

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

**SÍNTESE DE POLÍMEROS CONTENDO SELÊNIO PARA A  
OBTENÇÃO DE MATERIAIS INTELIGENTES COM  
PROPRIEDADES DE AUTOCURA**

TESE DE DOUTORADO

TALES DA SILVA DAITX

ORIENTADORA: PROFA. DRA. RAQUEL SANTOS MAULER  
COORIENTADOR: PROF. DR. PAULO HENRIQUE SCHNEIDER

Porto Alegre

2020

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

**SÍNTESE DE POLÍMEROS CONTENDO SELÊNIO PARA A  
OBTENÇÃO DE MATERIAIS INTELIGENTES COM  
PROPRIEDADES DE AUTOCURA**

TALES DA SILVA DAITX

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

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler  
Orientadora

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider  
Coorientador

Porto Alegre, Março/2020

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Março/2016 e Março/2020, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler e Coorientação do Professor Doutor Paulo Henrique Schneider. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**



Prof. Dra. Bluma Guenther Soares



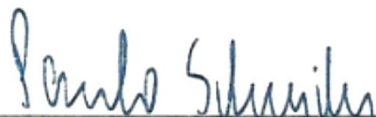
Prof. Dra. Larissa Nardini Carli



Prof. Dr. Douglas Gamba



Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold



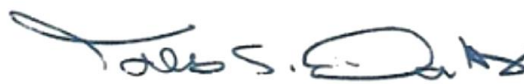
Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider

(Coorientador)



Prof. Dra. Raquel Santos Mauler

(Orientadora)



Tales da Silva Daitx

*Ao meu amor, Carol, pelo apoio e por  
me motivar a buscar sempre mais.*



## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pela oportunidade e principalmente pela dedicação envolvida em toda a minha formação, me inspirando e me motivando a ser um profissional melhor.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider, por aceitar este grande desafio e, principalmente, por creditar sua confiança a mim e no meu trabalho, me inspirando a buscar novos olhares sobre a química.

Aos membros das bancas examinadoras de qualificação e de defesa, pela sua disponibilidade e pelas contribuições neste trabalho.

À minha esposa, Caroline Gross Jacoby, que além de ser minha grande companheira na vida e na química, é uma das mentes e, muitas vezes, mãos que possibilitaram a conclusão dessa tese.

À Maria Eugênia, por toda ajuda na construção desse trabalho, por estar sempre disponível e pela sua curiosidade, que me possibilitaram olhar o trabalho por outras perspectivas.

A todos os colegas do LPA/K212(8), pelo companheirismo, risadas, discussões, e principalmente por entenderem e respeitarem meus constantes momentos de ausência do laboratório.

Aos colegas do LAMOCA 302(6), pelas vidrarias emprestadas e por me receberem tão bem, me fazendo sentir também como parte do grupo.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química, pelos valiosos ensinamentos e análises realizadas de forma sempre eficiente. Ao Instituto de Química, à UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela infraestrutura oferecida.

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES e FAPERGS, pelo financiamento desta pesquisa.

À equipe técnica da Secretaria de Educação a Distância (SEAD) da UFRGS, por disponibilizar a sala, equipamentos multimídia e equipe técnica de apoio para a defesa da tese.

À grande amiga Larissa Nardini Carli, pela amizade e companheirismo construídos nesses quase dez anos e, por ser uma grande parceira profissional, que mesmo a distância se faz muito presente.

À minha mãe Denice Leal da Silva, por acreditar em mim desde sempre e me apoiar a cada nova etapa, me fazendo seguir sempre em frente e acreditar que eu posso conquistar cada vez mais.

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho.

*“O crescimento de entropia designa,  
pois, direciona o futuro, enquanto  
fugir do caos limita o progresso”*

Ilya Prigogine

## LISTA DE TRABALHOS

- Resultados parciais deste trabalho foram utilizados no seguinte depósito de patente:

1. Daitx, T.S.; Jacoby, C.G.; Schneider, P. H.; Mauler, R.S. *Processo para obtenção de polímeros contendo selênio com propriedades de autocura e produtos*, Depósito de pedido de patente sob o número: BR1020190170506, 2019.

- Resultados parciais deste trabalho foram utilizados nos seguintes congressos:

1. Daitx, T.S.; Jacoby, C.G.; Schneider, P.H.; Mauler, R.S. Synthesis of monomers based on diselenides to obtain smart polymers. *In: VII Encontro sobre Enxofre, Selênio e Telúrio and 7th Workshop of SeS Redox and Catalysis, 2018*, Santa Maria, RS, Brasil.

2. Daitx, T.S.; Jacoby, C.G.; Schneider, P.H.; Mauler, R.S. Smart Polymers development using diselenide monomers, *In: Sixth International Symposium Frontiers in Polymer Science, 2019*, Budapeste, Hungria.

3. Daitx, T.S.; Brito, M.E.A.; Jacoby, C.G.; Schneider, P.H.; Mauler, R.S. Síntese de monômeros contendo selênio para o desenvolvimento de novos polímeros com propriedades de autocura, *In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019*, Bento Gonçalves, RS, Brasil.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS.</b> .....	<b>XV</b>
<b>LISTA DE TABELAS.</b> .....	<b>XVII</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>RESUMO.</b> .....	<b>X</b>
<b>ABSTRACT.</b> .....	<b>XI</b>
<b>1 Introdução.</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Objetivos.</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 Objetivo geral.</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.</b> .....	<b>4</b>
<b>3 Revisão bibliográfica.</b> .....	<b>5</b>
<b>3.1 Polímeros inteligentes.</b> .....	<b>5</b>
<b>3.2 Polímeros com propriedades de autocura.</b> .....	<b>12</b>
3.2.1 <i>Processos de autocura extrínsecos.</i> .....	13
3.2.2 <i>Processos de autocura intrínsecos.</i> .....	17
<b>3.3 Selênio e a química de materiais.</b> .....	<b>23</b>
3.3.1 <i>Polímeros contendo selênio.</i> .....	28
<b>3.4 Propriedades de autocura intrínsecas em blendas poliméricas.</b> .....	<b>33</b>
<b>4 Materiais e métodos.</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1 Materiais.</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2 Síntese dos monômeros contendo selênio.</b> .....	<b>36</b>
4.2.1 <i>Síntese do ácido 3,3'-disselenodiildipropanoico (17).</i> .....	36
4.2.2 <i>Síntese do ácido 6,6'-disselenodiildihexanoico (18).</i> .....	37
4.2.3 <i>Síntese do ácido 11,11'-disselenodiildiundecanoico (19).</i> .....	37
4.2.4 <i>Síntese do ácido 4,4'-disselenodiildibenzoico (20).</i> .....	38
4.2.5 <i>Síntese do 3,3'-disselenodiilbis(propan-1-ol) (21).</i> .....	39
4.2.6 <i>Síntese do 3,3'-disselenodiilbis(propan-1-amina) (22).</i> .....	39
<b>4.3 Síntese de polímeros contendo selênio.</b> .....	<b>40</b>
4.3.1 <i>Polimerização em solução dos homopolímeros lineares.</i> .....	40
4.3.2 <i>Polimerização em massa dos homo- e copolímeros lineares.</i> .....	41
4.3.3 <i>Polimerização em massa dos homo- e copolímeros reticulados.</i> .....	44

<b>4.4 Obtenção de blendas PDSe/PCL. ....</b>	<b>45</b>
<b>4.5 Caracterização dos monômeros, polímeros e blendas contendo selênio. ....</b>	<b>45</b>
4.5.1 Ponto de fusão (PF). ....	46
4.5.2 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (IV-ATR). ....	46
4.5.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). ....	46
4.5.4 Determinação do rendimento reacional das reações de polimerização (R), grau de polimerização (GP) e massa molar média ( $M_n$ ). ....	47
4.5.5 Análise termogravimétrica (TGA). ....	48
4.5.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC). ....	48
4.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV). ....	49
<b>4.6 Avaliação das propriedades de autocura dos polímeros contendo selênio. ....</b>	<b>49</b>
4.6.1 Microscopia ótica (MO). ....	49
4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura associada a microanálise química elementar (MEV-EDS). ....	50
<b>5 Resultados e discussão. ....</b>	<b>51</b>
<b>5.1 Síntese e caracterização dos monômeros contendo selênio. ....</b>	<b>51</b>
<b>5.2 Síntese e caracterização de homopolímeros contendo selênio. ....</b>	<b>60</b>
5.2.1 Polimerização em solução. ....	61
5.2.2 Polimerização em massa. ....	73
<b>5.3 Síntese e caracterização de copolímeros contendo selênio. ....</b>	<b>86</b>
5.3.1 Síntese e caracterização estrutural. ....	86
5.3.2 Caracterização térmica. ....	92
<b>5.4 Síntese e caracterização de polímeros reticulados contendo selênio. ....</b>	<b>95</b>
5.4.1 Síntese e caracterização estrutural. ....	96
5.4.2 Caracterização térmica. ....	99
<b>5.5 Avaliação das propriedades de autocura dos polímeros contendo selênio. ....</b>	<b>102</b>
<b>5.6 Obtenção e caracterização de blendas PDSe/PCL. ....</b>	<b>111</b>

<i>5.6.1 Obtenção das blendas.</i> .....	112
<i>5.6.2 Caracterização térmica.</i> .....	113
<i>5.6.3 Caracterização morfológica.</i> .....	119
<i>5.6.4 Avaliação das propriedades de autocura.</i> .....	121
<b>6 Conclusões.</b> .....	<b>127</b>
<b>Referências bibliográficas.</b> .....	<b>129</b>
<b>Anexos.</b> .....	<b>140</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Processo de autocura para os potenciais PDSe obtidos via polimerização em etapas. ....	4
<b>Figura 2.</b> Comportamento responsivo em ambiente aquoso de cadeias poliméricas de PNIPAm e PAA frente a diferentes estímulos externos. ....	6
<b>Figura 3.</b> Estruturas químicas de cromóforos reversíveis e irreversíveis comumente contidos em polímeros fotossensíveis. ....	8
<b>Figura 4.</b> Rede elastomérica reversível ativada por luz através de processos Diels-Alder. ....	9
<b>Figura 5.</b> Processo de liberação controlada de fertilizantes em solo a partir de polímeros biodegradáveis. ....	11
<b>Figura 6.</b> Processo de regeneração estrutural de um material polimérico a base de dissulfeto com propriedade de autocura. ....	13
<b>Figura 7.</b> Processo genérico de autocura extrínseco para formação de um filme polimérico protetivo em uma superfície metálica exposta por um dano mecânico. ....	15
<b>Figura 8.</b> Processo de funcionamento em etapas para a autocura de estruturas extrínsecas. ....	13
<b>Figura 9.</b> Processo de autocura intrínseco a partir de clivagem e regeneração de ligações lábeis. ....	17
<b>Figura 10.</b> Funcionamento de um processo de autocura intrínseco para um polímero com efeitos regenerativos combinados. ....	22
<b>Figura 11.</b> Estrutura química da selenocisteína e estrutura terciária da GPx1 presentes em processos celulares antioxidantes. ....	24
<b>Figura 12.</b> Estruturas químicas dos monômeros bifuncionais empregados na obtenção dos potenciais PDSe. ....	51
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{DMSO-}d_6$ (400 MHz) do composto <b>17</b> sintetizado. ....	53
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ (100 MHz) do composto <b>17</b> sintetizado. ....	53
<b>Figura 15.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do composto <b>20</b> sintetizado. ....	55



<b>Figura 16.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> /DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> (100 MHz) do composto <b>20</b> . .....	55
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz) do composto <b>21</b> sintetizado. ....	57
<b>Figura 18.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> (100 MHz) do composto <b>21</b> sintetizado. ....	58
<b>Figura 19.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz) e RMN <sup>13</sup> C (100 MHz) em CDCl <sub>3</sub> do composto <b>22</b> sintetizado. ....	59
<b>Figura 20.</b> Estrutura do PDSe <b>23</b> e <b>23b</b> sintetizados com os hidrogênios <i>H<sub>c</sub></i> e <i>H<sub>t</sub></i> destacados. ....	63
<b>Figura 21.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz) do PDSe <b>23</b> sintetizado pelo método de polimerização em solução. ....	63
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> (400 MHz) do PDSe <b>26</b> sintetizado pelo método de polimerização em solução. ....	65
<b>Figura 23.</b> Curvas de perda de massa e DTG para o monômero <b>17</b> e o respectivo PDSe <b>23</b> sintetizado pelo método de polimerização em solução. ....	66
<b>Figura 24.</b> Curvas de perda de massa e DTG para os PDSe <b>23-25</b> sintetizados pelo método de polimerização em solução. ....	68
<b>Figura 25.</b> Curvas de perda de massa e DTG para o monômero <b>20</b> e o respectivo PDSe <b>26</b> sintetizado pelo método de polimerização em solução. ....	69
<b>Figura 26.</b> Possíveis interações orbitales $\sigma_{Se-X}^* \rightarrow n_O$ para os diferentes PDSe sintetizados. ....	71
<b>Figura 27.</b> Curvas do segundo aquecimento de DSC para os PDSe <b>23-26</b> sintetizados pelo método de polimerização em solução. ....	72
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz) do PDSe <b>23b</b> sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	76
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> (100 MHz) do PDSe <b>23b</b> sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	77
<b>Figura 30.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>26b</b> sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	78
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz) do PDSe <b>27</b> sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	79
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz) do PDSe <b>27</b>	

sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	80
<b>Figura 33.</b> Estrutura do PDSe <b>27</b> sintetizado com os hidrogênios $H_c$ e $H_t$ destacados. ....	81
<b>Figura 34.</b> Curvas de perda de massa e DTG para os PDSe sintetizados pelos diferentes métodos de polimerização <b>23</b> e <b>23b</b> . ....	82
<b>Figura 35.</b> Curvas de perda de massa e DTG para os PDSe sintetizados pelos diferentes métodos de polimerização <b>26</b> e <b>26b</b> . ....	83
<b>Figura 36.</b> Curvas de perda de massa e DTG para o monômero <b>21</b> e o respectivo PDSe <b>27</b> sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	84
<b>Figura 37.</b> Curvas do segundo aquecimento de DSC para os PDSe <b>23b</b> , <b>26b</b> e <b>27</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	85
<b>Figura 38.</b> Composição genérica de copolímeros PDSe e seus respectivos incrementos de propriedades. ....	86
<b>Figura 39.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ (400 MHz) do PDSe <b>29</b> sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	89
<b>Figura 40.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ (100 MHz) do PDSe <b>29</b> sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	91
<b>Figura 41.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>31</b> sintetizado pelo método de polimerização em massa. ....	92
<b>Figura 42.</b> Curvas de perda de massa e DTG para os copolímeros PDSe <b>28-31</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	93
<b>Figura 43.</b> Curvas de segundo aquecimento de DSC para os copolímeros PDSe <b>28-31</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	95
<b>Figura 44.</b> Espectro de IV-ATR dos PDSe <b>32</b> (a) e <b>33</b> (b) sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	98
<b>Figura 45.</b> Curvas de perda de massa e DTG para os PDSe reticulados <b>32</b> e <b>33</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	100
<b>Figura 46.</b> Curvas do segundo aquecimento de DSC para os PDSe reticulados <b>32</b> e <b>33</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	102
<b>Figura 47.</b> Micrografias de MO para as amostras <b>29</b> ( $T_g = -16\text{ °C}$ ) (a) e <b>31</b> ( $T_g = 27\text{ °C}$ ) (b) após fissuradas e com 1 e 30 dias de tratamento térmico a $80\text{ °C}$ . ....	103
<b>Figura 48.</b> Micrografias de MO para as amostras <b>29</b> ( $T_g = -16\text{ °C}$ ) (a) e <b>30</b> ( $T_g = -5\text{ °C}$ ) (b) após fissuradas e com 2 e 12 h de tratamento com luz visível de 14	

W. ....	105
<b>Figura 49.</b> Micrografias de MO com iluminação superior para a amostra <b>29</b> ( $T_g = -16\text{ °C}$ ) após fissurada (a) e com 2 (b) e 12 h (c) de tratamento com luz visível de 14 W. ....	107
<b>Figura 50.</b> Micrografias de MO para as amostras <b>32</b> ( $T_g = -34\text{ °C}$ ) (a) e <b>33</b> ( $T_g = 2\text{ °C}$ ) (b) após fissuradas e com 12 h de tratamento com luz visível de 14 W. ..	108
<b>Figura 51.</b> Micrografias de MO para as amostras <b>32</b> ( $T_g = -34\text{ °C}$ ) (a) e <b>33</b> ( $T_g = 2\text{ °C}$ ) (b) após fissuradas e com 24 h de tratamento com luz visível de 50 W. ..	109
<b>Figura 52.</b> Mecanismo de autocura intrínseco proposto para os PDSe sintetizados. ....	110
<b>Figura 53.</b> Estruturas químicas dos polímeros empregados na obtenção das blendas. ....	113
<b>Figura 54.</b> Curvas de perda de massa e DTG para os polímeros individuais e as respectivas blendas <b>I-III</b> (a) e <b>IV</b> (b). ....	115
<b>Figura 55.</b> Curvas do segundo aquecimento de DSC para os polímeros individuais e as respectivas blendas <b>I-III</b> (a) e <b>IV</b> (b). ....	117
<b>Figura 56.</b> Curvas do primeiro resfriamento de DSC para a amostra de PCL e as respectivas blendas <b>I-III</b> (a) e <b>IV</b> (b). ....	118
<b>Figura 57.</b> Micrografias de MEV para a PCL (a) e as blendas <b>BI</b> (b), <b>BII</b> (c), <b>BIII</b> (d) e <b>BIV</b> (e) com magnificações de 500 e 5000 vezes. ....	120
<b>Figura 58.</b> Micrografias de MO para as amostras de PCL (a) e as blendas <b>BI</b> (b), <b>BII</b> (c) e <b>BIII</b> (d) fissuradas e após 12 h de tratamento com luz visível de 14 W. ....	122
<b>Figura 59.</b> Micrografias de MO para as amostras de PCL (a) e a blenda <b>BIV</b> (b) fissuradas e após 12 h de tratamento com luz visível de 14 W. ....	123
<b>Figura 60.</b> Micrografias de MEV-EDS e contagem de elementos para a blenda <b>BI</b> ( <b>23b/PCL 75/25</b> ) antes (a) e após (b) tratamento com luz visível de 14 W durante 24 h. ....	125

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Reação de Diels-Alder e retro Diels-Alder para regeneração estrutural de cadeias poliméricas reticuladas. ....	20
<b>Esquema 2.</b> Reações de troca entre cadeia e terminal ativo para regeneração e reorganização estrutural. ....	21
<b>Esquema 3.</b> Reação de ativação-desativação de um marcador inorgânico SeQD dopado com grafeno. ....	25
<b>Esquema 4.</b> Reações químicas envolvidas em sensores óticos orgânicos a base de selênio. ....	27
<b>Esquema 5.</b> Reação de selenilação e equilíbrio dinâmico envolvendo ligações covalentes dinâmicas Se-N em estruturas poliméricas responsivas. ....	29
<b>Esquema 6.</b> Reações radiculares geradas por espécies dinâmicas nos processos de autocura envolvendo polímeros contendo ligações Se-Se. ....	31
<b>Esquema 7.</b> Reação de polimerização empregada na síntese de PUs elastoméricos ativos utilizando disseleneto como monômero. ....	32
<b>Esquema 8.</b> Processos reacionais empregados na síntese dos disselenetos <b>17-19</b> utilizados como monômeros. ....	52
<b>Esquema 9.</b> Processos reacionais empregados na síntese do disseleneto <b>20</b> utilizado como monômero. ....	54
<b>Esquema 10.</b> Processos reacionais empregados na síntese dos disselenetos <b>21</b> e <b>22</b> utilizados como monômeros. ....	56
<b>Esquema 11.</b> Processo de crescimento de cadeias poliméricas via polimerização em etapas para os potenciais PDSe. ....	60
<b>Esquema 12.</b> Processos de polimerização em solução empregados na síntese dos PDSe <b>23-26</b> . . ....	62
<b>Esquema 13.</b> Processo de crescimento de cadeias poliméricas com deslocamento de equilíbrio para formação dos potenciais PDSe. ....	74
<b>Esquema 14.</b> Processos de polimerização em massa empregados na síntese dos PDSe <b>23b</b> e <b>26b</b> . ....	75
<b>Esquema 15.</b> Processo de polimerização em massa empregado na síntese do PDSe <b>27</b> . ....	79
<b>Esquema 16.</b> Processos de polimerização em massa empregados na síntese dos	

copolímeros PDSe <b>28-31</b> . .....	87
<b>Esquema 17</b> . Processos de polimerização em massa empregados na síntese dos PDSe reticulados <b>32 e 33</b> . .....	97

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Resultados de GP, $M_n$ e rendimentos obtidos para os PDSe <b>23-26</b> sintetizados pelo método de polimerização em solução. ....	62
<b>Tabela 2.</b> Resultados de TGA e DSC para os PDSe <b>23-26</b> sintetizados pelo método de polimerização em solução. ....	66
<b>Tabela 3.</b> Resultados de GP, $M_n$ e rendimentos obtidos para os PDSe <b>23b</b> e <b>26b</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	75
<b>Tabela 4.</b> Resultados de TGA e DSC para os PDSe <b>23b</b> , <b>26b</b> e <b>27</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	82
<b>Tabela 5.</b> Proporção entre monômeros e rendimentos obtidos para os copolímeros PDSe <b>18-31</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. .	87
<b>Tabela 6.</b> Resultados TGA e DSC para os copolímeros PDSe <b>28-31</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	92
<b>Tabela 7.</b> Proporção entre monômeros e rendimentos obtidos para os PDSe reticulados <b>32</b> e <b>33</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	97
<b>Tabela 8.</b> Resultados de TGA e DSC para os PDSe reticulados <b>32</b> e <b>33</b> sintetizados pelo método de polimerização em massa. ....	99
<b>Tabela 9.</b> Proporção mássica dos componentes empregados na obtenção das blendas PDSe/PCL por mistura no estado fundido. ....	113
<b>Tabela 10.</b> Resultados de TGA para os polímeros individuais e as respectivas blendas PDSe/PCL <b>BI-IV</b> obtidas por mistura no estado fundido. ....	114
<b>Tabela 11.</b> Resultados de DSC para os polímeros individuais e as respectivas blendas PDSe/PCL <b>BI-IV</b> obtidas por mistura no estado fundido. ....	116

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AcOEt	acetato de etila
<i>t</i> -BuOH	terc-butanol
DCM	diclorometano
DMSO	dimetilsulfóxido
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	derivada da perda de massa em função da temperatura
EDS	detector de raios-X característicos
EtOH	etanol
f	fator de correção
GP	grau de polimerização
GPx1	glutathione peroxidase 1
H <sub>c</sub>	hidrogênios contidos no interior de cadeias
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia
H <sub>t</sub>	hidrogênios contidos nos terminais de cadeias
IV-ATR	espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada
J	constante de acoplamento
LUMO	orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEV-EDS	microscopia eletrônica de varredura associada a microanálise química elementar
M <sub>n</sub>	massa molar numérica média
MO	microscopia ótica
NASA	Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço
ND	não determinado
NO	não observado
OLED	diodo orgânico emissor de luz
PAA	poli(ácido acrílico)
PCL	poli(ε-caprolactona)
PDMS	polidimetilsiloxano
PDS <sub>e</sub>	polidisseleneto
PEEK	poli(éter-éter-cetona)

PEG	poli(etileno glicol)
PF	ponto de fusão
PNIPAm	poli( <i>n</i> -isopropilacrilamida)
PU	poliuretana
R	rendimento
RAFT	transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação
RMN	espectroscopia de ressonância magnética nuclear
ROP	polimerização por abertura de anel
SBS	poli(estireno- <i>co</i> -butadieno- <i>co</i> -estireno)
SeQD	<i>quantum dots</i> de selênio
$S_N2$	substituição nucleofílica bimolecular
$T_{10\%}$	temperatura inicial de degradação
$T_c$	temperatura de cristalização
TETA	trietilenotetraamina
TFA	ácido trifluoroacético
$T_g$	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetrahidrofurano
$T_m$	temperatura de fusão
TMS	tetrametilsilano
$T_p$	temperatura máxima de degradação
UV	ultravioleta
$X_c$	grau de cristalinidade
w	fração mássica
$\Delta H_m$	entalpia de fusão
$\Delta H_m^\circ$	entalpia padrão de fusão



## RESUMO

O presente trabalho visa à síntese de disselenetos bifuncionais que possam ser empregados como monômeros em reações de polimerização para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos inteligentes com propriedades de autocura. No trabalho, foram sintetizados com sucesso seis diferentes monômeros contendo grupos funcionais do tipo ácido carboxílico, hidroxila e amina. Posteriormente, estes foram então aplicados na obtenção de polímeros com diferentes tipos de composição e arquiteturas. Deste modo, uma série de estruturas poliméricas até então não relatadas na literatura foram obtidas, as quais apresentaram diferentes propriedades moleculares, dependendo da relação e proporção de monômeros empregados em suas sínteses. Os polímeros sintetizados apresentaram crescimentos de massa molar de até  $17600 \text{ g mol}^{-1}$ , onde aqueles que puderam ser moldados à temperatura ambiente foram avaliados qualitativamente quanto às suas propriedades de autocura. Para as estruturas analisadas, em sua maioria foram observados teores de regeneração superficial completos empregando apenas 12 h de tratamento com luz visível branca e de baixa energia. Além disso, algumas das espécies poliméricas também foram avaliadas quanto à capacidade de promover a autocura em blendas poliméricas que contém uma fase não autocurável de poli( $\epsilon$ -caprolactona), onde mesmo com pequenas concentrações de ligações dinâmicas na estrutura efeitos regenerativos consistentes foram alcançados, comprovando a versatilidade dos materiais desenvolvidos.

## ABSTRACT

The present work aims the synthesis of bifunctional diselenides that can be used as monomers in polymerization reactions to the development of new smart polymer materials with self-healing properties. In the work, six monomers containing carboxylic acid, hydroxyl and amine functional groups were successfully synthesized, and they were applied to obtain polymers with different compositions and architecture. In this context, a series of unprecedented polymeric structures with different molecular properties was obtained depending on the ratio and proportion of monomers used in their syntheses. In general, the synthesized polymers showed molar mass growth of up to  $17600 \text{ g mol}^{-1}$ , where those that could be molded at room temperature were qualitatively evaluated for their self-healing properties. For the analyzed structures, most of them showed completed superficial regeneration in just 12 h of treatment using low energy visible light. In addition, some of the polymeric species were also evaluated for their ability to promote self-healing process in polymer blends containing a non-active phase of poly( $\epsilon$ -caprolactone), where even small concentrations of dynamic bonds in the structure, consistent regenerative effects were achieved, showing the versatility of the developed compounds.

# 1 Introdução

Nos últimos anos, uma das vertentes que mais vem atraindo a atenção dos pesquisadores na área de química de polímeros é o desenvolvimento de polímeros inteligentes estímulo-responsivos. Originalmente, estes materiais foram desenvolvidos com o objetivo de mimetizar sistemas complexos encontrados na natureza capazes de desempenhar funções muito específicas. Atualmente, o termo se tornou mais amplo sendo apropriado a qualquer material polimérico que desempenhe funções específicas através de simples estímulos externos, como uma alteração de temperatura, umidade, pH, campo magnético, comprimento de onda, entre outras.<sup>1</sup>

Estes materiais são capazes de alterar suas propriedades químicas e/ou físicas, quando expostos a uma variação no ambiente em que se encontram e, deste modo, funcionalidades dependentes e/ou específicas de um meio podem ser alcançadas. Sendo assim, através de uma mesma estrutura polimérica é possível obter materiais que desempenham papéis completamente distintos.<sup>2</sup>

Diferentes tipos de macromoléculas vêm sendo desenvolvidos por pesquisadores e aplicados nos mais diversos campos, onde a mudança nos estímulos do meio funciona como uma espécie de gatilho para que elas possam passar por uma reorganização estrutural e assim alterar sua anfifilicidade, ou mesmo expandir e contrair suas cadeias, por exemplo. Deste modo, podem servir como plataformas menos invasivas e agressivas na liberação de fármacos ou ainda como dispositivos de controle ambiental.<sup>3,4</sup>

Dentre os diversos tipos de polímeros inteligentes desenvolvidos atualmente, uma das principais classes é a dos materiais com propriedades de autocura. Estes polímeros apresentam a capacidade de regenerar sua estrutura através de diversos tipos de estímulos externos e, deste modo, recuperar parcialmente as propriedades existentes antes de a falha estrutural ser causada.<sup>5</sup>

De um modo geral, estes materiais com propriedades de autocura podem ser divididos em duas classes distintas, sendo que a principal diferença entre estas é a origem do processo de regeneração utilizado. O início do processo de autocura pode ter tanto uma origem externa às cadeias da matriz polimérica, podendo ser um iniciador de polimerização ou um agente reticulante que atue após uma falha, como pode ter uma origem intrínseca, onde a própria cadeia rompida se recombina e refaz a ligação quebrada.<sup>5</sup>

Em especial, os processos com regeneração de propriedades por via intrínseca são os mais desafiadores e complexos de serem obtidos. Dentre os sistemas mais interessantes e com maior abrangência, como aqueles que utilizam ligações cruzadas através de reações de Diels-Alder reversa, ligações de dissulfeto ou hidrogênio apresentam as melhores respostas. Estes sistemas geram um maior impacto, pois são abrangentes tanto no que diz respeito ao percentual de ligações recuperadas, quanto à simplicidade das estruturas poliméricas e acesso as radiações necessárias à recuperação das ligações.<sup>6,7</sup>

Entretanto, algumas limitações ainda surgem como um empecilho no emprego destes materiais, sendo um dos principais limitantes a radiação necessária para levar ao rearranjo das ligações. As condições necessárias para que sistemas de dissulfetos, por exemplo, realizem a regeneração são em grande parte térmicas ou sob radiação ultravioleta (UV). Entretanto, apesar dessas condições serem bastante acessíveis, algumas estruturas poliméricas são muito sensíveis e podem vir a sofrer danos estruturais desnecessários. Como alternativa para solucionar essa barreira, uma das mais novas e relevantes abordagens utilizadas é a inserção de ligações Se-Se na estrutura da cadeia polimérica.<sup>7</sup>

Nos últimos anos, alguns grupos de pesquisa vêm desenvolvendo novos materiais que utilizam disselenetos como monômeros ou como aditivos para novos materiais inteligentes. Embora selênio e enxofre possuam propriedades atômicas distintas, a substituição de um calcogênio pelo outro não influencia tão drasticamente a formação das estruturas poliméricas. Além disso, diferentemente dos sistemas à base de dissulfetos, a ligação Se-Se pode ser facilmente regenerada após uma clivagem utilizando-se uma fonte energética simples e de baixo impacto, como por exemplo, temperaturas abaixo de 60 °C ou luz visível de baixa energia.<sup>8</sup>

Além das características de autocura, a utilização de compostos de selênio pode ainda representar um grande marco dentro da química de polímeros devido à grande potencialidade de aplicações da química deste elemento. Os compostos contendo selênio, principalmente os organoselênios, vêm atualmente sendo muito explorados pelas suas reatividades diferenciadas e aplicações nos mais diversos campos, como na catálise e síntese de compostos bioativos ou na aplicação em sistemas ópticos.<sup>9</sup>

Dentro desta perspectiva, abre-se uma ampla gama de possibilidades através da junção entre a química de polímeros e a de selênio, onde o crescente desenvolvimento das duas áreas, aliado à necessidade por materiais cada vez mais eficientes e inovadores,

torna desejável a criação de novas arquiteturas aplicáveis às mais diversas áreas de interesse.

