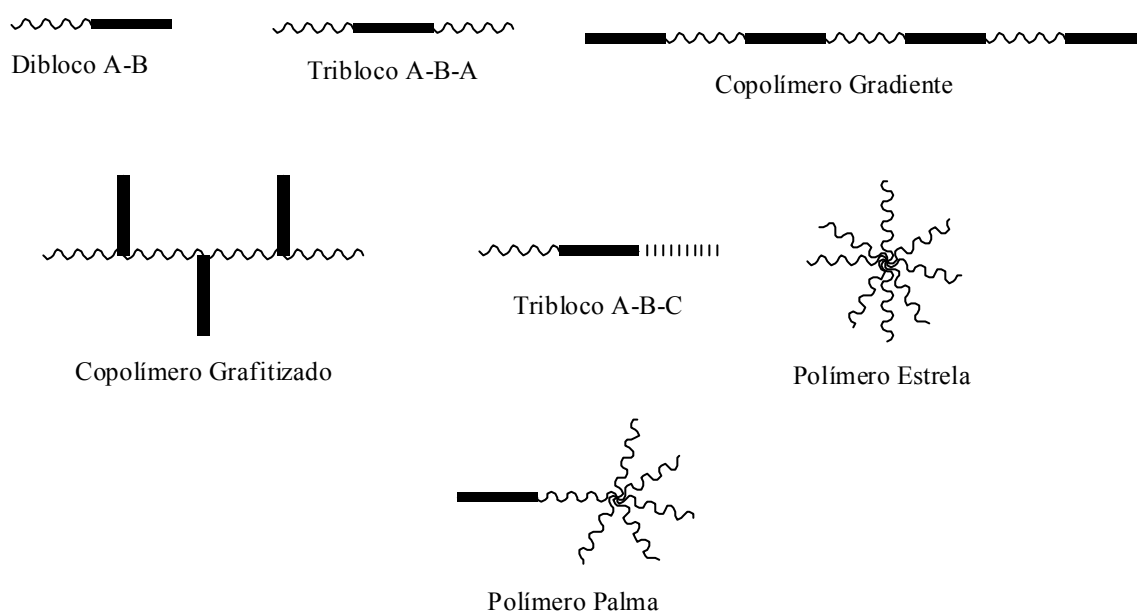


Figura 1. Alguns exemplos de arranjos possíveis de obtenção através das técnicas de polimerização controlada.⁷

A polimerização RAFT é uma técnica interessante e muito usada em polimerizações radiculares controladas. O mecanismo dessa técnica é de uma reação de transferência de cadeia reversível do tipo adição-fragmentação, podendo ocorrer na presença de agentes de transferência de cadeia tiocarbonílicos como: xantatos, tioésteres e, em especial, os ditiocarbonílicos⁸.

A técnica adequada juntamente com a escolha correta do monômero potencializa a obtenção de novas estruturas poliméricas. Os monômeros metacrilatos contendo um grupo heterocíclico como substituinte apresentam um grande potencial na obtenção de polímeros com arquiteturas diferenciadas. Trabalhos realizados pelo nosso grupo com o monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila – ETMA mostram que este apresenta propriedades químicas

interessantes. O ETMA pode ser polimerizado via RAFT levando à formação de homopolímeros metacrilatos com massa molecular definida e estreita dispersão, possuindo um anel episulfeto como substituinte. Por outro lado, na presença de brometo de cobre e aminas ocorre a polimerização por abertura de anel formando um polisulfeto, deixando intacta a ligação dupla, o que permite uma posterior reação de reticulação. Assim, a obtenção de copolímeros em bloco PETMA-*b*-PS, através de metodologias adequadas, leva a uma nova rota para a obtenção de polímeros escova (*brush*), através da polimerização do ETMA pela abertura do anel, numa etapa posterior a obtenção do bloco⁹.

Copolímeros formados por blocos quimicamente diferentes podem ser dissolvidos em solventes seletivos, termodinamicamente solventes bons para uma das partes do copolímero, levando à formação de micelas ou agregados como resultado da associação dos blocos insolúveis. A formação de micelas acontece quando os blocos solúveis se orientam na direção do solvente, formando a coroa micelar e os blocos insolúveis formam um núcleo compacto na estrutura. Para a formação das micelas em solução, deve ocorrer necessariamente a concorrência de duas forças opostas, i.e., forças atrativas entre os blocos (segmentos) insolúveis, as quais levam à agregação, e forças repulsivas entre os blocos solúveis, as quais previnem o crescimento infinito do agregado, evitando a formação de uma fase macroscópica¹⁰. As diferentes dimensões entre o núcleo hidrófobo e a coroa hidrofílica, produzem micelas nanométricas em solução, que apresentam estabilidade termodinâmica, de tal forma que o núcleo funciona como um *nanocontainer* para diferentes substâncias¹¹.

O Instituto Nacional de Inovação em Diagnósticos para a Saúde Pública – INDI-Saúde pesquisa a implantação de novas tecnologias para diagnóstico de doenças causadas por microorganismos. A pesquisa destaca produtos inovadores na elaboração de kits de diagnósticos: micro-esferas magnéticas (insumo base para a plataforma de micro-arranjos líquidos), para serem produzidos em escala comercial pela indústria. O objetivo principal é o desenvolvimento de um protótipo para um sistema de diagnóstico multiplexado, que utilize micro-esferas de poliestireno carboxiladas, contendo nanopartículas magnéticas¹².

O uso de micropartículas esféricas “*beads*” em ensaios de imunodiagnóstico vem ganhando popularidade nos últimos anos¹³. O processo consiste no uso de micropartículas esféricas de tamanhos uniformes e que, no entanto, apresentam emissões fluorescentes em diferentes comprimentos de onda ou em diferentes intensidades. Já existem diversas empresas que oferecem micro-esferas¹⁴ de poliestireno no mercado internacional com diferentes dimensões, terminais ligantes, comprimento de onda de fluorescência, com e sem adição de propriedades magnéticas. O interessante é que todas as micro-esferas disponíveis no mercado

são provenientes de um processo de polimerização em emulsão e que requerem equipamentos de detecção e caracterização sofisticados e caros.

O processo para a produção de microesferas nesse trabalho difere do empregado no mercado, devido a sua simplicidade e rapidez. Essas técnicas, aliadas, podem proporcionar materiais relativamente mais baratos, e com maior capacidade de prover funcionalidades mais diversas e reprodutíveis. Os copolímeros dibloco e tribloco despontam como os mais promissores para aplicações nas áreas que vão desde a fabricação de biomateriais até aos nanodispositivos inteligentes ^{15,16}.

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é a síntese e caracterização em solução de copolímeros em blocos assimétricos, contendo um bloco longo de poliestireno-PS e um bloco curto do metacrilato funcionalizado: o ETMA (metacrilato de 2,3 epitiopropila) ou ácido metacrílico. Como objetivo secundário está a obtenção de microesferas funcionalizadas com potencial aplicação em ensaios de imunodiagnóstico.

A primeira rota sintética empregada (Figura 2) leva à formação de um polímero com uma arquitetura diferenciada, denominada Palma. Inicialmente, o ETMA será polimerizado via RAFT, formando um macro agente de transferência de cadeia, o qual será empregado na copolimerização do estireno. Posteriormente, através da polimerização por abertura de anel episulfeto será sintetizado o copolímero *palma*.

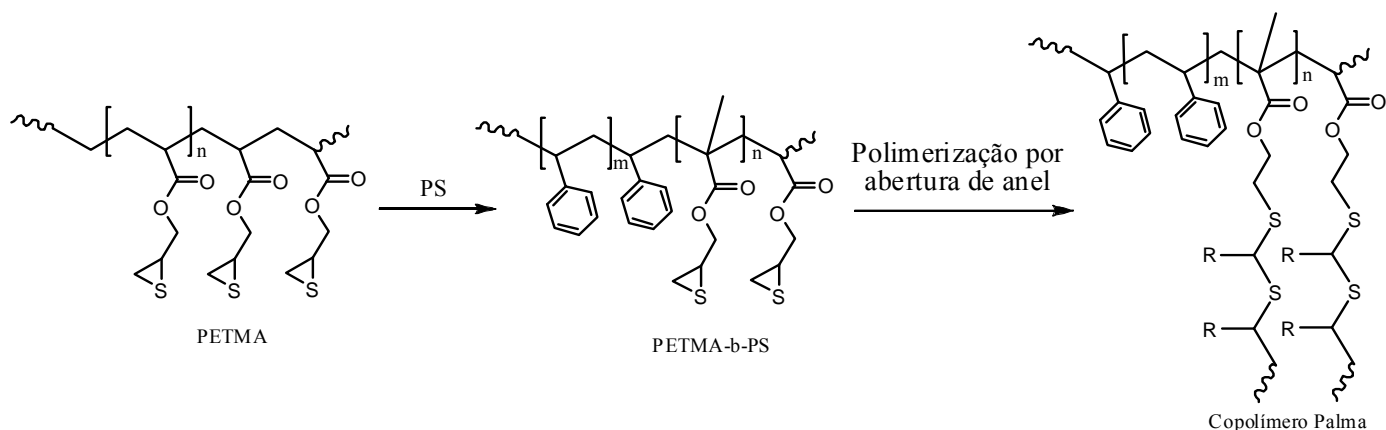


Figura 2: Esquema de obtenção do copolímero Palma.

A segunda rota sintética envolve a síntese de copolímeros tribloco do tipo PS-*b*-PAA-*b*-PS via RAFT contendo segmentos de ácido metacrílico (Figura 3).

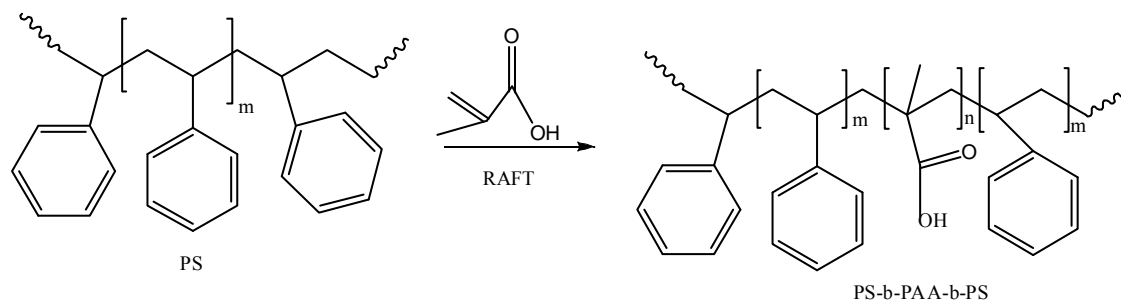


Figura 3: Esquema de obtenção do copolímero PS-*b*-PAA-*b*-PS.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Polimerização Radicalar Controlada

Vários processos químicos foram desenvolvidos para o controle da polimerização radicalar pela diminuição das reações de terminação. Alguns consistem no uso de espécies controladoras que reagem reversivelmente com os (macro) radicais formados durante a reação. Geram-se espécies dormentes relativamente estáveis, em equilíbrio com os radicais. O resultado desse equilíbrio é, na média, o crescimento concomitante de todas as cadeias, que praticamente não sofrem terminação, pois a concentração de controladores é sempre maior que a de radicais. A terminação ocorre, quando duas espécies radicalares quaisquer se encontram e reagem, ocorrendo a desativação de uma macromolécula.

Na terminação por combinação, dois radicais reagem formando uma ligação simples levando, assim à formação de uma única molécula de polímero. A terminação por combinação é uma reação típica dos monômeros estirênicos.

Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios beta da segunda cadeia em crescimento. O hidrogênio transferido forma uma ligação simples com o primeiro radical, enquanto que a segunda cadeia em propagação ficará com uma ligação dupla terminal. A terminação por desproporcionamento é uma reação típica dos metacrilatos.¹⁸

Na polimerização radicalar convencional, a concentração de espécies propagantes no estado estacionário é de aproximadamente 10^{-7} M, e as cadeias individuais crescem de 5 – 10s antes da terminação. Durante a polimerização, radicais são continuamente formados, cadeias se propagam e são terminadas pela reação radical-radical. A distribuição das massas molares é governada por fatores estatísticos.⁷

Numa polimerização radicalar viva ideal, todas as cadeias são iniciadas simultaneamente, crescem na mesma velocidade e permanecem ativas durante toda a polimerização, onde praticamente não há terminação. A possibilidade de radicais sofrerem terminação radical-radical é baixa, pois a maioria das cadeias é mantida na forma dormente (M_n-X).¹⁷ Assim, essas polimerizações somente tornam-se possíveis na presença de compostos que reajam com os radicais propagantes ($R\cdot$) por desativação reversível ou transferência de cadeia reversível conforme mostrado na Figura 4.

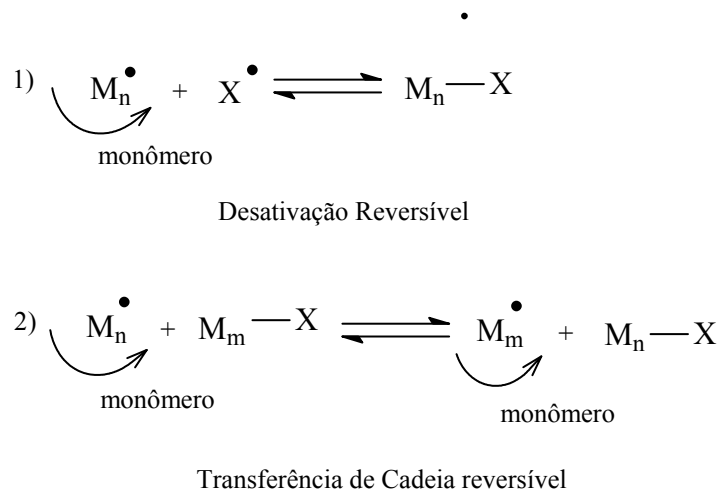


Figura 4: Esquema 1 – desativação reversível, 2 – transferência de cadeia reversível.

Esse equilíbrio entre as espécies ativa e a dormente assegura que todas as cadeias poliméricas possuam a mesma probabilidade de crescer. Nessas condições, a massa molar aumenta linearmente com a conversão e a distribuição das massas pode ser mais estreita.⁷

3.2. 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 trabalhos de Matyjaszewski¹⁹. A vantagem da ATRP quando comparada com o processo radicalar convencional é o fato da polimerização se desenvolver sem reações de terminação. Quando comparada com polimerizações iônicas, a ATRP é mais tolerante a monômeros funcionalizados, solvente e impurezas.

No caso da ATRP, a chamada espécie dormente é um composto halogenado (α -haloésteres)⁴. Os mais eficientes, são os bromados e clorados. O radical livre formado não pode ser muito estável, pois isso aumentaria sua concentração no meio reacional, assim a polimerização perderia o controle vivo. Devido a isso nem todos compostos organo-halogenados podem ser iniciadores para ATRP.

O mecanismo da polimerização ATRP (Figura 5) inicia com a cisão homolítica da ligação carbono-halogênio que é chamada de etapa de ativação e é promovida por um sal de metal de transição, que está coordenado com um ligante, em geral uma amina terciária polifuncional. A coordenação é necessária para tornar o sal de metal de transição solúvel no

meio orgânico. O metal, em um estado de oxidação (M^n), se coordena então ao halogênio, provocando a cisão. O composto orgânico passa a ter um radical livre, tornando-se uma espécie ativa, enquanto o metal sofre oxidação em uma unidade. Assim, o radical livre inicia a propagação, provocando o crescimento da cadeia. O crescimento é interrompido quando a espécie ativa encontra um átomo de metal (M^{n+1}). O sal oxidado é denominado espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia, tornando-a mais uma vez numa espécie dormente.

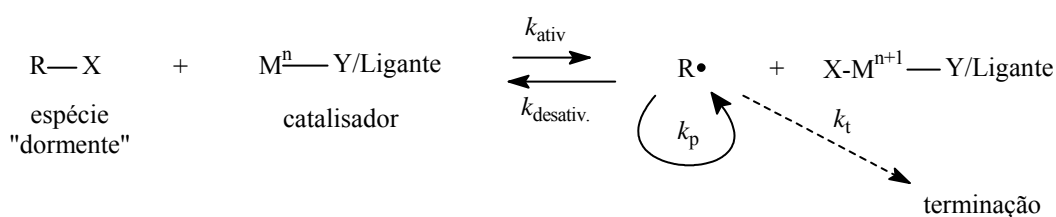


Figura 5: Esquema do mecanismo via ATRP. X e Y são átomos de halogênio. R é um radical orgânico. k_{ativ} . Constante de ativação. k_{desativ} . Constante de desativação. k_p constante de polimerização. k_t constante de terminação⁵.

Na polimerização ATRP, a probabilidade de reações de terminações é pequena, mas estas são importantes no mecanismo de reação. As reações de terminação são atribuídas ao chamado Efeito do Radical Persistente (PRE). Esse efeito foi reportado pela primeira vez nos estudos realizados por Perkins²⁰, no entanto, foi Fischer²¹ que adaptou a teoria para as polimerizações radiculares controladas. Radical persistente é a outra parte da molécula que sofreu a cisão homolítica; sendo assim, na ATRP, os radicais persistentes são halogênios e se apresentam na forma de complexos de metal de transição. Os radicais persistentes não podem se combinar entre si, mas podem se combinar com os radicais considerados transientes, ou seja, aquela espécie responsável pelas cadeias em crescimento. A combinação dos radicais persistentes e transientes gera espécies dormentes, acabando com o crescimento das cadeias. Outro fato importante é a possibilidade dos radicais transientes reagirem entre si, sofrendo assim autoterminação irreversível. Logo, qualquer ocorrência de extinção dos radicais transientes conduz a um excesso de espécies persistentes que com o decorrer do tempo aumenta continuamente. Isso significa que reações cruzadas entre espécies transientes e persistentes passam a ser dominantes, assim ocorre uma diminuição drástica das terminações, embora elas nunca cessem totalmente. Esse é o chamado Efeito dos Radicais Persistentes.²¹

Portanto, a contribuição das reações de terminação é significativa, no sentido de estabelecer um rápido equilíbrio para a obtenção de dispersões mais estreitas.

Entretanto, umas das desvantagens da ATRP, a qual limita sua aplicação industrial, é a baixa estabilidade oxidativa do metal de transição e a necessidade de sua remoção ao final da polimerização devido a coloração que confere ao polímero.

3.3. Polimerização RAFT

A polimerização RAFT é considerada a técnica mais robusta de CRP, pois pode ser realizada com diversos monômeros e em diversos solventes. É uma ferramenta poderosa na obtenção de novos materiais com arquiteturas complexas e estruturas bem definidas que encontram inúmeras aplicações industriais, pois através da combinação adequada dos monômeros ou dos homopolímeros constituintes, pode-se chegar a propriedades físicas e químicas diferenciadas.

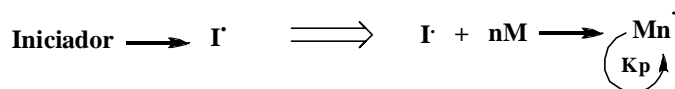
A polimerização RAFT, normalmente, ocorre na presença de agentes de transferência de cadeia tiocarbonílicos do tipo: xantatos, tioésteres e, em especial, os ditiocarbonílicos. Esses compostos reagem através de um mecanismo de adição-fragmentação reversível. Na Figura 6 é apresentado o mecanismo da polimerização RAFT empregando como agente de transferência de cadeia um ditioéster. Nesse processo, um iniciador se decompõe originando radicais primários [I] que reagem com unidades do monômero para formar radicais oligômeros, os quais se adicionam à ligação dupla enxofre-carbono do agente de transferência de cadeia. A espécie radicalar formada é incapaz de reiniciar a propagação, porém sofre uma cisão homolítica (saída R) originando espécies radicalares, capazes de reiniciar a polimerização⁷.

A possibilidade de radicais sofrerem terminação radical-radical é pequena (devido à baixa concentração de radicais), porque a maioria das cadeias é mantida na forma dormente. Logo, a polimerização somente torna-se possível na presença de compostos que reajam com os radicais propagantes por desativação reversível.

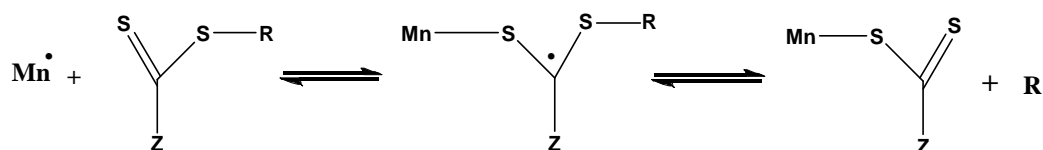
O equilíbrio entre a espécie ativa e dormente estabelece que todas as cadeias possuem a mesma probabilidade de propagar (crescer). Nessa condição, a massa molecular aumenta linearmente com a conversão e obtêm-se polímeros com estreita dispersão⁷.

A eficiência da polimerização via RAFT depende fortemente da escolha correta do monômero e, principalmente, do agente de transferência de cadeia. A escolha do monômero está vinculada diretamente às características do polímero desejado.

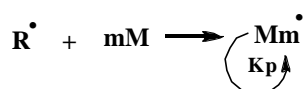
a) Iniciação



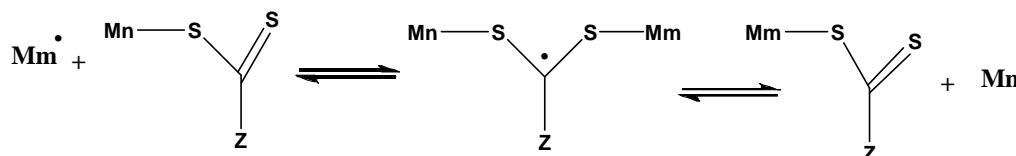
b) Transferência de Cadeia



c) Reiniciação



d) Equilíbrio das Cadeias



e) Terminação

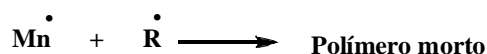


Figura 6: Principais etapas do mecanismo RAFT.

Entre outras características o polímero formado apresenta funcionalidade terminal, conferindo muitas vezes coloração ao produto obtido o que pode ser facilmente resolvido com a oxidação ou hidrólise desse grupo terminal. A funcionalidade terminal torna os polímeros passíveis de serem usados, posteriormente, como MAT (macro agente de transferência de cadeia) em uma nova polimerização. Essa característica permite a utilização dos polímeros (homopolímeros) como macro agentes de transferência de cadeia na preparação de

copolímeros em bloco²². Essa produção pode ser de diblocos do tipo AB²³ pela simples adição de um segundo monômero, como triblocos ABA²⁴, ABC²⁵, entre outros.²⁶

3.4. Monômeros

A característica final do polímero está diretamente relacionada à estrutura química do monômero. A escolha do monômero permitirá a síntese de polímeros para diferentes aplicações, por exemplo, o uso de monômeros aminofuncionalizados proporcionam polímeros com melhor adesão em superfícies polares.²⁷ Já o uso de monômero estireno é altamente utilizado na obtenção de resina e tintas, conferindo características como brilho e dureza.²⁸ E o poliestireno produzido a partir do monômero é largamente utilizado na produção industrial de insumos básicos.