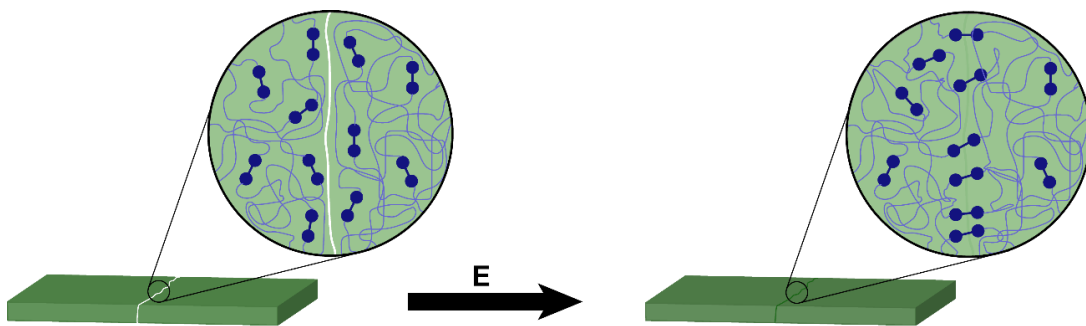
Uma vez que o número de monômeros e polímeros apresentados na literatura ainda é muito pequeno, o presente trabalho se apresenta como um dos precursores no desenvolvimento de polidisselenetos (PDSe). Sendo assim, a presente pesquisa objetivou uma contribuição significativa no estabelecimento de protocolos para obtenção destes materiais, onde foi obtida uma série de compostos inéditos que mostraram as propriedades de autocura desejadas.

Deste modo, espera-se que através deste trabalho seja possível a obtenção de uma série de novos materiais e assim realizar a aplicação destes em de diversos modos. Sendo assim, espera-se que seja possível tanto agregar propriedades de autocura a matrizes poliméricas que naturalmente não apresentam este comportamento, quanto desenvolver novos materiais autocuráveis que possam ser ativados de maneira mais branda.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a síntese de novos materiais poliméricos com potenciais propriedades de autocura baseados em PDSe, de modo que estes possam ser obtidos via polimerização em etapas empregando disselenetos bifuncionais como monômeros (Figura 1).



**Figura 1.** Processo de autocura para os potenciais PDSe obtidos via polimerização em etapas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização de disselenetos bifuncionais;
- Síntese e caracterização de homo- e copolímeros do tipo PDSe obtidos pelo emprego dos disselenetos como monômeros em processos de policondensação;
- Avaliação das possíveis propriedades de autocura dos homo- e copolímeros sintetizados;
- Obtenção e caracterização de blendas poliméricas utilizando uma fase PDSe como matriz ativa e uma fase poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) como matriz não ativa;
- Avaliação das possíveis propriedades de autocura de blendas PDSe/PCL.

### **3 Revisão bibliográfica**

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes aos materiais inteligentes estímulo-responsivos, principalmente em relação aos polímeros com propriedades de autocura. Serão abordados temas relacionados as suas funcionalidades, aplicações existentes e modos de atuação e ativação. Também serão discutidos de modo mais aprofundado os sistemas poliméricos com propriedades de autocura ativados tanto de modo extrínseco como intrínseco, onde diferentes fatores relativos ao seu funcionamento serão abordados. Por fim, será descrito o funcionamento dos sistemas poliméricos de autocura baseados em disselenetos, onde serão vistos principais pontos sobre a ativação, tipos de reações envolvidas e potencialidades, sempre relacionando os aspectos com as características encontradas nos sistemas de autocura mais comumente encontrados.

#### **3.1 Polímeros inteligentes**

Conforme citado anteriormente, o desenvolvimento de materiais inteligentes estímulo-responsivos é uma das áreas acadêmicas e tecnológicas que mais vem se desenvolvendo nos últimos anos dentro da química de polímeros, tornando-se assim o centro das atenções de diversos grupos de pesquisa renomados. Originalmente, estes materiais foram desenvolvidos com o objetivo de mimetizar sistemas complexos encontrados na natureza, entretanto o termo é atualmente apropriado a qualquer material que desempenhe funções específicas através de simples variações de estímulos externos, como uma alteração de temperatura, umidade, pH, campo magnético, comprimento de onda, entre outras.<sup>1,2,10</sup>

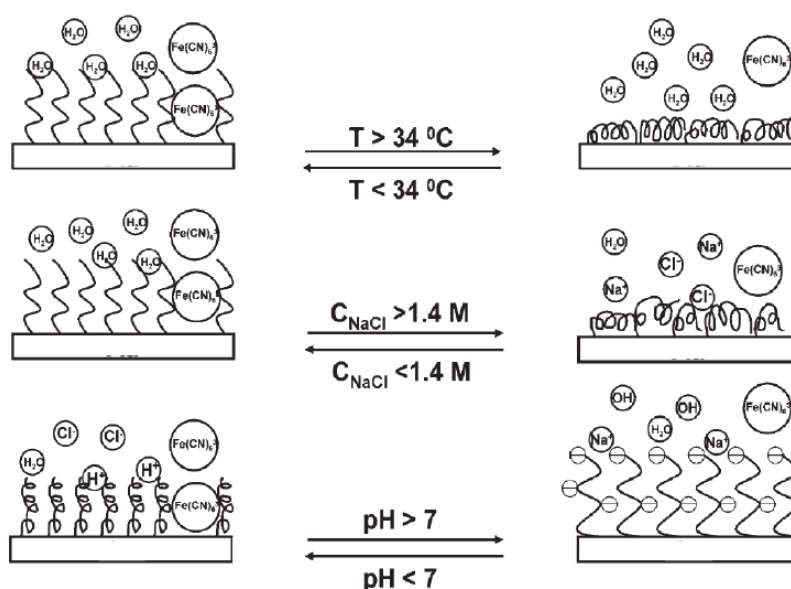
Assim como na grande área de conhecimento de materiais, os principais tipos de estruturas inteligentes também estão divididos principalmente em três grandes categorias: metais, cerâmicos e polímeros. Dentre essas, os materiais poliméricos são aqueles que despontam como a mais versátil, onde grandes avanços são obtidos com estruturas cada vez mais complexas e capazes de desempenhar atividades muito específicas.

Os materiais poliméricos estímulo-responsivos alteram suas propriedades químicas e/ou físicas, quando expostos a diferentes tipos de ambientes, fazendo assim

com que suas funcionalidades sejam dependentes de uma condição específica. Sendo assim, através de uma mesma estrutura polimérica, é possível obter materiais que desempenham papéis completamente distintos.<sup>11</sup>

Diferentes tipos de macromoléculas poliméricas vêm sendo desenvolvidas por pesquisadores e aplicadas nos mais diversos campos. De um modo geral, a mudança nos estímulos do meio funciona como uma espécie de gatilho para que elas possam passar por uma reorganização estrutural e modificação macroscópica, alterando assim sua anfifilicidade, ou mesmo expandir e contrair suas cadeias.<sup>1,12</sup>

Por exemplo, no trabalho de Li e colaboradores<sup>13</sup> os autores desenvolveram uma série de polieletrólitos com arquitetura do tipo escova e que são capazes de alterar sua morfologia de acordo com o meio no qual estão contidos (Figura 2). Estes materiais são constituídos principalmente de estruturas responsivas de poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAm) e poli(ácido acrílico) (PAA), onde através de variações de temperatura, força iônica ou pH do meio desempenham funcionalidades bastante específicas. Deste modo, estas estruturas são uma ferramenta bastante promissora principalmente em sistemas aquosos, sendo bastante aplicáveis como agentes biomiméticos e formadores de interfaces seletivas em ambientes biológicos.



**Figura 2.** Comportamento responsivo em ambiente aquoso de cadeias poliméricas de PNIPAm e PAA frente a diferentes estímulos externos.<sup>13</sup>



Estruturas com esse tipo de característica são aplicadas das mais variadas formas, onde podem tanto ser baseadas em estruturas sol-gel reversíveis quando em contato com água, quanto podem alterar seu volume com uma condição externa específica e modificar sua área superficial e retornar a estrutura original após remoção desta condição, por exemplo. Deste modo, servem desde plataformas menos invasivas e agressivas na liberação de fármacos ou ainda como dispositivos de controle ambiental.<sup>14</sup>

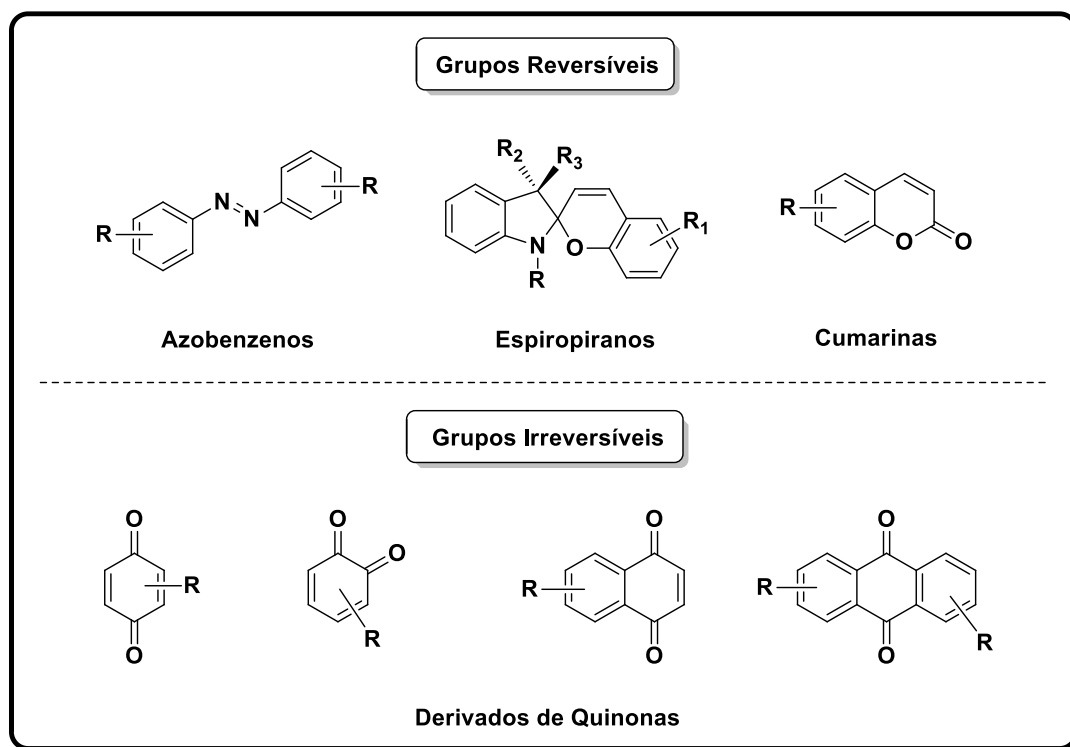
As estruturas poliméricas inteligentes são obtidas principalmente por dois modos principais. O primeiro modo ocorre através da polimerização direta de monômeros específicos,<sup>15</sup> onde a cadeia formada precisa ser naturalmente sensível aos estímulos externos. Já o segundo modo se dá através de reações de modificação estrutural em polímeros previamente formados, como por exemplo, na inserção de receptores biológicos ou marcadores celulares para sistemas do tipo *drug-delivery*.<sup>16</sup>

Dentre os materiais inteligentes mais amplamente desenvolvidos, os polímeros sensíveis à temperatura são bastante comuns, especialmente aqueles que passam por transições de fase em solução devido à potencialidade de aplicação em campos ligados à área biomédica.<sup>14a-b,17</sup> Em geral, estes compostos possuem uma temperatura crítica na qual apresentam uma alteração de comportamento, fazendo assim com que funcionem de diferentes modos frente às variações de temperatura do meio. Dentre os polímeros mais comuns que apresentam essas características, aqueles que apresentam estruturas nitrogenadas, como as poliacrilamidas, são especialmente responsivas. Entretanto, essas características não são limitadas a este tipo de estrutura e nem são exclusivamente destinadas à área médica, podendo ser aplicadas em áreas como a catálise ou modificações superficiais para a obtenção de superfícies ativas.<sup>15,18,19</sup>

Outra classe de grande abrangência e que possui tanto funcionamento quanto aplicabilidade semelhantes aos termorresponsivos é a dos polímeros sensíveis a variações de pH. Polieletrólitos são em geral os principais exemplos de macromoléculas que possuem a habilidade de modificar suas conformações através de variações de acidez e basicidade do meio em que estão contidos. Polímeros com grupamentos ácidos ou básicos, como PNIPAm, PAA ou derivados de polimetacrilatos, por exemplo, tem seus grupos protonados ou desprotonados em função do meio, sofrendo modificações de conformação através destes estímulos. Devido a estas características, estes materiais podem ser aplicados nas mais diversas áreas, desde suportes catalíticos, que podem liberar um reagente apenas em um pH específico, ou mesmo na administração de fármacos em sítios específicos.<sup>20</sup>

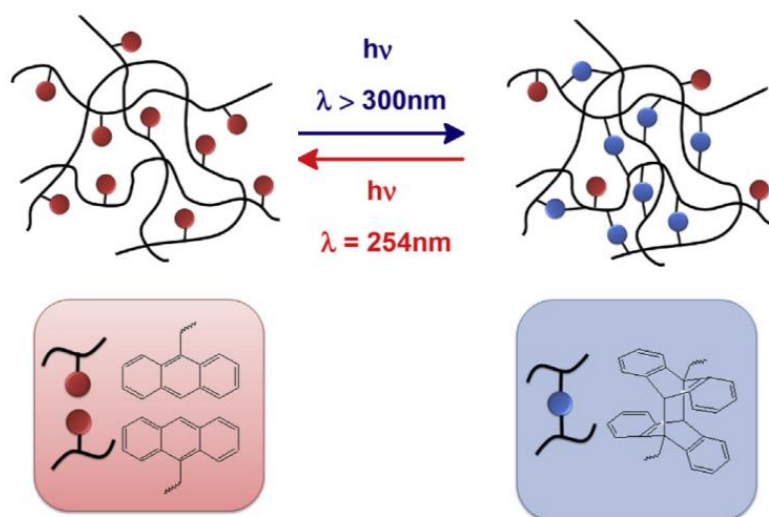
Conforme demonstrado pelo grupo de Cheng e colaboradores,<sup>21</sup> os sistemas poliméricos responsivos a variações de pH são extremamente versáteis e úteis para o desenvolvimento de materiais bioativos. Utilizando como base um copolímero em bloco contendo em sua estrutura cadeias derivadas de poli(etileno glicol) (PEG) e polimetacrilatos, os autores desenvolveram um material suporte para marcadores celulares. Devido à capacidade do bloco em organizar-se estruturalmente na forma de micelas, os marcadores podem ser suportados dentro dessas estruturas. Quando essas micelas alcançam um meio fisiológico específico onde ocorre variação de pH, a estrutura micelar se rompe e os biomarcadores são liberados neste meio.

Outro importante exemplo de material responsivo são os polímeros fotossensíveis. Em geral, estes materiais possuem cromóforos como grupos laterais na cadeia polimérica e alteram sua funcionalidade através de estímulos luminosos. Entre os cromóforos mais comuns, grupos reversíveis como azobenzenos, cumarinas e espiroiranos ou irreversíveis como derivados de quinonas, são amplamente empregados (Figura 3).<sup>22,23</sup> Estes materiais podem servir desde suportes de uma espécie de interesse a marcadores óticos, onde podem atuar tanto pela mudança reversível de isomeria, quanto pela modificação estrutural permanente.



**Figura 3.** Estruturas químicas de cromóforos reversíveis e irreversíveis comumente contidos em polímeros fotossensíveis.

Um exemplo bastante importante e multifuncional foi desenvolvido pelo grupo de Schlögl e colaboradores.<sup>24,25</sup> Os autores desenvolveram uma série de espécies poliméricas responsivas à luz baseadas em processos reacionais do tipo Diels-Alder ou através de grupos do tipo nitrobenzil éster. Nestes trabalhos, foram sintetizados elastômeros e resinas poliméricas, cujas redes de reticulação podem ser facilmente formadas e rompidas apenas com a aplicação de comprimentos de onda específicos, tornando possível assim a obtenção de materiais mais facilmente moldáveis ou mesmo recicláveis quando necessário (Figura 4). Além disso, dependendo da quantidade e teores reticulados, é possível fazer com que os diferentes materiais desempenhem funcionalidades bastante distintas.



**Figura 4.** Rede elastomérica reversível ativada por luz através de processos Diels-Alder.<sup>24</sup>

Além dos modos de modificações estruturais aqui citados, que se baseiam principalmente na interação dos grupamentos presentes na cadeia com alguma característica do meio no qual estão contidos, agentes externos adicionados a uma estrutura não naturalmente sensível também podem gerar efeitos responsivos. Por exemplo, Ravichandran e colaboradores desenvolveram hidrogéis com memória de forma, responsivos a estímulos magnéticos através da adição de nanopartículas magnéticas ao polímero.<sup>26</sup> Assim, através da adição de um campo magnético, a estrutura do material é moldada na forma de interesse e pode retornar a sua forma original quando o campo é removido. Devido à natureza desta transformação não envolver

etapas de liberação ou absorção energéticas, materiais sensíveis a agentes externos se tornam ideais para a preparação de sensores, dispositivos de conversão energética ou como músculos artificiais.<sup>27,28</sup>

Conforme já citado ao longo do texto, a maior parte dos desenvolvimentos impactantes na área de polímeros inteligentes possui uma ligação muito forte com o campo biomédico. Em geral, a obtenção de novos tipos de materiais é embasada no desenvolvimento de novas terapias para o tratamento de diversas doenças ou na produção de sofisticados dispositivos médicos. Os materiais produzidos podem tanto atuar identificando doenças e/ou regulando comportamentos celulares e liberando fármacos em ambientes específicos, quanto atuar como tecidos sintéticos sem obrigatoriamente gerar uma perda das funções originais do tecido afetado.<sup>29</sup>

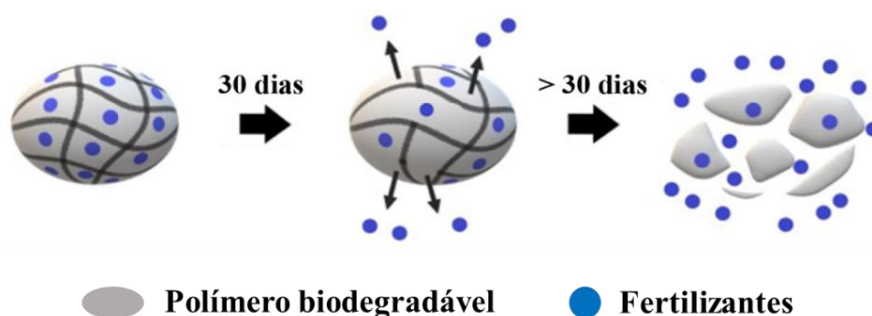
Um dos exemplos mais icônicos é a obtenção de *stents* para procedimentos vasculares ou urológicos menos invasivos.<sup>30,31</sup> Estes materiais são normalmente baseados em estruturas com memória de forma e responsivas termicamente, onde sob baixa temperatura o material polimérico se comprime e pode ser inserido no canal desejado e, após ambientação na temperatura no organismo, o material expande suas cadeias e consegue abrir os vasos. Sendo assim, o procedimento cirúrgico se torna muito menos invasivo, minimizando eventuais complicações cirúrgicas e longos tempos de recuperação para o paciente.

Entretanto, principalmente nos últimos anos, polímeros inteligentes vêm sendo desenvolvidos também visando aplicações em outras áreas, como por exemplo, no desenvolvimento de novas técnicas de purificação,<sup>32,33</sup> sistemas de separação de fases e formação de emulsões,<sup>34</sup> produção de membranas seletivas,<sup>35</sup> novas ferramentas cromatográficas,<sup>36</sup> entre outras. Em especial, a área agroindustrial e a indústria de alimentos têm grande contribuição no desenvolvimento do setor, onde a obtenção de embalagens ativas e/ou inteligentes é um dos seus grandes pilares.

Essas embalagens atuam suportando e liberando um agente ativo de interesse frente a condições específicas, protegendo assim o alimento e, conseqüentemente, elevando seu tempo de prateleira. Estas embalagens podem atuar de diferentes modos, onde o mecanismo de funcionamento mais comum é o de liberação de agentes antimicrobianos através da alteração da composição do meio causado pela presença de um agente biológico.<sup>37</sup>

Sistemas de liberação controlada de agroquímicos aplicados à agricultura são também bastante interessantes e versáteis, pois se tornam ativos através de diversos

estímulos que as cadeias sofrem do meio. Recentemente, Mauler e colaboradores desenvolveram sistemas de liberação controlada de fertilizantes a partir de polímeros biodegradáveis.<sup>38</sup> Nestes sistemas, o princípio ativo contido como aditivo entre as cadeias poliméricas é gradativamente liberado para o meio de plantio através de processos de difusão causados pelo inchamento das cadeias em água e/ou processos de degradação hidrolítica ou biológica (Figura 5). Deste modo, grandes desperdícios de compostos ativos são evitados, gerando sistemas mais sustentáveis e contribuindo para uma maior segurança alimentar e ambiental.



**Figura 5.** Processo de liberação controlada de fertilizantes em solo a partir de polímeros biodegradáveis.

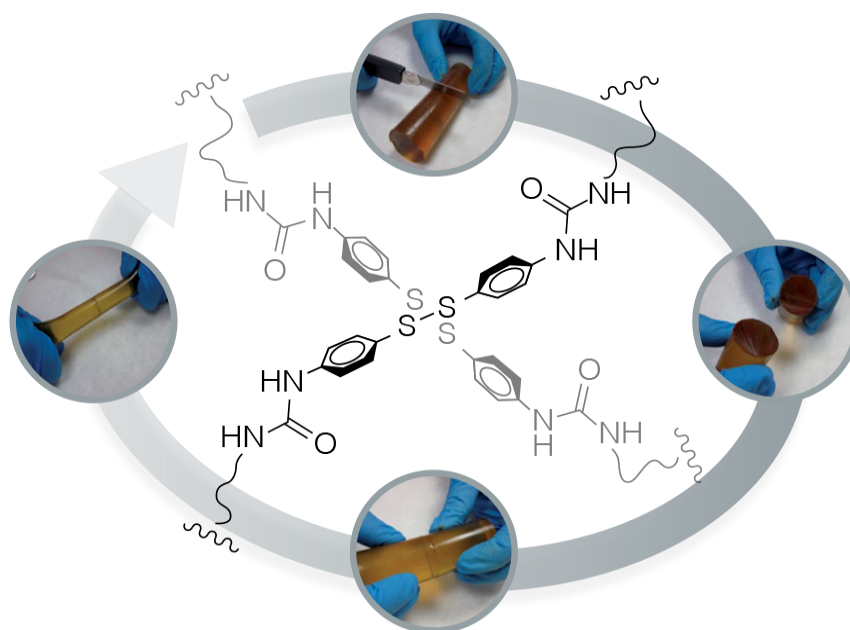
De modo semelhante, novas tecnologias aplicadas a revestimentos de superfícies e áreas eletrônicas também garantem estruturas multifuncionais e/ou responsivas de acordo com o ambiente. Materiais com capacidade de autocura que possuem a capacidade de regenerar sua estrutura após uma fadiga,<sup>39</sup> ou sistemas eletrônicos com capacidade de armazenamento e transmissão de dados variáveis de acordo com o comprimento de onda incidido sobre o dispositivo, são alguns dos vários exemplos que podem ser encontrados atualmente.<sup>40,41</sup>

De um modo geral, as características aqui apresentadas mostram que a abrangência dos materiais poliméricos inteligentes possui potencial para alcançar proporções ainda maiores. Seja pela síntese de polímeros com estruturas inéditas ou mesmo através de simples modificações estruturais, aplicações em ambientes até então não possíveis podem se tornar realidade. A área de desenvolvimento de materiais inteligentes é uma área multidisciplinar que possui um vasto campo com elevado potencial acadêmico e tecnológico, sendo possível assim desenvolver novos materiais que melhorem a qualidade de vida como um todo, não apenas voltados à área da saúde,

mas também em diferentes áreas como arquitetura, têxtil, alimentos, armazenamento de dados, etc.

### 3.2 Polímeros com propriedades de autocura

Dentre os diversos tipos de polímeros inteligentes desenvolvidos atualmente, uma das classes que mais desperta a atenção dos pesquisadores é a dos materiais com propriedades de autocura. Estes polímeros apresentam a capacidade de regenerar sua estrutura através de diversos tipos de estímulos externos e, deste modo, recuperam as propriedades existentes antes de a falha estrutural ser causada (Figura 6).<sup>5,42</sup> Entretanto, apesar da grande potencialidade e relevância dos trabalhos até então realizados, em grande parte as propriedades finais não reproduzem em sua totalidade as originais, sendo este um grande desafio a ser superado. Deste modo, novas tecnologias e novos tipos de materiais precisam ser desenvolvidos para que essa limitação seja superada.



**Figura 6.** Processo de regeneração estrutural de um material polimérico a base de dissulfetos com propriedade de autocura.<sup>42b</sup>

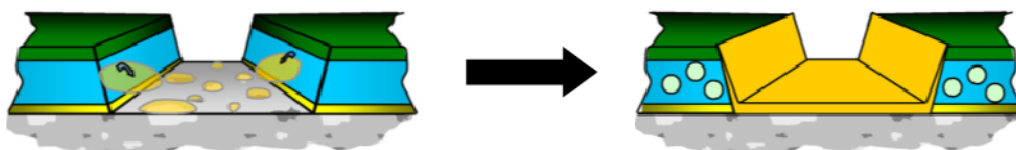
Convencionalmente, materiais que apresentam este tipo de comportamento podem ser divididos em duas classes distintas, sendo que a principal diferença entre estas é em relação à origem do processo de regeneração empregado. Dentro desta perspectiva, o início do processo de autocura pode ter tanto uma origem externa às

cadeias da matriz polimérica, podendo ser um iniciador de polimerização ou um agente reticulante que atue após a ocorrência de uma falha estrutural, como pode ter uma origem intrínseca, onde a própria cadeia rompida é capaz de se recombinar e refazer a ligação quebrada.<sup>5,43</sup>

### 3.2.1 Processos de autocura extrínsecos

Os processos de autocura extrínsecos são aqueles onde uma espécie diferente da fase majoritária do material é o agente que leva a regeneração estrutural deste. Essa regeneração, ou cura, ocorre sempre que este material sofre um dano e ativa/libera as espécies reativas. Assim, novas ligações covalentes com a matriz são formadas, ou então mais comumente, forma-se uma camada protetora no material que pode tanto reforçá-lo quanto apenas protegê-lo de outros processos de degradação, como por exemplo, em processos corrosivos.<sup>44,45</sup>

García e van der Zwaag são os pioneiros neste tipo de sistema, atuando principalmente no desenvolvimento de revestimentos inteligentes para superfícies cerâmicas e metálicas utilizando agentes poliméricos.<sup>44</sup> Como pode ser observado na Figura 7, quando as superfícies são danificadas os agentes orgânicos migram da porção fraturada e ocupam o vazio deixado pelo dano mecânico. Deste modo, uma reação de polimerização ou mesmo de reticulação leva a formação de uma película protetora e impede que essa peça sofra mais algum dano posterior.



**Figura 7.** Processo genérico de autocura extrínseco para formação de um filme polimérico protetivo em uma superfície metálica exposta por um dano mecânico.<sup>44</sup>

Dentre os sistemas poliméricos de autocura, os sistemas do tipo extrínsecos são de mais fácil obtenção em relação aos intrínsecos, uma vez que o processo de regeneração não depende da natureza química das cadeias da matriz. Entretanto, dependendo do tipo de agente reticulante empregado, as propriedades da matriz

recuperada podem apresentar variados graus de regeneração, mas de um modo geral costumam ser mais baixos em comparação com as propriedades originais.

Esta variação no decréscimo de propriedades é bastante conhecida e segundo a literatura pode ocorrer por diversos fatores, que podem vir a ser desde a magnitude da falha estrutural gerada, uma vez que essa falha representa quebras de ligações covalentes e um decréscimo na massa molar da matriz, até a afinidade química entre a nova fase gerada e as cadeias poliméricas originais, onde a baixa compatibilidade entre elas tende a gerar propriedades ineficientes.<sup>45</sup>

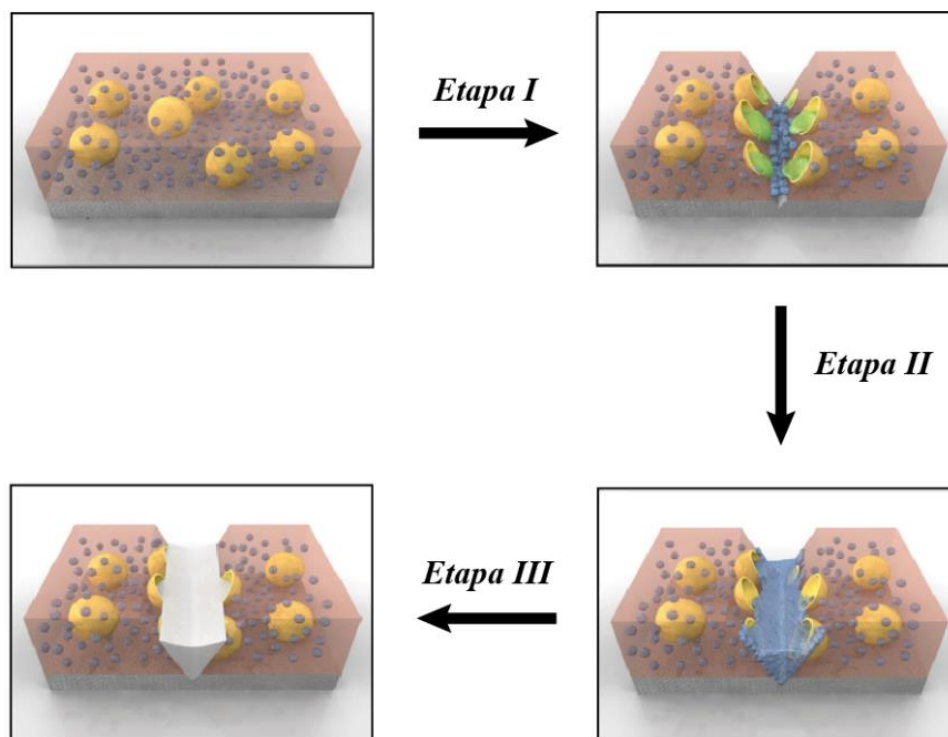
Os agentes de cura são em geral espécies capazes de promover novas polimerizações e/ou reticulações, sendo em sua maioria monômeros ou macromonômeros de baixa massa molar ou outros agentes capazes de promover este tipo de reação. Em geral, estas espécies podem estar livremente dispersas na matriz, ou então mais comumente, suportadas em esferas ou canais que quando rompidos irão liberar os agentes de cura e/ou componentes das misturas. Muitas vezes, um sistema pode ser composto por mais de um tipo de suporte de diferentes espécies, como por exemplo, regiões diferentes contendo monômero e iniciador.<sup>46</sup>

Estas esferas contendo os grupos reativos são em sua maioria compostas por partículas cerâmicas, como por exemplo, óxidos de diversas naturezas, sílicas ou zeólitas. Em geral, seu processo de formação se dá através do encapsulamento das espécies de interesse por estes suportes, onde então o mesmo é adicionado a mistura polimérica e é capaz de atuar quando essa partícula sofrer uma ruptura.<sup>5,45</sup>

Apesar de mais comuns, estes suportes esféricos cerâmicos podem também serem substituídos por poros altamente controlados dentro da própria matriz polimérica. Nestes casos, buracos bastante específicos podem ser criados através de processos de separação de fase realizados durante a própria polimerização ou processamento da matriz principal. Deste modo, as espécies ativas são inseridas e ficam confinadas nestes domínios até que sejam liberadas no meio. Entretanto, exemplos são bastante limitados, onde a não reação espontânea entre as espécies ativas e a matriz polimérica é fundamental para o bom funcionamento do sistema.<sup>45</sup>

Em relação aos processos de regeneração estrutural, devido ao sistema de cura possuir baixa viscosidade, os processos de autocura extrínsecos são aplicáveis tanto a matrizes rígidas como flexíveis, onde o seu funcionamento ocorre em três etapas principais (Figura 8).





**Figura 8.** Processo de funcionamento em etapas para a autocura de estruturas extrínsecas.<sup>43c</sup>

Primeiramente, ao sofrer uma falha estrutural, ocorre o rompimento das cápsulas ou canais que contém os agentes de cura juntamente com a quebra da matriz. Posteriormente, devido à baixa viscosidade do sistema de cura, ocorrem então as duas etapas finais, que são a difusão dessas espécies por entre as cavidades da matriz geradas pela fratura e os processos reativos de polimerização e/ou reticulação da nova espécie, que podem ocorrer naturalmente pelo simples contato entre os reagentes, ou então através do fornecimento de uma fonte energética.

Dentre os variados tipos de sistemas extrínsecos existentes, os principais exemplos são aqueles onde os agentes de cura estão suportados dentro de esferas, como o sistema exemplificado na Figura 6, ou então em canais ociosos.<sup>45</sup> Trabalhos empregando esferas são os mais comuns, sendo úteis para a maior parte das matrizes poliméricas de termoplásticos e termorrígidos.<sup>45,47</sup>

Um estudo de sistemas encapsulados empregando matrizes de quitosana foi publicado por Zheludkevich e colaboradores.<sup>48</sup> Os autores desenvolveram filmes do polímero modificado com espécies anticorrosivas a base de  $Ce^{3+}$  e agentes de cura capazes de levar a formação de películas, onde estes foram testados como superfícies de proteção para ligas metálicas de alumínio. No trabalho, pode ser observado que após a

fissura do filme, os agentes foram liberados e impediram que a superfície do metal ficasse exposta, não permitindo que o mesmo sofresse ataques corrosivos. Resultados do grupo de pesquisa mostram que mesmo quando grandes danos são causados ao filme, películas finas são suficientes para gerar os efeitos anticorrosivos esperados.

Outro exemplo bastante interessante empregando termoplásticos foi elaborado por Zhang e colaboradores.<sup>49</sup> Neste estudo, foi desenvolvido um material de comportamento extrínseco capaz de regenerar as ligações covalentes rompidas a partir da técnica de Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT). Os compósitos empregados neste trabalho foram obtidos através da polimerização de metacrilato de metila pelo método RAFT na presença de esferas rígidas contendo o mesmo monômero. Após a polimerização, uma vez que as esferas estão homoganeamente distribuídas pela matriz, qualquer falha estrutural leva ao rompimento dos suportes e causa a liberação e distribuição dos monômeros por entre as falhas estruturais.

Uma vez distribuídos, a incidência de uma fonte energética luminosa faz com que espécies radiculares sejam formadas, e através do encontro entre esses radicais e os terminais de cadeia dormentes, um novo crescimento de cadeia é promovido causando o preenchimento da falha estrutural. Segundo os autores, a técnica permite obter uma regeneração total de fraturas com recuperação de resistência mecânica bastante significativa e muito próxima aos valores originais.

Em relação aos termorrígidos, um exemplo deste tipo de aplicação foi publicado recentemente por Pezzin e colaboradores.<sup>50</sup> O grupo de pesquisa desenvolveu um sistema de autocura para matrizes de resina epóxi onde microcápsulas de polidimetilsiloxano funcionalizado (PDMS-a) e trietilenotetraamina (TETA) foram incorporadas na formação das resinas. Neste sistema, sempre que uma falha estrutural é gerada, ocorre simultaneamente o rompimento das microcápsulas e, assim, uma reação de reticulação leva a uma regeneração de propriedades altamente eficiente. Além disso, os resultados indicam um efeito sinérgico entre a autocura e as propriedades mecânicas, onde as cápsulas têm a capacidade de atuar também como reforço na matriz.

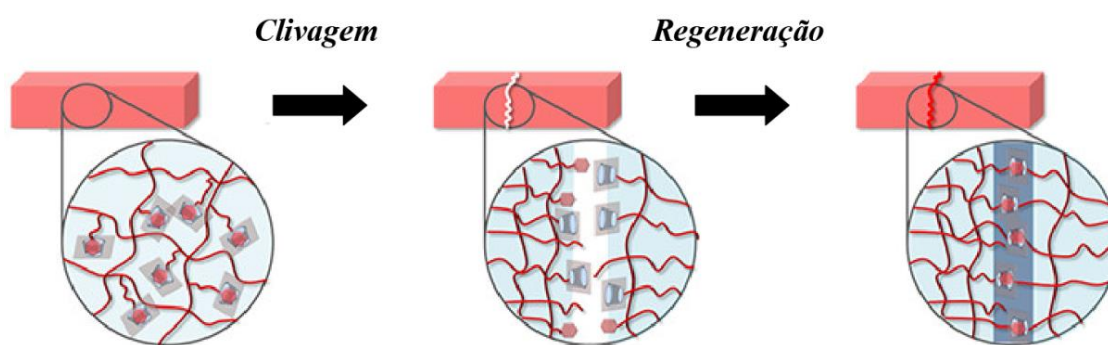
Já os sistemas que empregam canais ocultos são bem menos comuns, mas são especialmente úteis para materiais mais rígidos e que necessitam de uma maior quantidade de agente de cura. Em geral, estes canais são criados por suportes cerâmicos e contêm os agentes de cura em seu interior, podendo ser dimensionados de acordo com o interesse. Estas redes formadas são então inseridas no material durante o processo de

formação da peça, atuando pelo mesmo mecanismo de três etapas descrito anteriormente.<sup>45</sup>

De um modo geral, mesmo que este tipo de material seja obtido com certa facilidade, existe uma relação entre matriz e agente de cura que precisa ser levada em consideração, onde a escolha do agente de cura é de extrema importância para que se alcance a maior taxa de regeneração de propriedades possível. Além disso, é preciso levar em consideração que muitos destes processos de cura extrínsecos ocorrem via reações de polimerização e/ou reticulação de uma nova fase, sendo necessário assim o emprego de aditivos ou fontes energéticas adicionais como calor ou luz, podendo limitar a aplicabilidade destes materiais em certos ambientes.

### 3.2.2 Processos de autocura intrínsecos

Diferentemente dos processos de autocura extrínsecos discutidos até então, os processos do tipo intrínsecos possuem um funcionamento mais complexo, uma vez que nem toda cadeia polimérica possui a capacidade de clivar e regenerar novas ligações a partir dos grupos rompidos. Entretanto, existindo ligações contidas nas cadeias do material que possuam essa labilidade, nenhum outro tipo de aditivo se faz necessário para que o processo de regeneração estrutural ocorra (Figura 9).



**Figura 9.** Processo de autocura intrínseco a partir de clivagem e regeneração de ligações lábeis.<sup>43e</sup>

Apesar de mais complexos, os sistemas intrínsecos apresentam algumas vantagens frente aos extrínsecos, principalmente em relação à simplicidade das misturas, onde não existe a necessidade de variados componentes nas formulações, e ao fato de as regenerações promoverem, em tese, as mesmas ligações rompidas. Por esta

razão, teoricamente o material após a cura deve apresentar as mesmas propriedades anteriores à falha estrutural.<sup>5,43-45</sup>

Entretanto, assim como o observado nos processos extrínsecos, taxas totais de regeneração não são alcançadas, sendo ainda uma barreira no desenvolvimento deste tipo de material.<sup>45</sup> Em geral, fatores como a necessidade de reação entre duas mesmas porções lábeis rompidas, de modo que as cadeias permaneçam idênticas antes e após o fim do processo, e possíveis clivagens de outras ligações que não as de interesse, contribuem para essa diminuição na eficiência da cura. Um dos pontos mais críticos destes processos está relacionado à clivagem de ligações não lábeis, cujos danos causados pelo seu rompimento não podem ser remediados pelos processos de cura intrínsecos.

Este tipo de comportamento pode ser observado no trabalho publicado por Chen e colaboradores.<sup>51</sup> Neste trabalho, os autores desenvolveram uma blenda reativa entre uma fase elastomérica de estireno-butadieno-estireno (SBS) com uma fase rígida de poliuretana (PU) contendo grupos autocuráveis. O material desenvolvido no trabalho foi submetido a repetidos processos de fraturas e regenerações para determinar a eficiência dos processos de cura da fase PU e sua eficiência como agente promotor de regeneração em materiais que não possuem essa característica naturalmente.

De um modo geral, foi observado que após sucessivos tratamentos térmicos de cura, a superfície do material aparentou estar completamente regenerada. Entretanto, ao avaliar as propriedades mecânicas, os resultados mostraram valores inferiores aos da blenda PU/SBS original, onde os fatores discutidos anteriormente são apontados como possíveis causadores destas reduções.

Primeiramente, é citado que os repetidos testes de fratura acabam desalinhando e desativando as cadeias, podendo causar processos degenerativos nos grupos lábeis necessários à cura. Outro ponto diz respeito justamente às cadeias que não possuem os grupamentos lábeis, como por exemplo, em toda a fase SBS. Os autores mostram que as propriedades do material apresentam reduções gerais, entretanto aquelas regidas pela fração elástica foram as mais afetadas em relação à blenda original. Esse fato ocorre justamente devido às quebras das cadeias de SBS, que não tem a capacidade de se regenerar e levam conseqüentemente a deformações elásticas mais baixas.

Além das diferentes naturezas que dão origem aos processos de autocura de sistemas intrínsecos e extrínsecos, outra diferença bastante significativa diz respeito ao tipo de estrutura capaz de apresentar este comportamento. Diferentemente dos materiais

com autocura extrínseca, onde tanto estruturas rígidas quanto flexíveis podem apresentar tal propriedade, nos materiais do tipo intrínsecos a capacidade de resposta ao estímulo de cura é comumente encontrada apenas associada a estruturas mais flexíveis, com poucas exceções apresentadas na literatura.<sup>51,52,53</sup>

Essa diferença ocorre principalmente devido à existência de uma relação entre a natureza das ligações dinâmicas e as propriedades físico-químicas do polímero. De um modo geral, o mecanismo de regeneração ocorre em duas etapas compostas por uma aproximação física das duas partes rompidas combinada com o processo de regeneração química, tal como o processo descrito anteriormente na Figura 9.

Uma vez que as próprias cadeias poliméricas são as espécies que irão promover o processo de cura, a flexibilidade do material facilita a mobilidade e difusão destas até que as duas partes se encontrem e os processos ocorram.<sup>52,53</sup> Deste modo, quanto mais rígida for a cadeia polimérica, menor tende a ser a eficiência do processo de cura devido a limitação de mobilidade do meio. Já para os processos extrínsecos, tal característica não é um limitante devido à mobilidade dos agentes de cura externos empregados.

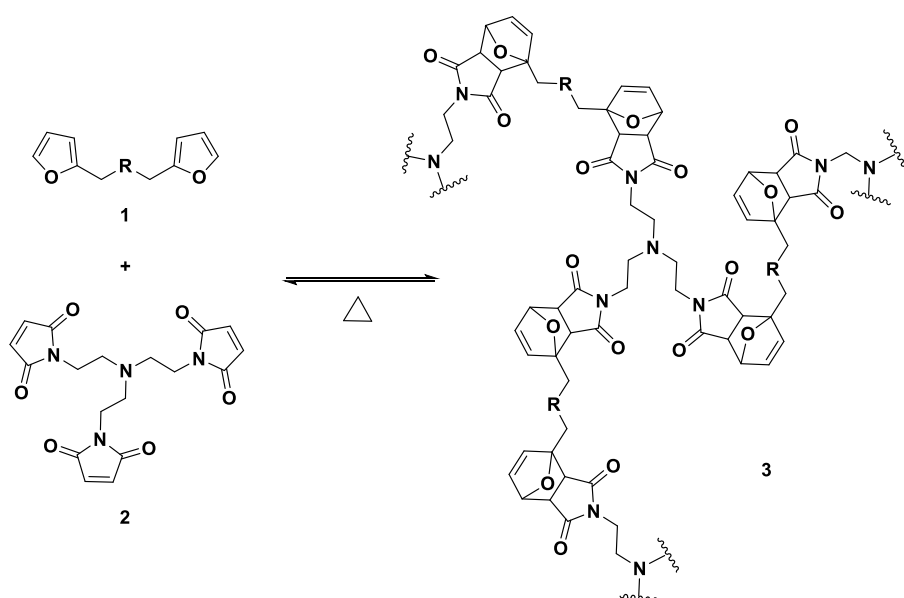
Tipicamente, os processos regenerativos intrínsecos acontecem principalmente devido à presença de ligações químicas dinâmicas que possuem como característica a possibilidade de serem quebradas e regeneradas de modo fácil. Além disso, é desejável que tanto as energias envolvidas na quebra dessas ligações quanto em suas regenerações minimizem processos paralelos, como por exemplo, o rompimento de ligações não lábeis. Justamente devido a essas características tão específicas, atualmente um número muito pequeno de estruturas poliméricas com essa propriedade é disponível na literatura, aumentando assim o interesse por novas pesquisas que desenvolvam a área.

Outro ponto importante em relação a esse dinamismo é a sua relação com as propriedades das cadeias poliméricas, onde a presença de ligações estruturais muito fracas e/ou uma concentração muito elevada dessas ligações não podem afetar a aplicabilidade dos materiais. Dentro dessa perspectiva, estruturas poliméricas que utilizam ligações dinâmicas baseadas em adutos de Diels-Alder e ligações de dissulfeto e de hidrogênio são aquelas que apresentam os melhores resultados, conseguindo conciliar a melhor relação entre propriedades e regeneração estrutural.<sup>54</sup>

Os processos de autocura envolvidos em qualquer uma destas estruturas citadas costuma ser simples e de fácil acesso, onde em geral radiações de baixa energia já são suficientes para promover os processos regenerativos. Comumente, tratamentos térmicos empregando temperaturas não muito elevadas ou então utilizando luz UV

costumam ser os mais difundidos, uma vez que a maior parte dos grupamentos lábeis citados é sensível a essas energias.<sup>54a</sup>

Para os processos envolvendo reações de Diels-Alder, por exemplo, a energia necessária para promover ou desfazer a reação de cicloadição é muito dependente da estrutura do composto, onde para que uma cadeia específica seja regenerada, um tratamento energético também específico precisa ser empregado.<sup>55</sup> Por exemplo, no trabalho desenvolvido por Wang e colaboradores,<sup>56</sup> foram obtidos materiais poliméricos reticulados através de reações envolvendo grupos furânicos e maleimidias (Esquema 1). Deste modo, através de tratamentos térmicos, os autores conseguiram desenvolver estruturas tridimensionais reversíveis a energia, sendo possível modular a reticulação, regenerar cadeias rompidas ou mesmo reciclar os materiais formados de acordo com a necessidade.



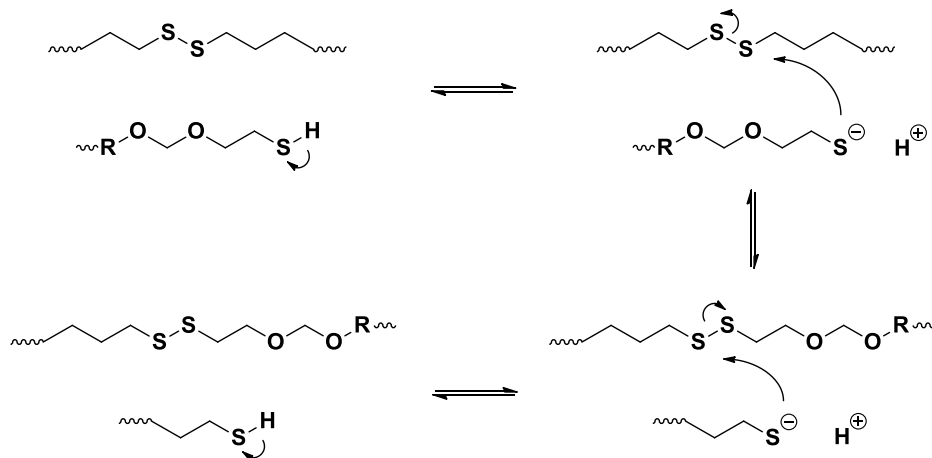
**Esquema 1.** Reação de Diels-Alder e retro Diels-Alder para regeneração estrutural de cadeias poliméricas reticuladas.<sup>56</sup>

De um modo geral, a maior parte dos exemplares encontrados na literatura que passam por processos regenerativos via Diels-Alder costumam apresentar estruturas rígidas e de baixa mobilidade, onde os teores de autocura acabam sendo prejudicados pelos elevados graus de reticulação. Entretanto, alguns exemplos envolvendo estruturas menos reticuladas também são encontrados, como por exemplo, no desenvolvimento de revestimentos superficiais à base de poliuretanas (PUs) apresentado por Yang e

colaboradores.<sup>54e</sup> Neste trabalho, os autores empregaram uma série de monômeros furânicos na síntese destes polímeros, onde foi observado que em tempos de aproximadamente 40 min de tratamento térmico, cerca de 60% das propriedades dos materiais foram recuperadas, condizente com outros exemplos relatados na literatura.<sup>57</sup>

Diferentemente dos processos de autocura via reações de Diels-Alder e retro Diels-Alder, mais comumente encontrados para compostos com maiores teores de reticulação, os processos regenerativos envolvendo ligações de dissulfeto e de hidrogênio são mais versáteis e presentes em uma ampla gama de arquiteturas. Deste modo, a maior parte dos materiais relatados na literatura utiliza dessas ligações para realizar a autocura, onde uma das características que tornam a ligação dissulfeto tão relevante na área é a capacidade de uma mesma estrutura se regenerar através da incidência de diferentes tipos de energia.<sup>54b,d</sup>

Por exemplo, no trabalho desenvolvido por Goossens e colaboradores,<sup>54b</sup> foram desenvolvidos termorrígidos ativos quanto à regeneração estrutural através do dinamismo envolvendo reações de troca entre grupos dissulfeto presentes no interior das cadeias e terminações do tipo tiol (Esquema 2).



**Esquema 2.** Reações de troca entre cadeia e terminal ativo para regeneração e reorganização estrutural ativadas termicamente.<sup>54b</sup>

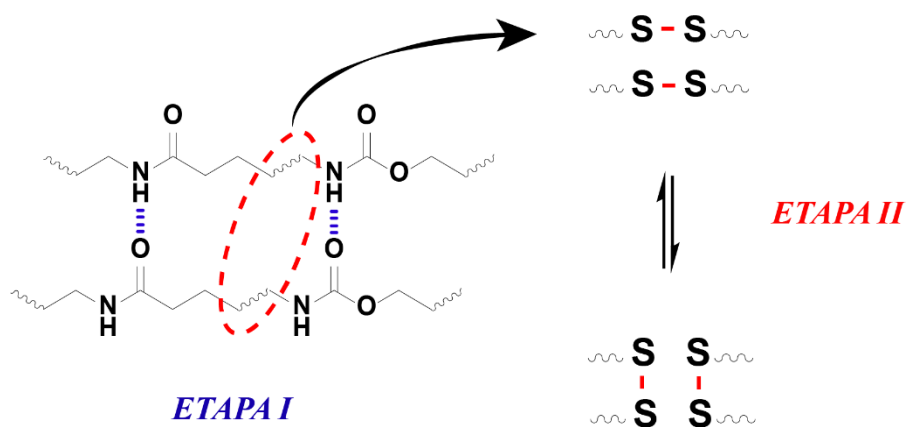
Através de ensaios de tensão vs. deformação, é possível observar que dependendo das quantidades de grupamentos tiol e do  $pK_a$  das terminações e agentes de cura empregados na formação das resinas, a taxa e proporção com que os processos regenerativos ocorrem podem ser moduladas, onde em geral tempos de 24 h ou maiores são necessários para levar a autocura. Entretanto, devido a reatividade dos terminais de

cadeia, o tratamento térmico na presença de oxigênio faz com que as reações de troca sofram um decréscimo ao longo do tempo devido a processos oxidativos.

Além dos eventos de autocura, ensaios de relaxação mostraram que os eventos de troca entre as espécies ativas ocorrem mesmo quando uma ligação dinâmica não está rompida. Assim, essas reações têm a capacidade de minimizar as tensões de estresse causadas pelos processos de cura e moldagem e reorganizam as cadeias da maneira mais estável possível.

Outro exemplo bastante interessante de sistemas intrínsecos baseados em dissulfetos foi publicado recentemente por Jian e colaboradores,<sup>7</sup> onde os autores desenvolveram sistemas de autocura em matrizes de PU flexíveis através de ligações de dissulfeto combinadas com ligações de hidrogênio. No trabalho, é demonstrado que existe um efeito sinérgico entre as interações secundárias e a formação de novas ligações covalentes, onde o mecanismo de cura ocorre em duas etapas principais.

Em um primeiro momento, as ligações de hidrogênio fazem com que as diferentes cadeias, separadas pelas falhas estruturais, se aproximem e se fixem umas às outras, permitindo assim que ocorra a segunda etapa de rearranjo entre os dissulfetos gerando o processo de autocura (Figura 10).



**Figura 10.** Funcionamento de um processo de autocura intrínseco para um polímero com efeitos regenerativos combinados.

Deste modo, efeitos regenerativos quase completos são obtidos apenas com tratamentos térmicos a 60 °C durante 12 h e sem a adição de nenhum agente externo que induza ou catalise os processos.



Em relação ao mecanismo de autocura, os processos envolvendo as ligações de dissulfeto são bastante estabelecidos na literatura.<sup>54d,58</sup> O mecanismo regenerativo tem um caráter totalmente radicalar, onde com a incidência de energia térmica e/ou fotoquímica, as ligações lábeis são rompidas gerando duas espécies ativas. Uma vez formadas, diversos tipos de combinações podem vir a ocorrer entre estes radicais, onde tanto as mesmas ligações rompidas podem ser regeneradas, ou então, diferentes cadeias podem se recombinar levando ao processo de autocura. Entretanto, algumas limitações ainda surgem como um empecilho no uso mais difundido destes materiais, como por exemplo, a possibilidade de processos paralelos de degradação ocasionados por outras reações radicalares ou mesmo por efeito da própria radiação incidente.<sup>59,60</sup>

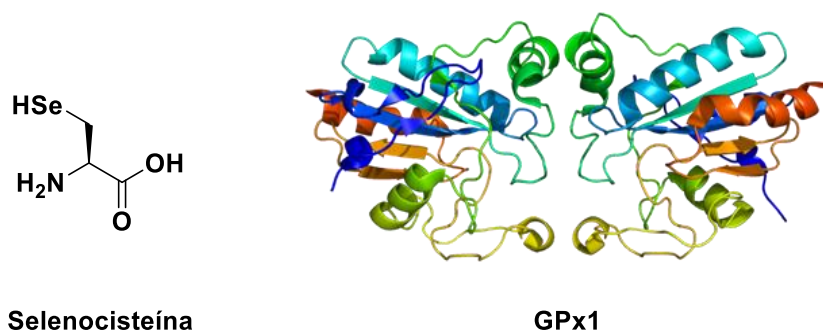
Em sua maioria, as condições necessárias para gerar processos radicalares em dissulfetos são simples e de fácil acesso, como por exemplo, através de aquecimento ou irradiação de luz UV. Entretanto, algumas estruturas poliméricas acabam sendo muito sensíveis a essas energias e podem vir a sofrer danos estruturais durante o processo de autocura. Dentro dessa perspectiva, o desenvolvimento de novos tipos de materiais surge como alternativa para contornar essa barreira, onde uma das mais promissoras abordagens é através da inserção de ligações Se-Se na estrutura de cadeias poliméricas.<sup>8,59,60</sup>

### **3.3 Selênio e a química de materiais**

O selênio é um elemento químico do grupo dos calcogênios e que possui propriedades físicas muito semelhantes ao enxofre e telúrio, sendo descoberto em 1817 por Jöns Jacob Berzelius.<sup>61</sup> Em relação aos outros calcogênios, principalmente oxigênio e enxofre, o selênio possui uma exploração muito tardia, sendo apenas mais bem estudado a partir das décadas de 50-70 devido as descobertas em relação ao seu potencial biológico.<sup>9,61</sup>

Apesar de frequentemente associado como um composto altamente tóxico, moléculas orgânicas contendo selênio possuem um papel determinante no funcionamento dos organismos vivos, sendo essenciais no combate a diversas disfunções existentes. Um exemplo é a selenocisteína, que é o 21º aminoácido essencial estrutural das selenoproteínas, apresentando uma importância muito grande como bloco de construção de uma série de proteínas que atuam em grande parte como agentes antioxidantes. Dentre essas, a glutathiona peroxidase 1 (GPx1) é uma das mais

importantes, atuando principalmente na desativação de peróxido de hidrogênio no meio celular (Figura 11).<sup>62</sup>



**Figura 11.** Estrutura química da selenocisteína e estrutura terciária da GPx1 presentes em processos celulares antioxidantes.

Além da sua importância biológica, o selênio é bastante versátil e utilizado em diversas outras áreas sendo, por exemplo, uma ferramenta bastante empregada na síntese orgânica como plataforma para transformações químicas. Essa grande versatilidade se dá principalmente devido suas propriedades atômicas, onde seu maior raio e sua eletronegatividade mais baixa em comparação ao oxigênio e enxofre, por exemplo, conferem um caráter mais dinâmico as suas ligações químicas.<sup>9,63,64</sup>

Em uma comparação direta, ligações químicas C-Se ( $244 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e Se-Se ( $172 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) apresentam energias de ligação consideravelmente mais baixas do que as análogas C-S ( $272 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e S-S ( $240 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), possibilitando processos químicos que envolvam essas clivagens mais rápidos e com menor gasto energético.<sup>60</sup> Por exemplo, mecanismos de eliminação *syn* envolvendo selenóxidos alifáticos ocorrem cerca de 1000 vezes mais rápido do que em comparação ao mesmo processo envolvendo sulfóxidos, assim como selenóis possuem maior acidez do que seus análogos contendo enxofre.<sup>65</sup>

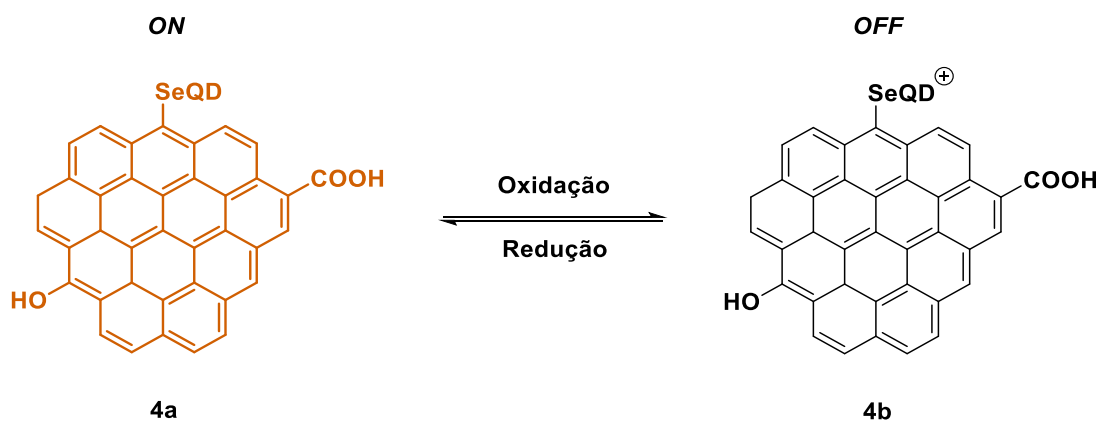
Do mesmo modo em que é altamente empregado nos campos da ciência da saúde e na síntese de compostos orgânicos, suas características ímpares o tornam altamente versátil também dentro da ciência dos materiais, onde uma série de estruturas de natureza inorgânica e orgânica, são estudadas e aplicadas nas mais diversas áreas.<sup>9,66</sup>

Em geral, espécies inorgânicas de selênio são bastante aplicadas no campo da eletrônica, principalmente como foto- e semicondutores, onde devido as suas características de condução elétrica, possuem um nicho de aplicação bastante

interessante. Por exemplo, selenetos metálicos em sua forma nanométrica são bastante úteis no desenho de novos tipos de células solares híbridas que dispensam o uso de baterias externas, receptores de sinais de satélite, cabos de fibra ótica, sistemas eletrônicos de comunicação e imagem de alta nitidez, entre outros.<sup>66,67</sup>

Dentre essas espécies inorgânicas, um dos materiais que mais chamam a atenção são os *quantum dots* de selênio (SeQD), que são estruturas nanométricas de geometria e tamanho altamente controlados e capazes de apresentar elevada fotoluminescência combinada a uma elevada estabilidade física. Devido suas pequenas dimensões e elevada capacidade de transferência bidimensional de elétrons, estes materiais permitiram um enorme avanço no desenvolvimento de novos tipos de dispositivos eletrônicos como placas solares e transistores, por exemplo.<sup>68</sup>

Além da importância dentro da eletrônica, as características de fotoluminescência que estes compostos naturalmente apresentam possibilitam também sua aplicação na área de imageamento. Uma vez que os SeQD são facilmente confinados tridimensionalmente, é possível fazer com que essas nanopartículas, em seu modo puro ou suportadas em alguma plataforma, acessem diferentes tipos de ambientes e consigam marcar esses sítios. Por exemplo, no campo de biomapeamento, é possível fazer com que células sejam marcadas com os SeQD, de modo a diagnosticar alguma região de interesse (Esquema 3).<sup>69</sup>



**Esquema 3.** Reação de ativação-desativação de um marcador inorgânico SeQD dopado com grafeno.<sup>69</sup>

Além destas aplicações de caráter mais nobre, também é possível encontrar compostos inorgânicos de selênio e com estruturas menos complexas aplicados em

outras funções, como por exemplo, em aditivos para incremento de coloração e resolução de imagens em fotocopiadoras, ou mesmo como componentes de reforço mecânico para elastômeros vulcanizados. Entretanto, este tipo de aplicação não requer um controle tão elevado no que diz respeito à pureza e regularidade estrutural.<sup>66</sup>

Já em relação aos materiais orgânicos contendo selênio, o campo de aplicação é ainda mais diversificado. Estas estruturas são utilizadas desde o campo biológico no tratamento de doenças ou mesmo de pragas em plantações, até áreas mais tecnológicas, sendo empregados no desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz (OLED) ou de sensores óticos analíticos, por exemplo.<sup>70,71</sup>

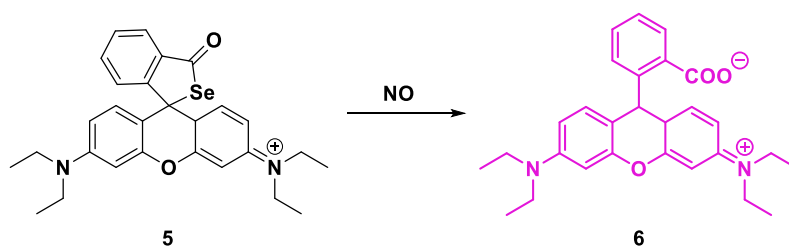
Recentemente, o grupo de Gražulevičius e colaboradores<sup>70</sup> desenvolveu uma série de complexos contendo ligantes orgânicos à base de selênio e que possuem como característica uma emissão de fosforescência vermelha no estado sólido. Devido a essa característica, estes compostos foram também testados em relação a sua capacidade de emitir luz branca, essencial na aplicação de dispositivos OLED. No trabalho, as moléculas apresentaram resultados bastante satisfatórios, onde para os compostos no estado sólido foram obtidas emissões de luz branca com brilho superior a  $1000 \text{ cd m}^{-2}$  e com eficiência quântica de 6,3%. Segundo os autores, tais resultados são bastante promissores, onde uma eficiência luminescente de mesma proporção é encontrada geralmente em moléculas em solução, por exemplo, indicando o grande potencial destes compostos à base de selênio.

Na área de sensores analíticos, o desenvolvimento de marcadores fluorescentes à base de selênio é também um campo bastante importante dentro da ciência dos materiais, onde estas espécies são comumente empregadas na determinação de uma série de compostos químicos ou biológicos, como por exemplo, peróxidos, oxidantes, íons, proteínas, entre outros. Em geral, estes sistemas são baseados em estruturas que alteram as características de fluorescência na presença das espécies de interesse, determinando de modo bastante simplificado a presença de um analito específico.<sup>71</sup>

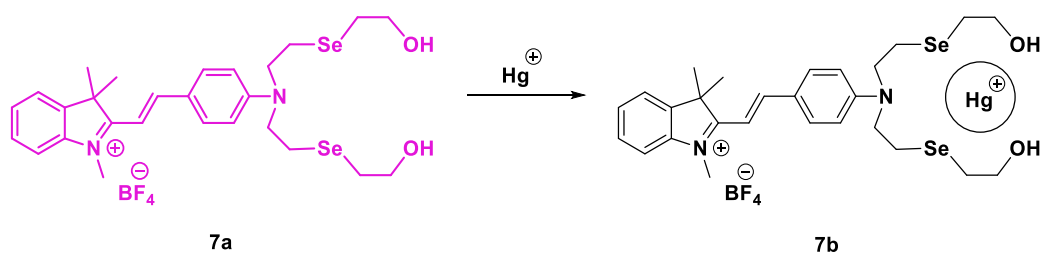
Basicamente, o funcionamento destes sensores ocorre através de mudanças nos seus estados energéticos, onde a interação sensor-analito faz com que os estados eletrônicos responsáveis pelo *quenching* de fluorescência sejam alterados em relação ao sensor isolado. Sendo assim, diferentes tipos de respostas podem ser obtidos, como por exemplo, formando compostos fluorescentes ou então suprimindo e/ou modulando a intensidade de uma fluorescência previamente existente.