O uso de monômeros bifuncionais possibilita a polimerização em dois diferentes grupos, pois possuem sítios reativos independentes. Polimerizações com o uso desses monômeros resultam em polímeros funcionalizados apresentando um grupo ainda polimerizável em cada unidade repetitiva. Esses compostos funcionalizados são interessantes precursores sintéticos de copolímeros enxertados, micelas reticuladas ou de géis que podem ter diferentes aplicações industriais.

Entre os monômeros bifuncionais destacam-se os (met)acrilatos contendo como substituinte um anel heterocíclico de três membros como o metacrilato de 2-3epitiopropila (ETMA), cuja síntese foi descrita na literatura em 1965 e a polimerização radicalar do mesmo levou à formação de polímeros reticulados.²⁹ Esses monômeros podem ser polimerizados tanto via radicalar, através do grupo metacrilato, como via iônica por abertura do anel episulfeto, obtendo-se, dessa forma, homopolímeros funcionalizados com diferentes estruturas químicas.

Petzhold e colaboradores³⁰, estudaram a síntese e polimerização radicalar de monômeros metacrilatos tendo um heterociclo diferente do epóxido como substituinte e, especialmente, a aplicação de técnicas via ATRP e RAFT, na obtenção de homopolímeros e copolímeros com estruturas bem definidas. Os monômeros bifuncionais investigados foram: metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA), metacrilato de solketila (SMA), metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA), metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA) e suas estruturas estão apresentadas na Figura 7:

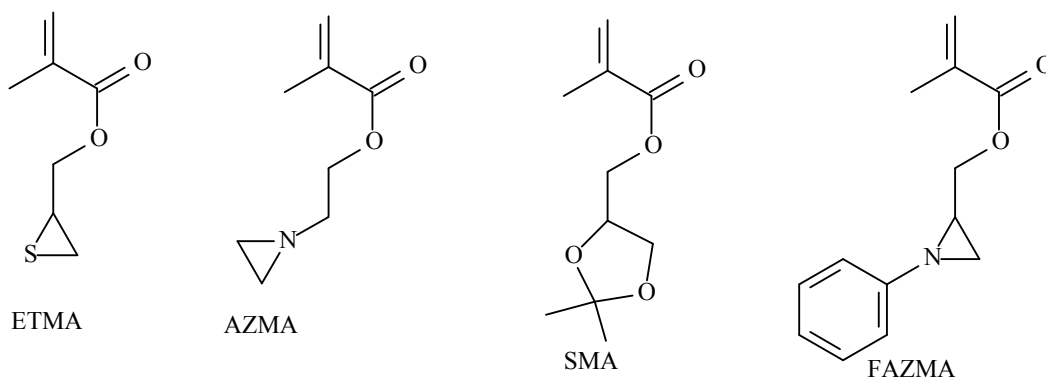


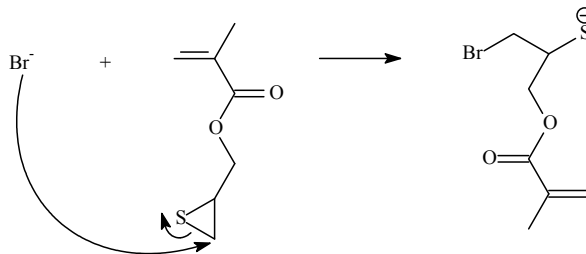
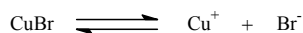
Figura 7: Alguns exemplos de monômeros bifuncionais.

O ETMA pode ser facilmente polimerizado via polimerização por abertura de anel (ROP) com iniciadores aniônicos, catiônicos ou usando sistemas metálicos como catalisadores. A ROP é uma técnica de grande interesse industrial, pois pode ser aplicada em várias classes de olefinas cíclicas, altamente tensionadas ou não.

Os monômeros ETMA e AZMA apresentaram abertura do anel episulfeto e aziridínico, respectivamente, durante a polimerização ATRP, levando a formação de polímero reticulado⁹.

A reação entre o monômero ETMA e o complexo de cobre Cu(I)/PMDETA a temperatura ambiente foi investigada. Através da ressonância magnética nuclear ficou comprovada a reação de abertura do anel na presença do complexo de cobre levando à formação de um polímero com grupo metacrilato como substituinte. A partir desse estudo foi proposto um mecanismo de reação⁹ para a polimerização aniônica do anel episulfeto, conforme mostrado na Figura 8.

Iniciação



Propagação

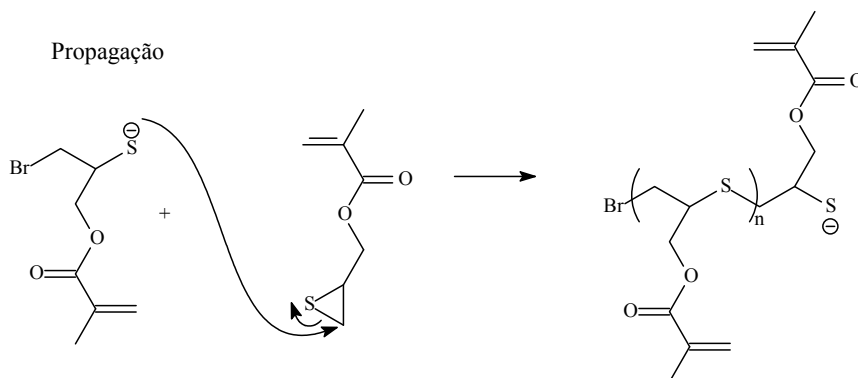


Figura 8: Esquema proposto na ROP para o monômero ETMA.

A polimerização radicalar controlada RAFT para o monômero ETMA apresentou melhores resultados de controle da reação em presença do agente de transferência de cadeia ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) e quando realizada a 45°C. Este fato é o resultado da diminuição da espécie radicalar que, conseqüentemente, diminuiu a ocorrência de reações de terminação por acoplamento.

Os polímeros obtidos a partir do ETMA apresentaram baixa estabilidade térmica e ao ar. Estes quando submetidos à polimerização em temperaturas superiores a 60 °C ou quando armazenados de forma inadequada (em contato com o ar atmosférico) tornam-se insolúveis, conseqüência de reações de abertura do anel e/ou da oxidação do grupo episulfeto, levando a reticulação do material ⁹.

O monômero ETMA também foi investigado como um agente reativo para desenvolver uma nova blenda a ser usada como um adesivo dentário. Os resultados mostraram a eficiência da adição do monômero ETMA como componente em resinas dentárias, melhorando a força da ligação da resina à dentina²⁸.

3.5. Copolímeros em bloco

As técnicas de CRP possibilitam a produção de materiais poliméricos sob medida, com as mais diferentes estruturas e para diversas aplicações, sempre com estreita dispersão e com massa molecular média desejada, a partir de monômeros facilmente encontrados. Os polímeros formados por CRP mantêm, via de regra, uma funcionalidade terminal que os torna passíveis de serem purificados e, posteriormente, numa nova polimerização ligar-se a novos monômeros (iguais aos primeiros ou não), aumentando sua massa molar. Por isso, as técnicas de CRP facilitam a produção de copolímeros sob medida como: dibloco e triblocos, por exemplo.

Sabe-se que dependendo da composição dos blocos no copolímero, da polaridade do solvente e da relativa solubilidade desses blocos no solvente, os materiais podem adquirir diferentes formas em solução. Quando um copolímero é dissolvido em um solvente, que é compatível para um dos blocos, e para outro não, pode-se induzir a associação intermolecular do copolímero, formando estruturas micelares³¹. Uma micela é formada por um núcleo, constituído de blocos solvofóbicos e por uma coroa, formada pelas cadeias solvofílicas. Em solução ocorre a concorrência de duas forças opostas; consideradas forças atrativas entre os segmentos insolúveis, as quais levam a agregação; e as forças repulsivas entre os segmentos solúveis, as quais previnem o crescimento demasiado do agregado³². Logo, cada micela formada tem um número definido de cadeias, denominado número de agregação.

Micelas na forma de estrela e *crew-cut* podem ser observadas com a mudança de composição dos copolímeros. As micelas *crew-cut* são consideradas um novo tipo de micelas e recentemente estão recebendo grande atenção^{33,34}. O conceito de micelas *crew-cut* foi proposto por Halperin³⁵, e as mesmas são caracterizadas por possuírem um núcleo volumoso e uma coroa relativamente curta.

A preparação de micelas do tipo *crew-cut* foi primeiramente reportada na literatura em 1995 por Eisenberg^{36,37} que investigou copolímeros dibloco de poliestireno-*b*-poli(ácido acrílico) PAA-*b*-PS, os quais em solução aquosa formam micelas aniônicas. A arquitetura altamente assimétrica dos copolímeros torna esses sistemas muito interessantes do ponto de vista da sua diversidade morfológica quando em solução aquosa. Encontram-se na literatura diversas aplicações para estes copolímeros, como materiais nanoestruturados e/ou microporosos para separações³⁸, micelas de liberação controlada de fármacos³⁹, suporte para catalisadores⁴⁰ e microestruturas para realização de nanoreações.⁴¹

Os materiais podem ser micelas regulares ou agregados semelhantes a micelas inversas, quando os copolímeros em bloco são dissolvidos em um solvente de baixa polaridade^{37,42}(Figura 9).

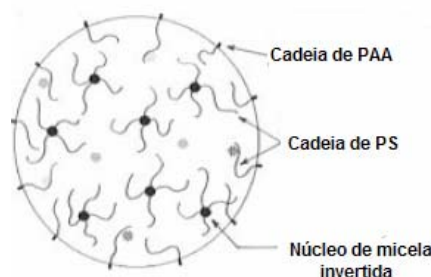


Figura 9: Esquema da estrutura da micela invertida³⁷.

O sucesso da associação de copolímeros em blocos em solução deve-se ao controle das condições experimentais, como a mistura de solventes, a temperatura e ao pH da manipulação.

Em solução, os copolímeros em blocos foram identificados em vários estudos na forma de micelas esféricas³⁴. A formação de uma micela esférica acontece quando o núcleo hidrofóbico é formado por blocos de agregados insolúveis e na coroa, cercado pelos blocos solúveis. A geometria não esférica foi raramente observada. No entanto, em estudo utilizando a técnica de espalhamento de luz foram encontradas formas cilíndricas e de hastes em sistemas poliméricos de poliestireno-b-poli(metacrilato de metila)⁴³ em misturas de solventes e no poliestireno-b-poli(4-vinilpiridina) em solução diluída⁴⁴.

Na literatura foi descrita a preparação e a observação de várias morfologias a partir de copolímero dibloco de poliestireno-b-poli(ácido acrílico) (PS-*b*-PAA). Agregados com diferentes morfologias foram preparados com polímeros de baixa massa molecular, diferindo apenas no tamanho dos blocos. As morfologias do tipo esférica, lamelar, haste e de vesícula em solução aquosa foram obtidas, assim como, uma outra morfologia consistindo em uma grande esfera que apresenta uma superfície hidrofílica.

A caracterização de diferentes morfologias preparadas a partir da mistura de homopolímero PS ao copolímero em bloco de poliestireno-b-poli(ácido acrílico) (PS-*b*-PAA) foi realizada. Observou-se em agregados de forma não esférica que um aumento na adição de

poliestireno (PS) provoca uma mudança na morfologia, em contraste com o comportamento de micelas esféricas. Na Figura 10 é mostrada a mudança da morfologia de vesícula para esferas com a adição de 5% em massa de poliestireno.³⁷

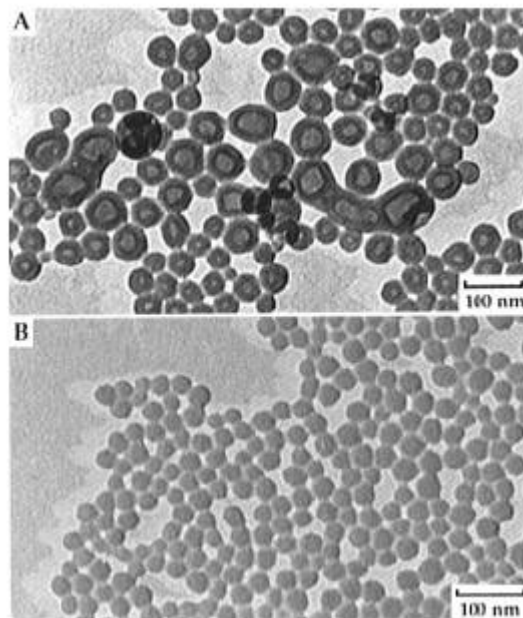


Figura 10: Morfologia dos agregados formados pelo copolímero e bloco PS₂₀₀-*b*-PAA₈ (A) sem adição de PS; (B) com adição de 5% em massa de PS³⁷.

Zhang e colaboradores^{37,45} estudaram o comportamento de copolímeros de PS-*b*-PAA sintetizados via ATRP de acordo com Matyjaszewski, polimerização sequencial do acrilato de terc-butila (tBA) e estireno. O poli-tBA (PtBA) obtido foi convertido para poli(ácido acrílico) depois de ser hidrolisado com a adição de HCl. A re-associação (remontagem) micelar do dibloco em diferentes misturas de solventes usando espalhamento de luz dinâmico foi investigada.⁴⁶

O resultado da microscopia eletrônica MEV mostrou que o PS₃₈₅-*b*-PAA₁₅₄ formou micelas esféricas com raio de 39 nm e no espalhamento de luz dinâmico mostrou um raio médio de 63 nm. Quando a água foi removida usando o método de spin-coating descobriu-se que as micelas esféricas do PS tinham se reorganizado em forma de colares, quando a água foi evaporada a temperatura ambiente. Importante notar que a estrutura esférica micelar foi provavelmente congelada, pois o PS possui uma T_g superior à temperatura ambiente^{37,46}.

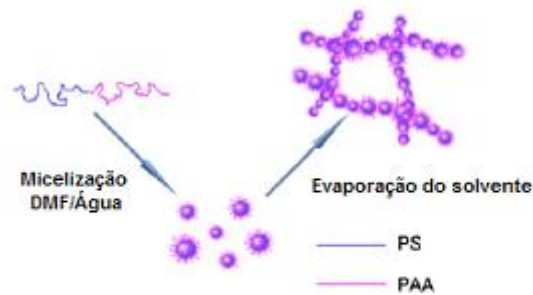


Figura 11: Esquema de representação da re-associação de micelas em nanoanéis.⁴⁶

Estruturas do tipo esferas, colares e redes (Figura 11) já são descritas na literatura,^{45,46} mas o resultado surpreendente da pesquisa foi o fato de que uma mudança no solvente pode gerar grande variedade de morfologia, ou seja, nova re-associação. Logo, a composição química do núcleo e a coroa, bem como as interações entre o ambiente (solvente) e a coroa são os principais fatores para o comportamento de diferentes re-associações.

Outras morfologias como em disco não são comuns de serem arquitetadas em copolímeros dibloco, no entanto, em triblocos isso já é possível. Os polímeros na forma de discos, toroides (anel) e cilindros foram obtidos através da auto-associação do copolímero anfifílico tribloco de poli(ácido acrílico)-*b*-poli(acrilato de metila)-*b*-poliestireno (PAA-*b*-PMA-*b*-PS) na presença de diaminas orgânicas como contra íons em mistura de água/THF.

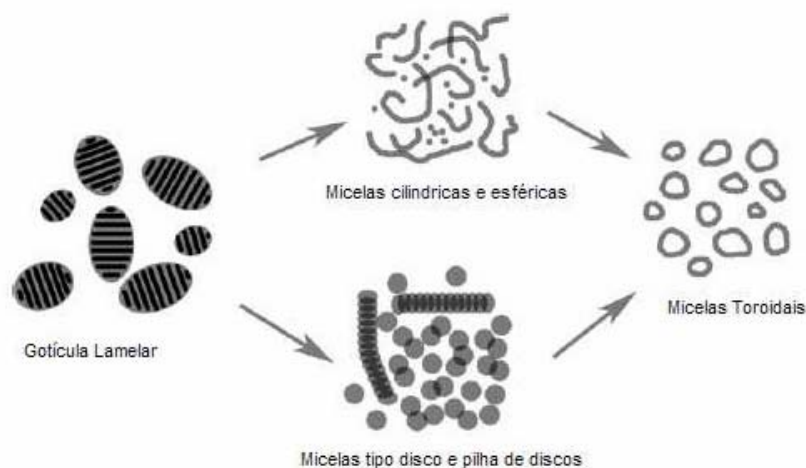


Figura 12: Esquema de formação das diferentes morfologias do copolímero tribloco PAA-*b*-PMA-*b*-PS.⁴⁷

Recentemente, Pochan e colaboradores⁴⁷ verificaram que a associação micelar do copolímero tribloco PAA-*b*-PMA-*b*-PS pode ser manipulada através da variação da quantidade e tipo de contraíon (aminas) acrescentado, pois provoca uma mudança na força de interação entre os segmentos. Entretanto, poucos trabalhos reportam a relação entre os componentes químicos da superfície da micela e seu comportamento durante a associação. Pochan investigou a interação de copolímeros triblocos de PAA, com a adição de aminas bifuncionais (EDDA) e trifuncionais e as alterações de volume e na curvatura interfacial das micelas formadas. Os estudos comprovaram que a alteração do comprimento dos blocos, a composição do solvente e a valência dos contra íons adicionados podem controlar o tamanho e a forma das estruturas adquiridas a partir do copolímero tribloco PAA-*b*-PMA-*b*-PS.

Foi realizado também o estudo da interação cinética e termodinâmica do copolímero tribloco para determinar o mecanismo de formação das micelas toroidais e as diferentes rotas de obtenção dessa morfologia.⁴³ O tribloco em questão foi sintetizado por uma incorporação sequencial de acrilato de terc-butila (tBA), acrilato de metila (MA) e estireno (S), via ATRP. A morfologia na forma de discos foi observada para três diferentes triblocos (PAA-*b*-PMA-*b*-PS) com a variação de comprimento do segmento de PS e a mudança da mistura de solventes também provocou alteração na morfologia.⁴⁸

Os copolímeros em bloco do tipo ABC, proporcionam estruturas vesiculares que apresentam diferentes propriedades na sua superfície e no seu interior. Moléculas enzimáticas podem ser imobilizadas tanto na superfície quanto no interior dessas vesículas. Existem poucas pesquisas dedicadas a essa classe de polímero. Recentemente foi apresentado a síntese de copolímeros triblocos de poli(óxido de etileno)-*b*-poli(caprolactona)-*b*-poli(ácido acrílico) (PEO-*b*-PCL-*b*-PAA) preparado a partir da combinação da polimerização por abertura de anel-ROP e polimerização radicalar por transferência de átomo-ATRP.⁴⁹

Experimentos preliminares mostraram que vesículas e micelas podem ser preparadas por dissolução direta do copolímero tribloco PEO-*b*-PCL-*b*-PAA em solução aquosa. A auto-associação desse tribloco em solução com uma proteína também foi investigada. A imobilização da molécula de proteína hidrofílica ocorreu por adsorção na coroa do agregado⁵⁰.

Existe um grande número de trabalhos envolvendo copolímeros triblocos, como por exemplo, do tipo PBO_nPEO_mPBO_n - PBO-poli(óxido butileno) e PEO-poli(óxido de etileno). A partir desses são produzidos micelas na forma de flor quando esses materiais são dissolvidos em água.⁵¹

Tebaldi⁵² sintetizou copolímeros em bloco anfífilos, do tipo poli(N-vinilcaprolactama-*b*-ácido acrílico), via polimerização radicalar controlada pelo mecanismo RAFT, para posterior avaliação da eficiência como estabilizante na encapsulação de fármacos. Os copolímeros foram obtidos em 3 etapas consecutivas: homopolimerização, copolimerização e hidrólise. A primeira etapa utilizando PVCL e PtBA-poli(acrilato de *t*-butila) em 1,4-dioxano e tritiocarbonato de dibenzila (DBTTC) como CTA. Os resultados indicaram a formação de triblocos de PtBA-*b*-PVCL-*b*-PtBA a partir do uso de DBTTC como agente de controle.

A síntese e caracterização de copolímeros di e tri bloco de poliestireno e poli [5-(N,N-dialquilamino)isopreno] (PS-*b*-PAI e PAI-*b*-PS-*b*-PAI) têm sido estudadas por Petzhold^{53,54} e colaboradores. O monômero do tipo 5(N, N-dialquilamino)isopreno (AI) são ótimos para síntese de polímeros iônicos. Esses podem ser obtidos por polimerização aniônica, e através da posterior quaternização do grupo amino terciário, obtém-se um bloco carregado positivamente que favorece a formação de micelas *crew-cut* catiônicas, em solução aquosa.

Riegel⁵⁴ investigou o copolímero em bloco de estireno 5-(N,N-dialquilamino)isopreno em solução e a sua auto-associação. Após quaternização dos sistemas com dimetilsulfato, os agregados foram preparados pela dissolução do polímero em um solvente orgânico e subsequente adição de água para induzir a agregação das cadeias insolúveis de poliestireno. Foram utilizados solventes como DMF, THF e dioxano, bem como misturas de DMF e THF. Os resultados mostraram que a morfologia é predominantemente, influenciada pelo solvente e também pela massa molecular de copolímero. Para copolímeros triblocos de PAI₁₁-*b*-PS₂₂₈-*b*-PAI₁₁ e PAI₆-*b*-PS₁₂₀-PAI₅ descobriu-se uma nova morfologia denominada *bowl-shaped*. A polaridade do solvente foi determinante na afinidade, afetando propriedades dinâmicas e estruturais dos segmentos que formavam os blocos.

A morfologia *bowl-shaped*⁵⁴ é altamente polidispersa e trata-se essencialmente de uma esfera contendo um espaço vazio assimetricamente alocado em seu interior. A fase contínua é composta de micelas inversas, ou seja, coroa de PS e o núcleo de PAI, envolta por cadeias de PAI (hidrofílicas) na interface polímero/água (Figura 13).

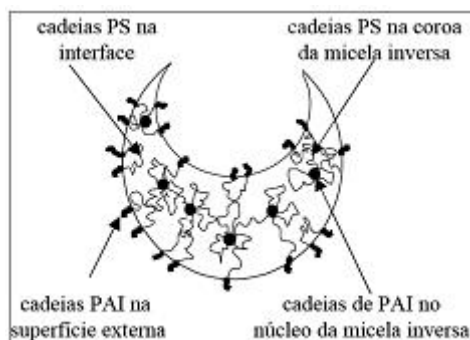


Figura 13: Esquema da seção transversal de uma estrutura *bowl-shaped*.

Giacomelli²⁴ estudou o comportamento em solução de blocos compostos por segmentos curtos de poli[5-(N,N-dietilamino)isopreno]- PAI e apresentando um bloco mais longo de PS. As soluções foram preparadas pela dissolução direta dos copolímeros em DMF, outros experimentos também foram realizados em THF ou em misturas de DMF/THF.

Os resultados iniciais mostraram que o homopolímero PAI é completamente solúvel em ciclohexano e THF, mas insolúvel em DMF. Esse tipo de comportamento sugere que copolímeros em blocos formados a partir destes componentes são interessantes para se obter agregados em DMF. Em misturas de DMF e THF, ocorreu a precipitação do homopolímero PAI em presença de uma pequena quantidade de DMF. Foram investigados um total de cinco amostras de copolímeros triblocos PAI-*b*-PS-*b*-PAI, e um dibloco de PAI-*b*-PS, com diferentes variações molares.

Ocorreu a formação de micelas em forma de flor, separadas e bem definidas a partir de copolímeros triblocos contendo PAI como segmentos curtos de final de cadeia e PS como bloco longo interno, numa arquitetura PAI-*b*-PS-*b*-PAI, quando os polímeros são dissolvidos em DMF (solvente seletivo para o PS). Foi estudada a influência no tamanho do bloco do meio, composição dos copolímeros e arquitetura.

Outro destaque importante na pesquisa dos copolímeros é o crescente interesse na criação de novos sistemas de liberação de fármacos. Destacando-se o uso de matérias primas de baixo custo e fácil acesso para desenvolvimento de novos materiais poliméricos, o que permitiu o uso de várias técnicas para encapsulamento de compostos em sistemas de multipartículas como microesferas e microcápsulas⁵⁵.

Outras técnicas foram desenvolvidas no passado para a preparação de microesferas⁴⁹ poliméricas monodispersas, porém foram consideradas entediantes⁵⁰. Um método vantajoso e

atrativo é a polimerização por dispersão na produção de microesferas monodispersas em apenas uma etapa. O desafio desse método e dos outros anteriores propostos é o controle do tamanho das partículas e a produção de microesferas poliméricas monodispersas. Recentemente, há estudos da copolimerização por dispersão com o objetivo de modificar a propriedade das microesferas, utilizando co-monômeros com grupos funcionais desejados, visando a incorporação dos mesmos.

Existem vários métodos de produção de micropartículas baseados em processos físico-químicos que estão atualmente descritos na literatura na produção de nanopartículas⁵⁶. A técnica de emulsificação/evaporação por solvente⁵⁷ caracteriza-se como um processo físico-químico que compreende a emulsificação de uma solução polimérica contendo fármaco (dissolvido ou em suspensão) em uma segunda fase líquida e miscível contendo agente estabilizante. O solvente é removido utilizando um evaporador rotatório e com aplicação de calor. O resultado consiste em uma suspensão de micropartículas contendo fármaco, as quais podem ser filtradas ou centrifugadas, lavadas e secas a vácuo.

A utilização de copolímeros em blocos como carregadores de fármacos é vantajosa, pois, às moléculas ativas podem ser liberadas lentamente ou de maneira controlada pela difusão a partir do polímero ou pela decomposição da matriz. Alle *et al.*³⁹ investigou a cinética de liberação e o carregamento do DHT (dihidrotestosterona) dentro de copolímeros micelares de poli(caprolactona) – b – PEO. Foi encontrada uma alta capacidade de carga de DHT nas micelas e a liberação foi lenta.

O estudo de mecanismo de carregamento e liberação de micelas do copolímero dibloco de PS₁₉₇-b-PAA₄₇ foi investigado usando biocida TCMTB (metiltiocianato de benzotiazol). As micelas foram preparadas em dioxano com lenta adição de água. O tamanho da micelas foi de 26 nm por TEM e de 50 nm por DLS. A carga máxima de carregamento medida por espectrometria UV-visível foi de 32 % em peso e alcançado em 1 hora. E o processo de liberação foi considerado lento e dependente da barreira energética entre o biocida e a fase aquosa⁵⁸. Outro caso de estudo de cinética de liberação foi reportado por Giacomelli *et al.*⁵⁹, no qual a etapa determinante de liberação é governada por difusão dentro da micela.

O diferencial do presente trabalho consiste na síntese dos copolímeros em bloco e tribloco de estireno com metacrilato de 2,3 epitiopropila e ácido acrílico via processo RAFT (transferência de cadeia reversível do tipo adição-fragmentação) com o objetivo de obter materiais com propriedades diferenciadas. A copolimerização com ETMA permite uma nova rota sintética para a produção do copolímero com arquitetura do tipo palma, utilizando a

técnica RAFT e ROP, respectivamente. Na copolimerização com AA, empregando o agente de transferência de cadeia DBBTC, um copolímero tribloco com um bloco central curto de AA e longos blocos de PS foi obtido. A caracterização em solução permite a correlação com a produção de microesferas a partir dos mesmos com a técnica de emulsificação/evaporação por solvente.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntese do copolímero Palma PETMA-*b*-PS-*p*(PSMA)-Palma

4.1.1. Síntese do monômero: Metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA)

Em um balão de 250 mL foram dissolvidos 10 g de metacrilato de glicidila (0,07 mol) em 80 mL de éter etílico e 20 mL de i-propanol. À mistura foram adicionados 5,9 g de NH₄SCN (tiocianato de amônio) (0,078 mol) e 0,5 g de CAN (nitrato de amônio cérico) (1,04.10⁻³ mol). O sistema foi deixado em agitação magnética a temperatura ambiente por 24 h. O produto final foi filtrado e o solvente retirado no evaporador rotatório. Posteriormente, a mistura foi submetida a uma filtração a vácuo e o produto final caracterizado por RMN H¹. Obteve-se 7,20 g do monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila com um rendimento de 66 %.

4.1.2. Síntese do macro agente de transferência – PETMA

Para a síntese do PETMA, CPDB (ditiobenzoato de 2-cianopropila) foi utilizado como agente de transferência de cadeia e AIBN (2,2' azobisisobutironitrila) como iniciador. Em um balão de 10 mL foram colocados 0,55 g de ETMA (3,48 mmol) (metacrilato de 2,3-epitiopropila), 22,8 mg CPDB (0,103 mmol) e 17,8 mg de AIBN (0,108 mmol). A polimerização foi realizada a 70 °C, em tolueno numa concentração de 60 % em massa. O sistema foi desgaseificado com argônio e colocado em agitação constante durante 5 horas. O produto final foi precipitado em hexano e seco a vácuo. Obteve-se um rendimento de 96 %.

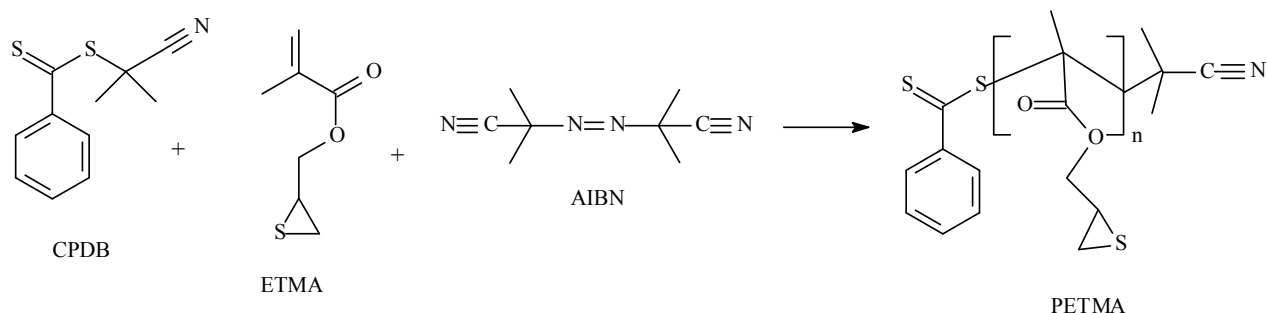


Figura 14: Síntese de obtenção do PETMA.

4.1.3. Síntese do copolímero em bloco PETMA-*b*-PS

O copolímero PETMA-*b*-PS foi obtido usando o homopolímero PETMA como macro agente de transferência de cadeia, AIBN e estireno. Em um reator de 10 mL foram adicionados 0,004g de AIBN (4,14 mmol), 0,1 g de PETMA (0,24 mmol) e 2,4g de estireno (0,023 mmol). A copolimerização foi realizada numa temperatura de 80 °C em tolueno. O sistema foi desgaseificado e colocado em agitação constante por 10 h. O produto final foi precipitado em etanol e seco a vácuo e apresentou um rendimento de 40 %.

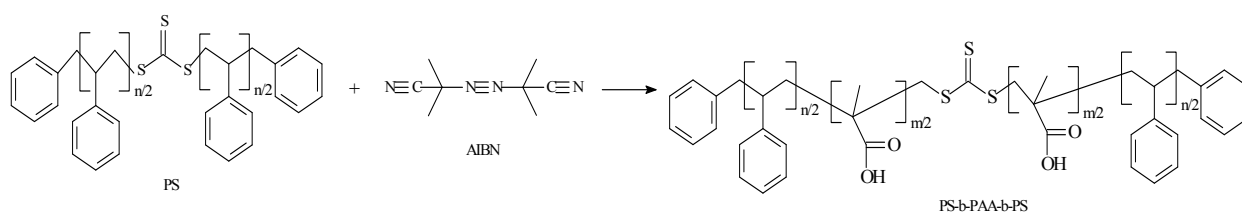


Figura 15: Síntese do copolímero PETMA-*b*-PS.

4.1.4. Polimerização por abertura de anel do ETMA

Como precursor da reação foi usado o copolímero em bloco PETMA-*b*-PS. Cerca de 0,1g do copolímero foram dissolvidos em 10 mL de tolueno, e reagido com 3 mg de CuBr (0,189 mmol) a temperatura de 40 °C durante 24h. Então foi adicionado o monômero ETMA e após 120 h o sistema reacional tornou-se viscoso e amarelado. Posteriormente, o produto foi precipitado em 50 mL de etanol, seco sob vácuo, armazenado em geladeira (2-8 °C) e caracterizado através de RMN, SEC e DSC. Obteve-se 240 mg de polímero palma.

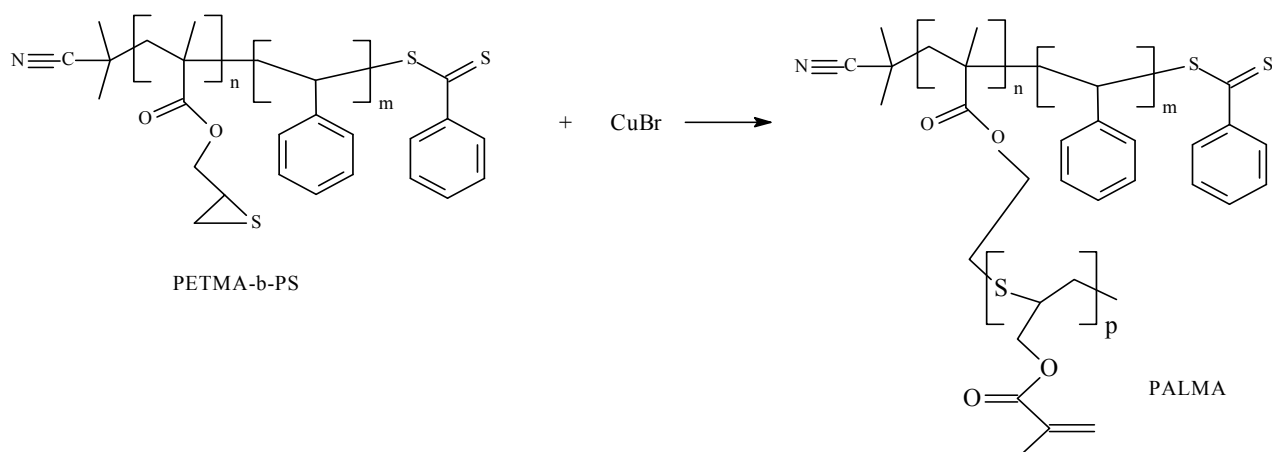


Figura 16: Síntese do copolímero Palma.

4.2 Síntese do copolímero PS-*b*-PAA-*b*-PS

4.2.1. Polimerização do macro agente de transferência de cadeia – PS

Para a polimerização do PS foi utilizado o agente de transferência de cadeia DBTTC (dibenziltritiocarbonato) ($5,0 \cdot 10^{-5}$ mol) e o monômero estireno (previamente destilado) (0,048 mol), sem adição de iniciador. O estireno pode sofrer polimerização espontânea de radicais livres através da ativação térmica, ou seja, autoiniciação.⁶⁰ A polimerização foi realizada a 110 °C, sem adição de solvente. O sistema foi desgaseificado e colocado por 24 h em agitação constante. O produto final foi precipitado em etanol e seco a vácuo.

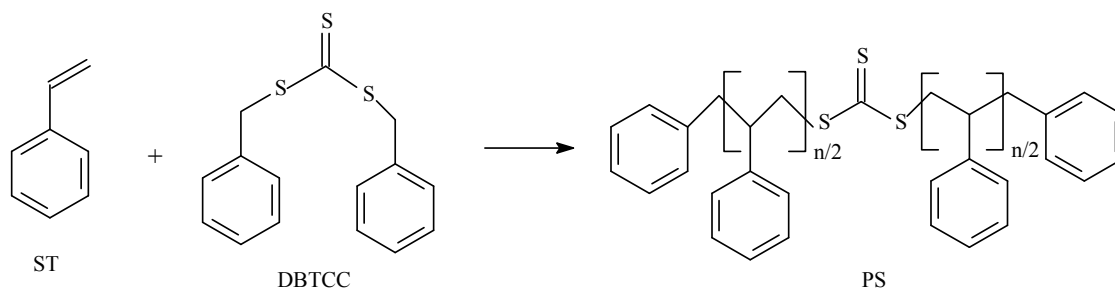


Figura 17: Síntese do macro agente de transferência PS.

4.2.2. Síntese do copolímero em bloco do PS-*b*-PAA-*b*-PS

Na polimerização do PS-*b*-PAA-*b*-PS foi usado o homopolímero de PS como MAT e o AIBN como iniciador. Foram adicionados ácido metacrílico e usado anisol como solvente. O sistema foi desgaseificado e mantido por agitação constante a 110 °C por 24 horas. O produto final foi precipitado em etanol.

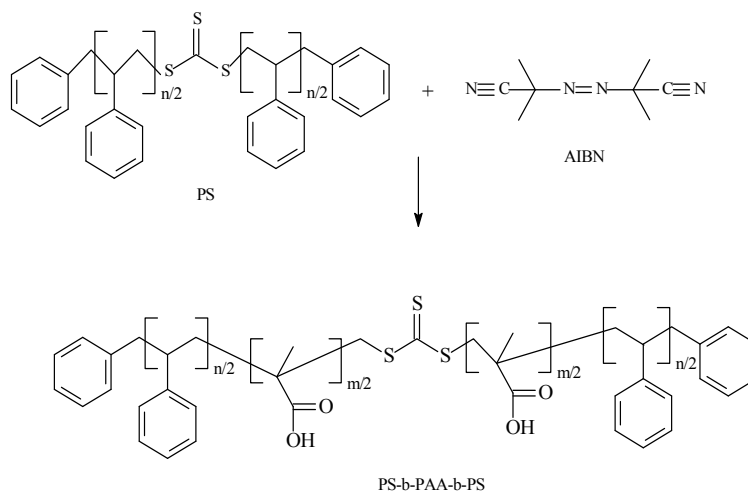


Figura 18: Síntese do copolímero em tribloco PS-*b*-PAA-*b*-PS.

4.2.3. Preparação das Micropartículas (PS , PS-*b*-PAA-*b*-PS e PETMA-*b*-PS)

Para a preparação das micropartículas 0,5 g do polímero foram dissolvidas em 25 mL de clorofórmio saturado em água (solução A). Como agente estabilizante usou-se 2,5 g de poli(álcool vinílico) - PVA (alta massa molecular $M_w = 124.000-186.000$, 87,6 % hidrolisado e baixa massa molecular $M_w = 31.000-50.000$, 87,6% hidrolisado) dissolvido em 100 mL de água saturada com clorofórmio (solução B).

As dissoluções foram realizadas à 40 °C. Após completa dissolução, a solução A foi adicionada à solução B de forma constante e agitada em Turrax por 5 min a 6000 rpm. Após a solução obtida foi adicionada a meio litro de água com agitação mecânica constante por 40 min a 600 rpm. O produto final foi centrifugado e o solvente retirado em rota evaporador e seco em estufa a 40 °C por 8 h.

5. Caracterização

5.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de hidrogênio foram gerados em um equipamento Varian VNMRS 300 MHz. As amostras foram dissolvidas em CDCl_3 , utilizando TMS como referência interna. Para determinação da conversão e massa molecular foi retirada uma alíquota do meio reacional e obtido um espectro de RMN H^1 .

5.2. Espalhamento de Luz (LS)

As técnicas de espalhamento de luz (LS) são baseadas em espalhamento de luz visível, por serem não-invasivas (não-destrutivas), de baixo custo que permitem a determinação dos parâmetros estruturais de maneira absoluta.

O princípio das técnicas de espalhamento de luz (LS) está relacionado com a interação da radiação visível com a matéria. A onda eletromagnética que incide sobre uma partícula pequena, quando comparada ao comprimento de onda da radiação, provoca um processo de polarização na direção do campo elétrico da onda incidente. Essa polarização oscila com a mesma frequência da radiação incidente, servindo como uma fonte que espalha pequenas quantidades de radiação em todas as direções.

No experimento de LS, a radiação incidente na amostra apresenta um vetor de onda (k_i) paralelo à direção de propagação, com magnitude de $2\pi/\lambda_0$ (onde λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente). A frequência de onda da luz espalhada (k_c) é igual, ou muito próxima, a da radiação incidente. Essa radiação espalhada corresponde ao que se conhece por espalhamento *Rayleigh*, desde que a dimensão da partícula sob análise seja bem menor do que λ_0 .

Para os mais diversos sistemas poliméricos, podem ser determinados a massa ponderal média \overline{M}_w , o raio de giração R_g , o coeficiente de difusão translacional a diluição infinita D_0 e o raio hidrodinâmico R_h . Também poderão ser obtidas informações a respeito do ordenamento de estruturas em solução e da distribuição de tamanhos dos agregados formados. O parâmetro $\rho=R_g/R_h$ (raio de giração/raio hidrodinâmico), leva à definição estrutural do sistema em estudo, que indica a natureza em solução em esferas compactas, esferas ocas, cilindros, etc¹⁹.

5.2.1. Espalhamento de Luz Estático (SLS)

O espalhamento de luz estático (SLS) é amplamente utilizado na caracterização de polímeros, pois através desta técnica podem ser determinados a massa molecular ponderal média \overline{M}_w , o raio de giração R_g e o segundo coeficiente virial A_2 . Esses parâmetros podem ser obtidos através de um experimento que utiliza diferentes ângulos e diferentes concentrações da solução polimérica, desde que o incremento do índice de refração com a concentração do sistema polímero/solvente, dn/dc seja conhecido e diferente de zero.

A partir da razão de *Rayleigh*, $R_\theta = I_s/I_0 = 16\pi^4\alpha^2/\lambda^4r^2$, onde I_s é a intensidade de luz espalhada total menos a intensidade de luz espalhada pelo solvente puro, I_0 , a intensidade da luz incidente, α , a polarizabilidade da partícula, λ , o comprimento da onda de radiação e r , a distância entre o detector e o centro espalhador. A análise dos dados obtidos é comumente feita usando-se o formalismo de Zimm para soluções diluídas⁶¹. Esse modelo sugere que a intensidade de luz espalhada por um determinado objeto está relacionada com as propriedades macromoleculares na forma:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} \left[1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} \langle R_g^2 \rangle \right] + 2A_2c \quad (\text{Equação 1})$$

Na equação 1, K é uma constante associativa ao contraste óptico entre partículas e solvente (Equação 2), c é a concentração, N_A é o número de Avogadro, λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo, e n_0 é o índice de refração do meio.

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (\text{Equação 2})$$

Através da extrapolação dos resultados a ângulo zero e a concentração zero, quando aplicados na expressão acima, chega-se a valores de \overline{M}_w , A_2 e R_g .

Para a determinação da massa molecular ponderal média são realizadas, em geral, análises em concentrações diluídas, a fim de assegurar o estado não associativo das moléculas, onde não haja interação entre elas. Para concentrações mais elevadas, nas quais as moléculas encontram-se associadas, a técnica de espalhamento de luz não é capaz de determinar a massa molecular de uma molécula isolada, mas sim do agregado como um todo.

5.2.2. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Na técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) medem-se flutuações da intensidade de luz espalhada no tempo, causada pelos movimentos das partículas em solução. O DLS considerada uma ferramenta importante para a caracterização de polímeros e complementa a técnica de espalhamento de luz estático (SLS). Essas flutuações são correlacionadas e podem ser avaliadas em termos de vários processos de relaxação através de uma função de correlação temporal, a qual é obtida por um autocorrelador. A correlação é a medida da similaridade entre as duas quantidades.

Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma partícula em solução, essa passa a atuar como uma fonte secundária de emissão de radiação, Como as partículas movem-se em relação ao observador, a frequência da radiação emitida pelas mesmas desloca-se para valores maiores ou menores dependendo da velocidade e direção (efeito Doppler).

A luz espalhada por uma molécula em solução tem uma polarizabilidade diferente das suas redondezas. A diferença da polarizabilidade molecular causa uma heterogeneidade em relação à constante dielétrica do meio, ou equivalentemente uma diferença de índice de refração.

A técnica de espectroscopia de correlação de fótons (PCS) consiste em medir as flutuações do sinal da luz espalhada e autocorrelacioná-las, no tempo, dando origem à função de correlação temporal (FCT). A FCT pode, através de uma análise simples, ser aproximada a um único decaimento exponencial e assim, relacionar-se à uma única taxa de relaxação Γ . Em alguns casos devido a complexidade dos sistemas, a FCT é dada por uma distribuição de exponenciais e pode ser representada por uma integral de Laplace:

$$g(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma)e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (\text{Equação 3})$$

A equação 3 representa a obtenção de $G(\Gamma)$ e, conseqüentemente a determinação da frequência de relaxação Γ . O método matemático de análise da equação é a inversão da integral de Laplace para obtenção do $G(\Gamma)$. Esta transformação normalmente é feita com o auxílio de *softwares* comerciais como o programa CONTIN ou algoritmo REPES incorporado ao programa comercial Gendist.