O Esquema 4 apresenta três exemplos de sensores óticos encontrados na literatura e aplicados na determinação analítica de diversas classes de compostos.<sup>72</sup> O primeiro exemplo diz respeito a um composto capaz de determinar quantitativamente óxido nítrico, um composto gasoso produzido em grande parte na combustão de motores de automóveis e responsável por levar a formação de chuvas ácidas, por exemplo.<sup>72a</sup> Os demais compostos exemplificados são um sensor colorimétrico altamente seletivo a mercúrio (I), capaz de quantificá-lo mesmo quando em presença de outros metais contaminantes,<sup>72b</sup> além de um sensor que pode ser empregado na determinação biológica principalmente de proteínas do tipo GPx, tendo este uma grande importância na determinação de uma série de disfunções do organismo.<sup>72c</sup>

#### Ativação da fluorescência



#### Supressão da fluorescência



#### Modulação da fluorescência



**Esquema 4.** Reações químicas envolvidas em sensores óticos orgânicos a base de selênio.<sup>72</sup>

Apesar de possuir um potencial bem relevante, o número de materiais contendo selênio ainda é bastante limitado, principalmente em relação às estruturas de natureza orgânica. Dentro dessa perspectiva, o desenvolvimento de novas estruturas baseadas nessas espécies é uma área em amplo crescimento, onde seu emprego através de suportes ou mesmo contidos na cadeia principal de um polímero, surge atualmente como um trunfo dentro da química de materiais inteligentes.

### *3.3.1 Polímeros contendo selênio*

Conforme citado ao longo da revisão bibliográfica, o uso de selênio na ciência dos materiais é uma área bastante vasta e com potencial de desenvolvimento e aplicação nos mais diversos campos acadêmicos e tecnológicos. A combinação entre a química do selênio e a de polímeros possui um atrativo bastante especial, onde devido à infinidade de estruturas e aplicações que os materiais poliméricos possuem, surge um amplo espectro de descobertas na área de materiais inteligentes.

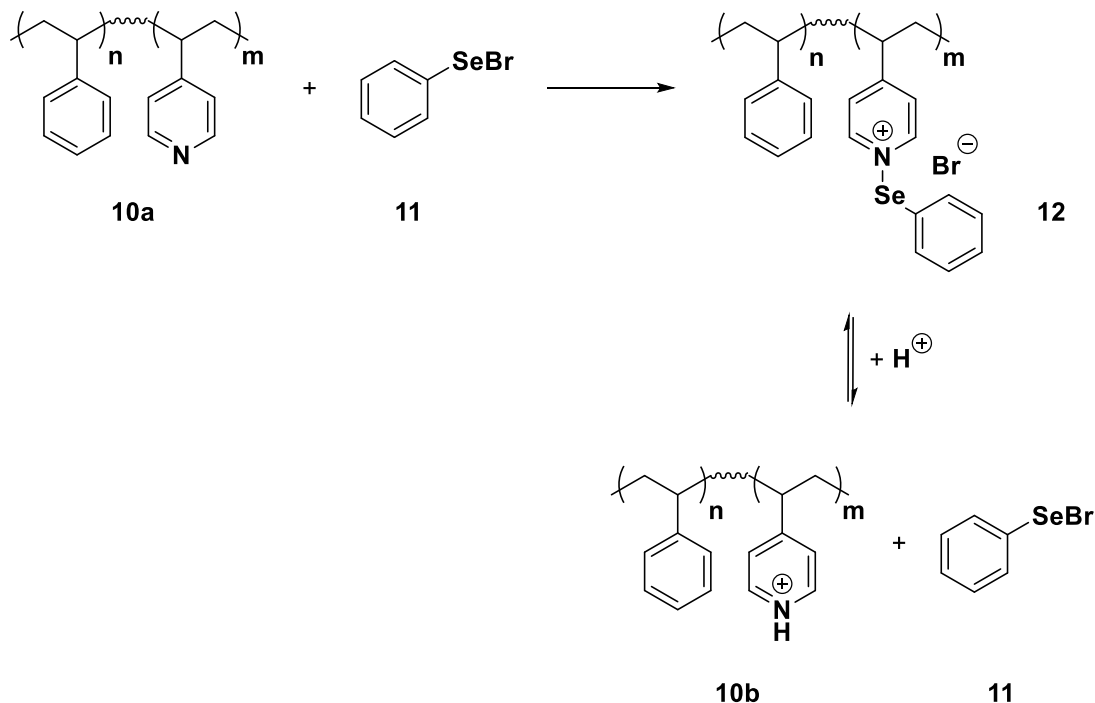
De um modo geral, o uso de selênio em materiais poliméricos com a finalidade de desenvolver sistemas de autocura é uma ideia relativamente recente e ainda pouco explorada. Entretanto, seu uso na química de polímeros não é novidade, sendo uma importante ferramenta projetada principalmente no desenvolvimento de catalisadores suportados e materiais eletrônicos e bioativos.<sup>63</sup>

Dentre alguns exemplos gerais encontrados, ganham destaque os polisselenofenos. Estes compostos podem ser empregados principalmente junto a polímeros condutores no desenvolvimento de sistemas para energia fotovoltaica, normalmente em substituição aos politiofenos que são comumente empregados. Devido a maior polarizabilidade do selênio em relação ao enxofre, os polisselenofenos possuem uma menor diferença entre as bandas de valência e de condução em relação aos politiofenos, aumentando assim a eficiência de condução nas placas.<sup>73,74</sup>

Já dentro da área de biomateriais, o número de trabalhos encontrados na literatura é muito mais amplo devido aos conhecidos efeitos terapêuticos do selênio, onde os exemplos podem ser encontrados distribuídos nas áreas odontológicas, cirúrgicas e principalmente na administração controlada de medicamentos.<sup>75</sup> Fato este, que ocorre principalmente devido à elevada estabilidade do selênio em relação aos seus potenciais de oxidação e redução, fazendo com que estes compostos apresentem um perfil de liberação bastante brando e altamente seletivo.<sup>76,77</sup>

Em relação aos compostos poliméricos com propriedades de autocura, o grande aumento no uso de selênio se deu principalmente a partir da última década. Entretanto, os avanços nas pesquisas destes materiais ainda são muito pequenos se comparados aos materiais à base de enxofre.<sup>60</sup> Apesar disso, o uso de selênio como substituto do enxofre nesse tipo de material possui inúmeras vantagens, principalmente devido ao caráter mais dinâmico de suas ligações químicas, tornando possível o desenvolvimento de novos sistemas mais ativos e que se encaixem em ambientes e condições que tradicionalmente os materiais existentes não se aplicam.

Devido justamente as suas propriedades biológicas, o estudo do dinamismo das ligações envolvendo átomos de selênio em materiais poliméricos já vem sendo amplamente estudado por diversos grupos. Xu e colaboradores<sup>78,79</sup> comprovou o dinamismo entre compostos à base de selênio e estruturas poliméricas através de observações experimentais de blocos poliméricos nitrogenados. Os autores demonstram que espécies contendo selênio, quando na presença de estruturas nitrogenadas, levam a formação de ligações covalentes lábeis Se-N que alteram as características físicas do polímero (Esquema 5).



**Esquema 5.** Reação de selenilação e equilíbrio dinâmico envolvendo ligações covalentes dinâmicas Se-N em estruturas poliméricas responsivas.<sup>60</sup>

Entretanto, sob condições ácidas, essas mesmas ligações são facilmente rompidas devido à protonação da espécie nitrogenada, fazendo assim com que ocorra a regeneração dos materiais de partida tornando-os disponíveis para reagirem novamente quando em condições favoráveis. Deste modo, tem-se uma comprovação experimental do dinamismo dessas espécies, mostrando que este não é restrito apenas a compostos moleculares de baixa massa molar, mas é altamente funcional também para estruturas maiores e mais complexas.<sup>60</sup>

De modo análogo, o mesmo comportamento dinâmico pode ser observado para diversas outras ligações covalentes envolvendo selênio, e em especial para a Se-Se, que possui uma energia de ligação suficientemente baixa para gerar este efeito. O trabalho de Pittelkow e colaboradores<sup>80</sup> comprova este dinamismo, onde os autores demonstram através da mistura entre diferentes disselenetos e dissulfetos que os processos de troca ocorrem frente a uma condição favorável, como por exemplo, uma aplicação de energia ou na presença de catalisador. De acordo com o trabalho, os processos dinâmicos são favorecidos sem qualquer preferência entre as espécies presentes no meio, desde que a energia seja suficientemente forte para ativar a clivagem de todas elas.

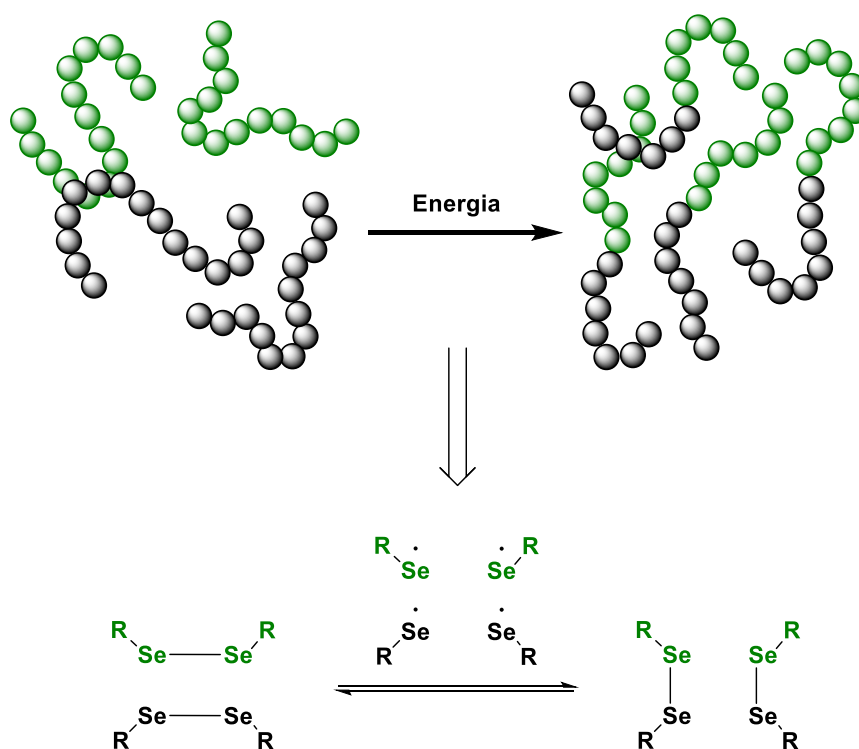
Conforme observado pelo próprio grupo, a incidência de maiores energias promove a clivagem e intercombinação entre todas as espécies do meio. Entretanto, se a energia incidente for mais branda, apenas a clivagem do disseleneto passa a ocorrer, uma vez que a energia da ligação Se-Se ( $172 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) é mais baixa do que a S-S ( $240 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Além disso, os processos também foram testados em relação a sua natureza, onde sempre que um supressor radicalar era misturado ao meio, nenhuma troca foi observada, indicativo de um processo puramente radicalar.

Tal mecanismo é embasado também por estudos teóricos, onde tanto o mecanismo dinâmico quanto as condições que o favorecem são apontadas no trabalho de Hager e Schubert.<sup>81</sup> Neste trabalho, os autores corroboram o mecanismo radicalar através de cálculos teóricos e mostram que o tipo de vizinhança existente na cadeia é crucial para o sucesso do processo de autocura. Quanto maior for a capacidade da cadeia polimérica em estabilizar os radicais formados, maior tende a ser a eficiência e teores de ligações regeneradas. Sendo assim, materiais contendo anéis aromáticos ou ligações duplas conjugadas apresentam uma predisposição natural em gerar efeitos regenerativos mais abrangentes.

Dentro dessa perspectiva, polímeros contendo disselenetos podem facilmente sofrer processos de cicatrização por meio de cisão homolítica e formação de



selenoradicaís, que aleatoriamente se recombinam com outros radicaís e reconstituem a estrutura do polímero (Esquema 6). Além disso, comparando com outros processos de autocura, o modelo envolvendo disselenetos tem uma sensibilidade muito maior a fontes energéticas, sendo deste modo ativado mesmo em condições energéticas mais brandas.<sup>59,60,82</sup>

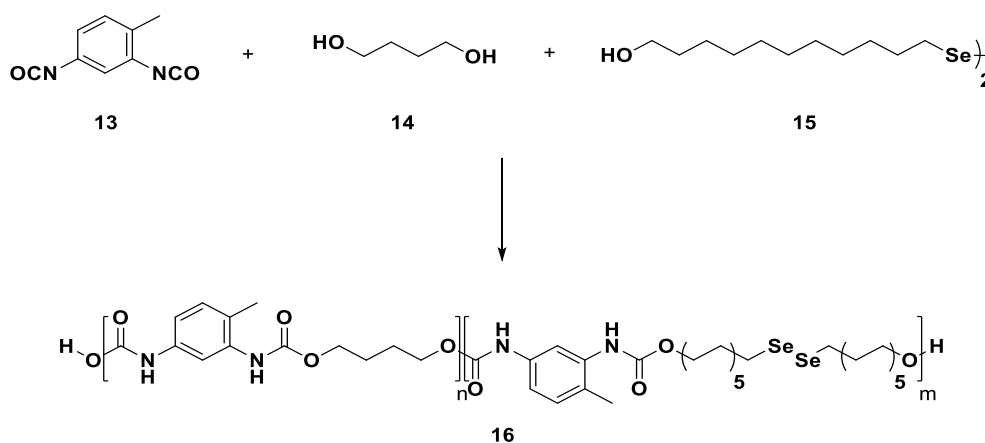


**Esquema 6.** Reações radicalares geradas por espécies dinâmicas nos processos de autocura envolvendo polímeros contendo ligações Se-Se.

Apesar de muito atrativa, a obtenção de qualquer tipo de estrutura com a capacidade de regeneração intrínseca é um grande desafio, onde além de ser necessária a existência de ligações químicas lábeis, é preciso que a matriz seja flexível o suficiente para promover o encontro entre essas estruturas. Sendo assim, a grande maioria dos trabalhos que utilizam disselenetos como fonte de espécies dinâmicas emprega estas estruturas suportadas principalmente em cadeias com características elastoméricas.

Um exemplo é o trabalho publicado por Xu e colaboradores no ano de 2015, considerado pioneiro no uso de disselenetos para a promoção de autocura em polímeros.<sup>59</sup> Os autores desenvolveram diferentes tipos de PU elastomérico através de

processos de polimerização em etapas entre diisocianato, um macromonômero do tipo diol e um disseleneto com bifuncionalidade álcool (Esquema 7).



**Esquema 7.** Reação de polimerização empregada na síntese de PUs elastoméricos ativos utilizando disseleneto como monômero.<sup>59</sup>

Os PUs foram obtidos variando as proporções de monômeros empregados, onde as quantidades de disseleneto adicionados foram de 1 a 3 equivalentes em relação ao total de monômeros reagidos. Quanto menor foi a quantidade usada de disseleneto, maiores foram os módulos elásticos obtidos. Em relação à autocura, todos os polímeros apresentaram regeneração independentemente da quantidade de disseleneto empregada e após tratamento com luz visível, a cicatrização aparente foi bastante nítida. Entretanto, as propriedades mecânicas não foram totalmente recuperadas e, possivelmente, frações de cadeias não regeneráveis podem ter sido afetadas pelos processos mecânicos empregados.

Outro exemplo muito importante, foi publicado pelo grupo de Du Prez e colaboradores.<sup>8</sup> Neste trabalho, foi relatado pela primeira vez um método de polimerização para disselenetos diferente dos tradicionais processos em etapas, onde os autores desenvolveram uma série de materiais com diferentes arquiteturas a partir de um processo *one-pot*.

Para isso, foi empregada a polimerização de uma selenolactona de cinco membros através do processo de polimerização por abertura de anel (ROP), gerando assim uma espécie do tipo selenol que é sequencialmente oxidada *in situ* para a formação dos disselenetos de interesse. Além disso, aminas primárias com diferentes números de funcionalidades como iniciadores foram empregadas no trabalho, e deste

modo, foram obtidas arquiteturas do tipo linear, ramificada, cíclica e reticulada de modo simples e direto.

Em relação às propriedades de autocura, as amostras foram avaliadas de modo qualitativo através de imageamento antes e após um tratamento energético com luz UV, e as estruturas com menor teor de reticulação apresentaram regenerações bastante satisfatórias com apenas 10 min de tratamento. Entretanto, apesar do processo de polimerização ser bastante simples e mais bem controlado do que os clássicos processos em etapas, o acesso a diferentes monômeros é bastante restrito, uma vez que é necessário existir uma família de selenolactonas que sejam polimerizáveis pelo processo ROP. Por esta razão, a técnica ainda possui uma limitação no que diz respeito à quantidade de compostos.

Além destes dois trabalhos icônicos, outros poucos exemplos empregando disselenetos especificamente como agentes regenerativos podem ser encontrados na literatura, indicando o amplo campo de oportunidades existentes nessa área.<sup>83,84</sup> A quantidade e tipo de estruturas obtidas até o momento é bastante limitada, especialmente no que diz respeito aos termoplásticos lineares, apenas o exemplar de Du Prez é relatado até então.<sup>8</sup> Dentro dessa perspectiva, estima-se que principalmente utilizando estruturas baseadas em poliésteres lineares, seja possível a criação de uma nova geração de materiais com propriedades de autocura baseados em disselenetos.

### **3.4 Propriedades de autocura intrínsecas em blendas poliméricas**

Conforme abordado brevemente ao longo do texto, materiais com propriedades de autocura podem, além de apresentar capacidade de regenerar-se, atuar promovendo a autocura de outros compostos que naturalmente não possuem essa capacidade. Dentro dessa perspectiva, outro campo de atuação para estes materiais surge através do seu emprego como aditivos em diversos ambientes.<sup>82,85</sup>

Este conceito de promoção regenerativa é bastante comum e difundido principalmente em relação aos materiais do tipo extrínsecos. Quando as estruturas não ativas são danificadas, os aditivos presentes nas misturas realizam reações de polimerização ou reticulação que causam o preenchimento das falhas ou então apenas o recobrimento e proteção destas superfícies expostas, conforme discutido e exemplificado anteriormente.<sup>43-50,82,85</sup>

Entretanto, para que estes processos extrínsecos aconteçam com sucesso, uma série de questões precisa ser levada em consideração. Primeiramente, é preciso que exista tanto um ambiente quanto condições adequadas para as reações necessárias, e muitas vezes os processos exigem de um tempo de cura elevado para que ocorram por completo. Além disso, as condições de afinidade entre as diferentes espécies constituintes da mistura também têm papel determinante, onde maiores teores de recuperação de propriedades são alcançados apenas se as diferentes fases possuem uma boa compatibilidade química.

Já para os processos de autocura promovidos através de estruturas que possuem essa propriedade intrinsecamente, o fator que gera a regeneração não é a formação de uma nova espécie a partir de outros monômeros ou agentes de reticulação, mas sim o próprio dinamismo das ligações da fase ativa da mistura. Este conceito de aplicação é relativamente novo, e poucos exemplos são relatados na literatura, sendo em sua maioria aplicados na formação de blendas poliméricas.<sup>51,86</sup>

Devido a uma questão de afinidade química, as blendas poliméricas são beneficiadas por esse tipo de aditivo. Se existe uma boa afinidade química entre as fases ativa e não ativa, a blenda tende a apresentar também a capacidade de regeneração estrutural. Por esta razão, esse tipo de aplicação é potencialmente útil na promoção dessa propriedade em espécies que naturalmente não apresentam essa característica.

Além disso, do mesmo modo que para os materiais extrínsecos analisados anteriormente, quanto maior for a afinidade entre as espécies e, conseqüentemente, a distribuição da fase ativa na amostra, maior será a tendência de regeneração e de recuperação de propriedades. Deste modo, a busca por blendas compatíveis faz com que não somente exista um efeito sinérgico em relação às tradicionais propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, mas também em relação à autocura.

Apesar de ainda serem encontrados poucos exemplos, a área de blendas autocuráveis através de processos intrínsecos é um campo altamente relevante e com um grande impacto principalmente tecnológico. Basicamente, através da mistura entre diferentes tipos de fases uma série de estruturas com diferentes comportamentos pode ser obtida, como por exemplo, no caso discutido anteriormente no trabalho de Chen e colaboradores, que desenvolveram blendas SBS/PU autocuráveis.<sup>51</sup>

Outro exemplo que relata bem a importância desse tipo de material pode ser observado nos depósitos de patente realizados nos últimos anos pela NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), relatando principalmente o desenvolvimento de

polímeros de alto desempenho autocuráveis.<sup>86a,b</sup> Nestas patentes, foram desenvolvidas blendas à base de poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e outras resinas alquílicas como fases não curáveis e o composto poli(butadieno)-*g*-poli(acrilato de metila-*co*-acrilonitrila) como fase curável principal. Segundo os autores, blendas de diferentes proporções foram obtidas de modo a modular as propriedades dos materiais, e foram submetidas a ensaios balísticos para simulação de impactos de detritos espaciais, sendo posteriormente submetidas a processos regenerativos e respondendo positivamente. Entretanto, maiores detalhes não são relatados.

Ainda segundo os depositantes da tecnologia, o desenvolvimento desses materiais permite a obtenção de estruturas termoplásticas sem a presença de aditivos estranhos na mistura, como no caso dos processos extrínsecos. Deste modo, melhores propriedades tendem a ser obtidas, uma vez que essa terceira espécie pode atuar também como pontos de fragilidade nas matrizes. Além disso, os materiais desenvolvidos por essa tecnologia permitem aplicações nos mais diversos campos, que vão desde áreas diretamente ligadas à linha aeroespacial até as áreas da saúde e agricultura, por exemplo.

Dentro dessa perspectiva, observa-se através da literatura que o campo para o desenvolvimento de novas blendas poliméricas inteligentes com propriedades de autocura é muito amplo e ainda pouco explorado, e o desenvolvimento deste tipo de material não possui apenas um valor acadêmico relevante, mas também um potencial tecnológico muito significativo. Sendo assim, através da junção entre as áreas de síntese de polímeros com propriedades de autocura baseados em disselenetos e a aplicação destes como promotores de autocura em blendas poliméricas tem-se um grande campo de possibilidades na obtenção de uma série de novos materiais com um grande valor agregado.

## 4 Materiais e métodos

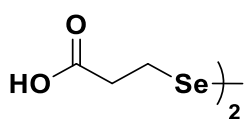
### 4.1 Materiais

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho, tanto para a síntese dos monômeros quanto para as reações de polimerização, foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia.

### 4.2 Síntese dos monômeros contendo selênio

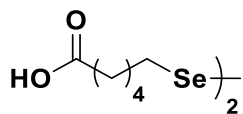
Os diversos monômeros bifuncionais sintetizados ao longo do trabalho foram desenvolvidos a partir de procedimentos experimentais descritos na literatura, bem como através de variações sintéticas aplicadas a métodos já existentes.<sup>87</sup>

#### 4.2.1 Síntese do ácido 3,3'-disselenodiildipropânico (17)



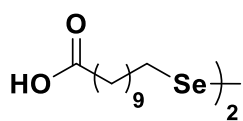
Selênio elementar (2,38 g, 30 mmol) foi ativado em estufa a 100 °C durante 1 h. Sob atmosfera de argônio e banho de gelo, metade da quantidade de selênio elementar ativado e NaBH<sub>4</sub> (1,14 g, 30 mmol) foram misturados. A esse sistema, foi adicionado EtOH (100 mL) em uma única porção e a solução foi agitada até desprendimento total dos gases. Após, o banho de gelo foi removido e o restante do selênio foi adicionado sob forte aquecimento, até o sistema entrar em refluxo. Após resfriamento, ácido 3-bromopropânico (4,59 g, 30 mmol) foi solubilizado em EtOH (20 mL) e adicionado ao sistema, que ficou sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Após, a solução foi diluída em água e extraída com AcOEt. As frações orgânicas foram combinadas, secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas e concentradas. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica (hexano:AcOEt 90:10). O produto foi obtido como um sólido amarelo, em 67% de rendimento. PF = 130-134 °C. IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3370-2250 (ν<sub>O-H</sub>), 2934, 2896 (ν<sub>Csp<sup>3</sup>-H</sub>), 1683 (ν<sub>C=O</sub>), 1397 (δ<sub>C-O-H</sub>), 1235 (ν<sub>C-O</sub>), 923 (δ<sub>O-H</sub>). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm) δ: 12,4 (s, 2H), 3,05 (t, *J* = 7,0 Hz, 4H), 2,71 (t, *J* = 7,0 Hz, 4H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>/DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm) δ: 173,3, 35,2, 23,2.

#### 4.2.2 Síntese do ácido 6,6'-disselenodiildihexanoico (18)



Selênio elementar (1,19 g, 15 mmol) foi ativado em estufa a 100 °C durante 1 h. Sob atmosfera de argônio e banho de gelo, metade da quantidade de selênio elementar ativado e NaBH<sub>4</sub> (0,57 g, 15 mmol) foram misturados. A esse sistema, foi adicionado EtOH (50 mL) em uma única porção e a solução foi agitada até desprendimento total dos gases. Após, o banho de gelo foi removido e o restante do selênio adicionado sob forte aquecimento até o sistema entrar em refluxo. Após resfriamento, ácido 6-bromohexanoico (2,93 g, 15 mmol) foi solubilizado em EtOH (10 mL) e adicionado ao sistema que ficou sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Após, a solução foi diluída em água e extraída com AcOEt. As frações orgânicas foram combinadas, secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas e concentradas. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica (hexano:AcOEt 90:10). O produto foi obtido como um sólido amarelo, em 57% de rendimento. PF = 115-119 °C. IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3330-2450 (ν<sub>O-H</sub>), 2928, 2886 (ν<sub>Csp<sup>3</sup>-H</sub>), 1689 (ν<sub>C=O</sub>), 1408 (δ<sub>C-O-H</sub>), 1257 (ν<sub>C-O</sub>), 918 (δ<sub>O-H</sub>). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 10,03 (s, 2H), 2,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 2,38 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 1,76 (quint, *J* = 7,5 Hz, 4H), 1,67 (quint, *J* = 7,7 Hz, 4H), 1,50-1,44 (m, 4H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 180,0, 33,9, 30,6, 29,7, 28,8, 24,1.

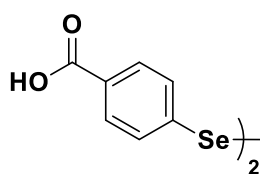
#### 4.2.3 Síntese do ácido 11,11'-disselenodiildiundecanoico (19)



Selênio elementar (0,79 g, 10 mmol) foi ativado em estufa a 100 °C durante 1 h. Sob atmosfera de argônio e banho de gelo, metade da quantidade de selênio elementar ativado e NaBH<sub>4</sub> (0,39 g, 10 mmol) foram misturados. A esse sistema, foi adicionado EtOH (25 mL) em uma única porção e a solução foi agitada até desprendimento total dos gases. Após, o banho de gelo foi removido e o restante do selênio adicionado sob forte aquecimento até o sistema entrar em refluxo. Após resfriamento, ácido 11-bromoundecanoico (2,65 g, 10 mmol) foi solubilizado em EtOH (10 mL) e adicionado ao sistema que ficou sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Após, a solução foi diluída em água e extraída com AcOEt. As frações orgânicas foram combinadas, secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas e concentradas. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica (hexano:AcOEt 90:10). O produto foi obtido como um sólido amarelo, em 19% de

rendimento. PF = 90-94 °C. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3390-2400 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2916, 2848 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 1694 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1433 ( $\delta_{\text{C-O-H}}$ ), 1284 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 939 ( $\delta_{\text{O-H}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 2,91 (t,  $J = 7,3$  Hz, 4H), 2,35 (t,  $J = 7,3$  Hz, 4H), 1,72 (dt,  $J = 14,8, 7,3$  Hz, 4H), 1,63 (dt,  $J = 14,8, 7,3$  Hz, 4H), 1,40-1,23 (m, 24 H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 180,2, 34,3, 31,2, 30,5, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 24,9.

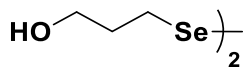
#### 4.2.4 Síntese do ácido 4,4'-disselenodiildibenzoico (20)



Selênio elementar (2,00 g, 25,2 mmol) foi ativado em estufa a 100 °C durante 1 h. Sob atmosfera de argônio e banho de gelo, selênio elementar ativado e NaOH (1 g, 29,3 mmol) foram misturados. A esse sistema, foi adicionada uma solução de  $\text{NaBH}_4$  (0,12 g, 3,1 mmol) e NaOH (0,17 g, 4,2 mmol) em água (4 mL) e a solução foi agitada por 1 h à temperatura ambiente. Após, o banho de gelo foi removido e o sistema foi lentamente aquecido até 110 °C e deixado nessa temperatura por 30 minutos. Paralelamente, ácido 4-aminobenzoico (1,71 g, 12,5 mmol), HCl (2 mL) e água (14 mL) foram agitados formando uma suspensão. A essa suspensão, foi adicionada uma solução de  $\text{NaNO}_2$  (0,91 g, 13,2 mmol) em água (12 mL) com temperatura controlada abaixo de 5 °C. Após, a solução contendo o sal de diazônio foi adicionado à primeira solução e a mistura foi agitada por 30 min à temperatura ambiente. Após o período, o sistema foi lentamente aquecido até 100 °C, resfriado e filtrado sob celite. A solução resultante foi acidificada com uma solução aquosa de HCl 10% e o sólido precipitado foi recolhido e refluxado em metanol. Após, a suspensão foi filtrada e o solvente evaporado. O produto foi obtido como um sólido laranja, em 45% de rendimento, e utilizado sem posterior purificação. PF = 261-265 (deg) °C. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3380-2220 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 3074, 3010 ( $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$ ), 2110-1812 (bandas harmônicas do sistema aromático), 1672 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1580 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1408 ( $\delta_{\text{C-O-H}}$ ), 1273 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 923 ( $\delta_{\text{O-H}}$ ), 750 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,09 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H), 7,10 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ , ppm)  $\delta$ : 167,1, 136,0, 132,2, 130,3, 130,1.

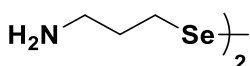


#### 4.2.5 Síntese do 3,3'-disselenodiilbis(propan-1-ol) (21)



Selênio elementar (0,38 g, 4,8 mmol) foi ativado em estufa a 100 °C durante 1 h. Sob atmosfera de argônio e banho de gelo, metade da quantidade de selênio elementar ativado e NaBH<sub>4</sub> (0,19 g, 4,8 mmol) foram misturados. A esse sistema, foi adicionado EtOH (15 mL) em uma única porção e a solução foi agitada até desprendimento total dos gases. Após, o banho de gelo foi removido e o restante do selênio adicionado sob forte aquecimento até o sistema entrar em refluxo. Após resfriamento, 3-bromo-1-propanol (0,18 mL, 2 mmol) foi solubilizado em 10 EtOH (10 mL) e adicionado ao sistema que ficou sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Após, a solução foi diluída em água e extraída com AcOEt. As frações orgânicas foram combinadas, secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas e concentradas. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica (hexano:AcOEt 80:20). O produto foi obtido como um óleo amarelo, em 74% de rendimento. IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3640-3020 (ν<sub>O-H</sub>), 2928, 2864 (ν<sub>Csp<sup>3</sup>-H</sub>), 1419 (δ<sub>C-O-H</sub>), 1235 (ν<sub>C-O</sub>), 1042 (δ<sub>O-H</sub>). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 3,75 (t, *J* = 6,1 Hz, 4H), 3,03 (t, *J* = 7,2 Hz, 4H), 2,31 (sl, 2H), 2,03-1,98 (m, 4H). RMN <sup>13</sup>C (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 62,9, 34,6, 27,3.

#### 4.2.6 Síntese do 3,3'-disselenodiilbis(propan-1-amina) (22)



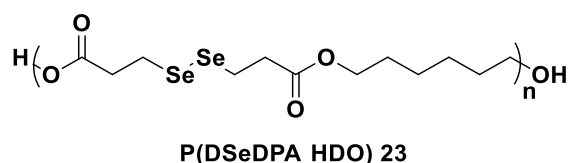
Selênio elementar (0,38 g, 4,8 mmol) foi ativado em estufa a 100 °C durante 1 h. Sob atmosfera de argônio, disseleneto de lítio foi gerado pela reação do selênio elementar ativado com trietilborohidreto de lítio (4,80 mL, 4,8 mmol – solução 1 M em THF) à temperatura ambiente. Após, foi feita a adição de THF (20 mL) e *t*-BuOH (0,80 mL) seguido pela adição controlada de bromidrato de 3-bromopropilamina (0,44 mg, 2 mmol) neutralizada previamente com uma solução aquosa de NaOH 2,5 M (60 mL). Após agitação durante 24 h sob refluxo, foi adicionada uma solução aquosa de NH<sub>4</sub>Cl (25 mL) e feita a extração com DCM (3x15 mL). As frações orgânicas foram combinadas, secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas e concentradas. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica (hexano:AcOEt 80:20). O produto foi obtido como um óleo amarelo, em 15% de rendimento. IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3340, 3290 (ν<sub>N-H</sub>), 2960, 2924, 2860 (ν<sub>Csp<sup>3</sup>-H</sub>), 1232 (ν<sub>C-N</sub>). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 3,86 (m, 4H), 2,71 (m, 4H), 1,45-1,43 (m, 4H), 1,25 (sl, 4H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 43,4, 26,3, 15,8.

### 4.3 Síntese de polímeros contendo selênio

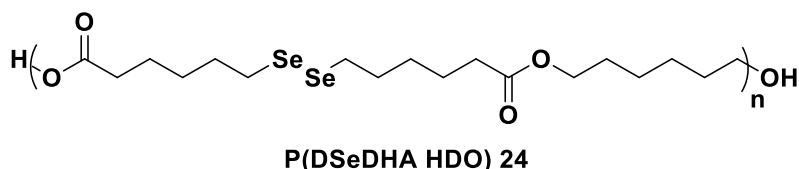
As diversas estruturas poliméricas sintetizadas ao longo do trabalho foram desenvolvidas a partir de procedimentos experimentais descritos na literatura, bem como através de variações sintéticas aplicadas a métodos já existentes.<sup>88</sup>

#### 4.3.1 Polimerização em solução dos homopolímeros lineares

O processo de polimerização por solução foi realizado empregando a técnica de remoção de água via formação de azeótropo água-tolueno. Em um sistema acoplado a um condensador de refluxo do tipo *Dean-Stark* preenchido com tolueno e sob atmosfera de argônio, foram adicionados os monômeros bifuncionais de interesse em proporção estequiométrica (1:1), SnCl<sub>2</sub> (0,2% m/m) e tolueno até completar metade do volume do balão de reação. As soluções resultantes foram agitadas por 24 h à temperatura de refluxo e após o período, o solvente das reações foi evaporado à metade e os polímeros foram precipitados e lavados com metanol para remoção de impurezas e oligômeros de menor cadeia não reagidos.

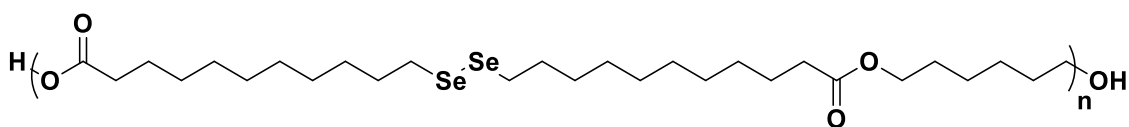


Produto obtido como um gel marrom, em 1,23 g com 87% de rendimento. GP = 35. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 4,10 (t, *J* = 6,7 Hz, 4H), 3,72 (m, hidrogênios da unidade terminal), 3,11 (t, *J* = 7,2 Hz, 4H), 2,82 (t, *J* = 7,2 Hz, 4H), 1,68-1,61 (m, 4H), 1,43-1,33 (m, 4H).



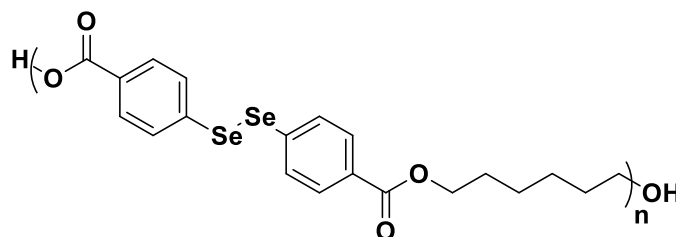
Produto obtido como um gel marrom, em 1,53 g com 53% de rendimento. GP = 25. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 4,06 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H), 3,65 (t, hidrogênios da

unidade terminal,  $J = 6,8$  Hz), 2,90 (t,  $J = 7,3$  Hz, 4H), 2,31 (t,  $J = 7,4$  Hz, 4H), 1,80-1,70 (m, 4H), 1,69-1,58 (m, 8H), 1,48-1,32 (m, 8H).



**P(DSeDUDA HDO) 25**

Produto obtido como um gel marrom, em 0,84 g com 12% de rendimento. GP = 9. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4,06 (t,  $J = 6,7$  Hz, 4H), 3,65 (t, hidrogênios da unidade terminal,  $J = 6,6$  Hz), 2,91 (t,  $J = 7,4$  Hz, 4H), 2,29 (t,  $J = 7,5$  Hz, 4H), 1,70 (dd,  $J = 14,6, 7,4$  Hz, 4H), 1,63 (sl, 8H), 1,39-1,24 (m, 28H).

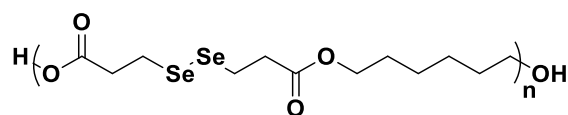


**P(DSeDBZA HDO) 26**

Produto obtido como um sólido marrom, em 0,95 g com 30% de rendimento. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , ppm)  $\delta$ : 7,88 (d,  $J = 8,1$  Hz, 4H), 7,56 (d,  $J = 7,7$  Hz, 4H), 4,23 (sl, 4H), 1,69 (sl, 4H), 1,38-1,22 (m, 4H).

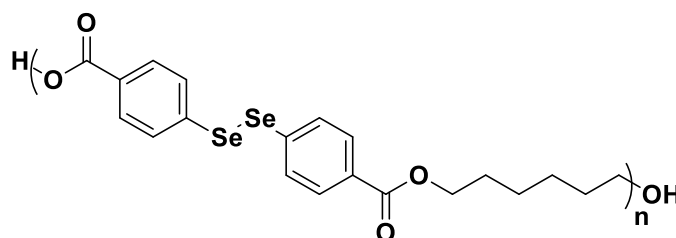
#### 4.3.2 Polimerização em massa dos homo- e copolímeros lineares

O processo de polimerização em massa para a síntese das estruturas lineares foi realizado empregando a técnica de remoção de água via diminuição de pressão. Em um tubo de Schlenk foram adicionados os monômeros bifuncionais de interesse em variadas proporções estequiométricas. Primeiramente, os monômeros foram agitados por 2,5 h a 150 °C em sistema aberto e após esse período, foi feita a adição de  $\text{SnCl}_2$  (0,2% m/m) e aplicada uma diminuição gradativa de pressão com uma taxa aproximada de 215 mmHg  $\text{h}^{-1}$  até 10 mmHg. Após esse período, as condições foram mantidas por mais 18 horas e ao final do processo, os polímeros foram solubilizados em tolueno, precipitados e/ou apenas lavados com metanol para remoção de impurezas e oligômeros de menor cadeia não reagidos.



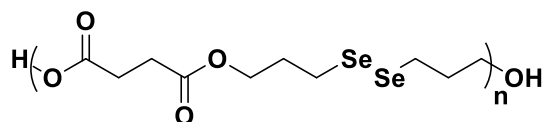
**P(DSeDPA HDO) 23b**

Produto obtido como um gel marrom, em 2,49 g com 50% de rendimento. GP = 88. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3600-3250 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2932, 2858 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 1719 ( $\delta_{\text{C=O}}$ ), 1206 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 4,10 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4H), 3,72 (t, hidrogênios da unidade terminal,  $J = 6,5$  Hz), 3,11 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H), 2,82 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H), 1,68-1,62 (m, 4H), 1,43-1,33 (m, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 172,2, 64,8, 35,9, 28,5, 28,0, 26,4, 25,6, 24,6, 23,4.



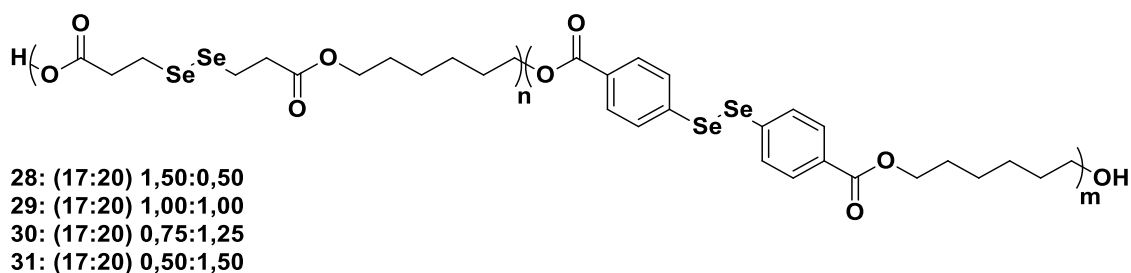
**P(DSeDBZA HDO) 26b**

Produto obtido como um sólido marrom, em 1,74 g com 85% de rendimento. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3670 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2974, 2895 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 2246-1791 (bandas harmônicas do sistema aromático), 1676 ( $\delta_{\text{C=O}}$ ), 1058 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 753 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ).



**P(SCA DSePDO) 27**

Produto obtido como um gel marrom, em 1,62 g com 81% de rendimento. GP = 40. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3650-3300 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2959, 2916 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 1723 ( $\delta_{\text{C=O}}$ ), 1151 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 4,12 (t,  $J = 6,1$  Hz, 4H), 3,78 (t, hidrogênios da unidade terminal,  $J = 6,0$  Hz), 2,87 (t,  $J = 7,3$  Hz, 4H), 2,61-2,54 (m, 4H), 2,06-1,99 (m, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 171,8, 63,3, 29,7, 29,0, 25,6.



P(DSeDPA HDO-co-DSeDBZA HDO) 28-31

**28:** Para a reação, foram utilizados como monômeros os compostos **17** (0,46 g 1,5 mmol), **20** (0,20 g, 0,5 mmol) e 1,6-hexanodiol (0,24 g, 2 mmol). O produto foi obtido como um gel marrom, em 0,59 g com 70% de rendimento. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3650-3050 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2932, 2858 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 2203-1822 (bandas harmônicas do sistema aromático), 1719 ( $\delta_{\text{C=O}}$ ), 1206 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 752 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 8,2-7,8 (m, 4H), 7,80-7,40 (m, 4H), 4,16-4,04 (m, 16H), 3,11 (t,  $J = 7.2$  Hz, 12H), 2,82 (t,  $J = 7,1$  Hz, 12H), 1,73-1,58 (m, 16H), 1,45-1,32 (m, 16H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 172,1, 172,0, 130,6, 128,5, 125,4, 121,7, 64,7, 64,5, 35,8, 28,4, 25,5, 23,3.

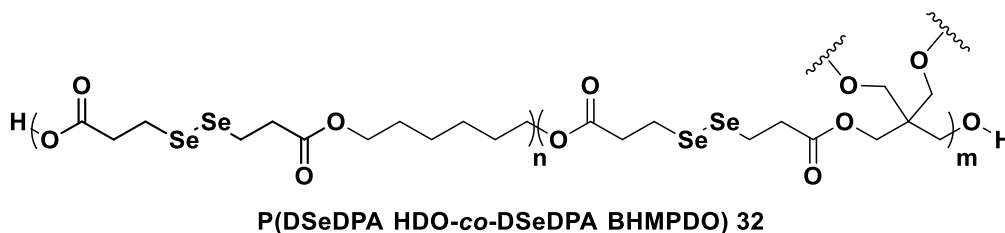
**29:** Para a reação, foram utilizados como monômeros os compostos **17** (0,30 g 1 mmol), **20** (0,40 g, 1 mmol) e 1,6-hexanodiol (0,24 g, 2 mmol). O produto foi obtido como um sólido marrom, em 0,73 g com 80% de rendimento. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3650-3075 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2932, 2858 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 2158-1909 (bandas harmônicas do sistema aromático), 1718 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1211 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 757 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ , ppm)  $\delta$ : 8,04 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H), 7,61 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H), 4,33-4,18 (m, 8H), 3,22 (t,  $J = 7,1$ , 4H), 2,95 (t,  $J = 7,1$ , 4H), 1,95-1,65 (m, 8H), 1,63-1,24 (m, 8H). RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ , ppm)  $\delta$ : 176,9, 176,8, 133,3, 131,8, 131,1, 130,8, 67,9, 67,3 36,9, 28,1, 26,8, 24,4.

**30:** Para a reação, foram utilizados como monômeros os compostos **17** (0,29 g 0,75 mmol), **20** (0,50 g, 1,25 mmol) e 1,6-hexanodiol (0,24 g, 2 mmol). O produto foi obtido como um sólido marrom, em 0,72 g com 72% de rendimento. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3650-2160 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 3072 ( $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$ ), 2928, 2853 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 2158-1796 (bandas harmônicas do sistema aromático), 1715, 1677 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1205 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 755 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ).

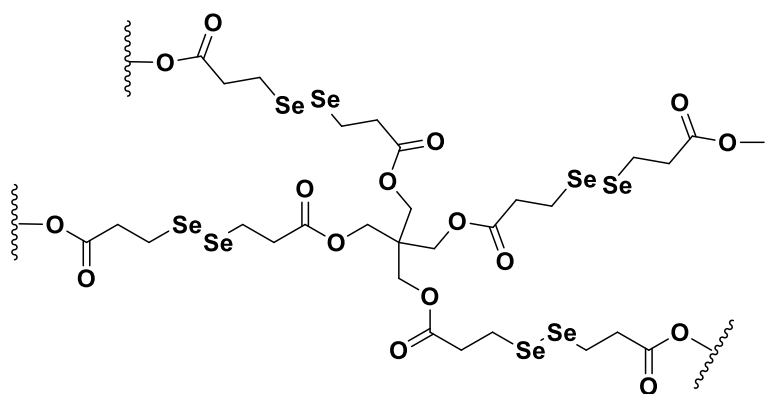
**31:** Para a reação, foram utilizados como monômeros os compostos **17** (0,15 g 0,5 mmol), **20** (0,60 g, 1,5 mmol) e 1,6-hexanodiol (0,24 g, 2 mmol). O produto foi obtido como um sólido marrom, em 0,70 g com 73% de rendimento. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3620-2370 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 3068 ( $\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$ ), 2928, 2857 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 2273-1808 (bandas harmônicas do sistema aromático), 1711, 1669 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1256 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 759 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ).

#### 4.3.3 Polimerização em massa dos homo- e copolímeros reticulados

O processo de polimerização em massa para a síntese das estruturas reticuladas foi realizado empregando a técnica de remoção de água via diminuição de pressão. Em um tubo de Schlenk foram adicionados os monômeros bi- e tetrafuncionais de interesse em variadas proporções estequiométricas. Primeiramente, os monômeros foram agitados por 2,5 h a 150 °C em sistema aberto e após esse período, foi feita a adição de  $\text{SnCl}_2$  (0,2% m/m) e aplicada uma diminuição gradativa de pressão com uma taxa aproximada de 500 mmHg  $\text{h}^{-1}$  até 10 mmHg. Após esse período, os polímeros foram lavados com metanol para remoção de impurezas e oligômeros de menor cadeia não reagidos.



Para a reação, foram utilizados como monômeros os compostos **17** (1,22 g, 4 mmol), 1,6-hexanodiol (0,24 g, 2 mmol) e pentaeritritol (0,14 g, 1 mmol). O produto foi obtido como um sólido verde escuro, em 1,23 g com 79% de rendimento. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3490-2360 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2939, 2869 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 1699 ( $\delta_{\text{C=O}}$ ), 1237 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ).



**P(DSeDPA BHMPDO) 33**

Para a reação, foram utilizados como monômeros os compostos **17** (1,22 g, 4 mmol) e pentaeritritol (0,28 g, 2 mmol). O produto foi obtido como um sólido vermelho escuro, em 1,22 g com 84% de rendimento. IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3690-3000 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 2950, 2887 ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ), 1726 ( $\delta_{\text{C=O}}$ ), 1214 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ).

#### 4.4 Obtenção de blendas PDSel/PCL

As blendas poliméricas empregadas neste trabalho foram obtidas a partir de mistura no estado fundido entre os PDSel **23b** e **27** e uma segunda matriz comercial de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) fornecida por Sigma-Aldrich, apresentando valores de  $M_n = 18000 \text{ g mol}^{-1}$  e  $D = 1,66$ . A obtenção das blendas ocorreu por aquecimento e mistura com barra magnética a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 min. Posteriormente, as blendas foram despejadas e resfriadas em lamínulas de vidro para formação de filmes finos com espessura aproximada de 1 mm nas proporções de 75/25, 50/50 e 25/75 (PDSel/PCL m/m) para o PDSel **23b** e com proporção de 75/25 (PDSel/PCL m/m) para o PDSel **27**.

#### 4.5 Caracterização dos monômeros, polímeros e blendas contendo selênio

A caracterização estrutural dos monômeros e polímeros sintetizados e das blendas obtidas durante o desenvolvimento do trabalho, bem como a determinação de suas propriedades, foi realizada através de análises químicas, físicas e físico-químicas, de modo a correlacionar as estruturas obtidas com as propriedades apresentadas.

#### 4.5.1 Ponto de fusão (PF)

Os pontos de fusão dos monômeros sintetizados que se apresentaram na forma sólida foram determinados utilizando um equipamento Stuart Scientific Melting Point Apparatus SMP3. As amostras foram inseridas em tubos capilares de vidro e foram aquecidas a uma taxa de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até que uma transformação de fase fosse observada.

#### 4.5.2 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (IV-ATR)

As estruturas químicas dos monômeros e polímeros sintetizados foram determinadas através de análises de espectroscopia no infravermelho, no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*). As análises de IV-ATR foram realizadas em um equipamento Bruker Alpha-P e no equipamento FTIR Nicolet 6700. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância, utilizando 64 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

As estruturas químicas dos monômeros e polímeros sintetizados foram determinadas através de análises de ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um espectrômetro RMN Varian MR a 400 e 100 MHz em tubos de 5 mm de diâmetro interno, onde os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) obtidos nos espectros, em partes por milhão (ppm), estão relacionados ao padrão interno de tetrametilsilano (TMS) e aos solventes  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{DMSO-}d_6$ . As multiplicidades apresentadas nos espectros foram atribuídas como: *s* = simpleto, *d* = duplete, *t* = tripleto, *quint* = quinteto, *dd* = duplo duplete, *dt* = duplo tripleto, *m* = multiplete e *sl* = simpleto largo. Na apresentação dos espectros obtidos, também é possível observar o número de hidrogênios deduzidos da integração relativa para os monômeros e a constante de acoplamento (*J*) em Hertz (Hz).



#### 4.5.4 Determinação do rendimento reacional das reações de polimerização ( $R$ ), grau de polimerização ( $GP$ ) e massa molar média ( $M_n$ )

Para a determinação do rendimento das reações de polimerização ( $R$ ) foi feito o emprego das Equações 1 e 2:

$$R = \frac{m_f}{m_i \times f} \times 100 \quad (1)$$

$$f = \frac{M_m}{M_{u.e.}} \quad (2)$$

onde  $R$  é o rendimento da reação,  $m_f$  é a massa final de polímero obtida,  $m_i$  é a massa de monômeros utilizada e  $f$  é um fator de correção que leva em consideração a fração de massa do monômero presente na cadeia polimérica formada. O fator de correção  $f$  é obtido pela relação entre a massa molar da unidade estrutural e a massa molar dos monômeros utilizados.<sup>89</sup>

Os valores do grau de polimerização ( $GP$ ) e da massa molar numérica média ( $M_n$ ) das estruturas poliméricas sintetizadas foram determinados através de análises de RMN  $^1H$  utilizando as Equações 3 e 4:

$$GP = \frac{A_{H_c}/2}{A_{H_t}} \times 2 \quad (3)$$

$$M_{n\ RMN\ ^1H} = \left(\frac{GP}{2} \times M_{u.e.}\right) + \Sigma M_t \quad (4)$$

onde  $GP$  é o grau de polimerização obtido,  $A_{H_c}$  é a área relativa aos hidrogênios da cadeia principal oriundos do álcool bifuncional ( $H_c$ ),  $A_{H_t}$  é a área relativa aos hidrogênios vizinhos à hidroxila terminal ( $H_t$ ),  $M_{u.e.}$  é a massa molar da unidade estrutural do polímero e  $\Sigma M_t$  é o somatório das massas molares das unidades terminais. Para realizar o cálculo de proporção entre as áreas relativas dos hidrogênios  $H_c$  e  $H_t$  foi empregado o software Agilent VNMRJ Software.

Devido à solubilidade limitada de algumas espécies sintetizadas, as determinações de  $GP$  e  $M_n$  não foram possíveis para uma série de polímeros. Do mesmo modo, a baixa solubilidade impossibilitou a caracterização das estruturas pelas técnicas

de cromatografia de permeação em gel (GPC) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização/dessorção a laser assistida por matriz acoplada a um analisador de massas de tempo de voo (HRMS/MALDI-TOF/TOF).

#### 4.5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As estabilidades térmicas dos monômeros e polímeros sintetizados foram avaliadas através de análise termogravimétrica. Os termogramas de TGA foram obtidos em um equipamento TA Instruments Q50. As amostras foram submetidas a um aquecimento até 700 °C com uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio com taxa de 60 mL min<sup>-1</sup>. As temperaturas características de degradação T<sub>10%</sub> e T<sub>p</sub>, que são respectivamente a temperatura inicial de decomposição (para 10% de perda de massa) e a temperatura de máxima taxa de degradação (obtida a partir do pico da derivada da curva (DTG)), juntamente com o resíduo a 600 °C foram utilizados como base das discussões.

#### 4.5.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As transições térmicas dos polímeros sintetizados foram obtidas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os termogramas de DSC foram obtidos em um equipamento TA Instruments DSC Q-20, calibrado com índio. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com taxa de 50 mL min<sup>-1</sup>. No primeiro ciclo, as amostras foram aquecidas de 40 a 250 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, e resfriadas até -90 °C a esta mesma taxa. Após, passaram por um novo ciclo de aquecimento até 250 °C sob as mesmas condições. As medidas de propriedades foram avaliadas nos dois ciclos para todas as amostras, sendo que para alguns casos foram também utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento de 5 e 20 °C min<sup>-1</sup>.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi determinado a partir da Equação 5:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^o} \times 100 \quad (5)$$

onde,  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra (J g<sup>-1</sup>),  $w$  é a fração em massa da espécie de interesse na amostra,  $\Delta H_m^o$  é a entalpia padrão de fusão dessa espécie com cristalinidade teórica de 100%.

#### *4.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A morfologia das blendas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JEOL JSM-6060, operando a uma tensão de 12 kV. Os filmes foram previamente tratados com ácido fosfomolibdico como agente revelador da fase PDSe, sendo posteriormente depositados em fita carbono e recobertos com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica das amostras.

### **4.6 Avaliação das propriedades de autocura dos polímeros contendo selênio**

As estruturas poliméricas sintetizadas que apresentaram a capacidade de serem moldadas foram avaliadas quanto as suas propriedades de autocura. As amostras foram aquecidas até suas temperaturas de amolecimento e então foram despejadas e resfriadas até temperatura ambiente em lamínulas de vidro para formação de filmes finos com espessura aproximada de 1 mm. Posteriormente, os filmes foram fissurados empregando uma navalha para corte, gerando falhas superficiais com aproximadamente 0,1 mm de profundidade que foram tratadas empregando dois tipos de energia.

O tratamento superficial térmico foi realizado em estufa e na ausência de luz empregando uma temperatura de 80 °C durante 30 dias, enquanto o tratamento utilizando luz visível foi realizado em reator e com temperatura controlada de 28 °C. As amostras foram colocadas a uma distância de 3 cm da lâmpada e foram irradiadas com luz branca LED de 14 ou 50 W durante 24 h.

#### *4.6.1 Microscopia ótica (MO)*

As amostras submetidas aos ensaios de autocura tiveram suas superfícies analisadas periodicamente através de microscopia ótica (MO) utilizando um equipamento Olympus BX41 com magnificações de 4 e 10 vezes e resolução de 100 µm, onde a eficiência da autocura foi feita qualitativamente através das diferenças observadas pelas micrografias. As amostras foram analisadas também através de um microscópio de luz refletida com iluminação direcional saindo da lente utilizando um microscópio Digital Microscope USB Professional com magnificações de 2 e 4x e resolução de 100 µm. A eficiência da autocura foi discutida qualitativamente através das diferenças observadas pelas micrografias.

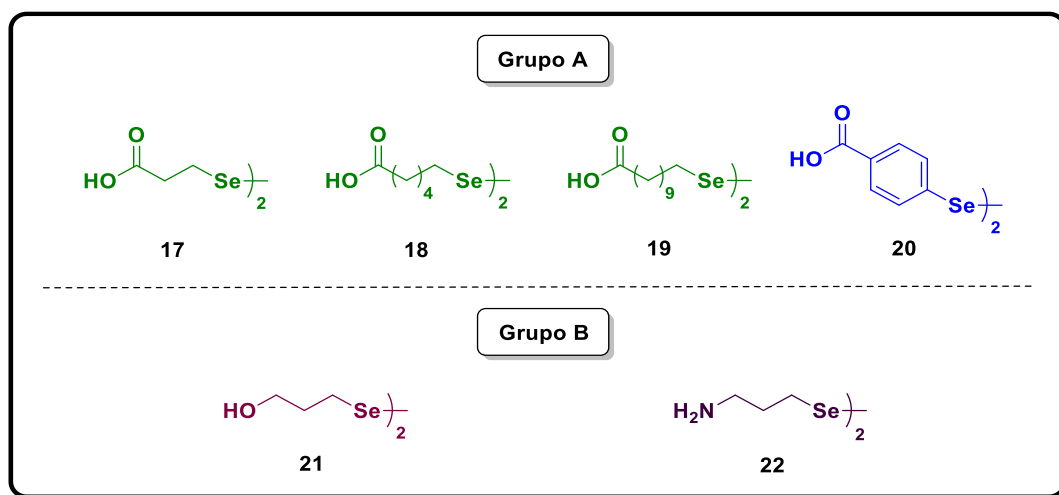
#### *4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura associada a microanálise química elementar (MEV-EDS)*

O acompanhamento da regeneração estrutural das blendas submetidas aos ensaios de autocura foi também realizado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a microanálise química elementar através de um detector de raios-X característicos (EDS). A análise foi realizada em um microscópio Zeiss EVO MA10, operando a uma tensão de 7,5 kV. Os filmes foram fissurados com uma navalha para cortes conforme procedimento descrito anteriormente e então metade da superfície fraturada foi tratada utilizando luz visível de 14 W durante 24 h. Após a autocura, os filmes foram previamente tratados com ácido fosfomolibdico como agente revelador da fase PDSe, sendo posteriormente depositados em fita carbono e recobertos com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica das amostras.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Síntese e caracterização dos monômeros contendo selênio

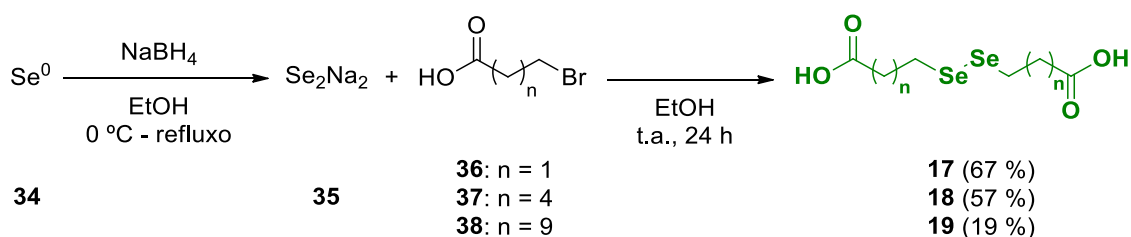
A síntese de monômeros bifuncionais contendo selênio foi desenvolvida empregando-se diferentes abordagens. Os monômeros sintetizados foram divididos em dois grupos principais, onde a diferença entre estas se dá pelo caráter reativo de seus grupos terminais (Figura 12). Os compostos **17-20**, integrantes do **Grupo A**, possuem como grupamento reativo um bom eletrófilo (ácidos carboxílicos), enquanto os compostos **21 e 22**, integrantes do **Grupo B**, têm por característica a presença de bons grupos nucleofílicos (álcoois e aminas) capazes de levar à formação das estruturas poliméricas.



**Figura 12.** Estruturas químicas dos monômeros bifuncionais empregados na obtenção dos potenciais PDSe.

A síntese dos disselenetos de interesse é de execução simples e bastante viável, onde a maior parte das estruturas foi obtida em poucas etapas sintéticas ou então empregando métodos de purificação de fácil execução. Os rendimentos obtidos para estes compostos são condizentes com os valores encontrados na literatura, apresentando em sua maioria resultados moderados a bons. Além disso, embora a maior parte dessas estruturas já seja previamente conhecida, até então não haviam sido empregadas em reações de polimerização, ampliando assim o escopo de aplicações desta classe de compostos.

A primeira etapa da obtenção dos disselenetos diz respeito à síntese dos compostos do **Grupo A**. Primeiramente, foi desenvolvida uma série de monômeros ácidos com cadeias alifáticas através de um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ). Para a obtenção dos compostos **17-19**, cada brometo ácido foi reagido com a espécie nucleofílica de disseleneto de sódio formada previamente *in situ* pela reação entre selênio elementar e borohidreto de sódio, em uma solução de etanol,<sup>87a,b</sup> com rendimentos variando de 10 a 67% (Esquema 8).



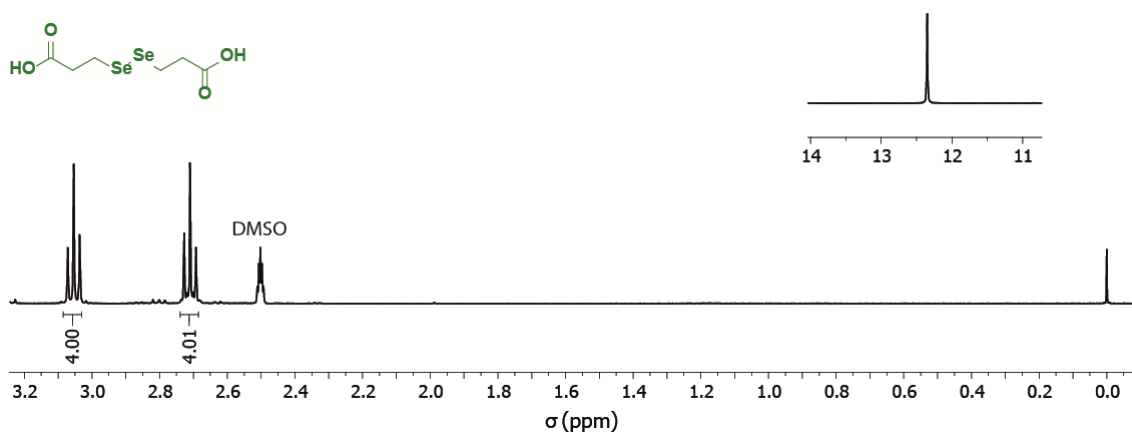
**Esquema 8.** Processos reacionais empregados na síntese dos disselenetos **17-19** utilizados como monômeros.