Considerando a conservação do momento no processo de espalhamento de luz e que o comprimento de onda da luz espalhada é muito próximo do comprimento da luz incidente no

espalhamento Rayleigh (elástico), utiliza-se a lei dos cossenos chegando assim, à definição do vetor de onda.

$$|\vec{q}| = (4\pi \frac{n}{\lambda}) \text{sen}(\frac{\theta}{2}) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde n é o índice de refração do solvente, λ é o comprimento de onda no vácuo e θ é o ângulo de espalhamento. O inverso do vetor de espalhamento $1/q$ está relacionado com a dimensão (L) do objeto passível de observação no ângulo correspondente, isto é, para $1/q > L$ observa-se movimentos globais da cadeia e quando $1/q < L$ os movimentos internos da cadeia poderão ser acessados.

A partir da análise de distribuição de frequências das flutuações de concentração calcula-se o coeficiente de difusão translacional dependente da concentração pela relação:

$$\Gamma/q^2 = D_c \quad (\text{Equação 5})$$

onde Γ é a meia largura a meia altura da distribuição das frequências e q é o vetor de espalhamento. Com o gráfico de D_c em função da concentração e extrapolando à concentração zero, chega-se à determinação do coeficiente de difusão translacional à diluição infinita, D_0 , através da equação:

$$D_c = D_0(1 + k_D c) \quad (\text{Equação 6})$$

onde k_D refere-se ao coeficiente virial da difusão que relaciona-se com as interações termodinâmicas entre o polímero e o solvente.

O raio hidrodinâmico R_h é obtido pela equação de Stokes-Einstein

$$D_0 = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em K e η é a viscosidade do solvente. Esse cálculo corresponde ao R_h de uma esfera rígida com coeficiente de difusão igual ao do sistema estudado.

Um importante parâmetro adimensional é retirado da combinação entre as técnicas de espalhamento de luz estático e dinâmico:

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (\text{Equação 8})$$

que está relacionado à conformação da cadeia polimérica em solução, conforme a Tabela I:

Tabela I. Valores de ρ para partículas com topologias típicas⁶².

Topologia	ρ
Esfera rígida homogênea	0,774
Novelo aleatório monodisperso (condição teta)	1,504
Esfera oca	1,0
Microgel	0,3-0,5
Bastão rígido	>2

A concentração crítica c^* é outra importante propriedade que pode ser obtida por LS, e pode ser calculada através dos dados adquiridas no SLS ou DLS, através das seguintes equações:

$$c^* = \frac{1}{A_2 \overline{M}_w} \quad (\text{Equação 9})$$

$$c^*_{R_h} = \frac{3\overline{M}_w}{4\pi N_A R_h^3} \quad (\text{Equação 10})$$

$$c^*_{R_g} = \frac{3\overline{M}_w}{4\pi N_A R_g^3} \quad (\text{Equação 11})$$

Define-se concentração crítica como uma concentração intermediária entre os regimes diluído e semi-diluído, a partir da qual ocorrem interações intermoleculares entre os novelos poliméricos (*overlap*).

5.2.3. Equipamento

Todas as medidas de espalhamento de luz foram realizadas utilizando-se um equipamento Brookhaven padrão (goniômetro BI-200M e correlador digital BI9000AT, utilizado para obtenção de funções de correlação temporal - FCT) e uma fonte de luz monocromática laser He-Ne emitindo luz a 632,8 nm, com uma potência de 15 mW.

O sistema possui uma fotomultiplicadora (PMT modelo: EMI 9863/350b04) ligada a um discriminador e amplificador do sinal e também um porta amostra apropriado às cubetas óticas imersas em um líquido corretor de índice de refração (decalina).

O correlador está acoplado a um computador que dispõe de rotinas computacionais capazes de analisar, com base em alguns modelos analíticos bem estabelecidos, as FCT obtidas.

5.2.4. Preparação das amostras

A técnica de espalhamento de luz foi utilizada para o estudo do comportamento dos polímeros em clorofórmio e THF. A partir de uma solução mãe, as amostras foram diluídas nas concentrações de 1, 2, 3, 5, 7 e 10 g/mL e depois filtradas, com o auxílio de uma seringa e um filtro de PVDF (Millipore hidrofóbico) de 0,45 μm , para cubetas óticas previamente limpas em acetona. Antes de iniciar as medidas, centrifugou-se as soluções por 20 minutos, a 4000 rpm. As medidas foram realizadas variando-se o ângulo de observação da luz espalhada θ para cada concentração. Todas as análises foram realizadas a 21 °C mediante controle de temperatura através de um banho termostático. O líquido de calibração foi o tolueno. O método utilizado para a análise dos dados de espalhamento de luz estático foi o de Zimm. Os ângulos das medidas de espalhamento de luz dinâmico foram 45, 60, 75, 85, 90, 105, 120 e 135°.

O valor do incremento do índice de refração em função da concentração (dn/dc) foi determinado para o solvente THF, através do método FIPA – Triple detector no aparelho Viscotek GPC Max, modelo TODA 302 para diferentes concentrações da amostra. Para os sistemas em clorofórmio utilizou-se o dn/dc do poliestireno.

5.3. Cromatografia por exclusão de Tamanho (SEC)

O cromatógrafo utilizado foi um aparelho de cromatografia de permeação em gel marca Viscotek GPC MAX, modelo TODA 302 –Triple Detector Array. As amostras, aproximadamente 10 mg de material, foram solubilizadas em 4 mL de THF destilado. As medidas foram realizadas tendo como eluente o THF, na vazão de 1 mL/min, a 45°C de temperatura interna. Para calibração utilizaram-se amostras padrão de poliestireno monodisperso.

5.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas num calorímetro DSC Q20 TA Instruments. Para a amostra foram pesadas no máximo 10 mg em cadinhos de alumínio. Foram realizados ciclos de aquecimento de -50 a 150 °C. A uma taxa de aquecimento de 20°C/min. As determinações de Tg foram calculadas no segundo aquecimento

5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de se avaliar a temperatura de decomposição das amostras. Cerca de 5mg foram analisadas em um analisador termogravimétrico TGAQ5000IR (TA Instruments), com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, de 40 a 700°C, sob um fluxo de Nitrogênio ultra puro.

5.6. Índice de Acidez

O índice de acidez dos polímeros de PS-b-PAA-b-PS foi determinado através da análise inicial e final da acidez pelo AOCS Official Method Te 2a-64. O método consiste na titulação em triplicata do ácido com hidróxido de sódio de molaridade conhecida utilizando fenolftaleína como indicador. As amostras foram dissolvidas em uma solução de THF e a acidez foi calculada através da equação abaixo:

$$\text{Índice de acidez (mg/KOH)} = \frac{V.N.56,1}{m} \text{ (Equação 12)}$$

Onde V é o volume gasto de hidróxido de sódio, N é a normalidade do hidróxido de sódio, m a massa da amostra e o 56,1 a massa molar do KOH.

5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micropartículas foram caracterizadas em um microscópio do tipo JIB Instrument 4500 operando a uma aceleração de 1000 volts. As amostras foram fixadas em uma fita condutora de carbono, dupla face em *stubs* de alumínio e metalizadas (recobertas) com ouro.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Síntese dos Copolímeros Assimétricos

6.1.1. Síntese do Polímero com arquitetura Palma

O monômero ETMA foi sintetizado conforme descrito no item 4.1.1. com um rendimento de 70 % e caracterizado por RMN- ^1H (Figura 19 A). O sinal em 1,9 ppm corresponde aos hidrogênios metílicos (singlete 3H), os sinais em 2,2, 2,4 e 3,1 ppm são correspondentes ao hidrogênios do anel episulfeto, em 4,2 ppm aparecem os sinais dos hidrogênios vizinhos ao oxigênio e em 5,5 e 6,1 ppm são sinais correspondentes aos hidrogênios olefínicos presentes no monômero.

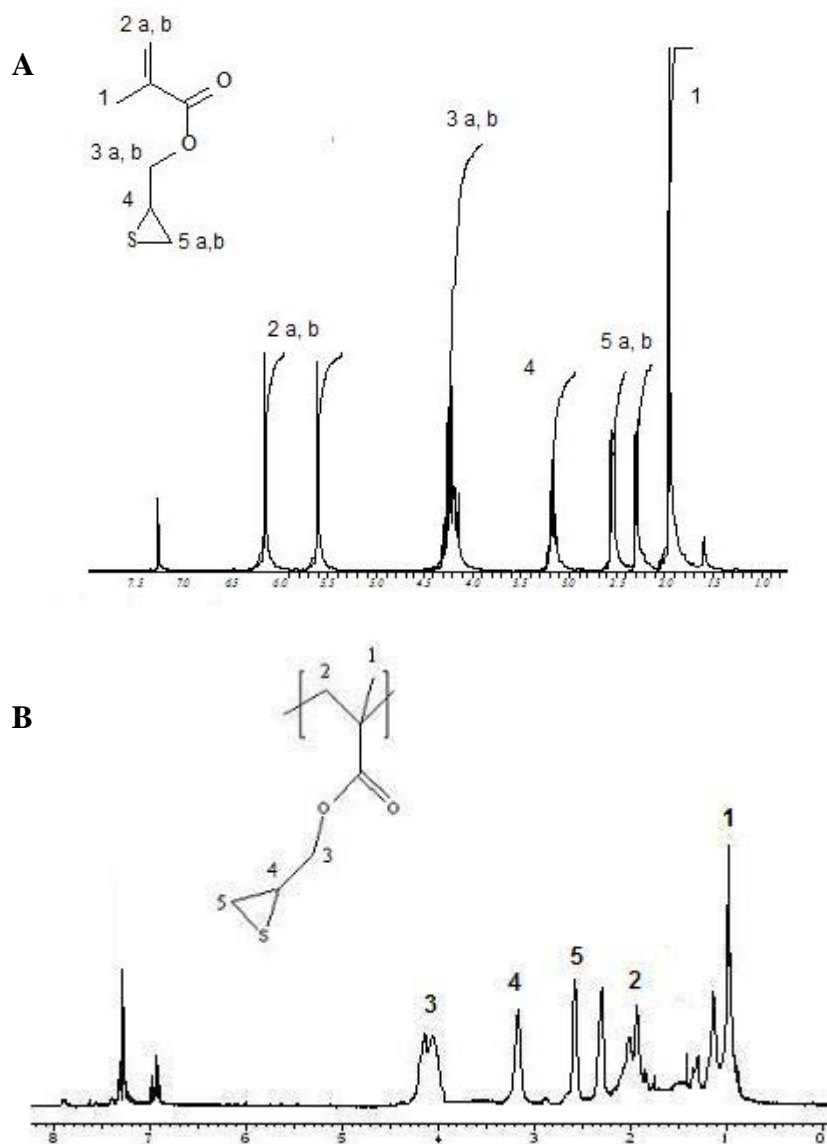


Figura 19: Espectro de RMN H^1 A) do monômero ETMA, B) do homopolímero PETMA (300 MHz, CDCl_3).

A síntese do homopolímero PETMA foi realizada via RAFT em tolueno (50 % p/v) a temperatura de 60 °C, utilizando CPDB como agente de transferência de cadeia e AIBN como iniciador radicalar. Após 5h de reação a polimerização foi encerrada, o polímero precipitado em hexano, seco a vácuo e mantido a -18°C e sob atmosfera inerte. Sabe-se da literatura que o anel episulfeto é bastante instável, sendo facilmente oxidado na presença de oxigênio atmosférico. Além disso, pode sofrer reação de abertura de anel por ação da luz ultravioleta e temperatura²⁹.

No espectro de RMN-¹H do homopolímero PETMA (Figura 19 B), observam-se os sinais dos hidrogênios do anel episulfeto em 2,2, 2,4 e 3,2 ppm (H5 e H4), confirmando que a polimerização ocorreu sem a abertura do anel. Na região entre 5,5 e 6,5 ppm o desaparecimento do sinal dos hidrogênios olefínicos, que estão presentes no espectro do monômero, comprova que a polimerização ocorreu apenas através da ligação dupla do grupo metacrilato. Os sinais dos hidrogênios da cadeia polimérica na região de 1 a 2 ppm (H1 e H3) estão assinalados no espectro.

A conversão do homopolímero PETMA foi de 96 % e calculada através do espectro de RMN-¹H de uma alíquota do meio reacional de acordo com a seguinte equação: Conversão (X_p) = $[1 - B/A] \times 100$, onde A é o valor da integração do sinal em 3,2 ppm (hidrogênios metilênicos do anel episulfeto) e B é o valor da integração do sinal em 5,6- 6,2 ppm (hidrogênios olefínicos do ETMA não reagido). A massa molecular numérica média teórica ($M_{n\text{teórica}} = 5114 \text{ g/mol}$) foi obtida através da seguinte equação: $M_n = ([ETMA]/[CPDB] \times MM_{ETMA}) + MM_{CPDB}$.

Como era esperado para uma polimerização radicalar controlada a \bar{M}_n teórica apresentou um valor muito próximo da \bar{M}_n experimental, obtida por SEC que via GPC Max Triple Detector foi de 5414 g/mol, além de uma estreita dispersão de 1,2. O grau de polimerização (P_n) para o homopolímero foi de 32 unidades repetitivas de ETMA, calculado a partir de $G_{pn} = (M_{n\text{exp}}/MM_{oETMA})$.

Para a obtenção do copolímero em bloco PETMA-*b*-PS, via RAFT, foi usado o homopolímero PETMA₃₂, como macro agente de transferência de cadeia, juntamente com o AIBN de iniciador e estireno como comonômero, nas mesmas condições reacionais anteriores.

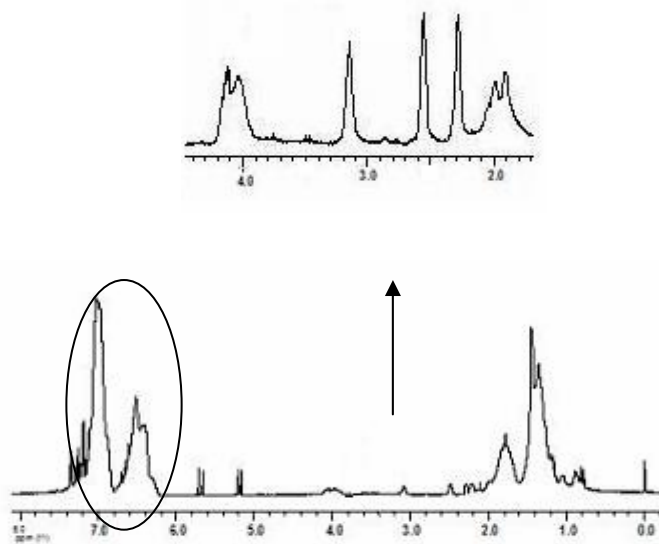


Figura 20: Espectro de RMN ¹H copolímero em bloco PETMA-*b*-PS (300 MHz, CDCl₃).

No espectro de RMN ¹H do PETMA-*b*-PS (Figura 20) observam-se os sinais relativos aos hidrogênios aromáticos do poliestireno na região entre 6,5 e 7,0 ppm. Os sinais referentes ao PETMA são visíveis na ampliação, onde os sinais característicos do anel episulfeto em 2,2, 2,4 e 3,2 ppm estão presentes mostrando que o anel permaneceu intacto. A conversão foi de 40 % determinada por gravimetria. O Mn_{teórica} foi obtido multiplicando-se a conversão pelo Mn calculado pela relação: $Mn = ([\text{Estireno}]/[\text{PETMA}] \times MM_{\text{estireno}}) + MM_{\text{PETMA}}$. A fração molar do copolímero, calculada por RMN foi de 95 % mol de PS e de 5% mol para o PETMA.

O grau de polimerização (Pn) para bloco de PS foi de 324 unidades repetitivas de estireno, calculado a partir de $G_{pn} = Mn_{\text{exp}}/MM_{\text{estireno}}$.

Na síntese do copolímero palma foi empregado como precursor o copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄. Inicialmente reagiu-se esse copolímero com CuBr a 40 °C durante 24 h em tolueno a fim de ocorrer a abertura do anel gerando o ânion sulfeto. Para evitar reticulação a reação foi realizada em solução diluída (10 % v/v) e numa relação estequiométrica ETMA: CuBr de 8:1. Desta forma o macroânion sulfeto (Pn – S⁻), gerado por abertura de anel pelo

ânion brometo conforme Figura 8 foi empregado como iniciador para a polimerização aniônica por abertura de anel (ROP) do monômero ETMA. O polímero Palma consiste de uma longa cadeia de PS o qual possui ramificações terminais constituídas por uma cadeia polimérica contendo átomos de enxofre e grupos metacrilatos como substituintes conforme esquema mostrado na Figura 21. Após 72 h de reação, o polímero palma foi isolado e caracterizado por RMN-¹H (Figura 21).

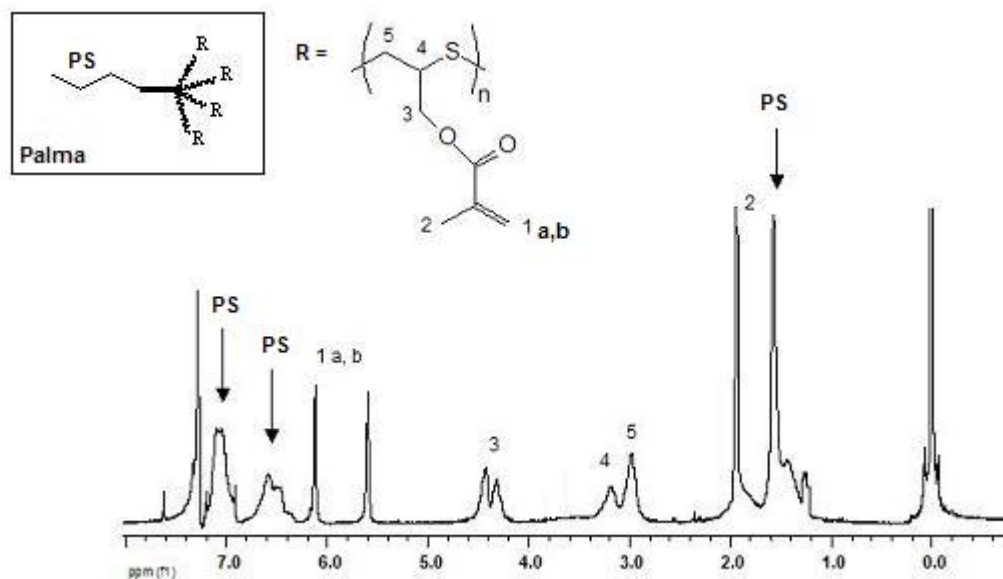


Figura 21: Espectro de RMN-¹H do copolímero palma (300 MHz, CDCl₃).

A polimerização por abertura de anel foi confirmada pelo aparecimento dos sinais em 5,7 e 6,2 ppm referentes aos hidrogênios olefínicos do grupo metacrilato (H1 a,b), dos sinais em 3,0 e 3,2 ppm correspondendo, respectivamente, aos hidrogênios metilênicos (H5) e metílico (H4) dos carbonos da cadeia polimérica ligados ao enxofre, evidenciando a incorporação de monômero (ETMA) na cadeia e, conseqüentemente, a formação do polímero palma. O sinal em torno de 1,9 ppm observado no espectro é relativo aos hidrogênios metílicos (H2). Na região em torno de 6,5 a 7,0 ppm é nítida a presença dos hidrogênios relativos ao poliestireno.

A conversão do ETMA na polimerização ROP foi de 60 % sendo calculada a partir do espectro de RMN-¹H de uma alíquota, através da relação: Conversão = [1 - A/B] x 100, onde A é o valor da integração entre 2,2 e 2,4 ppm (hidrogênios metilênicos do anel episulfeto) e B é o valor da integração do sinal em 5,6 - 6,2 ppm (hidrogênios olefínicos do grupo metacrilato). A Mn teórica do “ramo” do polímero palma foi obtida multiplicando-se a

conversão pela Mn calculada para a reação: $M_n = ([ETMA]/[CuBr] \times MM_{ETMA}) + MM_{PETMA-b-PS}$.

A fração molar de PETMA-b-PS foi de 70 % e a de PSMA de 30 %, obtida por RMN da relação de % $X_{ETMA} = [H_{ETMA}/(H_{St}+H_{ETMA})] \times 100$, onde o valor da integração dos sinais em 6,5 -7,0 ppm (hidrogênios aromáticos) equivale a $1H_{St}$ e o valor da integração dos sinais em 5,6 – 6,2 ppm (hidrogênios olefínicos do grupo metacrilato) é referente a $1H_{ETMA}$. Sabendo que foi colocado quantidade suficiente de CuBr para reagir com apenas 4 das 32 unidade de PETMA, pode-se supor que em cada “ramo” do polímero de PETMA, incorporaram 24 unidades de monômero (ver Figura 8)

Através da SEC obteve-se um valor de \overline{M}_n igual a 20133 g/mol, inferior ao obtido para o PETMA₃₂-b-PS₃₂₄. O menor valor do \overline{M}_n do copolímero palma pode ser devido à arquitetura, ao efeito do solvente (volume hidrodinâmico) e ao emprego de uma curva de calibração com padrão de poliestireno para a determinação da massa molecular.

Na tabela II são mostrados os resultados relativos a polimerização do homopolímero PETMA₃₂, do copolímero em bloco PETMA₃₂-b-PS₃₂₄ e do polímero palma PETMA₃₂-b-PS₃₂₄-p(PSMA₂₄)₄.

Tabela II: Dados relativos aos polímeros PETMA, PETMA-b-PS e Palma obtidos por SEC e RMN.

Polímero	Mn ^(a) (g/mol)	Dispersão (Mw/Mn)	Conversão (%)	Mn _{Teor} ^(b) (g/mol)
PETMA ₃₂	5414	1,2	96	5114
PETMA ₃₂ -b-PS ₃₂₄	33753	1,5	40	45056
PETMA ₃₂ -b-PS ₃₂₄ -p(PSMA ₂₄) ₄	20133	1,8	60	30018

(a) determinado por SEC

(b) calculado conforme descrito na parte experimental

Nas curvas de SEC (Figura 22) dos polímeros sobrepostos observa-se que PETMA₃₂ apresenta tempo de eluição maior, já o copolímero PETMA₃₂-b-PS₃₂₄ e PETMA₃₂-b-PS₃₂₄-p(PSMA₂₄)₄ apresentam tempo de eluição menor, porém muito semelhantes. É importante salientar que todas as curvas apresentam-se monomodais.

O tamanho de uma macromolécula em solução é caracterizado pelo seu volume hidrodinâmico e depende não somente de sua massa molecular e arquitetura, mas também das interações entre a macromolécula e o solvente. Portanto, a diminuição da massa molar observada é devido à compactação do novelo polimérico do copolímero e da sua arquitetura

do tipo palma. Quando a molécula interage bem com o solvente, o novelo polimérico encontra-se mais estendido e o seu volume hidrodinâmico é maior. No caso do copolímero palma o solvente utilizado foi o THF, e o resultado obtido pode ser também um indicativo deste não ser um bom solvente para o polímero levando a um volume hidrodinâmico menor.

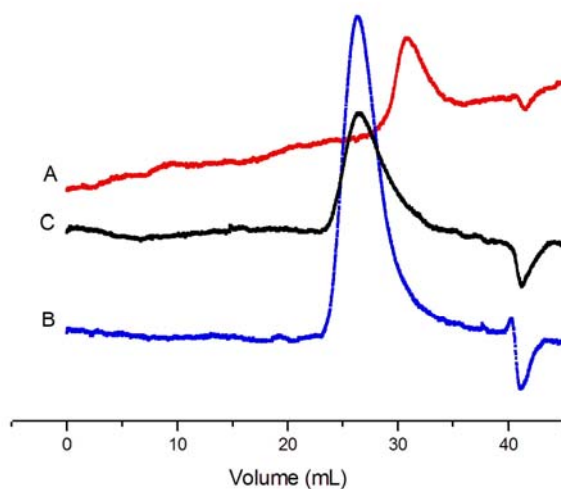


Figura 22: Curvas de SEC para os polímeros, a) PETMA₃₂, b) PETMA₃₂-b-PS₃₂₄, c) PETMA₃₂-b-PS₃₂₄-p(PSMA₂₄)₄

Na Figura 23 são apresentadas as curvas de DSC dos copolímeros estudados. Os valores das T_g foram calculados a partir do segundo aquecimento e apresentaram valores de 52 °C para o homopolímero PETMA₃₂, 80 °C para o copolímero em bloco PETMA₃₂-b-PS₃₂₄ e 105 °C para o copolímero palma.

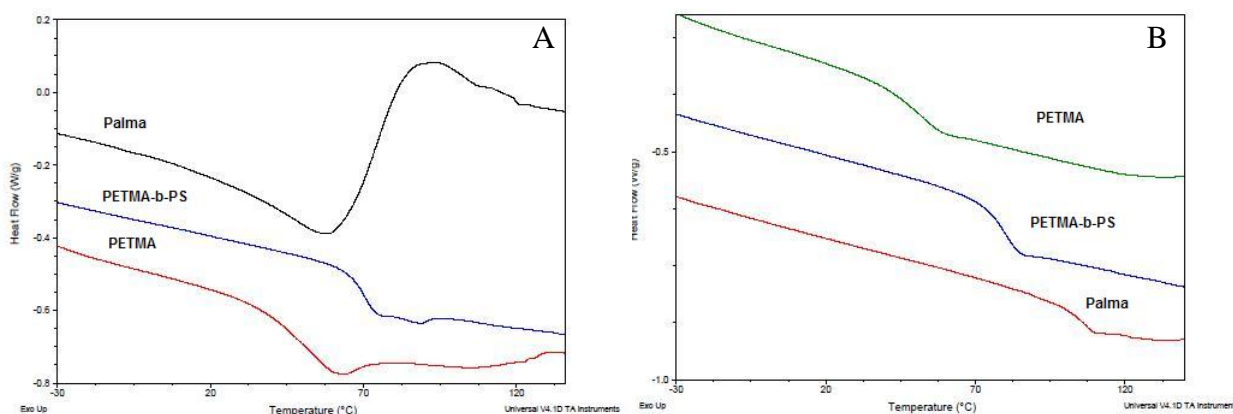


Figura 23: Termogramas dos polímeros: (A) primeiro aquecimento; (B) segundo aquecimento. (condições 20°C/min, N₂)

Não foram observadas duas T_g 's para o copolímero PETMA₃₂-b-PS₃₂₄. Isso ocorre porque o bloco de PETMA é muito pequeno (fração molar 5 %), quando comparado com o do PS. Mesmo assim, sua presença perturba a transição vítrea do PS, a qual ocorre num valor inferior ao PS puro. A elevada T_g do copolímero palma pode ser explicada pela formação de ligações cruzadas (pico exotérmico observado no primeiro aquecimento - Figura 23A) devido à reticulação dos grupos acrilatos pendentes.

A análise termogravimétrica do homopolímero PETMA₃₂ é mostrada na Figura 24, onde pode ser observado três regiões de perda de massa. A primeira corresponde a uma perda de massa na ordem de 17,02 % com taxa máxima de perda de massa em 159 °C, provavelmente referente à perda de compostos voláteis .

A segunda, perda de massa entre 250 e 350 °C, correspondendo a 43,09 %, pode ser atribuída à eliminação do grupo episulfeto. E a terceira perda de 28,82 %, entre 400 e 500 °C corresponde à degradação da cadeia polimérica, acima de 600 °C resta um resíduo de 11,07 %.

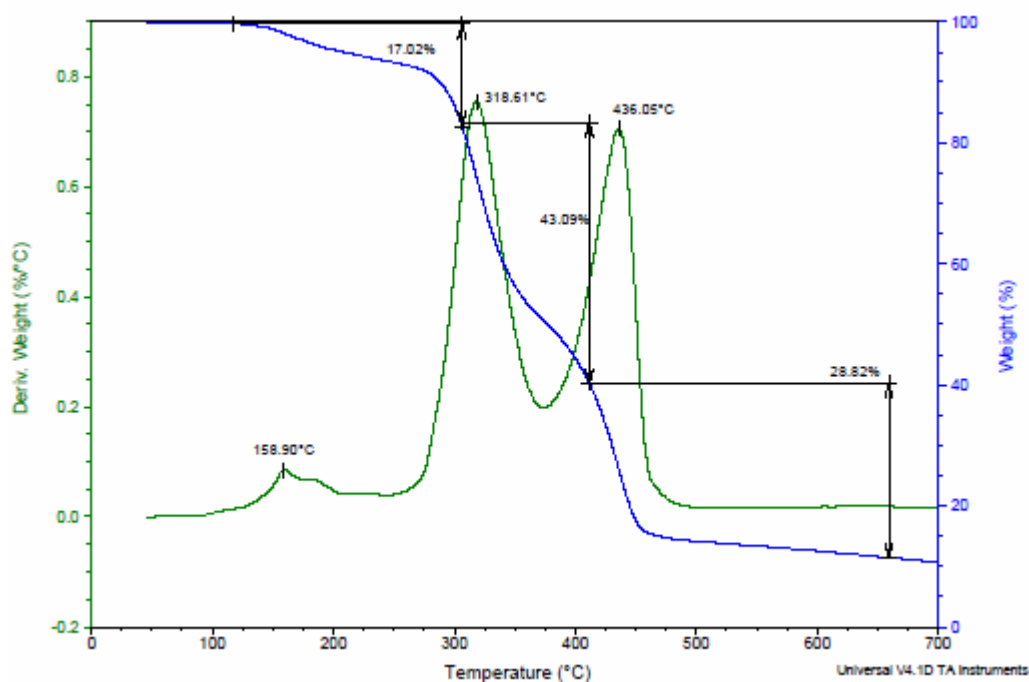


Figura 24: Curva da decomposição térmica (TGA/DTG) do homopolímero PETMA₃₂ (20°C/min, N₂).

No termograma do copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄, observa-se também três regiões de perda de massa. A primeira perda ocorre no intervalo de 100 a 180 °C e corresponde a perda de 2,08 % de voláteis. A Segunda, entre 250 °C a 350 °C com uma perda de massa de 6,95 %, correspondendo provavelmente a perda do grupo episulfeto do bloco PETMA.

A terceira perda de massa entre 380-470 °C corresponde a 90,20 % e refere-se à degradação da cadeia polimérica do PS. Após o aquecimento superior a 600 °C permaneceu resíduo de 0,77 %.

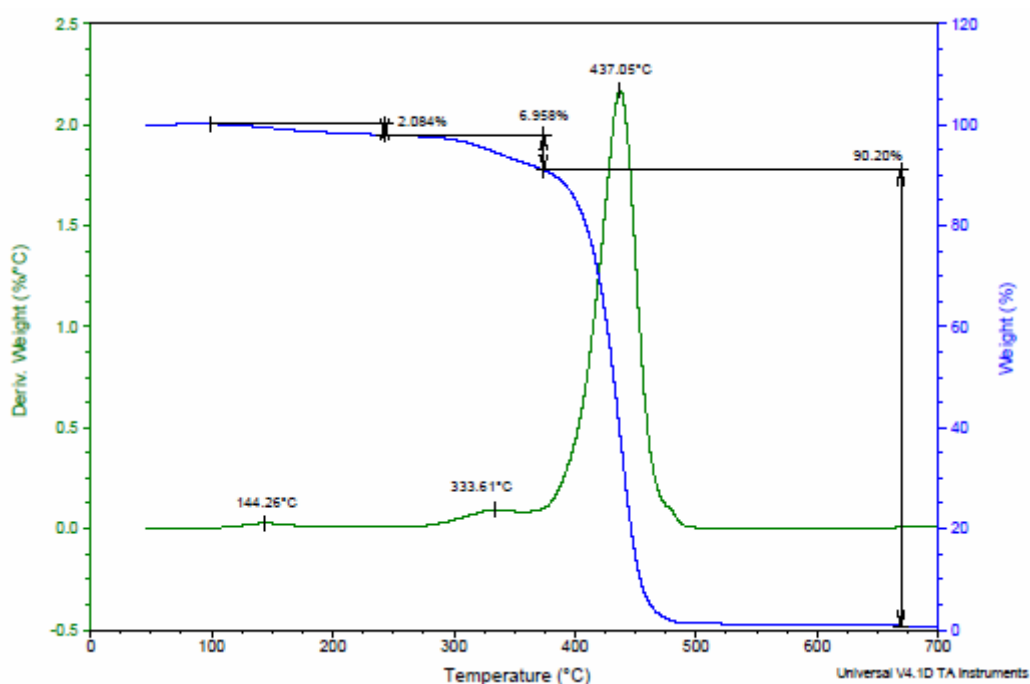


Figura 25: Curva de decomposição térmica (TGA/DTG) do copolímero em bloco – PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ (20°C/min, N₂).

Comportamento térmico diferente foi observado no copolímero palma. Em temperatura próxima de 200 °C inicia-se a etapa de degradação, que apresenta duas perdas de massa com picos na DTG, respectivamente, em 242 °C e 309 °C, encerrando-se em torno de 350 °C. Estas devem estar relacionados à degradação da cadeia polimérica do polissulfeto. Outra perda de massa mais significativa foi observada em torno de 350-410 °C correspondendo a 40,90 % e, provavelmente, à degradação da cadeia polimérica do poliestireno.

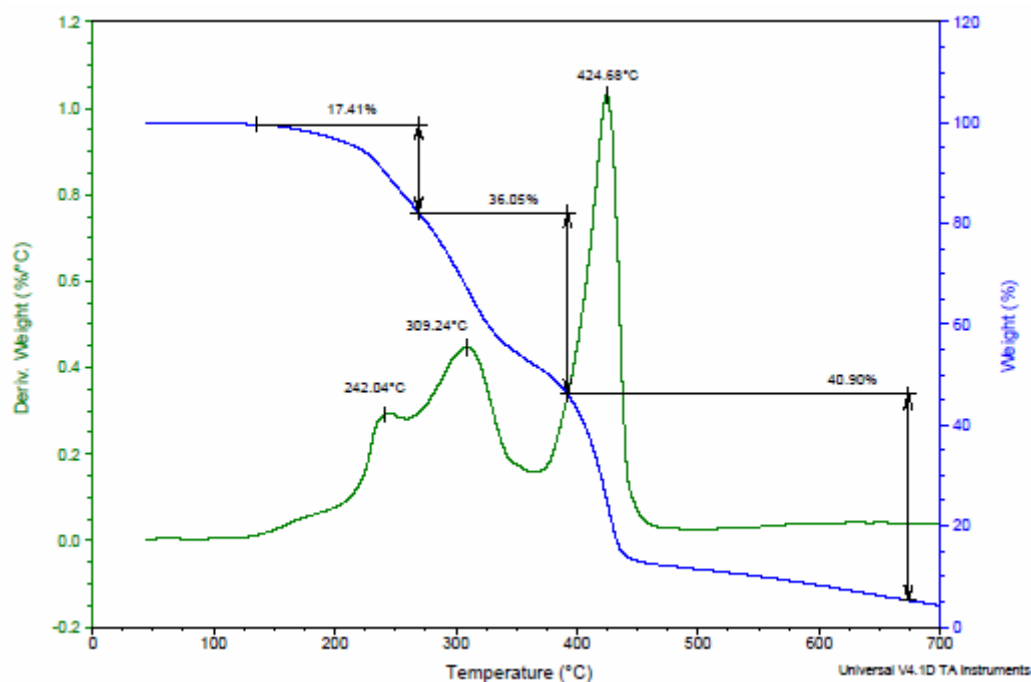


Figura 26: Curva de decomposição térmica (TGA/DTG) do copolímero palma – PETMA₃₂-b-PS₃₂₄-p(PSMA₂₄)₄ (20°C/min, N₂).

A tabela III resume a perda de percentual em massa dos polímeros em cada estágio. A quantidade de resíduo após 600 °C do PETMA₃₂, PETMA₃₂-b-PS₃₂₄ e PETMA₃₂-b-PS₃₂₄-p(PSMA₂₄)₄-palma foi respectivamente, 11,07; 0,77 e 5,64%.

Tabela III: Dados de Perda de massa dos polímeros estudados:

Polímero	1° Estágio		2° Estágio		3° Estágio	
	T _{mx} °C	Perda de massa %	T _{mx} °C	Perda de massa %	T _{mx} °C	Perda de massa %
PETMA ₃₂	158,90	17,02	318,61	43,09	436,05	28,82
PETMA ₃₂ -b-PS ₃₂₄	144,26	2,08	333,61	6,95	437,05	90,20
Palma	242,04	17,41	309,24	36,05	424,68	40,90

6.1.2. Síntese do tribloco – PS-*b*-PAA-*b*-PS

Inicialmente, poliestireno foi obtido via processo RAFT na presença de DBTTC (dibenziltritiocarbonato) como agente de transferência de cadeia sem adição de iniciador radicalar convencional e solvente. A formação de radicais livres de estireno deve-se a iniciação térmica do monômero estireno que ocorre a partir da temperatura de 100 °C⁶⁰. O agente de transferência DBTTC, por sua vez, possibilita o crescimento da cadeia polimérica por ambos os lados, pois, as ligações entre o grupo benzil e o enxofre são quebradas, formando dois sítios propagantes, conforme mostrado na Figura 17.

Desta forma obteve-se um polímero de massa molecular numérica média de 37685 g/mol e uma dispersão de 1,2, cujo curva de SEC é mostrada na Figura 27. A conversão desta polimerização foi de 79 % e obtida através do espectro de RMN-¹H da alíquota do meio reacional, após 5 h de reação. O cálculo da $M_{n\text{teórica}}$ foi obtido M_n : $([\text{Estireno}]/[\text{DBTTC}] \times MM_{\text{estireno}}) + MM_{\text{DBTTC}}$. A conversão (X_p) = $[(A - 6(B/2)/5)] \times 100$, onde A é a integração entre 6,2 e 6,8 ppm (hidrogênios aromáticos) e B é o valor da integração 5,6 e 5,8 ppm (hidrogênios olefínicos do estireno não reagido). O grau de polimerização (P_n) para PS foi de 362 unidades repetitivas de PS, calculado a partir de $G_{pn} = M_{n\text{exp}}/MM_0$

O homopolímero PS₃₆₂ foi utilizado como macro agente de transferência (MAT) para a obtenção do copolímero com ácido acrílico usando AIBN como iniciador em anisol (30 % v/v). Devido as características deste MAT um copolímero tribloco do tipo PS-*b*-PAA-*b*-PS foi obtido. A determinação da conversão e, conseqüentemente, das unidades incorporadas de AA no copolímero não foi possível determinar pela técnica de RMN, sendo determinada então através do Índice de acidez⁶³. O índice de acidez do tribloco PS-*b*-PAA-*b*-PS foi de 25,41 mgKOH/g, o que corresponde a 4,5% mol de ácido acrílico no polímero.

A partir da $M_{n\text{teórica}}$ do PS mais o número de unidades incorporadas de AA, obtidas pelo índice de acidez (4,5 % corresponde a 18 unidades de AA), obteve-se a $M_{n\text{teórica}}$ para o PS-*b*-PAA-*b*-PS de 80296 g/mol.

Na tabela IV são apresentados os resultados da polimerização do PS₃₆₂ e do copolímero PS₁₈₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₈₁.

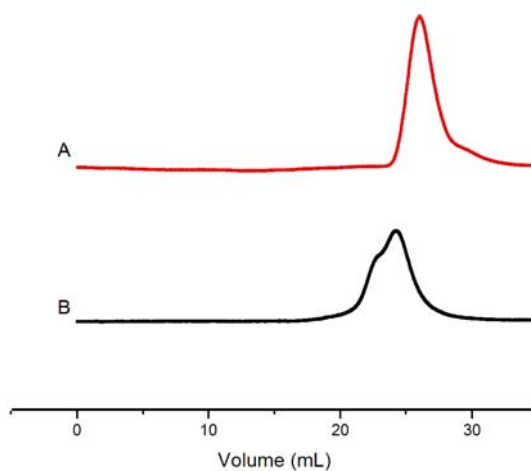
Tabela IV: Dados relativos aos polímeros PS e PS-*b*-PAA-*b*-PS.

Polímero	Mn ^(a) (g/mol)	Dispersão (Mw/Mn)	Conversão (%)	Mn Teórico ^(b) (g/mol)
PS ₃₆₂	37685	1,2	79	79000
PS ₁₈₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₈₁	40073	1,3	65	80296

(a) Determinada por SEC

(b) Calculada conforme descrito na parte experimental

O tribloco apresentou uma $\bar{M}_n = 40073$ g/mol e uma dispersão de 1,3, partindo de uma \bar{M}_n inicial = 37685 g/mol. Conforme observado ocorreu um leve aumento na massa molecular devido a incorporação das unidades de ácido acrílico, assim como um aumento na dispersão. Na Figura 27 são apresentadas as curvas de SEC do PS₃₆₂ precursor e do copolímero PS₁₈₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₈₁. Observa-se o deslocamento para menor tempo de eluição (maior massa molar) e ausência do sinal referente ao precursor comprovando a formação do copolímero. Este se apresentou monodisperso, mas com um pequeno ombro levando a uma dispersão de 1,3.

**Figura 27:** Curvas de SEC para os polímeros, A) PS₃₆₂ e b) PS₁₈₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₈₁

A curva de DSC do homopolímero de PS (Figura 28) apresentou T_g de 75 °C e para o tribloco de PS₁₈₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₈₁ foi de 65 °C. Seria esperada uma T_g de 100 °C para o PS puro, mas o polímero analisado possui massa molecular menor.

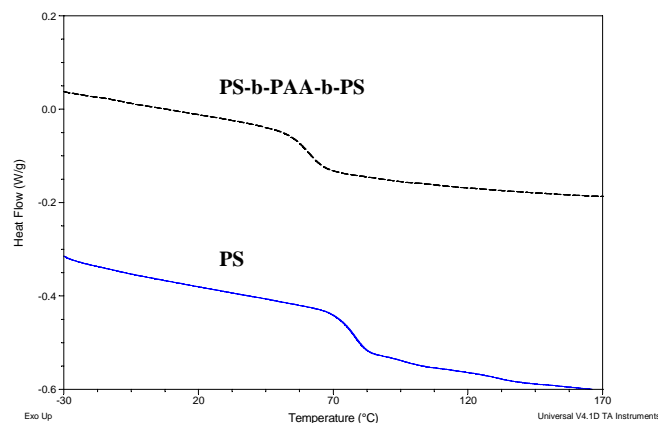


Figura 28: Termograma do homopolímero PS e do tribloco $PS_{181}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{181}$ (2° aquecimento, $20^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2)

Na curva de TGA do homopolímero de PS_{362} foi observado apenas uma perda de massa em 391°C (94 % de massa) que corresponde a degradação da cadeia polimérica. Já o tribloco apresentou três perdas como mostra a curva de decomposição (Figura 29).

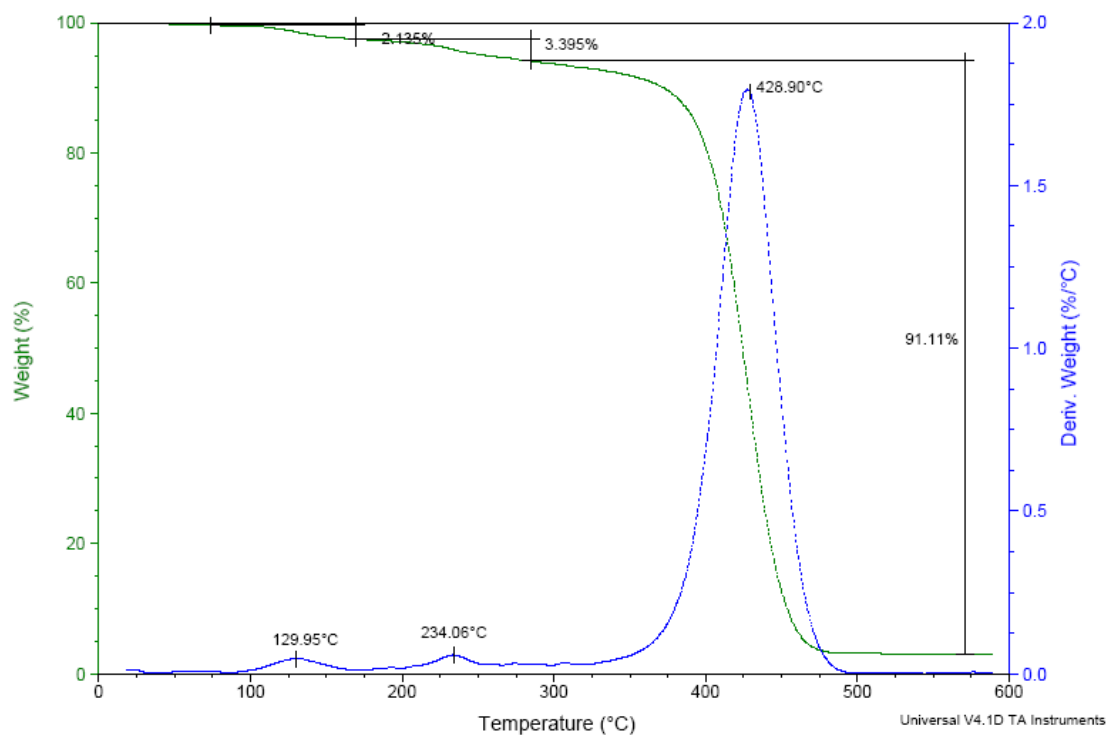


Figura 29: Curva de decomposição térmica (TGA/DTG) do copolímero tribloco $PS_{181}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{181}$ ($20^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2).

A primeira perda (2,435%) em torno de 129 °C corresponde a perda de voláteis. Segundo Eisenberg⁶² a degradação do PAA começa em torno de 160 °C, logo, a perda de massa observada entre 150 e 250 °C, correspondente a 3,395 %, pode ser relacionada à degradação do bloco AA, o qual está presente em (4,5 % molar – 3,1 % em peso) no tribloco.