As reações empregadas na síntese dos monômeros diácidos alifáticos são processos simples realizados em duas etapas, com procedimentos de purificação sem maiores complicações, onde apesar de altamente polares, os disselenetos ácidos são facilmente purificados em coluna cromatográfica, apresentando uma boa separação em relação aos materiais de partida. Sendo assim, todos os monômeros são isolados com pureza significativa para o emprego em reações de polimerização e podem ser obtidos com rendimentos de até 67%.

Analisando os rendimentos obtidos para os compostos sintetizados, observa-se que quanto maior o tamanho da cadeia alifática do brometo ácido, menor é o rendimento reacional. Possivelmente, esse fato ocorre devido a uma redução na solubilidade dos materiais de partida com o aumento da cadeia. Assim, a menor solubilidade no meio faz com que menos sítios ativos fiquem disponíveis para reagirem, desfavorecendo a formação dos produtos.

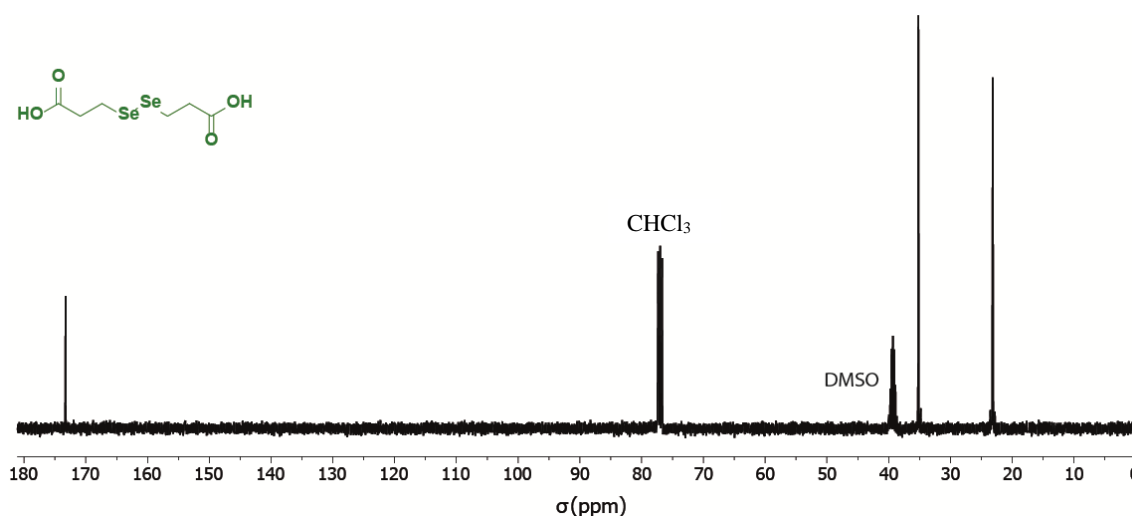
Todos os monômeros foram caracterizados de modo a confirmar a obtenção das espécies de interesse. A título de exemplo, as Figuras 12 e 13 trazem os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **17**, que serão discutidos como representantes dos monômeros alifáticos do **Grupo A**.

Analisando o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **17** (Figura 13) é possível observar todos os sinais referentes aos hidrogênios da molécula. Em 3,05 ppm encontra-se um tripleto ( $J = 7,0$  Hz), com integração para quatro hidrogênios, referente aos hidrogênios dos carbonos vizinhos aos átomos de selênio e em 2,71 ppm ( $J = 7,0$  Hz) observa-se um segundo tripleto, com integração para quatro hidrogênios, referente aos hidrogênios vizinhos às funções ácidas. Além destes, em 12,4 ppm é observado um simpleto referente aos dois hidrogênios das funções ácidas.



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{DMSO-}d_6$  (400 MHz) do composto **17** sintetizado.

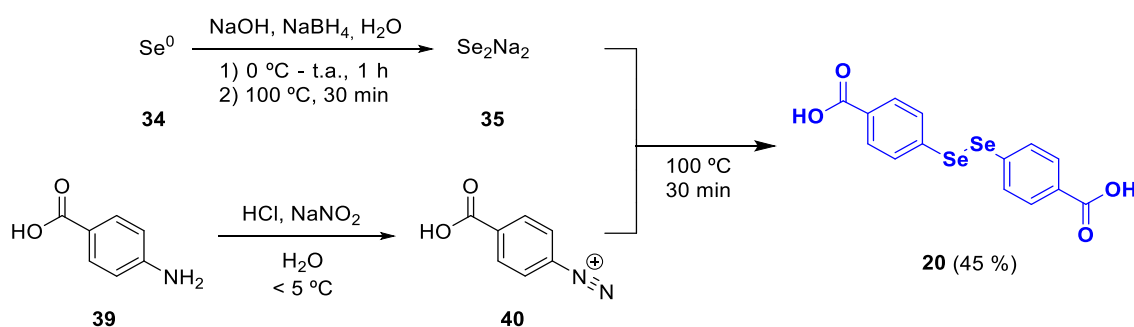
Já em relação ao espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 14), são observados três sinais com deslocamentos de 173,3, 35,2 e 23,2 ppm, referentes a dois carbonos cada, que são atribuídos respectivamente aos carbonos carbonílicos, e os carbonos vizinhos aos átomos de selênio e vizinhos as funções carbonílicas.



**Figura 14.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  (100 MHz) do composto **17** sintetizado.

Essas atribuições corroboram com a formação do produto desejado, onde além dos sinais característicos é possível observar a ausência de sinais referentes a impurezas, comprovando a eficiência do processo de purificação.<sup>1</sup>

Após a obtenção dos monômeros alifáticos de bifuncionalidade ácida, foi realizada a síntese de um exemplar aromático para aumento do escopo de compostos. Para a obtenção do composto **20**, um processo reacional em duas etapas foi empregado.<sup>87a,b</sup> Primeiramente, um sal de diazônio precursor foi formado através da reação entre o ácido 4-aminobenzóico e nitrito de sódio, em meio ácido, com temperatura controlada abaixo de 5 °C de modo a minimizar a decomposição do sal. Posteriormente, a solução contendo o sal de diazônio foi adicionada a uma solução aquosa básica contendo a espécie nucleofílica de disseleneto de sódio formado *in situ* a partir da reação entre selênio elementar e borohidreto de sódio, levando a formação do produto através de um mecanismo  $S_N2$ . O composto final foi obtido diretamente em sua forma purificada com rendimento de 45% (Esquema 9).



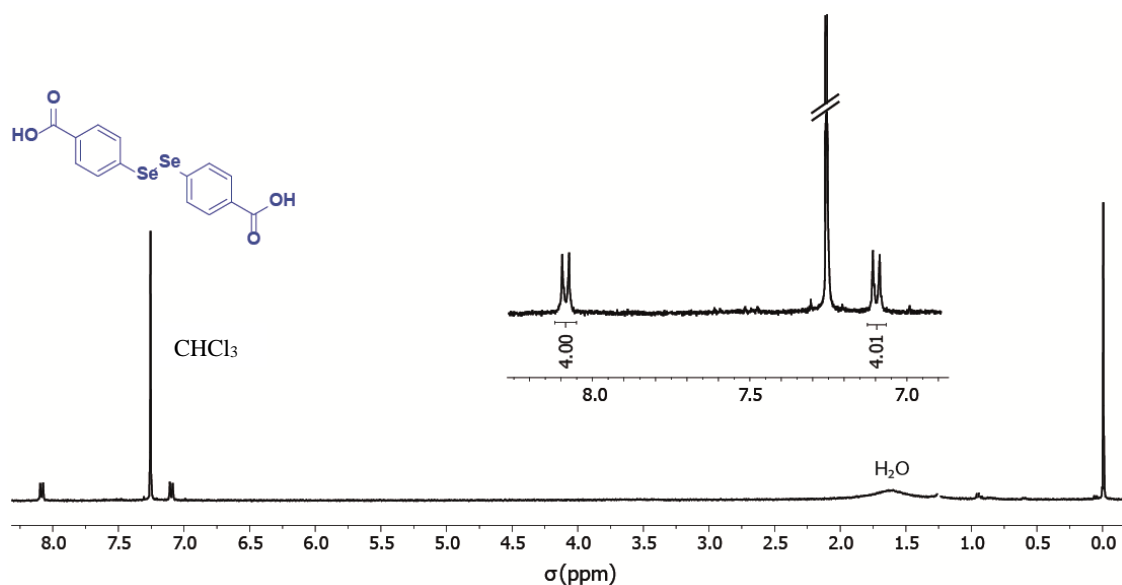
**Esquema 9.** Processos reacionais empregados na síntese do disseleneto **20** utilizado como monômero.

Assim como os compostos sintetizados anteriormente, o monômero ácido aromático **20** foi caracterizado através de análises espectroscópicas de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 15), evidencia a formação do disseleneto. Entre 8,20 e 7,00 ppm encontram-se os sinais característicos ao sistema aromático da molécula. Em 8,09 ppm há um duplete ( $J = 8,8\text{ Hz}$ ) com integração para quatro hidrogênios referentes aos hidrogênios em posição *orto* à função ácida. Em 7,10 ppm há

<sup>1</sup> Espectros de IV e de RMN relativos aos demais compostos do **Grupo A** podem ser encontrados na sessão de Anexos.

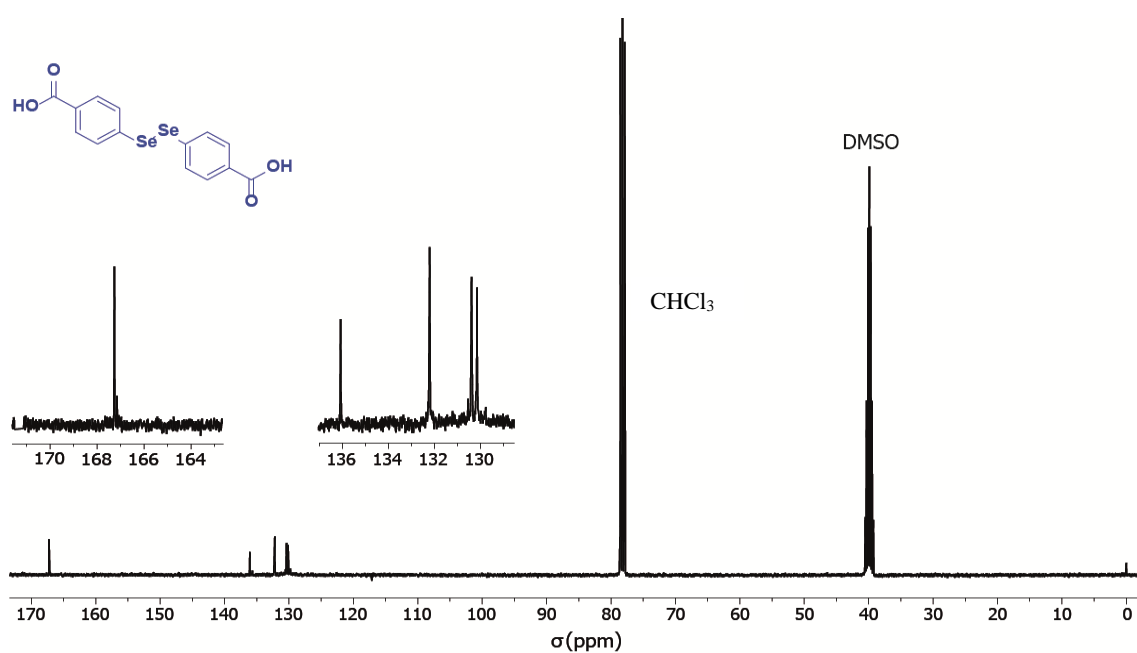


um duplete ( $J = 8,8$  Hz), com integração para quatro hidrogênios, atribuído aos hidrogênios na posição *meta* à função ácida.



**Figura 15.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do composto **20** sintetizado.

Em relação ao espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 16), os cinco sinais referentes aos carbonos da molécula são observados corroborando com a formação do monômero aromático.

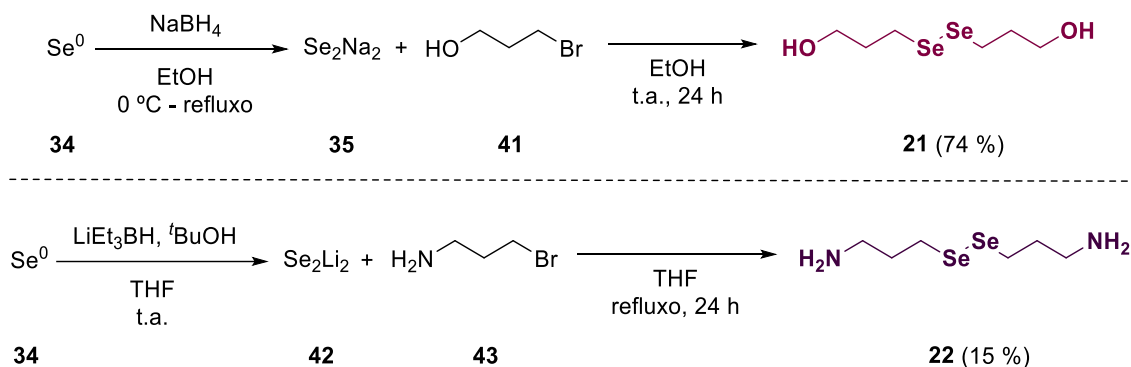


**Figura 16.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  (100 MHz) do composto **20** sintetizado.

Em 167,1 ppm é observado o sinal referente ao carbono carbonílico da função ácida e em 136,0 e 132,2 ppm estão os sinais referentes aos carbonos ligados ao átomo de selênio e em posição *ipso* a função ácida, respectivamente. Já nas posições de 130,3 e 130,1 ppm podem ser vistos os carbonos do anel aromático, que correspondem respectivamente as posições *meta* e *orto* em relação a função ácida.

De modo a aumentar a gama de monômeros contendo selênio, uma variação metodológica foi aplicada para a obtenção de uma nova classe de compostos. Deste modo, foi desenvolvido um segundo grupo de disselenetos contendo grupamentos nucleofílicos como bifuncionalidade (**Grupo B**). Os monômeros **21** e **22** foram escolhidos por apresentarem estruturas simples e muito semelhantes com outras previamente aplicadas em reações de policondensação. Além disso, Xu e colaboradores<sup>59</sup> já demonstraram previamente que disselenetos com funcionalidade hidroxila podem atuar como comonômeros ou agentes de extensão de cadeia em reações de polimerização em etapas para síntese de PUs com propriedades de autocura.

Para a obtenção do composto **21** (Esquema 10a), o brometo precursor **41** foi reagido com uma espécie nucleofílica de disseleneto de sódio através de um mecanismo do tipo  $S_N2$ , formada previamente *in situ* pela reação entre selênio elementar e borohidreto de sódio, em uma solução de etanol,<sup>87a,b</sup> obtendo-se um rendimento de 74%. Já para o composto **22** (Esquema 10b), o processo sintético empregado ocorre através de um mecanismo semelhante ao anterior ( $S_N2$ ), entretanto o mecanismo envolve a reação do brometo correspondente **43** com uma espécie nucleofílica de disseleneto de lítio, obtida *in situ* pela reação entre selênio elementar e trietilborohidreto de lítio, em uma solução de *tert*-butanol e THF,<sup>87c</sup> tendo um rendimento de 15%.

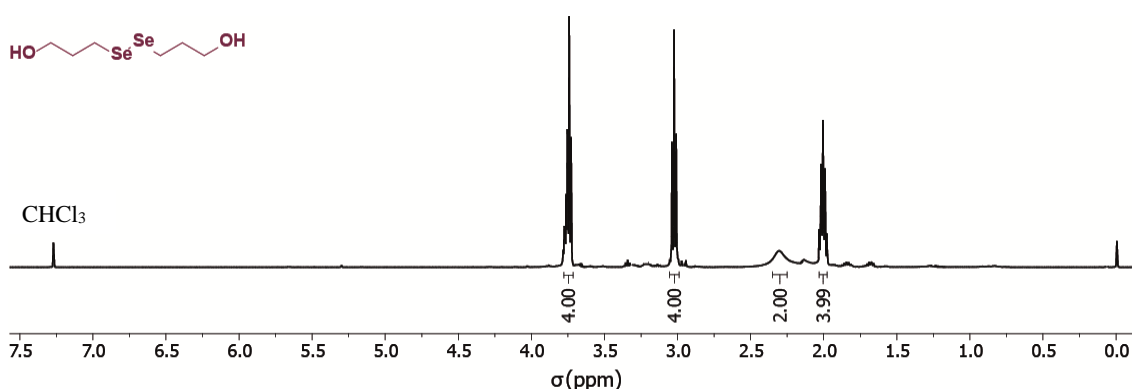


**Esquema 10.** Processos reacionais empregados na síntese dos disselenetos **21** e **22** utilizados como monômeros.

As reações de síntese dos monômeros alifáticos **21** e **22** foram realizadas empregando métodos que utilizam diferentes espécies nucleofílicas de selênio para a obtenção dos produtos. Como pode ser observada, a síntese do monômero **21** apresentou resultados melhores em comparação à síntese do monômero **22**, possivelmente devido as diferentes condições reacionais de um método em relação ao outro. Aliado a isso, fatores como a elevada interação entre as espécies e a silicagel da coluna cromatográfica e a difícil separação entre produtos e subprodutos, principalmente do composto **22**, contribuíram significativamente na diminuição dos rendimentos dos produtos isolados.

Todos os monômeros foram caracterizados de modo a confirmar a obtenção das espécies de interesse. A título de exemplo, as Figuras 17 e 18 trazem as atribuições dos sinais dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **21**, que serão discutidos como representantes dos monômeros do **Grupo B**.<sup>ii</sup>

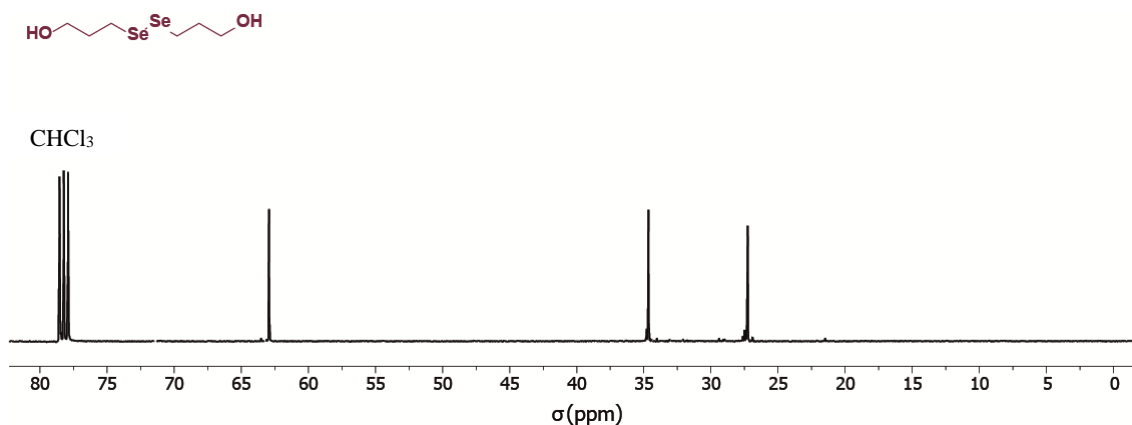
Analisando o espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 17), em 3,75 ppm encontra-se um tripleto ( $J = 6,1$  Hz), com integração para quatro hidrogênios, referente aos hidrogênios dos carbonos vizinhos às funções hidroxilas. Outro tripleto pode ser observado em 3,03 ppm ( $J = 7,2$  Hz), com integração para quatro hidrogênios, referente aos hidrogênios dos carbonos vizinhos aos átomos de selênio. Já em 2,03-1,98 ppm existe um multipletto, com integração referente a quatro hidrogênios, atribuído aos hidrogênios da posição  $\beta$  em relação a hidroxila. Além destes, um sinal largo é observado em 2,31 ppm referente aos dois hidrogênios da função hidroxila.



**Figura 17.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do composto **21** sintetizado.

<sup>ii</sup> Espectros de IV-ATR relativos aos compostos do **Grupo B** podem ser encontrados na sessão de Anexos.

Já em relação ao espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 18), os três sinais referentes aos seis carbonos da estrutura molecular podem ser observados. Em 62,9 ppm é possível observar o sinal relativo aos carbonos vizinhos a função hidroxila e em 34,6 e 27,3 ppm, são observados os sinais relativos aos carbonos vizinhos aos átomos de selênio e da posição  $\beta$  em relação a hidroxila, respectivamente.

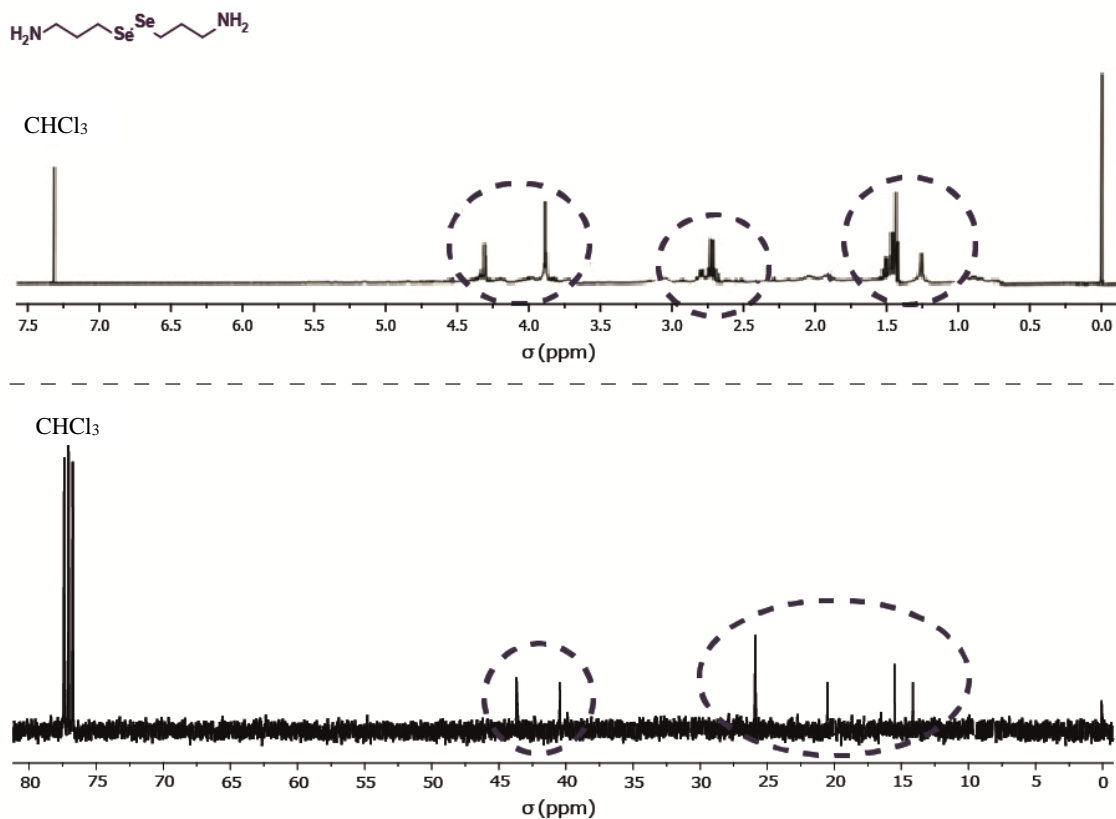


**Figura 18.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em CDCl<sub>3</sub> (100 MHz) do composto **21** sintetizado.

Embora o produto **21** tenha sido obtido com considerável grau de pureza, a purificação do monômero **22** não apresentou a mesma eficiência, principalmente devido à proximidade de polaridade entre o disseleneto formado e o brometo precursor. Como pode ser observado nos destaques da Figura 19, o espectro apresenta sinais de grande proporção referentes tanto ao produto quanto ao material de partida, onde dentre estes, os sinais relativos ao disseleneto são vistos em 3,78 ppm, referente aos hidrogênios ligados aos carbonos vizinhos às funções amina, e nas regiões entre 2,79-2,62 e 1,54-1,43 ppm, multipletos relativos aos hidrogênios das posições vizinhas aos átomos de selênio e contidos na posição intermediária da molécula, respectivamente. Além destes, em 1,26 ppm também pode ser observado um único sinal referente tanto aos hidrogênios da função amina do produto quanto do material de partida. Do mesmo modo, os sinais relativos aos carbonos ligados as funções amina, aos átomos de selênio e internos a cadeia, respectivamente em 43,4, 26,3 e 15,8 ppm, aparecem juntos com os sinais relativos ao material de partida.

Dentro dessa perspectiva, o emprego do monômero **22** nos processos de polimerização se torna inviável, uma vez que o material de partida pode vir a atuar como contaminante nas reações de policondensação e levar à formação de cadeias com

baixas massas molares. Sendo assim, dos representantes do **Grupo B**, apenas o monômero **21** foi empregado nos posteriores processos de polimerização que serão discutidos nos capítulos posteriores.

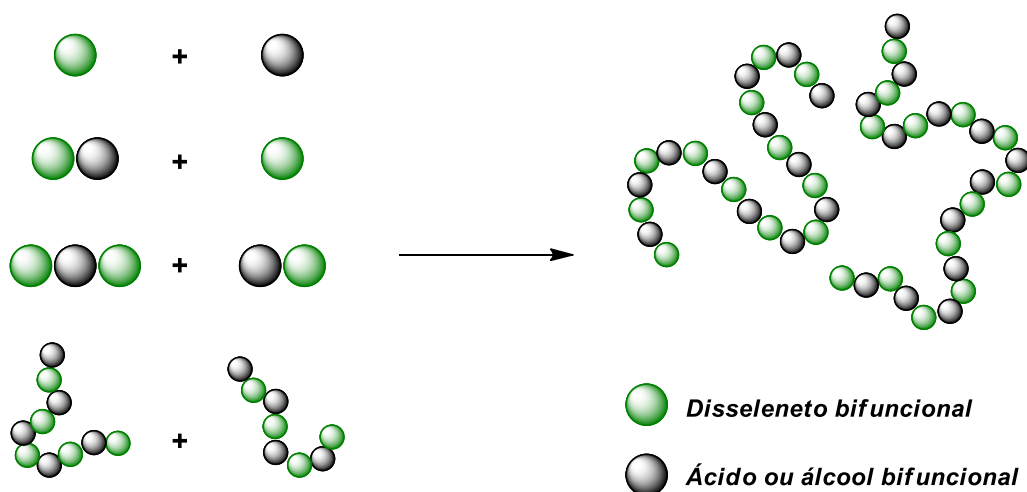


**Figura 19.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) e RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  do composto **22** sintetizado.

De um modo geral, as sínteses dos monômeros levaram a resultados bastante satisfatórios, onde uma série de compostos bifuncionais com diferentes estruturas, e até então não aplicados em reações de polimerização, foram obtidos com sucesso. Deste modo, empregando processos sintéticos que levam a bons rendimentos e fáceis processos de purificação, o presente trabalho auxilia na criação de um robusto protocolo para o desenvolvimento de novos monômeros aplicáveis em reações de policondensação.

## 5.2 Síntese e caracterização de homopolímeros contendo selênio

O mecanismo para a formação dos potenciais PDSe aqui desenvolvidos, apresentada no Esquema 11 na forma de estruturas genéricas, esquematiza o modo de crescimento das cadeias deste tipo de polímero. Seu mecanismo de formação envolve processos reacionais em etapas com um crescimento de massa molar lento, onde a obtenção da cadeia final passa pela combinação sequencial entre cadeias menores de mais baixa massa ou macromonômeros. Por sua vez, os macromonômeros são formados através de reações entre monômeros que levam a formação de dímeros, e combinações destes com outros monômeros e/ou outros dímeros, formando trímeros, tetrâmeros e assim sucessivamente.<sup>90</sup>



**Esquema 11.** Processo de crescimento de cadeias poliméricas via polimerização em etapas para os potenciais PDSe.

De um modo geral, a síntese proposta para os materiais é de fácil execução e possibilita a obtenção de estruturas poliméricas funcionais e complexas em apenas uma ou duas etapas reacionais. Os métodos de polimerização empregados foram concentrados em dois tipos principais, em solução e em massa, de modo a buscar o melhor controle sobre o meio reacional e, assim, garantir uma maior regularidade estrutural.

Além disso, as reações foram conduzidas de modo a manter os terminais de cadeia ativos, possibilitando assim que estes possam servir posteriormente como ponto

de partida para novas reações de interesse, como por exemplo, modificações funcionais ou acoplamentos com outras espécies. Deste modo, os métodos aqui empregados auxiliam na criação de um protocolo sintético robusto para a síntese de novas estruturas poliméricas com propriedades de autocura e com possibilidades de aplicação em diversas áreas.

### *5.2.1 Polimerização em solução*

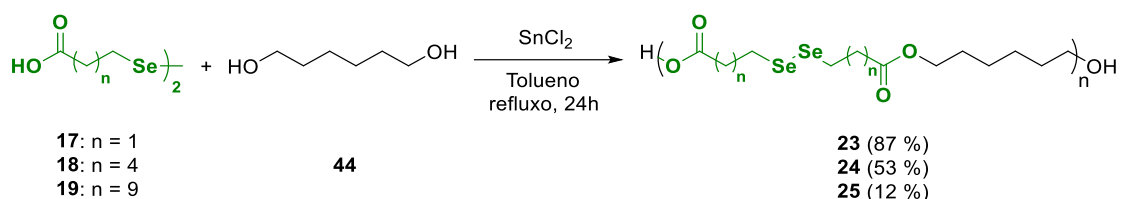
A primeira etapa de obtenção dos PDSe foi desenvolvida empregando o processo de polimerização por solução com remoção de água via formação de azeótropo água-tolueno. Este método de polimerização é especialmente atrativo em reações de policondensação devido às características da reação, onde a remoção do subproduto é facilitada pela formação do azeótropo e desloca o equilíbrio em direção ao crescimento da cadeia polimérica.

Estes processos têm por característica o emprego de solventes capazes de formar azeótropos que facilitem o deslocamento dos equilíbrios existentes, onde ele atua tanto na solubilização dos monômeros, podendo também solubilizar o polímero formado, quanto tornando o meio reacional mais homogêneo, isotérmico e inerte a agentes externos devido à atmosfera criada pelo vapor formado. Deste modo, processos como transferência de calor e elevação de viscosidade são bastante minimizados e auxiliam na obtenção de um material com maior homogeneidade estrutural.<sup>88a-c</sup>

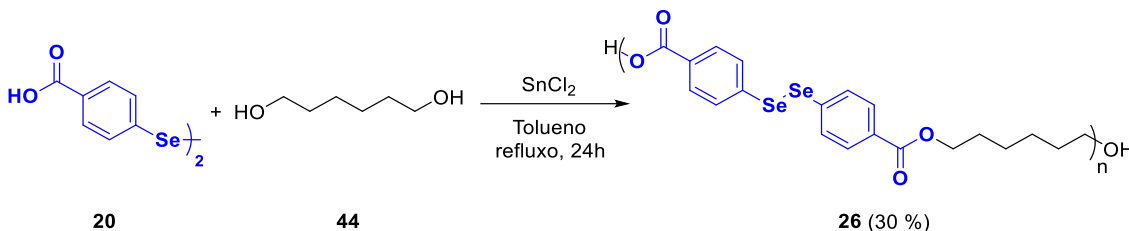
### *Síntese e caracterização estrutural*

As reações de polimerização em solução foram realizadas empregando exclusivamente os monômeros do **Grupo A** através de procedimentos experimentais estabelecidos na literatura.<sup>88d,f</sup> Cada um dos diácidos **17-20** foi reagido com o álcool bifuncional 1,6-hexanodiol, em proporção estequiométrica, na presença de cloreto de estanho (II) como espécie catalítica e empregando tolueno seco como solvente (Esquema 12).

a) síntese dos PDSe alifáticos lineares



b) síntese do PDSe aromático linear



**Esquema 12.** Processos de polimerização em solução empregados na síntese dos PDSe 23-26.

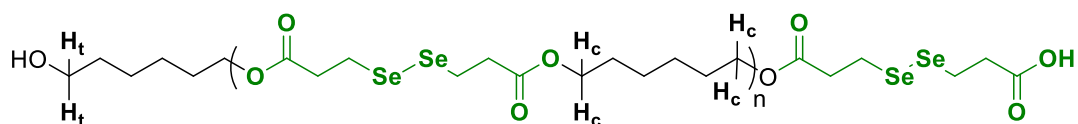
A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas reações de polimerização por solução dos monômeros do **Grupo A**, onde a determinação de  $M_n$  foi realizada por RMN  $^1\text{H}$  através das Equações 3 e 4. Foram utilizadas para a determinação de GP e  $M_n$  as áreas referentes aos hidrogênios vizinhos ao oxigênio da função éster da cadeia principal ( $H_c$ ) e os hidrogênios vizinhos à função álcool do grupo terminal ( $H_t$ ), exemplificados na estrutura do polímero **23** (Figura 20).