A terceira perda em 426,90°C com taxa máxima de 91,11 %, correspondendo à cadeia polimérica do PS no tribloco. A fração molar de AA foi 4,5 % mol e a do PS de 95,5 % mol.

6.2. Espalhamento de luz estático

A análise dos resultados de espalhamento de luz estático (SLS) em THF e CHCl_3 para as amostras de PETMA_{148} , $\text{PETMA}_{32}\text{-}b\text{-PS}_{324}$ e $\text{PS}_{161}\text{-}b\text{-PAA}_{18}\text{-}b\text{-PS}_{161}$ foi realizada através do método Zimm, sendo obtidos os parâmetros como a massa molar ponderal média, \bar{M}_w , o raio de giração, R_g , e o segundo coeficiente virial A_2 (Tabela V).

O copolímero palma não foi investigado pelo método de LS, devido a pouca quantidade de amostra para a realização da técnica. Além disso, devido a baixa massa molecular do PETMA_{32} usado para a síntese do copolímero $\text{PETMA}_{32}\text{-}b\text{-PS}_{324}$ ($M_n = 5114$ g/mol), a intensidade de luz espalhada foi muito pequena e um novo macro de PETMA de maior massa molecular (M_n (SEC) = 23400g/mol, $M_w/M_n = 1,3$, Figura 30) foi sintetizado com uma conversão de 88% para estudo de espalhamento de luz. O grau de polimerização para o homopolímero foi de 148 unidades repetitivas de ETMA, calculado a partir da relação $G_{pn} = (M_{n_{exp.}}/MM_{ETMA})$.

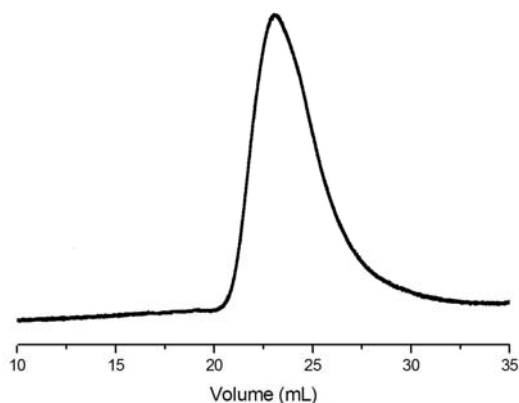


Figura 30: Curva de SEC para o homopolímero de PETMA_{148}

É importante salientar que o polímero PETMA, devido a presença do anel episulfeto sofre facilmente reações de abertura de anel na presença de ar levando à formação de reticulados (micro géis). Observa-se pela curva de SEC de uma amostra envelhecida de PETMA (Figura 31) a presença de um ombro a menor volume de eluição indicando a presença de frações de maior massa molecular. Dados de espalhamento de luz desta amostra confirmaram a presença de agregados (resultados não mostrados).

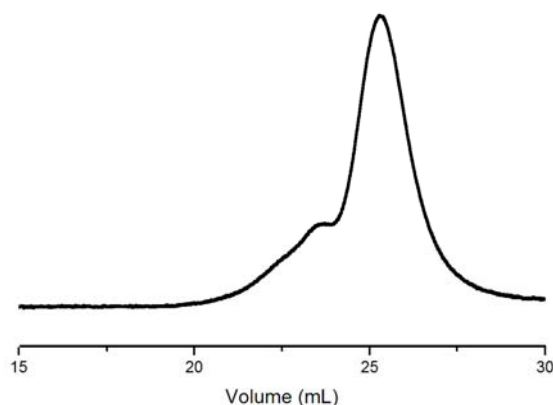


Figura 31: Curva de SEC para um homopolímero de PETMA parcialmente reticulado.

Tabela V: Valores de \bar{M}_w , R_g e A_2 para os polímeros estudados em THF e CHCl_3 .

Solvente	Polímero	\bar{M}_w (g/mol)	R_g (nm)	A_2 ($\times 10^{-4} \text{cm}^3 \text{mol/g}^2$)	c^* (g/L)
THF	PETMA ₁₄₈	41400	50,5	1,45	16
	PETMA ₃₂ -b-PS ₃₂₄	146000	24,8	2,45	28
	PS ₁₈₁ -b-PAA ₁₈ -b-PS ₁₈₁	82100	46,3	56,9	21
CHCl_3	PS ₁₈₁ -b-PAA ₁₈ -b-PS ₁₈₁	141000	47,5	68,4	10

Os valores de concentração crítica c^* foram obtidos conforme a equação:

$$c^* = \frac{1}{A_2 \bar{M}_w} \quad (\text{Equação 13})$$

e confirmam que as amostras analisadas por SLS encontram-se no regime diluído, tendo em vista que as concentrações analisadas são inferiores a c^* .

Os valores de \bar{M}_w para todos os polímeros obtidos em THF foram superiores aos obtidos por SEC (ver Tabelas II e IV). Este resultado sugere a formação de agregados em THF, o que pode ser confirmado pela inclinação das curvas de concentração a baixos ângulos de espalhamento no Gráfico de Zimm (Figuras 32-34). Cabe salientar que a técnica SLS é absoluta para determinação de massa molecular ponderal média, ao contrário do SEC, que utiliza uma curva de calibração com PS padrão e, portanto, constitui um método relativo de determinação de \bar{M}_w .

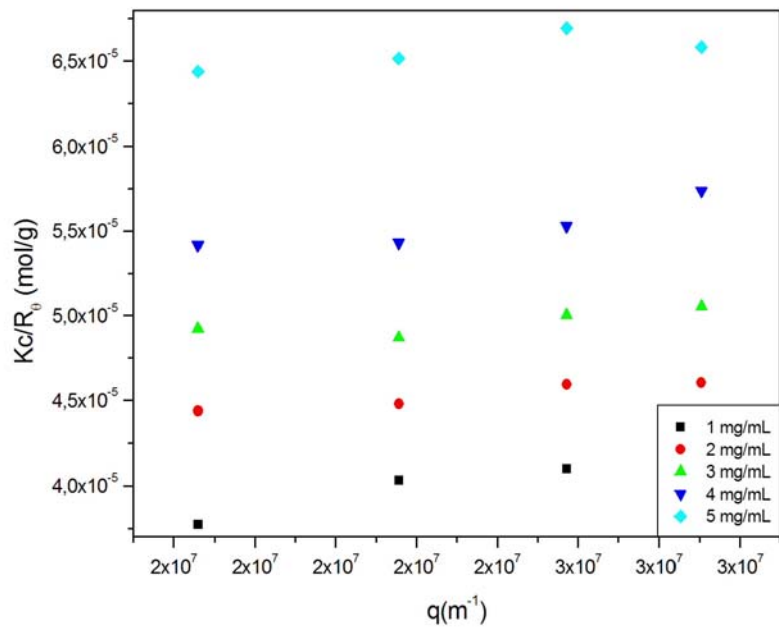


Figura 32: Gráfico de Zimm para o homopolímero PETMA₁₄₈ em THF.

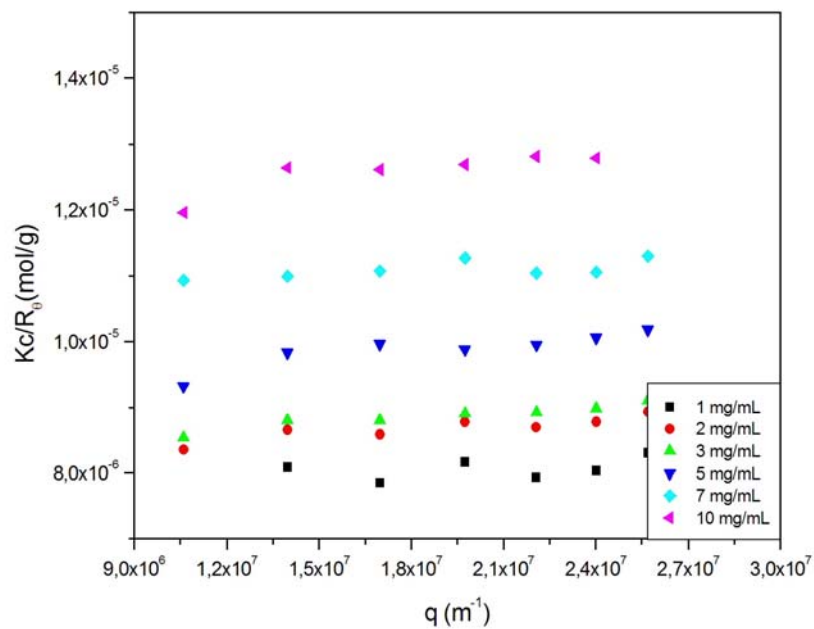


Figura 33: Gráfico de Zimm para o copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ em THF.

Nas Figuras 32 e 33, observa-se para o PETMA₁₄₈ e PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄, um comportamento característico do gráfico de Zimm, isto é, o aumento da intensidade de luz espalhada com o aumento da concentração e com a diminuição do ângulo de espalhamento.

Em THF, o polímero PETMA₁₄₈ apresentou um R_g de 50 nm e o copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ apresentou um R_g de 24 nm, mesmo possuindo um maior valor de M_w. Este resultado é um indicativo de formação de agregados em solução. Entretanto os coeficientes A₂ são semelhantes, mostrando que THF é um bom solvente para ambos polímeros.

Sabe-se que o segundo coeficiente virial A₂ está relacionado com as interações do polímero/solvente e será tanto menor quanto menos favoráveis forem as interações. Assim sendo, o copolímero PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁ apresentou melhor interação tanto com o THF quanto com o CHCl₃. O valor do R_g também demonstra a natureza das interações de um determinado solvente com o polímero. Em um bom solvente a cadeia polimérica se encontrará mais solvatada, ou seja, apresentará um R_g maior. Caso contrário, um R_g menor, significa que o solvente utilizado não solvata bem o polímero, indicando uma cadeia mais compactada em solução.

Em relação ao copolímero PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁, valores de R_g semelhantes foram obtidos em ambos solventes, entretanto obteve-se um valor de M_w superior em clorofórmio. No gráfico de Zimm do copolímero tribloco em THF (Figura 34), observa-se para todas as concentrações uma diminuição no valor de Kc/R_θ em função do vetor de espalhamento q, isto é, um aumento na intensidade de luz espalhada em menores ângulos, que é mais acentuada em CHCl₃ (Figura 35). A dependência angular observada indica a presença de agregados em solução.

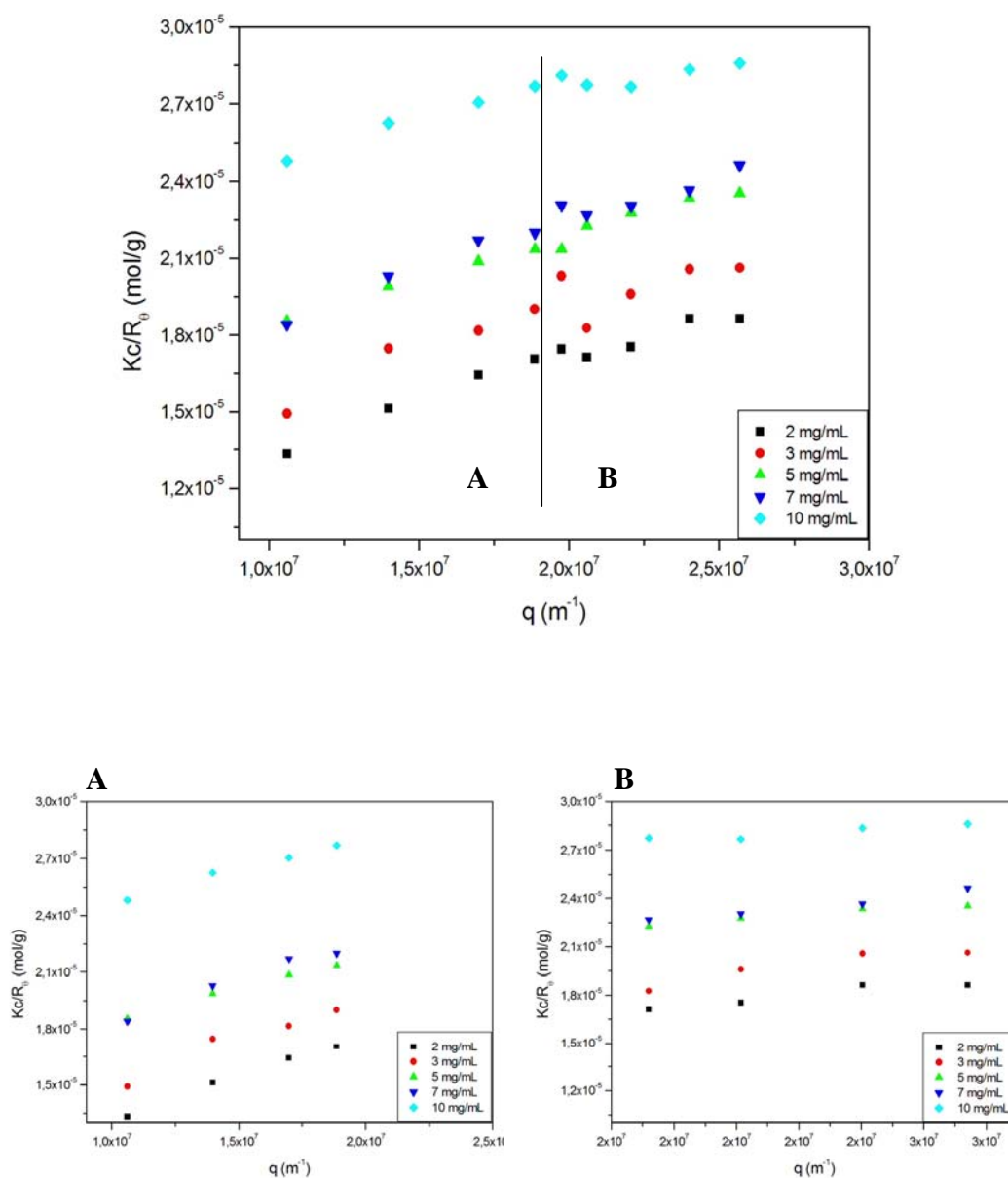


Figura 34: Gráfico de Zimm para o copolímero PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁ em THF, onde A e B, indicam a existência de duas regiões.

Na Figura 34, pode ser observada a presença de duas regiões distintas de espalhamento para o PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁: a região A, para ângulos menores de 60° , e a região B, para ângulos maiores que 60° . Aplicando o formalismo de Zimm nestas regiões obtém-se para a região A um valor de $\bar{M}_w = 68400$ g/mol e $R_g = 34$ nm e, para a região B um $\bar{M}_w = 105000$ g/mol e $R_g = 64$ nm evidenciando a presença de diferentes estruturas em solução.

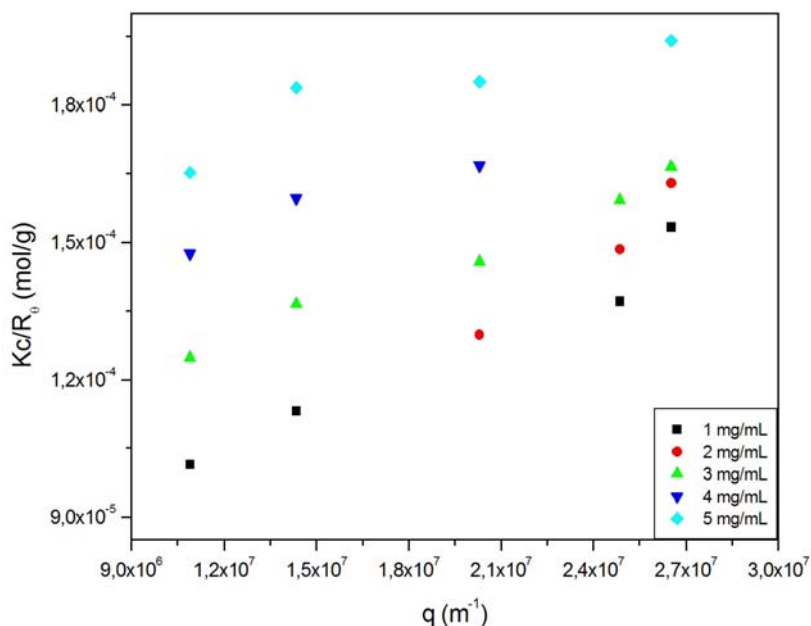


Figura 35: Gráfico de Zimm para o copolímero de PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁ em CHCl₃.

O espalhamento de luz do homopolímero PETMA₁₄₈ e do copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ em CHCl₃, não foi possível de ser realizado, devido provavelmente a reticulação do copolímero na cubeta (reação de abertura do anel), antes mesmo da preparação das amostras. Com a reticulação do polímero ficou inviável a filtração e mesmo quando foi possível filtrá-lo foi necessário a troca de diversos filtros e os resultados das análises foram discrepantes.

Sabe-se do trabalho De Gennes⁶⁴ que THF é um bom solvente para o PS, o qual apresenta um comportamento de variação de R_g com a massa molar, de acordo com as leis de escala (Scaling Theories).

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle_z^{1/2} = (0,2092 \pm 0,01) M_w^{0,58 \pm 0,02} (\text{Å}) \quad \text{(Equação 14)}$$

Desta forma um PS com $\bar{M}_w = 140000$ g/mol apresentaria um valor de R_g de 15,9 nm. Logo, os valores de R_g superiores obtidos pelos copolímeros assimétricos, são um indicativo que a presença de blocos curtos de PETMA₃₂ e PAA₁₈ leva à formação de agregados em soluções no regime diluído.

6.3. Espalhamento de Luz Dinâmico

Com o objetivo de investigar melhor o comportamento dos polímeros em solução, foram realizadas medidas de espalhamento de luz dinâmico. O DLS ocorre como consequência das flutuações de concentração, as quais podem ser detectadas em intervalos de 100 s a 50 ns⁶⁵. Essas flutuações são correlacionadas e podem ser avaliadas em termos de vários processos de relaxação através de uma função de correlação temporal (FCT), a qual é obtida por um autocorrelador. As curvas foram adquiridas com o auxílio do programa GENDIST.

Nas Figuras 36 e 37 são mostradas as FCT do bloco de PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁ para diferentes ângulos de espalhamento em CHCl₃ e THF a 20 °C nas concentrações de 5 mg/mL e de 10 mg/mL. Nas concentrações do tribloco menores que 5 mg/mL não foram observadas curvas de correlação em CHCl₃.

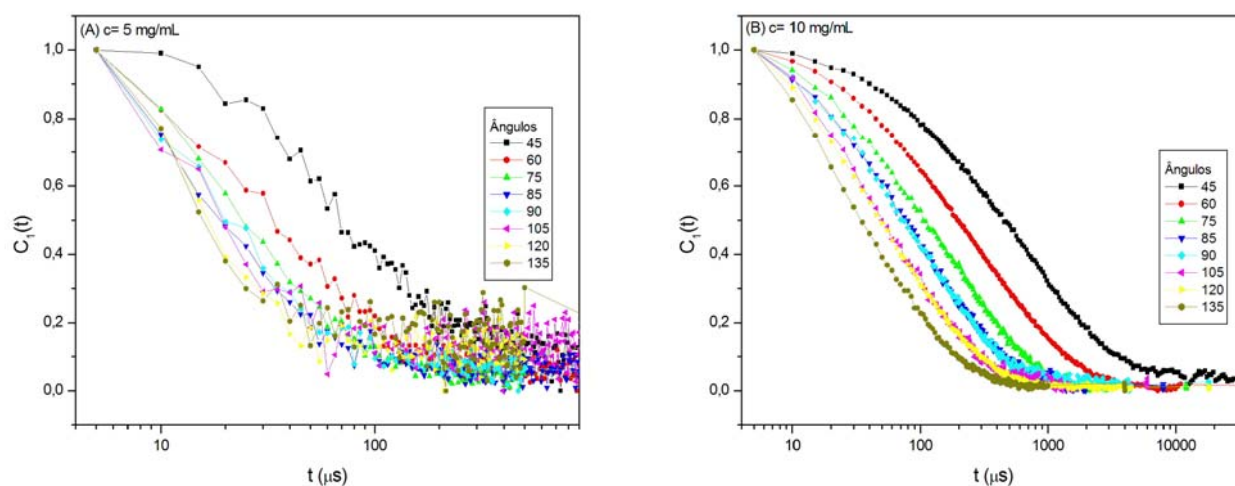


Figura 36: Função de correlação temporal normalizada do PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁ em diluição de 5mg/mL (A) e 10 mg/mL (B) em CHCl₃.

Conforme esperado foi observado um aumento do tempo de relaxação $t(\mu\text{s})$ com a diminuição do ângulo de espalhamento e, para todos os ângulos somente um decaimento, nas concentrações de 5 e 10 mg/mL em CHCl₃ e THF foi detectado.

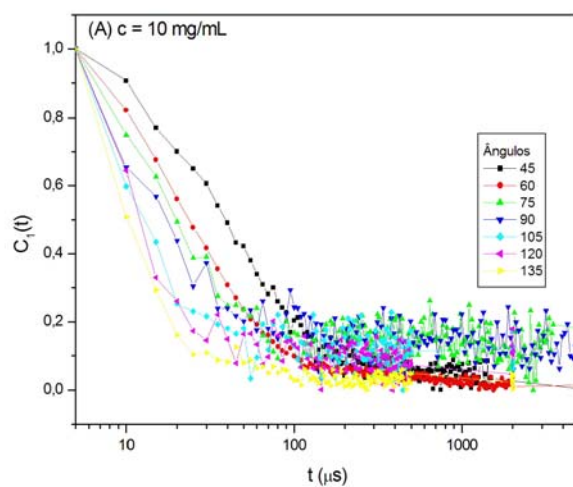


Figura 37: Função de correlação temporal normalizada do bloco $PS_{161}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{161}$ em concentração de 10 mg/mL em THF.

Na Figura 38 são mostradas as funções de correlação temporal normalizadas (FCT) do bloco $PETMA_{32}\text{-}b\text{-}PS_{324}$ para diferentes ângulos de espalhamento em $CHCl_3$ e THF a 20 °C na concentração de 10 mg/mL.

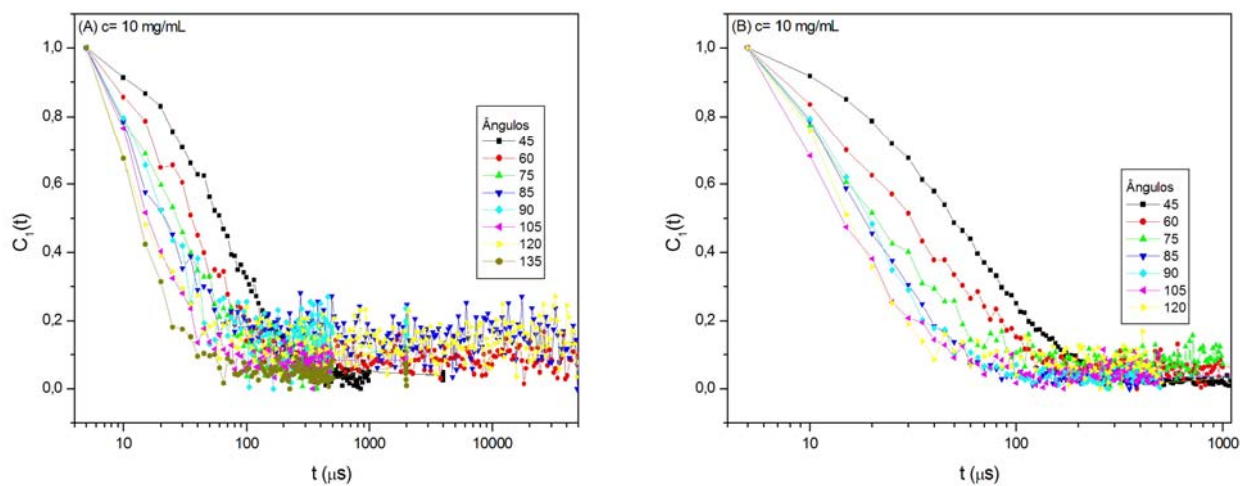


Figura 38: Função de correlação temporal normalizada do bloco $PETMA_{32}\text{-}b\text{-}PS_{324}$ em $CHCl_3$ (A) e em THF (B) em 10 mg/mL.

As funções de correlação temporal normalizadas (FCT) do homopolímero PETMA₁₄₈ para diferentes ângulos de espalhamento em CHCl₃ e THF a 20°C na concentração de 10 mg/mL são mostradas na Figura 39.

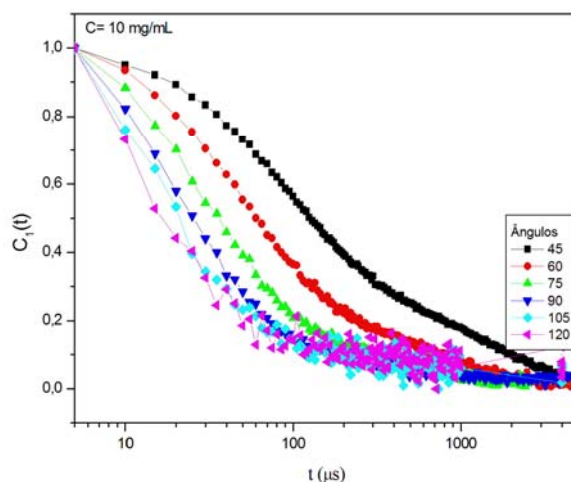


Figura 39: Função de correlação temporal normalizada do homopolímero PETMA₁₄₈ em THF.

As funções de correlação temporal dos polímeros foram normalizadas nos vários ângulos em diversas concentrações. Quanto às propriedades referentes à dinâmica em solução, através do Software CONTIN, foram obtidas as taxas de relaxação Γ , que levaram ao cálculo do coeficiente de difusão translacional à diluição infinita, D_0 e o raio hidrodinâmico das espécies em solução, R_h .

Para sistemas monodispersos, a medida do coeficiente de difusão, somente no ângulo de 90° gera valores confiáveis de R_h , mas para polímeros (amostras polidispersas) é necessário o monitoramento das funções de correlação em diferentes ângulos e o coeficiente de difusão é obtido através da inclinação de $\Gamma \times q^2$.

Na Figura 40 são apresentadas as curvas de Γ em função do vetor de espalhamento q^2 para os polímeros estudados em THF e clorofórmio na concentração de 10 mg/mL.

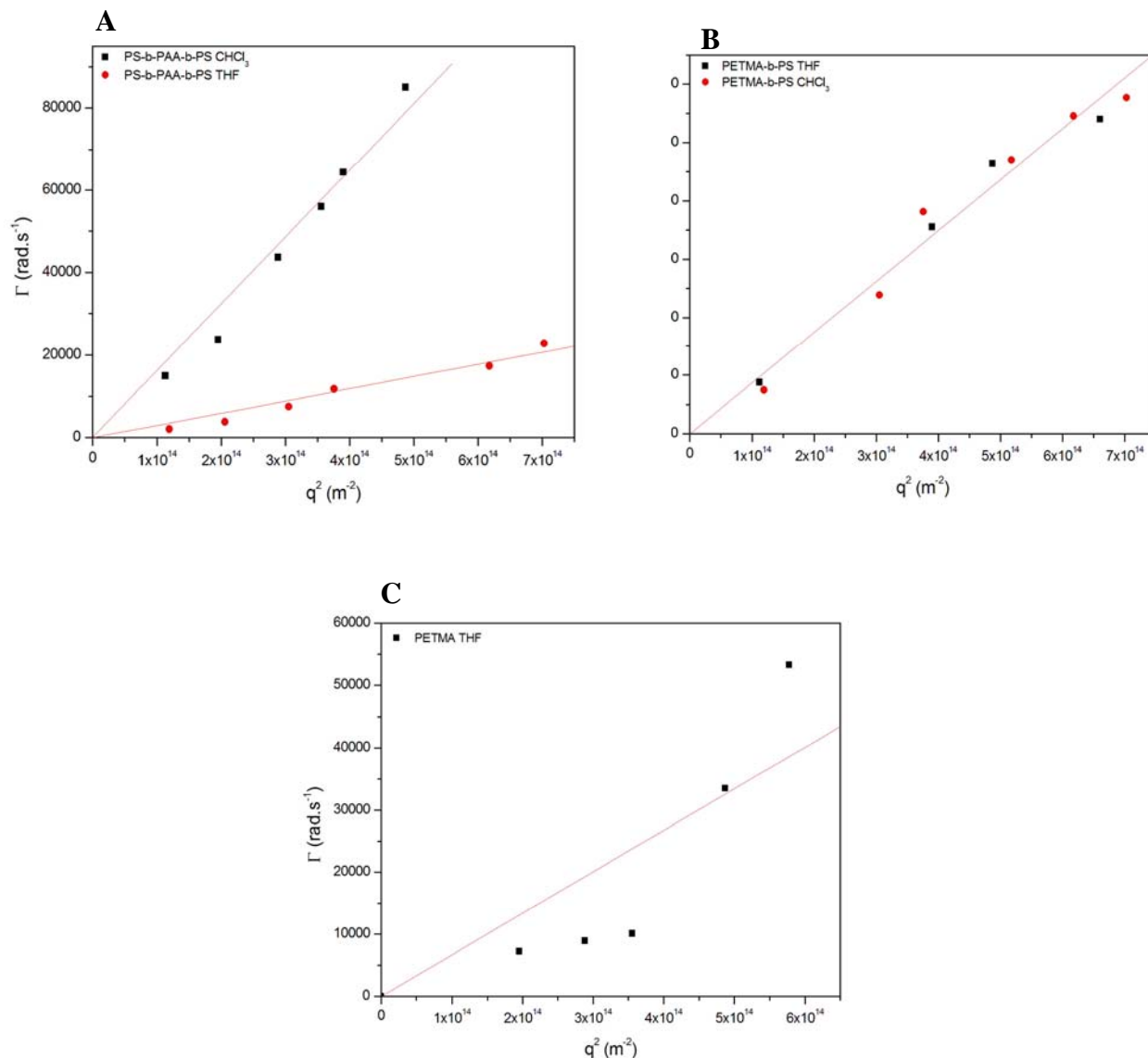


Figura 40: Gráfico $\Gamma \times q^2$ para os polímeros estudados em THF e CHCl₃: A) copolímero PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁; B) copolímero de PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ e C) homopolímero PETMA₁₄₈ somente em THF.

A partir dos gráficos $\Gamma \times q^2$ dos polímeros observa-se que os processos de relaxação são de natureza difusiva, pois a relação Γ/q^2 é linear (extrapolação para $q \rightarrow 0$ passa pelo zero), exceto para o homopolímero PETMA₁₄₈ pelas razões já discutidas anteriormente (reticulação devido a abertura do anel).

Pode-se eliminar os efeitos da concentração no cálculo de R_h calculando-se o coeficiente de difusão através da inclinação de $\Gamma \times q^2$ em diferentes concentrações (D_c) e a partir desses resultados traçar o gráfico de D_c em função da concentração c e, extrapolando a reta resultante à concentração zero determina-se o coeficiente de diluição infinita (D_0), o coeficiente virial de difusão k_D e o raio hidrodinâmico R_h . (Tabela VI)

Nas Figuras 41 e 42 são mostradas as FCTs para o ângulo de espalhamento de 90° a diferentes concentrações. Observa-se que o $PS_{161}\text{-}b\text{-PAA}_{18}\text{-}b\text{-PS}_{161}$ na concentração de 10 mg/mL em $CHCl_3$, apresenta um comportamento distinto, pois nesta concentração a solução encontra-se em regime semi-diluído ($c > c^*$). O mesmo comportamento é observado também para o dibloco $PETMA_{32}\text{-}b\text{-PS}_{324}$, porém neste caso acredita-se ser devido a formação de agregados (micro-géis).

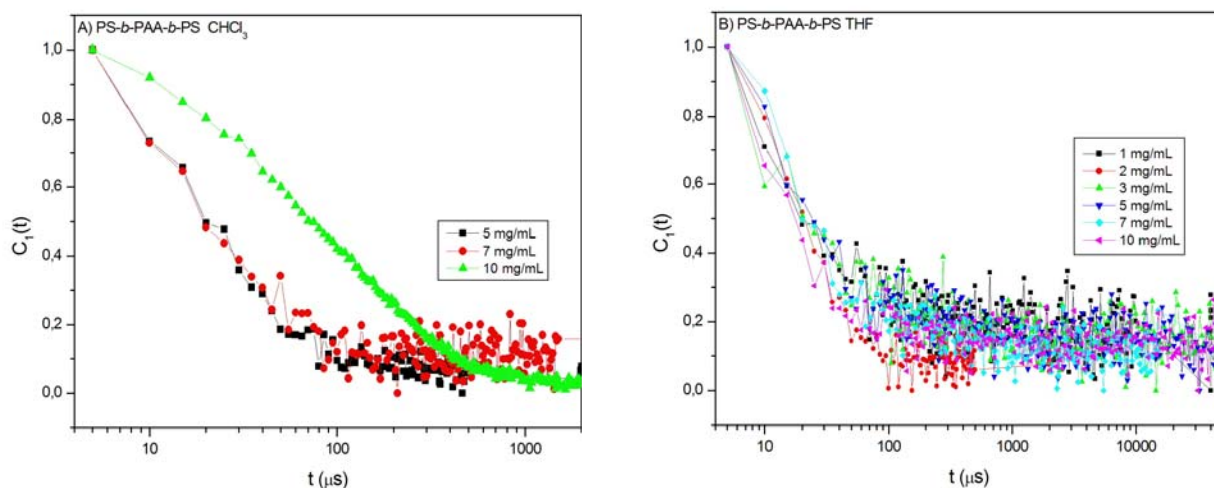


Figura 41: Função de correlação temporal do $PS_{161}\text{-}b\text{-PAA}_{18}\text{-}b\text{-PS}_{161}$ em diferentes concentrações e no ângulo de espalhamento de 90° , (A) $CHCl_3$ e (B) THF.

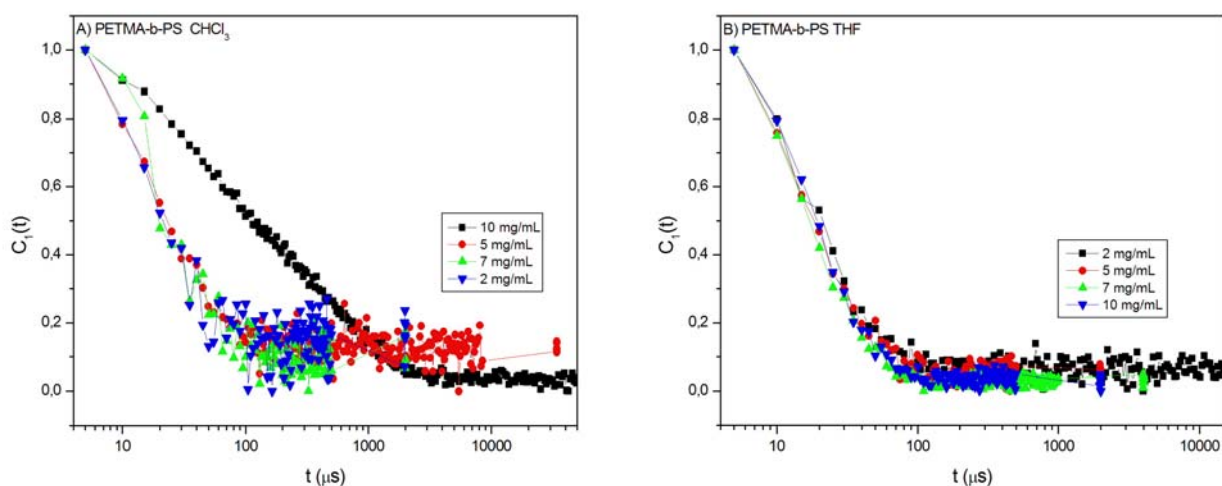


Figura 42: Função de correlação temporal do $PETMA_{32}\text{-}b\text{-PS}_{324}$ em diferentes concentrações e no ângulo de espalhamento de 90° , (A) $CHCl_3$ e (B) THF.

Tabela VI: Coeficientes de difusão translacional, D_0 , e raio hidrodinâmico, R_h .

Solvente	Polímero	D_0 ($m^2 s^{-1} \times 10^{-11}$)	R_h (nm)	k_D
CHCl ₃	PETMA ₃₂ -b-PS ₃₂₄	6,50	57,09	0,080
	PS ₁₆₁ -b-PAA ₁₈ -b-PS ₁₆₁	9,44	40,31	0,008
THF	PETMA ₃₂ -b-PS ₃₂₄	9,14	49,05	0,003
	PS ₁₆₁ -b-PAA ₁₈ -b-PS ₁₆₁	9,37	47,80	0,068

Em THF ambos copolímeros apresentaram valores de R_h e D_0 semelhantes. Entretanto em CHCl₃, o copolímero PETMA₃₂-b-PS₃₂₄, apresentou, um menor coeficiente de difusão D_0 e maior R_h que o PS₁₆₁-b-PAA₁₈-b-PS₁₆₁, provavelmente devido a formação de microgéis.

O coeficiente virial de difusão, k_D , pode ser relacionado à qualidade do solvente e apresenta, segundo a literatura, valores negativos para soluções em condições teta e positivos para bons solventes. Os valores de k_D apresentados na Tabela VI demonstram este comportamento.

A distância média teórica entre os terminais de uma cadeia polimérica não perturbada $\langle r \rangle$ é dada pela relação $\langle r \rangle = l\sqrt{N}$; onde l é o comprimento de uma unidade repetitiva ($l \sim 0,25$ nm) e N é o número de unidades repetitivas da cadeia polimérica, o que corresponde a um valor de $\langle r \rangle$ em torno de 4,5 nm para $N = 324$. Considerando que o valor experimental de R_h obtido a diluição infinita ($c \rightarrow 0$) é bastante superior ao valor teórico, pode-se deduzir que outros copolímeros se auto-organizam em solução gerando agregados micelares.

A Figura 43 mostra a função de correlação monitorada no ângulo de espalhamento $\theta=90^\circ$ e a respectiva distribuição de tempo de relaxação, obtidas por meio de tratamento matemático utilizando o algoritmo de REPES, para o copolímero PS₁₆₁-b-PAA₁₈-b-PS₁₆₁ estudado em CHCl₃ na concentração de 10 mg/mL.

O gráfico de distribuição de tempos de relaxação pode consistir de um pico ou vários picos que representam a presença de uma única população ou diferentes populações de polímeros em uma mesma amostra, respectivamente. No caso da Figura 43 observa-se a presença de dois modos de relaxação um lento e outro rápido comprovando a existência de diferentes estruturas, isto é, com diferentes \overline{M}_w , confirmando, o comportamento obtido no SLS.

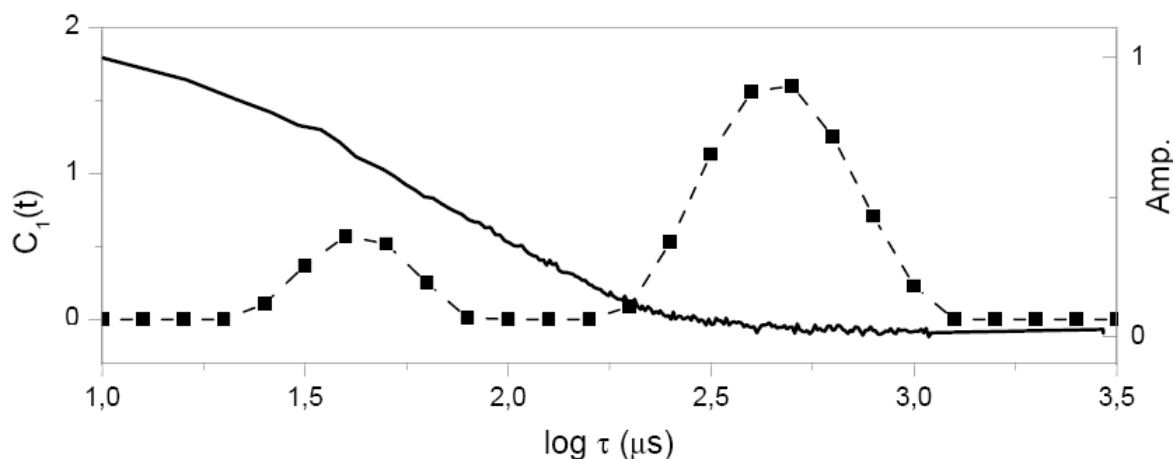


Figura 43: Função de correlação temporal e respectiva distribuição de tempo de relaxação do copolímero $PS_{161}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{161}$ em 10 mg/mL $CHCl_3$.

Assim, para o $PS_{161}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{161}$ na concentração de 10 mg/mL, foi observado um modo lento ($D_c = 8,52 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $R_h = 435 \text{ nm}$) e outro rápido ($D_c = 9,04 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $R_h = 41,05 \text{ nm}$), pois a solução encontra-se em regime semi-diluído. A frequência de relaxação do modo lento é típico de processos não difusivos de partículas grandes, e pode nesse caso estar relacionada à dimensão de uma rede formada por cadeias poliméricas⁵⁷.

Em THF, na mesma concentração (10 mg/mL), somente uma distribuição de tempos de relaxação foi observada tempos menores (Figura 44) e o mesmo comportamento (distribuições monomodais) foi observado nos demais ângulos de espalhamento.

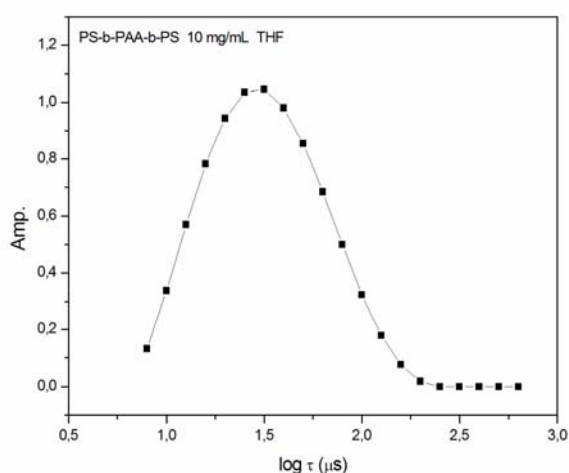


Figura 44: Amplitudes das distribuições das taxas de relaxação para o polímero $PS_{161}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{161}$ em THF na concentração de 10 mg/mL no ângulo de $\theta=90^\circ$.

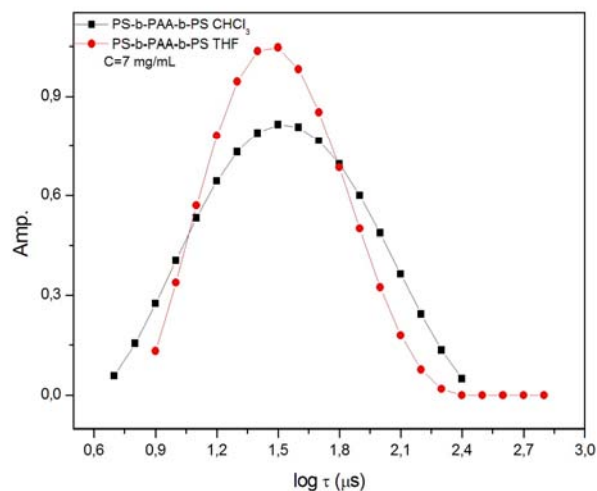


Figura 45: Amplitudes das distribuições das taxas de relaxação para o polímero PS_{161} - b - PAA_{18} - b - PS_{161} em THF e $CHCl_3$ na concentração de 7 mg/mL no ângulo de $\theta=90^\circ$.

Como pode ser observado na Figura 45, as distribuições do tribloco na concentração de 7 mg/mL, tanto em THF quanto em $CHCl_3$ apresentaram também taxas únicas de relaxação, confirmando que o comportamento observado a 10 mg/mL é devido ao fato da solução encontrar-se em regime semi-diluído.

Para o copolímero em bloco $PETMA_{32}$ - b - PS_{324} em THF e $CHCl_3$ foram observadas distribuições de taxas de relaxação únicas para todos os ângulos de espalhamento, ou seja, as distribuições dos tempos de relaxação são dominadas por um único modo de relaxação relacionado à difusão de agregados.

O parâmetro ρ foi determinado para os polímeros estudados em $CHCl_3$ e em THF e os valores são mostrados na Tabela VII. Este valor é dependente da conformação da cadeia em solução.

Tabela VII: Parâmetros ρ para os copolímeros em estudo

Solvente	Polímero	ρ
$CHCl_3$	PS_{161} - b - PAA_{18} - b - PS_{161}	1,2
THF	$PETMA_{32}$ - b - PS_{324}	0,5
	PS_{161} - b - PAA_{18} - b - PS_{161}	1,0

De acordo com dados da literatura⁶⁰ um valor $\rho \cong 1$ indica cadeias poliméricas na forma de esfera oca. O copolímero PS_{161} - b - PAA_{18} - b - PS_{161} apresentou este comportamento em

ambos solventes. Para o copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ foi possível determinar ρ somente em THF, apresentando-se em estruturas mais compactadas semelhantes a um microgel, confirmando os resultados anteriores.

Com base nesses resultados podemos afirmar que no caso do PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁, a presença de um bloco curto de PAA, induz a formação de agregados, tanto em THF como CHCl₃, devido provavelmente a interação entre os grupos ácido acrílico. Sendo a parte hidrofílica (PAA) muito curta em relação a hidrofóbica (PS), as interações repulsivas entre elas são pequenas, permitindo a agregação de um maior número de cadeias, levando a formação de agregados maiores. No caso do tribloco em estudo, que possui um bloco curto interno de PAA e longos blocos externos de PS, a formação de uma micela tipo estrela conforme mostrado no esquema abaixo é sugerida.