**Tabela 1.** Resultados de GP,  $M_n$  e rendimentos obtidos para os PDSe **23-26** sintetizados pelo método de polimerização em solução.

Polímero	Ácido	GP <sup>a</sup>	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	Rendimento <sup>b</sup> (%)
P(DSeDPa HDO) <b>23</b>	<b>17</b>	35	7150	87
P(DSeHDA HDO) <b>24</b>	<b>18</b>	25	6125	53
P(DSeDUDA HDO) <b>25</b>	<b>19</b>	9	3125	12
P(DSeDBZA HDO) <b>26</b>	<b>20</b>	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	30

a) Determinado a partir de RMN  $^1\text{H}$ ; b) Rendimento relacionado a massa de polímero recuperada; c) GP e  $M_n$  não determinados por interferência de solvente (DMSO- $d_6$ ).

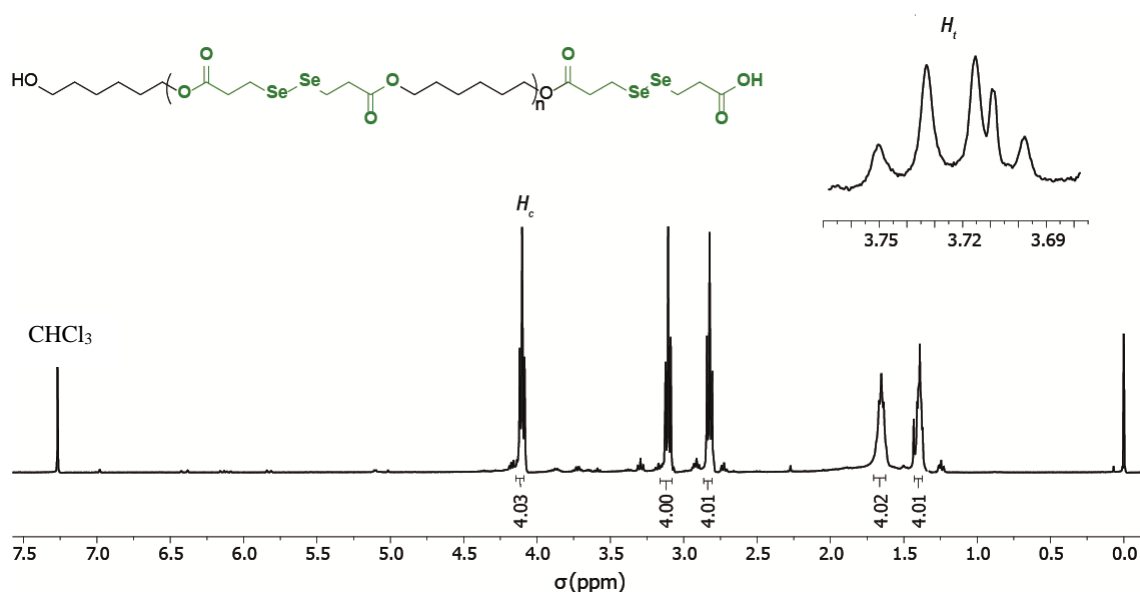




**Figura 20.** Estrutura dos PDSe **23** e **23b** sintetizados com os hidrogênios  $H_c$  e  $H_t$  destacados.

De um modo geral, para todos os processos reacionais foi possível observar a formação das estruturas poliméricas, onde as reações apresentaram em sua maioria rendimentos moderados a bons dependendo da natureza dos monômeros empregados. Além disso, dependendo da natureza estrutural das cadeias formadas, diferentes comportamentos de solubilidade foram obtidos, o que impactou diretamente na caracterização dessas estruturas.

Para os PDSe alifáticos **23-25**, através das análises de RMN  $^1\text{H}$  é possível tanto comprovar a formação dos polímeros quanto determinar os valores de GP e  $M_n$  dessas estruturas. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  referente ao PDSe **23** é apresentado na Figura 21 como representante dos PDSe alifáticos obtidos por solução.



**Figura 21.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **23** sintetizado pelo método de polimerização em solução.

Analisando o espectro do polímero, é possível observar os cinco sinais característicos da unidade estrutural, além de sinais referentes às terminações. Em 4,10

ppm há um tripleto ( $J = 6,7$  Hz) com integração para quatro hidrogênios referentes aos hidrogênios dos carbonos vizinhos aos oxigênios das funções ésteres. Nas regiões intermediárias do espectro, são observados os sinais oriundos do monômero ácido, onde em 3,11 ppm é observado um tripleto ( $J = 7,2$  Hz), com integração para quatro hidrogênios, atribuído aos hidrogênios dos carbonos vizinhos aos átomos de selênio e em 2,82 ppm ( $J = 7,2$  Hz) é observado outro tripleto referente aos sinais dos quatro hidrogênios dos carbonos vizinhos às funções carbonílicas. Já nas regiões mais blindadas do espectro, são observados os sinais relativos aos demais hidrogênios oriundos do monômero álcool, onde entre 1,68 e 1,33 ppm estão contidos dois multipletos com integração para quatro hidrogênios cada.

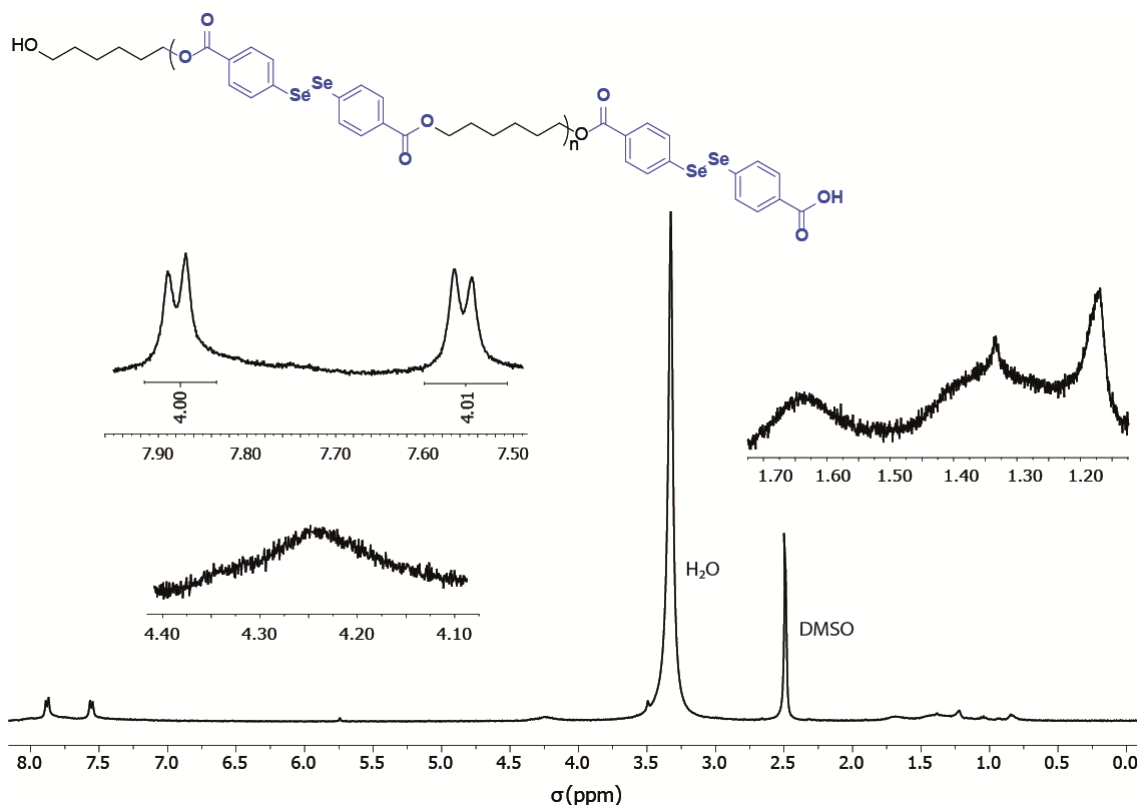
Além dos sinais referentes aos hidrogênios das unidades repetitivas, também são observados no espectro pequenos sinais referentes às unidades terminais, onde o multipletto centrado em 3,72 ppm, relativo aos dois hidrogênios vizinhos a hidroxila terminal, é empregado na determinação dos valores de GP e  $M_n$ . De modo a garantir a melhor resolução, a proporção entre os sinais em 4,10 ppm ( $H_c$ ) e 3,71 ppm ( $H_t$ ), empregada nos cálculos, foi tomada via software.<sup>iii</sup>

De um modo geral, com base nos resultados obtidos foi possível observar que quanto maiores são os tamanhos de cadeia ácida empregada, menores são os valores de GP e  $M_n$  obtidos para os polímeros. Embora em processos de polimerização os tamanhos de cadeia não afetem as reatividades dos grupos funcionais,<sup>90</sup> é possível que a presença da ligação Se-Se possa exercer alguma influência sobre a termodinâmica do processo e conseqüentemente afete a reatividade desses compostos, podendo contribuir para tais observações. Entretanto, estudos teóricos aprofundados precisam ser realizados para investigar essas relações.

Diferentemente das estruturas alifáticas, as mesmas considerações a respeito da análise de RMN  $^1\text{H}$  não se aplicam ao polímero **26**, derivado do monômero aromático **20**. Devido à baixa solubilidade da amostra em diferentes solventes, as integrações dos sinais empregados na determinação de GP e  $M_n$  não foram possíveis. Entretanto, mesmo que com uma baixa resolução, a formação do polímero é corroborada pelo aparecimento dos sinais referentes a todos os hidrogênios da unidade estrutural (Figura 22).

---

<sup>iii</sup>  $A_{H_c} = 33,2$  e  $A_{H_t} = 1,0$ ; Espectros de RMN  $^1\text{H}$  e respectivas áreas dos hidrogênios  $H_c$  e  $H_t$  relativos aos demais PDSe alifáticos podem ser encontrados na sessão de Anexos.



**Figura 22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{DMSO-}d_6$  (400 MHz) do PDSe **26** sintetizado pelo método de polimerização em solução.

Os sinais oriundos do sistema aromático podem ser vistos como dois dupletos em 7,88 ppm ( $J = 8,1$  Hz) e 7,56 ppm ( $J = 7,7$  Hz) com integração para quatro hidrogênios cada. Já os sinais referentes aos demais hidrogênios se encontram nas regiões típicas também observadas nos demais polímeros alifáticos, entretanto a resolução dos sinais não permite sua quantificação com precisão. Referentes a esses sinais, dois sinais largos são observados no espectro em 4,23 e 1,69 ppm e um multiplete é visto na região entre 1,38 e 1,22 ppm, relativos respectivamente aos hidrogênios próximos a função éster e mais internos a cadeia.

### *Caracterização térmica*

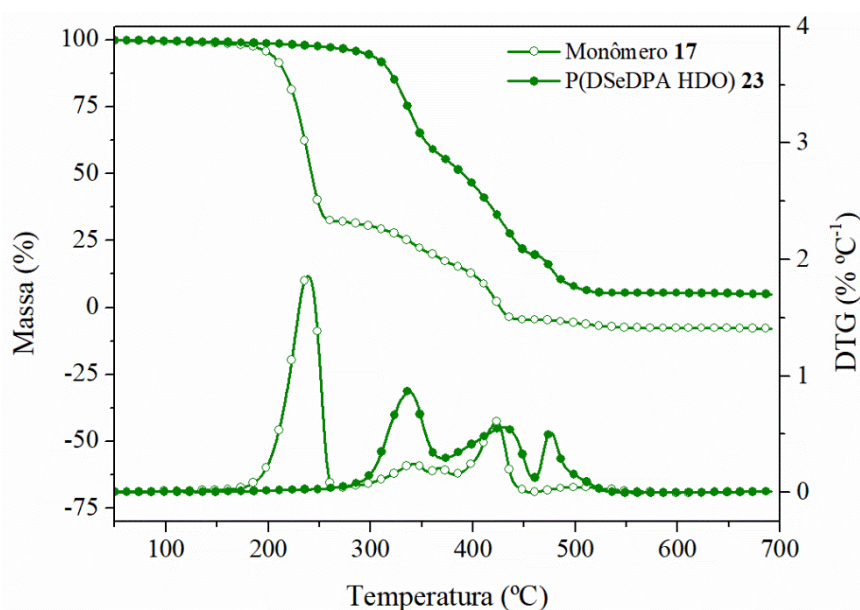
Após a obtenção das diferentes estruturas poliméricas acima discutidas, o processo de desenvolvimento dos PDSe foi continuado através das determinações de estabilidade e transições térmicas. Os PDSe **23-26** sintetizados foram avaliados tanto por análises de TGA quanto de DSC, onde os resultados são apresentados na Tabela 2 e nas Figuras 23-25 e 27.

**Tabela 2.** Resultados de TGA e DSC para os PDSe **23-26** sintetizados pelo método de polimerização em solução.

Polímero	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	Resíduo <sup>a</sup> (%)	T <sub>g</sub> (°C)
<b>P(DSeDPA HDO) 23</b>	315	338	5,4	-51
<b>P(DSeHDA HDO) 24</b>	323	346	1,7	-65
<b>P(DSeDUDA HDO) 25</b>	212	334	3,0	NO <sup>b</sup>
<b>P(DSeDBZA HDO) 26</b>	303	392	42,0	NO <sup>b</sup>

a) Dados determinados a partir do resíduo das curvas de TGA a 600 °C; b) Transição térmica não observada.

Corroborando os resultados obtidos por RMN <sup>1</sup>H, a formação dos PDSe pode ser confirmada através das análises de TGA. Como representante da família dos polímeros alifáticos, a Figura 23 traz um comparativo entre o perfil de perda de massa do monômero **17** e do PDSe correspondente **23**.



**Figura 23.** Curvas de perda de massa e DTG para o monômero **17** e o respectivo PDSe **23** sintetizado pelo método de polimerização em solução.

Comparando as curvas, podem ser observadas todas as perdas de massa características da curva do monômero no perfil de degradação do polímero, onde o valor

de  $T_p$  aparece deslocado em aproximadamente 100 °C, corroborando com o esperado para estruturas com maior massa. Além destas perdas características do disseleneto, mais uma região de perda de massa é observada, sendo essa associada às frações da cadeia derivadas do monômero álcool.

Apesar de a literatura não apresentar discussões específicas sobre a natureza dos mecanismos envolvidos na degradação destas estruturas contendo selênio, é possível apresentar uma proposta de mecanismo de degradação baseada nas discussões encontrados em diferentes trabalhos que estudam compostos orgânicos contendo selênio e poliésteres individualmente.<sup>91,92</sup>

Na primeira região de decomposição encontrada nos termogramas, atribuída principalmente a decomposição das frações de cadeia contendo selênio, possivelmente o processo de decomposição passa por um evento envolvendo diretamente os átomos de selênio seguido por um processo radicalar propagante através da cadeia.<sup>91</sup> Uma vez que as ligações Se-Se são bastante lábeis e podem ser facilmente quebradas, com o aumento da temperatura ocorre uma cisão homolítica dessas ligações e uma série de radicais livres é formado ao longo da estrutura.

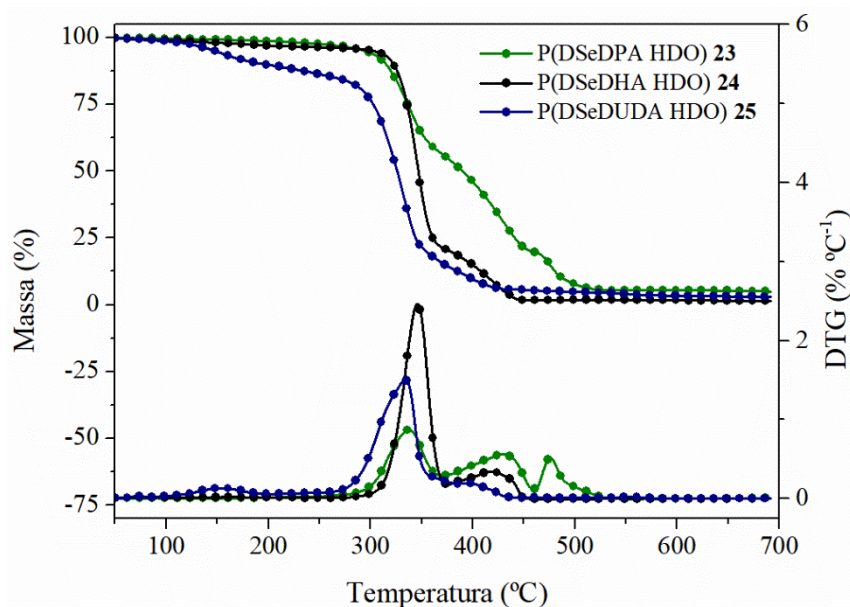
Com o contínuo aumento da temperatura, as decomposições se propagam e as ligações C-Se, que possuem energia de ligação mais baixas do que as demais remanescentes na cadeia, acabam se decompondo. Deste modo, uma espécie de selênio é liberada para o ambiente e outra espécie radicalar permanece na cadeia, fazendo assim com que processos degradativos se propaguem até que este radical seja consumido e sua influência não exerça mais efeito de degradação significativo.

Após a decomposição inicial referente as frações a base de selênio, ocorre então as decomposições relativas aos grupos ésteres, que possuem processos de degradação térmicos mais bem estabelecidos na literatura.<sup>92</sup> O processo de decomposição mais comum a estas estruturas são as cisões de cadeias aleatórias através de mecanismos de eliminação *cis*, também conhecidos como rearranjos de McLafferty. Nestes processos, o mecanismo de eliminação ocorre através de rearranjos intermoleculares que levam a formação de anéis termodinamicamente estabilizados. Deste modo, a cadeia se rompe levando a formação de duas frações de cadeia com terminações ácido carboxílico e éster alílico respectivamente.

Embora o mecanismo de degradação térmica mais comum para os poliésteres seja a eliminação *cis*, com o decorrer do processo a formação de subprodutos pode vir a catalisar outras degradações paralelas. Assim, reações envolvendo transesterificações,

desprotonações e eliminação  $\beta$  são processos que ocorrem em estágios mais avançados de decomposição, especialmente em maiores temperaturas.

Em relação à estabilidade térmica comparativa entre os compostos poliméricos, os PDSe apresentam características bastante distintas dependendo da sua estrutura. Os PDSe **23** e **24**, obtidos a partir dos monômeros alifáticos **17** e **18**, exibem uma estabilidade térmica bastante significativa, onde tanto o início dos processos de degradação ( $T_{10\%}$ ) quanto as maiores taxas de decomposição ( $T_p$ ) ocorrem na janela entre 300 e 350 °C. Além disso, analisando os perfis das curvas contidas na Figura 24, é possível observar que os processos de decomposição ocorrem em estreitas faixas de temperatura, onde até 80% da massa das amostras se decompõem na faixa entre 300 e 400 °C.



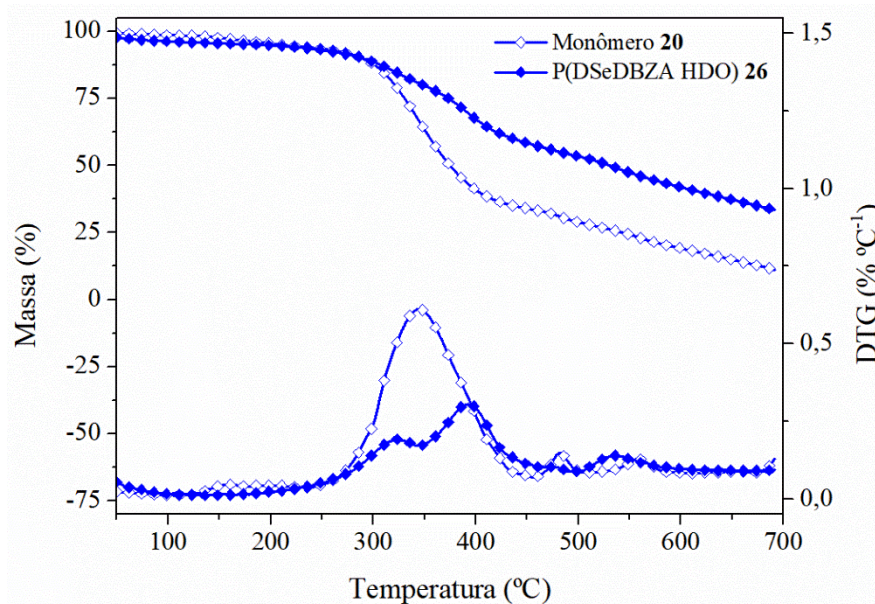
**Figura 24.** Curvas de perda de massa e DTG para os PDSe **23-25** sintetizados pelo método de polimerização em solução.

Já para o polímero **25**, oriundo do disseleneto alifático ácido **19**, valores mais baixos de  $T_{10\%}$  são observados. Possivelmente, uma vez que o processo de polimerização não foi tão eficiente quanto os outros, a menor estabilidade térmica para o início do processo de decomposição pode estar associada a cadeias menores ou oligômeros de massa mais baixa que não foram eficientemente removidos no processo de purificação. Entretanto, os valores obtidos para  $T_p$  são semelhantes aos outros

compostos da mesma classe, mostrando que as cadeias que tiveram um crescimento adequado apresentam uma maior estabilidade térmica em relação a sua decomposição.

Além destas perdas características, também é possível observar em todas as curvas regiões com menor perda de massa em temperaturas superiores a 400 °C, sendo que quanto maiores são as massas molares obtidas na síntese destes compostos, mais deslocadas para maiores temperaturas estão estas perdas.

Em relação ao PDSe aromático **26** (Figura 25), embora o início do ciclo de decomposição seja semelhante aos outros compostos, são encontradas temperaturas de degradação superiores a 500 °C correspondentes à decomposição dos sistemas aromáticos. Além disso, comparando os perfis das curvas do monômero **20** e do polímero **26**, é possível verificar que não existe uma diferença tão significativa entre as temperaturas de decomposição das duas espécies, diferente do que foi observado anteriormente para o composto alifático. Possivelmente, um baixo crescimento de massa do polímero pode ser responsável pelo efeito menos significativo. Entretanto, tanto a taxa mais lenta com que a decomposição ocorre quanto o maior resíduo indicam a formação de uma estrutura polimérica.



**Figura 25.** Curvas de perda de massa e DTG para o monômero **20** e o respectivo PDSe **26** sintetizado pelo método de polimerização em solução.

Já em relação ao perfil de perda de massa apresentado, é possível observar uma decomposição contínua do material ao longo da análise. Diferentemente do perfil que

foi obtido para as estruturas alifáticas, que apresentaram uma decomposição majoritária em uma faixa estreita de temperatura, a mudança no comportamento de decomposição pode estar diretamente relacionada com a estrutura e arranjo das cadeias poliméricas.

De acordo com diversos estudos, espécies contendo selênio possuem uma estabilização molecular bastante considerável quando são capazes de formar sobreposições orbitales efetivas com grupos que contenham elétrons disponíveis.<sup>91</sup> Deste modo, compostos que possuem esse tipo de comportamento apresentam naturalmente uma resistência térmica superior a compostos análogos que não apresentam.

Plano e colaboradores,<sup>91a</sup> avaliaram a decomposição de compostos contendo selênio por TGA e obtiveram perfis de perda de massa semelhantes aos obtidos nas análises dos PDSe alifáticos. Neste trabalho, os autores atribuem essa estabilização a uma interação orbitalar efetiva entre orbitais  $d$  vazios do selênio e pares de elétrons não ligantes presentes nos compostos ( $n_X \rightarrow d_{Se}$ ), apesar desta sobreposição não ser a interação energeticamente mais favorável.

De modo semelhante, os resultados de Tomoda e colaboradores também indicam este tipo de comportamento,<sup>91b,c</sup> onde os autores mostram que a estabilização pode se dar tanto através de interações inter- quanto intramoleculares. Entretanto, diferentemente do grupo de Plano, as interações propostas pelo grupo de Tomoda são mais bem aceitas, pois levam em consideração as interações entre os orbitais  $\sigma^*$  de uma ligação Se-X e os pares de elétrons não ligantes presentes no composto, onde a relação energética entre *HOMO* e *LUMO* é mais bem respeitada.

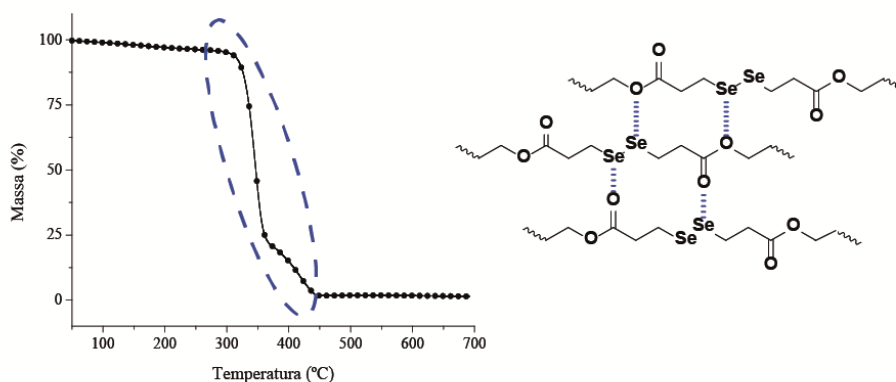
Dentro dessa perspectiva, é possível fazer uma relação entre os padrões de perda de massa observados para os PDSe e os arranjos que essas cadeias assumem no espaço. Possivelmente, os compostos alifáticos apresentam um padrão de decomposição estreito auxiliados pela flexibilidade das cadeias, que permitem conformações que levam a interações orbitales construtivas ( $n_O \rightarrow \sigma_{Se-X}^*$ ) (Figura 26). Deste modo, os processos de degradação térmicos, especialmente os mecanismos de eliminação *cis* típicos de poliésteres,<sup>93</sup> ocorrem simultaneamente e em uma faixa estreita acima da qual esse tipo de degradação naturalmente se iniciaria.

Já para o composto aromático, o mesmo padrão não é observado, onde uma decomposição bastante ampla pode ser visualizada. Possivelmente, o arranjo das cadeias impede com que as interações construtivas sejam alcançadas, onde tanto a rigidez

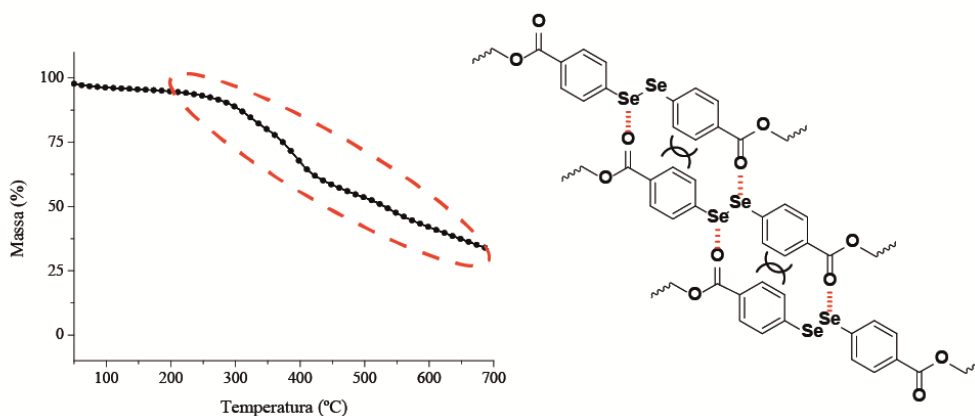


estrutural quanto o impedimento estérico causado pelos anéis aromáticos contribuem para isso.

### Interação Orbitalar Construtiva

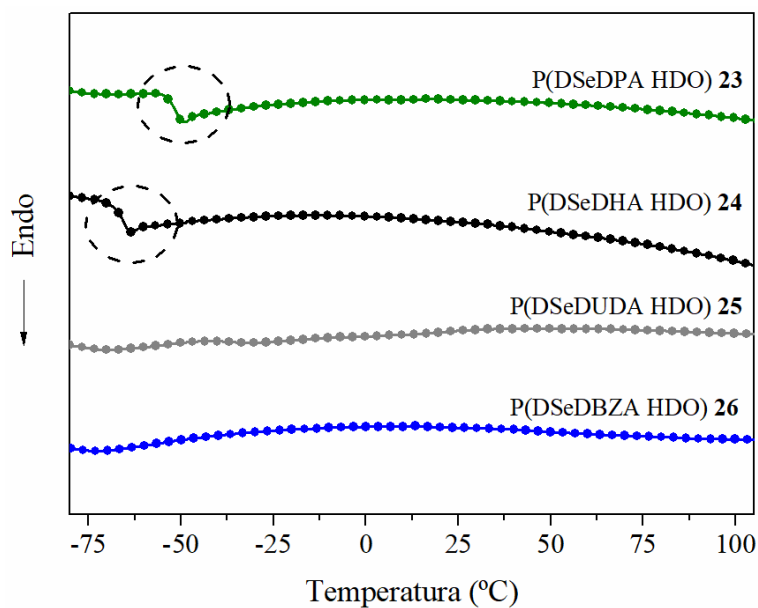


### Interação Orbitalar não Construtiva



**Figura 26.** Possíveis interações orbitales  $\sigma_{Se-X}^* \rightarrow n_O$  para os diferentes PDSe sintetizados.

Em relação às transições térmicas analisadas por DSC, observa-se através dos termogramas da Figura 27, diferentes comportamentos que dependem da natureza das amostras. De um modo geral, nenhum indício de transições referentes a estruturas cristalinas foi observado em nenhum momento. Para os compostos totalmente alifáticos **23-25**, apenas transições vítreas foram observadas, enquanto para o composto **26**, contendo a espécie aromática, nenhum tipo de transição foi detectado na faixa de temperatura analisada.



**Figura 27.** Curvas do segundo aquecimento de DSC para os PDSes **23-26** sintetizados pelo método de polimerização em solução.

Possivelmente, a presença do disseleneto na cadeia impede a formação de estruturas organizadas devido ao seu maior tamanho em comparação ao átomo de carbono. Assim, o arranjo lamelar é bastante dificultado e acaba gerando estruturas totalmente amorfas, em contraste com o que é observado para alguns poliésteres semicristalinos com tamanhos de cadeia análogos.<sup>94</sup>

Além disso, pode-se observar também que quanto maior é o tamanho da cadeia carbônica, menores são os valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ). Este comportamento pode ser facilmente explicado pelo aumento na mobilidade das cadeias, onde estruturas com unidades monoméricas maiores tendem a apresentar uma maior flexibilidade, alcançando o estado móvel sob menores energias. Por esta razão, não é possível observar essa transição para o PDSes **25**, que possui maior tamanho de unidade monomérica, uma vez que a  $T_g$  deve estar abaixo da janela de varredura do equipamento.

Em relação ao PDSes **26**, nenhum evento térmico foi detectado ao longo das análises de DSC, que para este polímero foram realizadas também sob diferentes taxas de aquecimento e resfriamento de modo a investigar a influência do ciclo sob as possíveis transições. Conforme já previsto e previamente discutido na análise do perfil de degradação obtido por TGA, a presença dos anéis aromáticos na cadeia principal do polímero tornou a estrutura bastante rígida, impedindo assim que o composto apresente

qualquer tipo de transição térmica aparente até os 200 °C. É possível que exista algum evento térmico acima desta temperatura, entretanto devido aos processos de decomposição serem muito próximos a essa região, sinais característicos de transições térmicas não foram observados.