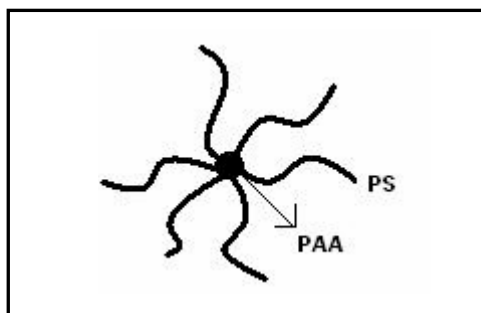


Figura 46: Morfologia sugerida do PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁ (micela tipo estrela).

No caso do bloco PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ a formação de agregados ocorre provavelmente devido à instabilidade do anel episulfeto, levando à formação de microgéis.

6.4. Microesferas poliméricas

O objetivo secundário do trabalho era a produção de microesferas funcionalizadas, a partir dos copolímeros obtidos, com potencial aplicação em ensaios de imunodiagnóstico. Para a produção das microesferas foi utilizado o método de emulsificação/evaporação⁵⁷ do solvente que ocorre com a emulsificação de uma solução polimérica em clorofórmio (2% p/v) em uma segunda fase aquosa (2,5% p/v) contendo como agente estabilizante, o poli(álcool vinílico).

Depois da completa dissolução, a fase orgânica A, foi adicionada gota a gota à fase aquosa B de forma constante e com agitação durante 5 min a 6000 rpm, conforme mostrado na Figura 47.

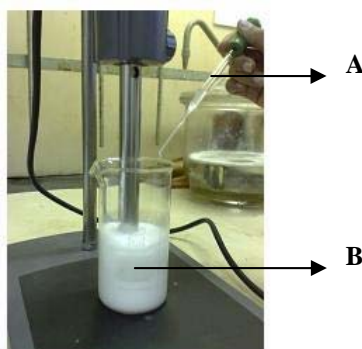


Figura 47: Processo de emulsificação.

À emulsão obtida foi adicionada meio litro de água deionizada com agitação mecânica e constante por 40 minutos a 600 rpm. O produto final foi centrifugado e o solvente evaporado em rota evaporador e finalmente seco em estufa a 40 °C por 8 h.

No processo de emulsificação/evaporação de solvente usou-se como estabilizante – antiaglutinante - poli(álcool vinílico) – PVA com diferentes características: PVA de baixa massa molecular ($M_w = 31.000-50.000$, 87,6% hidrolisado) e PVA de alta massa molecular ($M_w = 124.000-186.000$, 87,6% hidrolisado). A propriedade estabilizante está relacionada com a concentração, grau de hidrólise e massa molecular.

As microesferas de PS_{668} , $PS_{161}-b-PAA_{18}-b-PS_{161}$ e do $PETMA_{32}-b-PS_{324}$ foram obtidas através deste procedimento e caracterizadas através de espalhamento de luz e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nas figuras 47 e 48 são apresentadas, respectivamente, as micrografias das microesferas do copolímero $PS_{161}-b-PAA_{18}-b-PS_{161}$ obtidas utilizando o PVA de baixa e alta

massa molecular. As micropartículas de $PS_{161}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{161}$ obtidas com PVA de alta massa molecular apresentaram regiões de descontinuidade das paredes (crateras), enquanto aquelas obtidas utilizando PVA de baixa massa molecular, como agente antiaglutinante, apresentaram-se com esferas homogêneas.

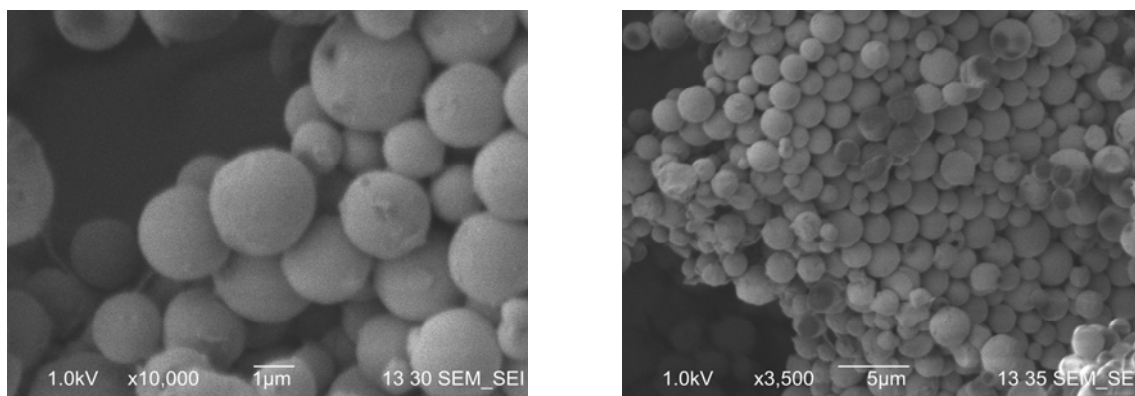


Figura 48: Micrografias das micropartículas de $PS_{161}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{161}$ com PVA de baixa massa molecular.

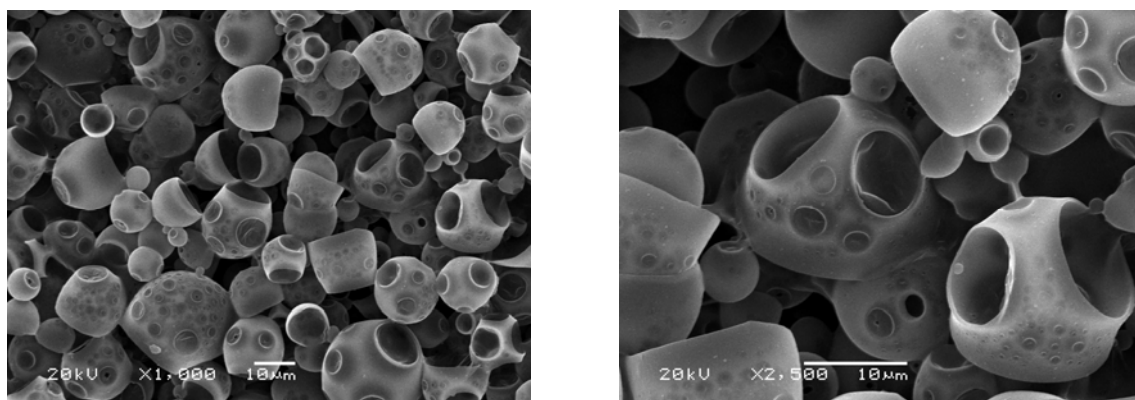


Figura 49: Micrografias das micropartículas de $PS_{161}\text{-}b\text{-}PAA_{18}\text{-}b\text{-}PS_{161}$ com PVA de alta massa molecular.

Com base nestes resultados fica claro que o uso do PVA de alta e baixa massa molecular é responsável por conferir estas características às microesferas, pois a concentração de polímero e taxa de agitação foram mantidas constantes. Com relação ao tamanho das micropartículas, é descrito na literatura⁶⁶, que os parâmetros mais relevantes na fase de emulsificação são as taxas de agitação e concentração do agente estabilizante. O aumento da taxa de agitação provoca uma redução no tamanho das micropartículas, devido ao maior

cisalhamento. A natureza do solvente utilizado na fase orgânica também pode afetar o tamanho⁶⁵.

Neste caso a diferença na estrutura da esfera está relacionada ao aumento da viscosidade da solução aquosa com o aumento da massa molar do PVA, que causa um menor cisalhamento quando empregada a mesma taxa de agitação, conseqüentemente um maior tamanho das esferas. Por outro lado, a formação de crateras, pode ser causada devido a maior dificuldade de separação do PVA de maior massa molecular, dificultando a evaporação da água.

Devido a isto foi empregado para a produção de microesferas de PS₆₆₈ puro e PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ somente o PVA de baixa massa molecular. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observado que as micropartículas formadas a partir desses polímeros (Figuras 50 e 51) apresentam-se na forma de esferas homogêneas.

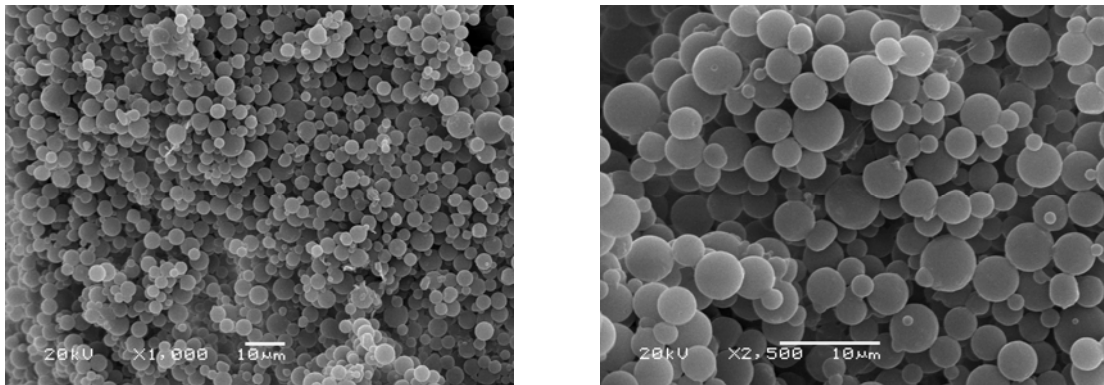


Figura 50: Micrografias das micropartículas de PS₆₆₈ com PVA de baixa massa molecular .

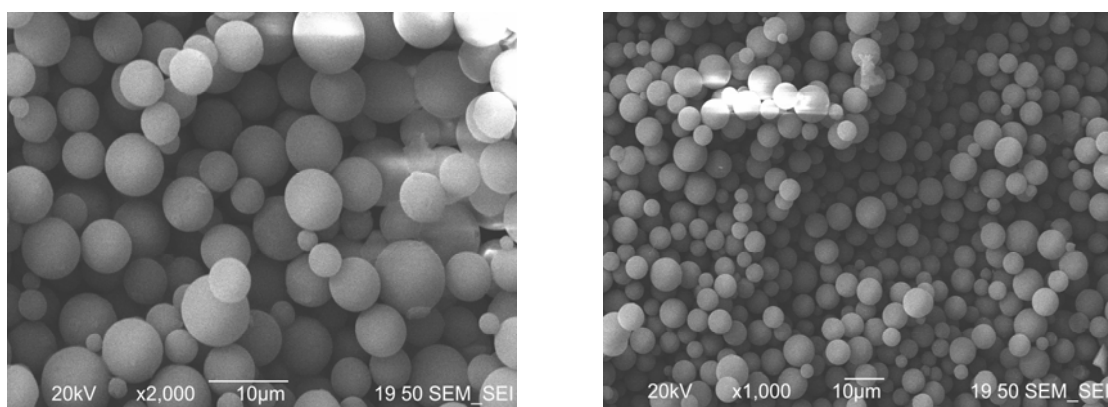


Figura 51: Micrografias das microesferas de PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ com PVA de baixa massa molecular.

As análises de MEV permitem além da observação da morfologia estimar o tamanho das esferas, por isso, fez-se uma análise do diâmetro das partículas diretamente das micrografias, utilizando o programa Image Tool e os resultados são apresentados na Tabela VIII. Da mesma forma foram determinados o diâmetro médio das micropartículas, por medida em suspensão aquosa por espalhamento de luz a 90°.

Tabela VIII: Diâmetro médio das microesferas produzidas empregando PVA de baixa massa molecular.

Polímero	d ^{a)} (μm)	d ^{b)} (nm)
PS ₆₆₈	3,7 ± 0,9	-
PS ₁₆₁ - <i>b</i> -PAA ₁₈ - <i>b</i> -PS ₁₆₁	2,0 ± 0,4	2,3
PETMA ₃₂ - <i>b</i> -PS ₃₂₄	6,4 ± 1,5	2,9

a) obtido por MEV b) obtido por espalhamento a 90°

Os valores de diâmetro médio obtidos pelos diferentes métodos levam a valores diferenciados, mas a tendência apresentada é a mesma. O copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ leva à formação de micropartículas maiores devido à formação de microgéis em solução de clorofórmio e devido possivelmente à emulsão primária, conforme comprovado nas medidas de espalhamento de luz. No caso do tribloco PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁ o tamanho das micropartículas, se comparado com o PS₆₆₈, é menor provavelmente devido a menor massa molecular do que a agregação preliminar em clorofórmio. Estudos posteriores com polímeros de diferentes massas moleculares seriam necessários para comprovar esta hipótese.

7. CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados neste trabalho, conclui-se que o objetivo principal, de sintetizar copolímeros assimétricos foi alcançado. As reações apresentaram bons resultados de conversão e dispersão, confirmando características de polímeros obtidos via polimerização radicalar controlada.

Uma nova rota sintética a partir do dibloco de PETMA-*b*-PS para a obtenção do copolímero palma foi possível via RAFT, juntamente, com a polimerização por abertura de anel-ROP, como mostram os resultados de RMN-¹H, SEC, DSC e TGA. A síntese do tribloco PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-PS₁₆₁ também foi possível via RAFT e usando o DBTTC como agente de transferência de cadeia.

Os resultados de espalhamento de luz mostraram que copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ e o homopolímero PETMA₁₄₈, formam agregados em solução, provavelmente devido a instabilidade do anel episulfeto levando a formação de moléculas de maior massa molecular e diferentes arquiteturas.

De acordo com os resultados de Zimm no espalhamento de luz os valores de R_g tanto o THF quanto o CHCl₃ são favoráveis, ou seja, bons solventes para o tribloco PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁. Já para o copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄ a determinação em CHCl₃ não foi possível, devido a reticulação do copolímero mesmo antes da análise.

A incorporação de apenas algumas unidades de AA no tribloco PS₁₆₁-*b*-PAA₁₈-*b*-PS₁₆₁ induz a formação de agregados, tanto em THF quanto o CHCl₃, devido provavelmente as interações entre os grupos acrílicos. Sendo, o tribloco constituído de um bloco curto de PAA no interior da micela e dois longos blocos de PS, ocorre a formação da morfologia tipo estrela.

Pela análise de MET foi possível observar a formação microesferas foram produzidas a partir dos polímeros sintetizados no trabalho utilizando o método de emulsificação/evaporação por solvente, quando utilizando agente estabilizante – PVA de menor massa molecular. Os valores de diâmetro médio mostraram a formação de maiores esferas com o copolímero PETMA₃₂-*b*-PS₃₂₄, devido provavelmente a formação de agregados em CHCl₃.

8. REFERÊNCIAS

1. Lyngaae-Jorgensen, J. *J. Macromol. Sci., Phys.* **1998**, B37, 239.
2. Baner-Kowollik; C.; Coote, M. J. Davis; T. P.; Vana, P. *J. of Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry.* **2003**, 41, 2828.
3. Kirci,; B. Lutz; J. Matyjaszeswski, K.; *Macromolecules* **2002**, 35, 2448
4. Matyjaszewski; K.; Xia, *Chem. Rev* **2001**, 101, 2921.
5. Gaoa; H.; Matyjaszewski, K.; *Polym Sci*, **2009**,34, 317.
6. De Sordi, M. L.T.; Ceschi, M. A.; Petzhold, C. L.; *Macromol Rapid Comm*, **2007**, 28, 63.
7. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; *Aust. J. Chem*, **2005**, 58, 378.
8. Severac, R.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B.; *Polym Int*, **2002**, 51, 1117.
9. Tebalde, M. L. T.; “Síntese e polimerização radicalar de mônmeros metacrilatos contendo heterociclos como substituintes” Tese de Doutorado, UFRGS, **2007**.
10. Price, C. Em *Developments in Block Copolymers*, Goodman, I (Edt), Applied Science Publishers: Londres, **1993**, vol. 1, 39.
11. Wilhelm, M.; Zhao, C.L.; Wang, Y.; Xu, R.; Winnik, M. A.; Mura, J. L.; Riess, G.; Croucher, M., D.; *Macromolecules*, **1991**, 24, 1033.
12. Choi, W. S.; Kwon, H. Y.; Kim, W. S.; Kim, J. H.; *Colloids Surf. A* **2002**, 201, 283.
13. Zheng, J., He, J., Li, J. Xu, C. C. Han; *Polymer*, **2006**, 47, 7095.
14. Kawaguchi, H.; *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1171.
15. Zhong, L.W.; *Characteristic of Nanophase Materials* 1^a Ed. Weinheim: Nova Iorque, 2000.
16. *Principles of Polymerization*, George Odian, vol. 4^a ed.; John Wiley & Sons, **2004**.
17. Zhang, L.; Eisenberg, A.; *Science* **1995**, 268, 1728
18. Matyjaszewski, K.; Xia, *Chem., Rev.* **2001**, 101, 2971.
19. Perkins, M. J.; *J. Chem. Soc.* **1964**, 5932.
20. Fischer, H.; *J. Pol Sci: Part A: Pol Chem.* **1999**, 37, 1885.
21. Chu, J.; Chen, J.; Zang, K. J.; *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*; **2004**, 42, 1963.

22. Schilli, C. M.; Zang, M.; Rizzard, E.; Thang, S. H.; Chong, Y. K., Edwards, K., Karlsson, G.; Müller, A. H. E.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 781.
23. Giacomelli, F. C.; Riegel, I. C.; Petzhold, C. L.; da Silveira, N. P.; Stepánek, P., *Langmuir* **2009**, 25, 731.
24. Taton, D.; Wilczewska, A. Z.; Destarc, M.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1497.
25. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 6977.
26. Niwa, T.; Takeuchi, H.; Kunou, N.; Kawashima, Y.; *J. Controlled Release* **1993**, 25, 89.
27. Ogliari, F. A.; Sordi, M. L. T.; Ceschi, M. A.; Petzhold, C. L.; Demarco, F. F.; Piva, E.; *J. Dent.* **2006**, 34, 472.
28. Kirci, B.; Lutz, J.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2002**, 35, 2448.
29. Sordi, M. L. T.; Petzhold, C. L.; Ceschi, M. A.; Müller, A.H.E.; *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 63.
30. Desjardins, A.; Eisenberg, A.; *Macromolecules*, **1991**, 24, 5779.
31. Gao, Z.; Desjardins, A.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 1300.
32. Gao, Z.; Varshney, S. K.; Wong, S.; Eisenberg, A.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 7923.
33. Honda, C.; Sakaki, K.; Nose, T.; *Polymer*, **1994**, 35, 5309.
34. Halperin, A.; Tirrel, M.; Lodge, T.P.; *Adv. Polym. Sci.*, **1992**, 100, 31.
35. Zhang, L.; Eisenberg, A.; *Science* ,**1995**, 268, 1728.
36. Zhang, L.; Eisenberg, A.; *J. Am Chem. Soc.*; **1996**, 118, 3168.
37. Allen, C.; Maysinger, D.; Eisenberg, A. *Colloid and Surf. B* **1999**, 16,3.
38. Lu, Z. H.; Liu GJ, Phillips, H.; Hill J. M.; Chang, J., Kydd RA *Nano Letters*, **2001**, 1(12), 683.
39. Xu, X.; Huang, J.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **2004**, 42, 5523.
40. Desjardins, A.; van de Vem, T. G.M.; Eisenberg, A.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 2512.
41. Utiyama, H.; Takenaka, K.; Mizumori, M.; Fukuda, M.; Tsunashima, Y.; Kurata, M.; *Macromolecules*, **1974**, 7, 515.
42. Antonelli, M.; Heinz, S.; Schmidt, M.; Rosenauer, C.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 3276.
43. Davis, K. A.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2000**, 33, 4039.

44. Zhang, Y.; Xio, X.; Zhou, J.-J.; Wang, L.; Li, Zb.; Li, L.; Shi, Lq.; Chan, CM.; *Polymer*, **2009**, 50, 6166.
45. Cui, H. G.; Chen, Z. Y.; Wooley, K. L.; Pochan, D. J.; *Macromolecules* **2006**, 39, 6599.
46. Hales, K.; Chen, Z.; Wooley, K. L.; Pochan, D. J.; *Nano Lett.* **2008**, 8(7) 2023.
47. Allen, C.; Han, J.; Yu, Y.; Maysinger, D.; Eisenberg, A., *J. Controlled Release* **2000**, 63, 275.
48. Vosloo, J. J., Wet-Roos, D.; Tonge, M. P.; Sarderson, R. D. *Macromolecules*, **2002**, 25, 486.
49. Lu, Z. H.; Liu GJ, Phillips, H.; Hill J. M.; Chang, J., Kydd RA *Nano Lett.* **2001**, 1(12), 683.
50. Sordi, M. L. T.; Petzhold, C. L.; Ceschi, M. A.; Müller, A.H.E.; *Macromol. Rapid Commun*, **2007**, 28, 63.
51. Petzhold, C. L.; Stadler, R.; Frauenrath, H.; *Macromol. Chem. Rapid Commun*, **1993**, 14, 33.
52. Eisenberg, A.; Riegel, I. C.; Petzhold, C. L.; Samios, D.; *Langmuir* **2002**, 18, 3358.
53. Higaki, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A., *Polym.* **2006**, 47, 3784.
54. Miao, Z. M.; Cheng, S. X.; Zhang, X. Z.; Zhuo, R. X.; *Biomacromolecules* **2006**, 7, 2020.
55. Poletto, F. S.; Silveira, R. P.; Fiel, L. A .; Donida, B.; Rizzi, M.; Guterres, S. S.; Pohlmann, A. R.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 9.
56. Vyhnalkova, R.; Eisenberg, A.; van de vem T.G.M.; *J. Phys. Chem B* 2008, 112, 8477.
57. Giacomelli, C.; Schmidt, V.; Borsali, R.; *Langmuir* **2007**, 23, 6947.
58. Campel, J. D.; Allaway, J. A.; Teymour, F.; Morbidelli, M.; *J. Appl Polymer Science*, **2004**, 94, 890.
59. Tanford, D. *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1961.
60. Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia II Mostra CNANO-UFRGS **2008**. Ed. UFRGS, 96-106.
61. Leyte, J. C.; *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2559.
62. De Gennes, P. G.; In *Solid State Physics*; Liebert, L.; Ed.; Academic Press: New York, **1978**, supplement 14, 1.

63. Bai, R-K.; You, Y-Z.; Pan, C-Y.; *Macromol. Rapid Commun* **2001**, 22, 315.
64. Kaboudin, B.; Norouzi, H.; *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 1283
65. Higaki, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A., *Polymer* **2006**, 47, 3784
66. Schilli, C. M.; Zang, M.; Rizzard, E.; Thang, S. H.; Chong, Y. K., Edwards, K., Karlsson, G.; Müller, A. H. E.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 781.