Embora todas as estruturas poliméricas tenham sido obtidas com sucesso através do método de polimerização em solução, as propriedades físicas obtidas acabam limitando a realização dos ensaios de autocura. Isso ocorre tanto pela flexibilidade excessiva dos PDSe alifáticos, onde a difusão das cadeias é muito considerável e sobrepõe o efeito covalente, quanto devido à elevada rigidez do PDSe aromático, que não possui mobilidade suficiente para promover a aproximação entre os grupamentos rompidos das diferentes cadeias.

Dentro dessa perspectiva, o emprego de ajustes experimentais que levem a materiais com características mais próximas as desejadas se faz necessário. Sendo assim, uma das alternativas possíveis é o emprego de métodos sintéticos que promovam maiores crescimentos de cadeia. Deste modo, espera-se que as estruturas poliméricas possam apresentar uma maior estruturação física, gerada principalmente a partir dos entrelaçamentos mais efetivos entre cadeias de maior tamanho.

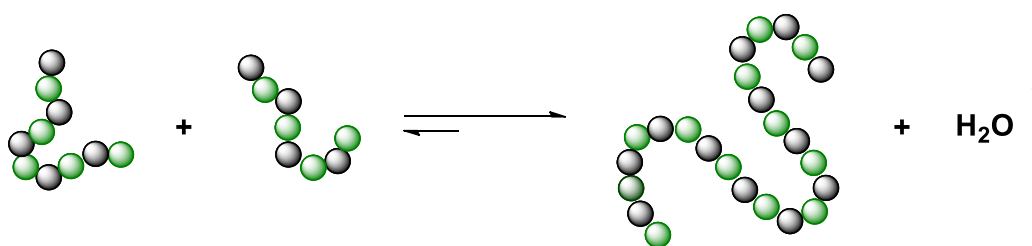
### 5.2.2 Polimerização em massa

Como alternativa para contornar os problemas encontrados no processo de desidratação azeotrópica e elevar as massas obtidas, o processo de polimerização em massa foi escolhido. Este processo tem por característica o uso de pequenas quantidades ou nenhum solvente, sendo que o próprio monômero no estado fundido auxilia no processo de homogeneidade do meio.

O processo possui vantagens em relação ao crescimento da cadeia na síntese de polímeros, pois eleva a concentração local de monômeros, aumentando a taxa de crescimento. Entretanto, diferentemente dos processos contendo solvente, a transferência de calor é severamente afetada com o progresso da reação. Assim que a viscosidade do meio se eleva, pontos de calor gerados pelo aquecimento fornecido ao meio ou mesmo o próprio andamento da reação se concentram e não são dissipados, podendo levar a degradação das cadeias polimerizadas.<sup>88e-g,89</sup>

Diferentemente dos sistemas por desidratação azeotrópica, onde a remoção de água é lenta e pouco eficiente, nos sistemas em massa existe a possibilidade de

aplicação de vácuo no sistema. A redução de pressão faz com que a água seja rapidamente removida após sua formação, fazendo com que o equilíbrio esteja sempre deslocado em direção à formação do PDSe (Esquema 13). Além disso, sabe-se que um dos fatores determinantes para o crescimento de  $M_n$  em reações de policondensação é a eficiência com que o equilíbrio químico é deslocado. Sendo assim, sistemas em que o subproduto da reação é removido do meio tendem a possuir uma maior taxa de polimerização em relação a outros convencionais.



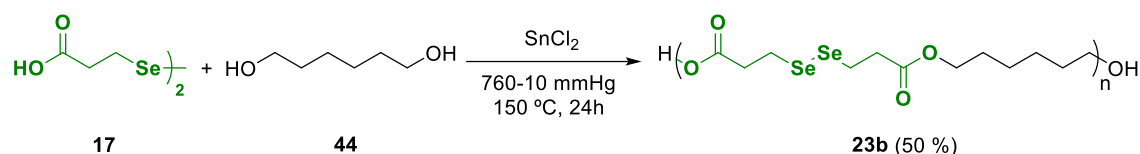
**Esquema 13.** Processo de crescimento de cadeias poliméricas com deslocamento de equilíbrio para formação dos potenciais PDSe.

#### *Síntese e caracterização estrutural*

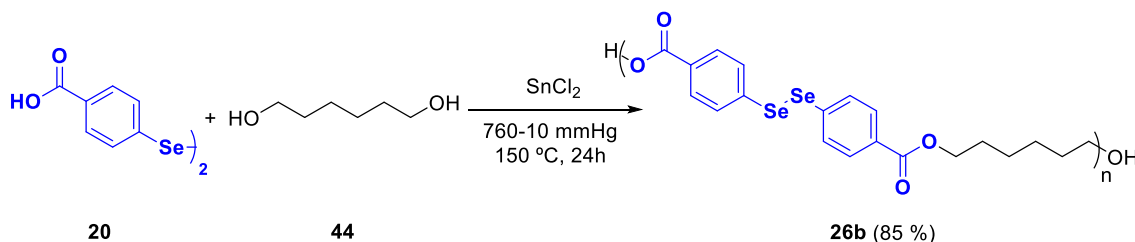
Dentro dessa perspectiva, os processos sintéticos para a polimerização em massa dos PDSe foram conduzidos em duas etapas principais. Primeiramente, os monômeros foram aquecidos acima de sua temperatura de fusão e em atmosfera aberta, de modo a levar a pré-formação de oligômeros de baixa massa molar e remover o excesso de subprodutos liberados no período inicial de reação. Após esta etapa, foi empregada então uma redução gradativa da pressão ao longo do tempo, com diminuições periódicas até que a pressão chegasse a 24 mmHg, de modo a minimizar a remoção de macromônmeros e espécies de menor massa juntamente com a água.

Com base nos resultados anteriores, as sínteses dos PDSe foram realizadas empregando um exemplo de cada tipo de monômero do **grupo A**, onde dentre os compostos alifáticos, a escolha do monômero **17** ocorreu devido ao seu melhor resultado no processo em solução. O Esquema 14 apresenta os esquemas de síntese dos PDSe **23b** e **26b**.

a) síntese do PDSe alifático linear 23b



b) síntese do PDSe aromático linear 26b



**Esquema 14.** Processos de polimerização em massa empregados na síntese dos PDSe **23b** e **26b**.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos na síntese dos PDSe empregando os mesmos parâmetros definidos anteriormente. Com base nos resultados, é possível observar que o método de polimerização em massa é bastante eficiente na formação dos polímeros em comparação aos polímeros análogos obtidos pelo método de desidratação azeotrópica (Tabela 1).

**Tabela 3.** Resultados de GP,  $M_n$  e rendimentos obtidos para os PDSe **23b** e **26b** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

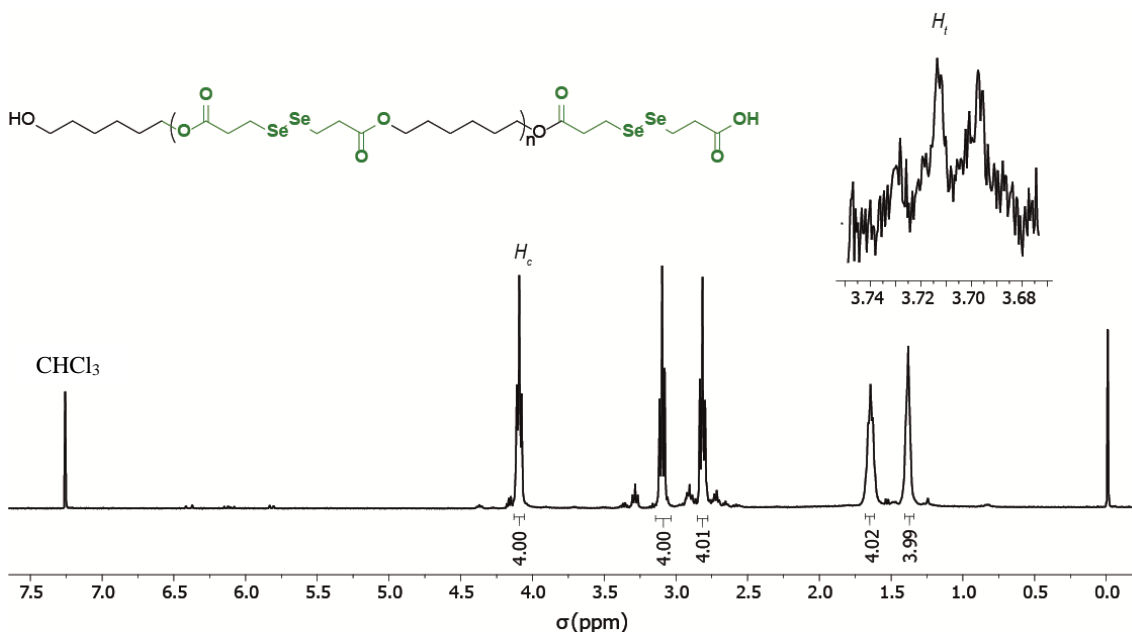
Polímero	Ácido	GP <sup>a</sup>	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	Rendimento <sup>b</sup> (%)
P(DSeDPA HDO) <b>23b</b>	<b>17</b>	88	17600	50
P(DSeDBZA HDO) <b>26b</b>	<b>20</b>	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	85

a) Determinado a partir de RMN <sup>1</sup>H; b) Rendimento relacionado a massa de polímero recuperada; c) GP e  $M_n$  não determinados por efeito de solubilidade.

Em relação ao polímero alifático **23b**, observa-se uma elevação bastante significativa nos valores de GP e  $M_n$ , como previamente esperado, onde a determinação

da relação entre os hidrogênios  $H_c$  e  $H_t$  apresentados anteriormente na Figura 20, já se torna bastante difícil pela técnica de RMN  $^1\text{H}$ .

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  referentes a estrutura do polímero **23b** são apresentados nas Figuras 28 e 29, e suas atribuições relativas aos vinte hidrogênios e doze carbonos da unidade monomérica, distribuídos respectivamente em cinco e nove sinais, são apresentadas abaixo.<sup>iv</sup>



**Figura 28.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **23b** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

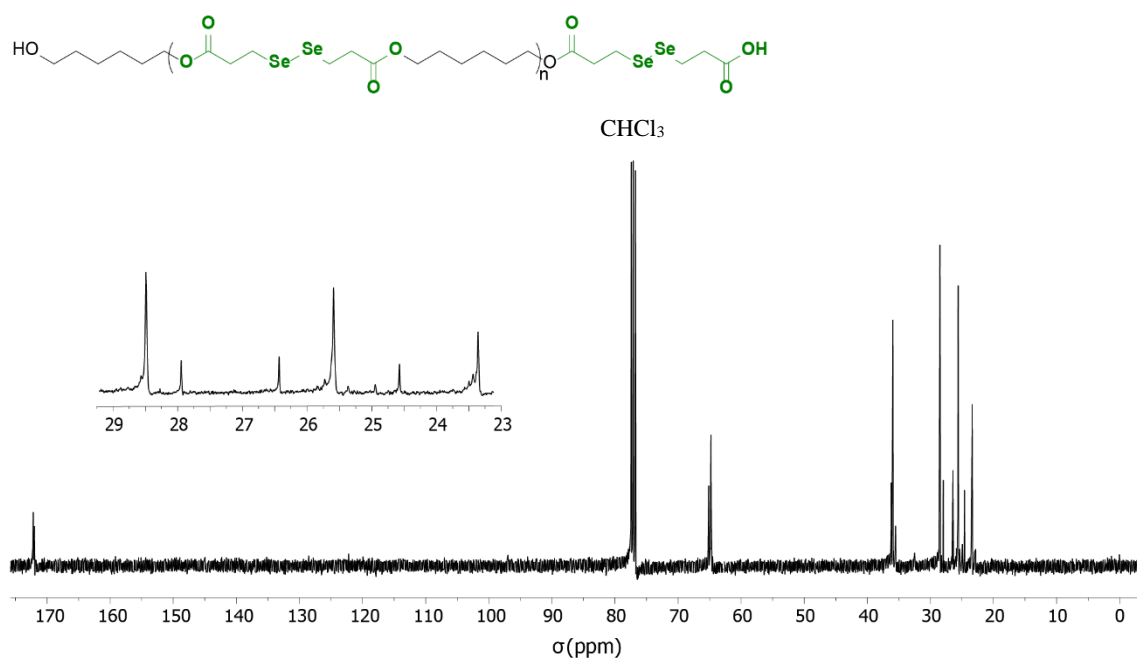
Em 4,10 ppm há um tripleto ( $J = 6,6$  Hz) com integração para quatro hidrogênios referente aos hidrogênios do carbono vizinho à função éster da unidade repetitiva. Os sinais referentes aos oito hidrogênios oriundos do disseleneto aparecem na forma de dois tripletos ( $J = 7,2$  Hz) em 3,11 e 2,82 ppm, correspondendo respectivamente aos hidrogênios ligados aos carbonos vizinhos aos átomos de selênio e vizinhos aos carbonos carbonílicos. Já na região entre 1,68-1,33 ppm, são observados dois multipletos, referentes aos oito hidrogênios oriundos das posições mais internas do álcool.

Em relação às determinações de GP e  $M_n$ , a mesma comparação entre os sinais em 4,10 ppm ( $H_c$ ) e 3,72 ppm ( $H_t$ ) foi empregada. Embora a determinação das áreas dos

<sup>iv</sup> Espectro de IV-ATR relativo PDSe **23b** pode ser encontrado na sessão de Anexos.

$H_t$  não seja tão fácil quanto a do produto obtido pelo processo em solução, com o emprego do software do equipamento a sua proporção pode ser determinada.<sup>v</sup>

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 29), os sinais relativos a todos os carbonos das unidades repetitivas podem ser observados. Em 172,2 ppm está o sinal relativo aos carbonos carbonílicos, enquanto em 64,8 e 35,9 ppm encontram-se os sinais relativos aos carbonos ligados aos oxigênios das funções ésteres e ligados aos átomos de selênio, respectivamente. Já os demais sinais, referentes aos carbonos internos da cadeia, podem ser observados em 28,5, 28,0, 26,4, 25,6, 24,6 e 23,4 ppm. Além destes, é possível observar também sinais em posições bastante próximas a essas relatadas, sendo estes relativos principalmente aos terminais de cadeia.



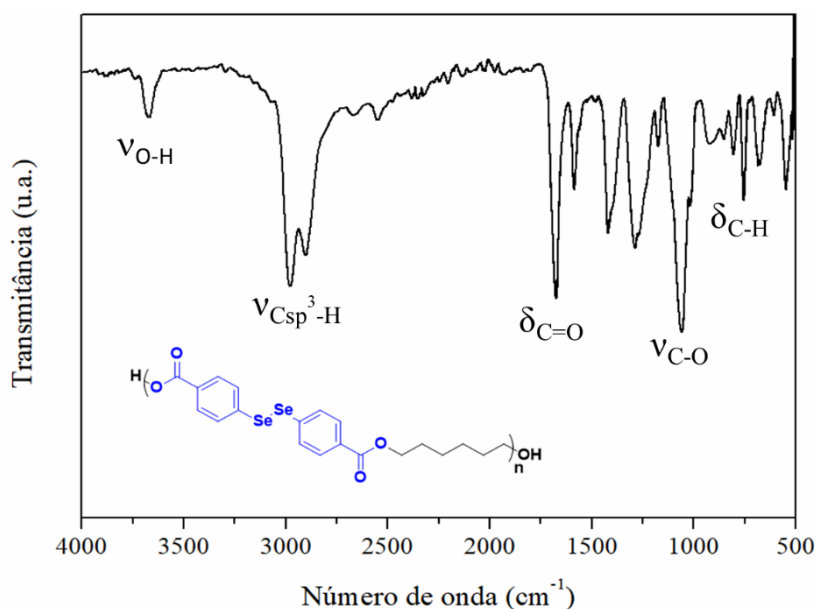
**Figura 29.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) do PDSe **23b** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

Já em relação ao PDSe aromático **26b**, uma variação de comportamento bastante significativa foi observada em comparação ao seu análogo obtido pelo método em solução. Diferentemente do composto **26**, que apresentou baixa solubilidade, o composto **26b** se apresentou totalmente insolúvel, não sendo possível realizar sua caracterização estrutural via RMN  $^1\text{H}$ . Possivelmente, esse fato ocorreu devido ao maior

<sup>v</sup>  $A_{H_c} = 87,8$  e  $A_{H_t} = 1,0$ .

crescimento de cadeias que o método em massa proporciona, uma vez que cadeias maiores naturalmente apresentam uma menor solubilidade comparada as cadeias menores.

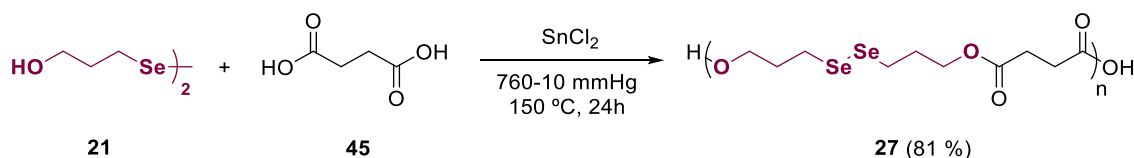
Entretanto, através da análise de IV-ATR comprova-se a formação da estrutura polimérica, uma vez que é possível observar no espectro bandas características dos grupamentos ésteres presentes na cadeia. Em  $1676\text{ cm}^{-1}$  podem ser observados as bandas relativas as carbonilas estruturais do polímero, enquanto em  $1058\text{ cm}^{-1}$  está presente a banda relativa ao estiramento assimétrico C-O. Além destas, bandas relativas as demais funcionalidades do polímero também podem ser observadas, conforme representado na Figura 30.



**Figura 30.** Espectro de IV-ATR do PDSe **26b** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

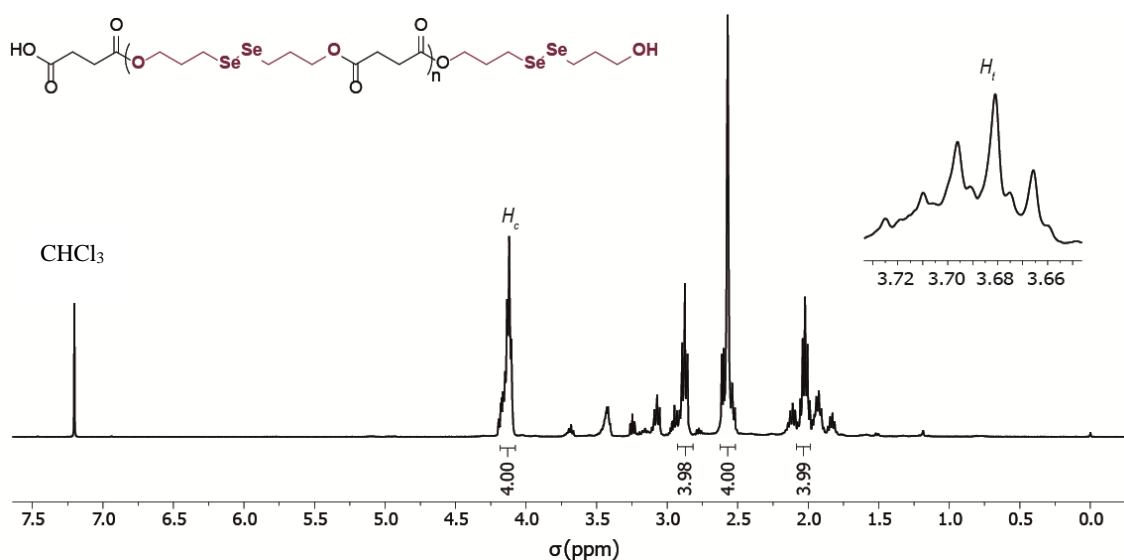
Além dos polímeros obtidos a partir dos monômeros do **Grupo A** discutidos até então, um PDSe alternativo foi sintetizado a partir do monômero **21** do **Grupo B**. De modo a obter um composto com estrutura similar aos melhores resultados obtidos até então, o disseleneto **21** foi reagido com ácido succínico em proporção equimolar na presença de cloreto de estanho (II) como catalisador (Esquema 15), onde a escolha do ácido se deu principalmente devido ao seu tamanho de cadeia mais curto, que tende a formar estruturas menos flexíveis.





**Esquema 15.** Processo de polimerização em massa empregado na síntese do PDSe **27**.

Assim como nos processos anteriores, a síntese do PDSe **27** levou a formação da estrutura de interesse com um rendimento bastante considerável, como pode ser observado nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  das Figuras 31 e 32.<sup>vi</sup>

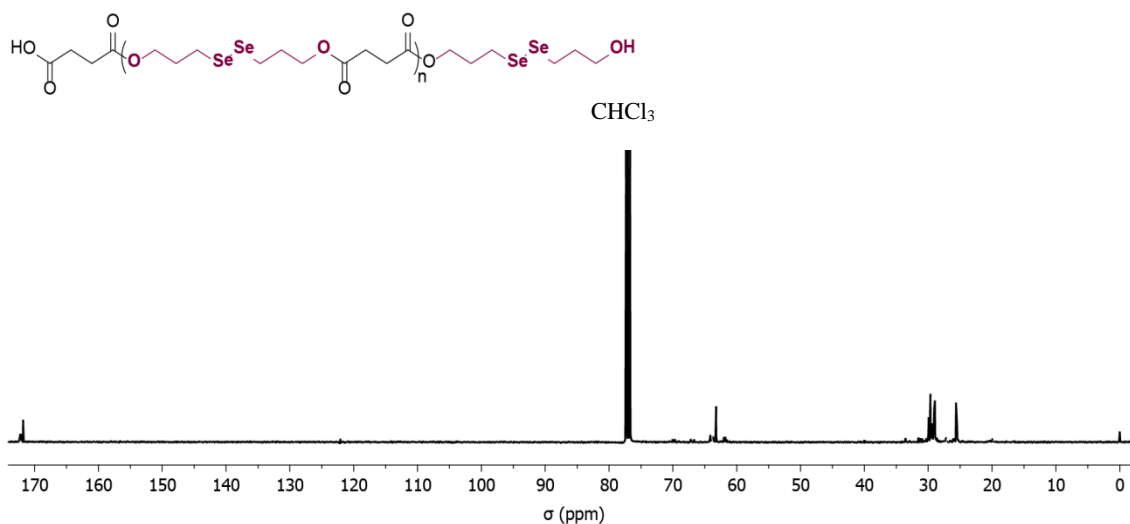


**Figura 31.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **27** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

Interpretando o espectro, é possível observar a presença de quatro sinais principais referentes aos dezesseis hidrogênios das unidades repetitivas. Em 4,12 ppm encontra-se um tripleto ( $J = 6,1$  Hz) com integração para quatro hidrogênios referente aos hidrogênios do carbono vizinho ao oxigênio da função éster, enquanto em 2,87 ppm é observado um segundo tripleto ( $J = 7,3$  Hz), também com integração para quatro hidrogênios, referente aos hidrogênios vizinhos aos átomos de selênio. Em relação às demais posições, os sinais relativos aos hidrogênios oriundos do monômero ácido e do disseleneto são observados respectivamente na forma de dois multipletos nas regiões de 2,61-2,54 ppm e 2,06-1,99 ppm, com integração para quatro hidrogênios cada.

<sup>vi</sup> Espectro de IV-ATR relativo PDSe **27** pode ser encontrado na sessão de Anexos.

Já em relação ao espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 32), a estrutura do polímero é corroborada pelo aparecimento dos cinco sinais relativos aos carbonos da unidade repetitiva. Nas posições mais desblindadas do espectro, são observados em 171,8 o sinal relativo aos dois carbonos carbonílicos e em 63,3 ppm os sinais relativos aos dois carbonos vizinhos as funções ésteres. Já os sinais relativos aos demais carbonos das posições internas são observados em 29,7, 29,0 e 25,6 ppm.

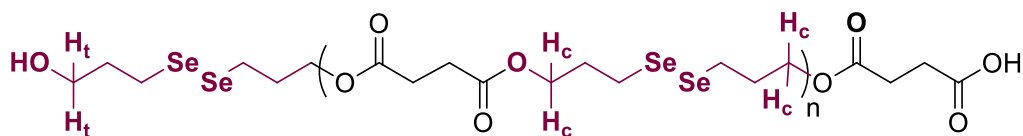


**Figura 32.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **27** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

Além dos sinais referentes à estrutura da cadeia polimérica discutidos acima, na análise dos espectros é possível observar também diversos sinais de menor intensidade, sendo esses relativos tanto a fragmentos de cadeias com menores massas e não eficientemente removidos pela etapa de purificação, quanto aos hidrogênios das terminações, onde em especial o tripleto em 3,78 ppm, relativo aos dois hidrogênios vizinhos a hidroxila terminal, é essencial para as determinações de GP e  $M_n$ .

De modo análogo ao processo de determinação de GP e  $M_n$  empregado para os PDSe obtidos a partir dos compostos do **Grupo A**, as determinações do polímero **27** foram realizadas empregando as Equações 3 e 4. Para o cálculo, foram utilizados os sinais relativos aos hidrogênios vizinhos as funções ésteres ( $H_c$ ) em 4,12 ppm e os hidrogênios vizinhos a hidroxila terminal ( $H_t$ ) em 3,78 ppm (Figura 33), onde as áreas das integrais foram determinadas pelo software do equipamento.<sup>vii</sup>

<sup>vii</sup>  $A_{H_c} = 39,7$  e  $A_{H_t} = 1,0$ .



**Figura 33.** Estrutura do PDSe **27** sintetizado com os hidrogênios  $H_c$  e  $H_t$  destacados.

Através dos cálculos realizados, pôde ser determinado que o polímero **27** possui uma estrutura com aproximadamente quarenta unidades repetitivas, sendo alcançada uma massa molar média de  $8700 \text{ g mol}^{-1}$ , bastante inferior aos resultados alcançados quando o disseleneto ácido foi empregado. Entretanto, conforme pode ser observado através do espectro da Figura 30, existe a presença de uma grande quantidade de sinais satélites vizinhos aos principais sinais discutidos ao longo do texto, podendo estes interferirem na determinação mais precisa dos valores de GP e  $M_n$ .

Além disso, o polímero se apresenta também como um gel viscoso, não permitindo o seu emprego nos testes de autocura desejados. Uma vez que o método de obtenção das duas estruturas é equivalente e os monômeros empregados possuem estruturas muito semelhantes, é possível que a grande diferença no crescimento das cadeias tenha sido causada pela presença de impurezas no monômero **21**, uma vez que seu processo de purificação é mais complexo do que os monômeros ácidos do **Grupo A**.

#### *Caracterização térmica*

Assim como os PDSe obtidos pelo método em solução, os polímeros aqui sintetizados foram caracterizados por análise de TGA e DSC de modo a determinar suas propriedades térmicas e estudar sua potencialidade para a realização dos ensaios de autocura. A Tabela 4 e as Figuras 34-37 apresentam os resultados obtidos para todos os PDSe obtidos pelo método em massa.

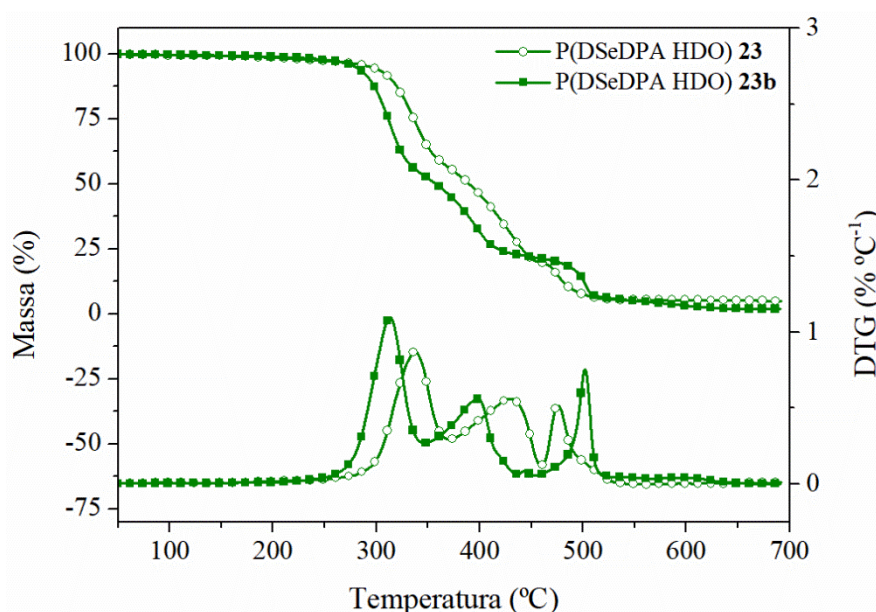
Em relação à estabilidade térmica, os PDSe **23b** e **26b** apresentaram comportamentos muito semelhantes aos seus análogos obtidos pelo método em solução (Figura 34 e 35). Para o composto **23b**, tanto os valores de  $T_{10\%}$  quanto os de  $T_p$  se mantiveram próximos aos obtidos anteriormente para o polímero **23**. Entretanto, estes picos são observados com ligeiras diminuições, o que pode estar associado principalmente a maior quantidade de selênio presente nas cadeias, uma vez que essas

espécies naturalmente possuem uma menor resistência térmica. Em contrapartida, os sinais de degradação observados após o pico de degradação máximo tiveram um deslocamento para maiores temperaturas, que pode estar associado principalmente ao aumento de massa molar gerado pela técnica de polimerização em massa.

**Tabela 4.** Resultados de TGA e DSC para os PDSe **23b**, **26b** e **27** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

Polímero	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	Resíduo <sup>a</sup> (%)	T <sub>g</sub> (°C)
P(DSeDPA HDO) <b>23b</b>	294	313	1,9	-51
P(DSeDBZA HDO) <b>26b</b>	300	402	9,3	NO <sup>b</sup>
P(SBA DSePDO) <b>27</b>	284	367	3,8	-42

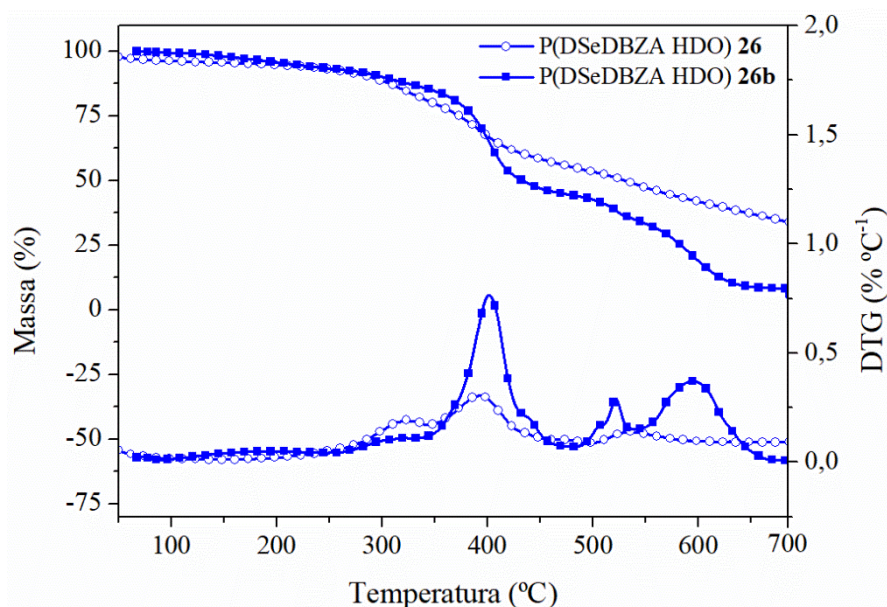
a) Determinado a partir do resíduo das curvas de TGA a 600 °C; b) Transição não observada.



**Figura 34.** Curvas de perda de massa e DTG para os PDSe sintetizados pelos diferentes métodos de polimerização **23** e **23b**.

Do mesmo modo, a tendência de deslocamento nas degradações para maiores temperaturas é observada para o PDSe aromático **26b**. Todos os eventos térmicos de degradação tiveram um deslocamento positivo, indicativo da formação do polímero aliado a um aumento de massa molar comparado ao seu análogo **26**. Além disso, as magnitudes dos eventos também foram significativamente maiores, causando um

impacto direto no resíduo final. Já em relação aos perfis de decomposição, os mesmos comportamentos observados anteriormente são mantidos para as amostras, comprovando que a variação do método de polimerização não modifica a natureza estrutural dos PDSe.

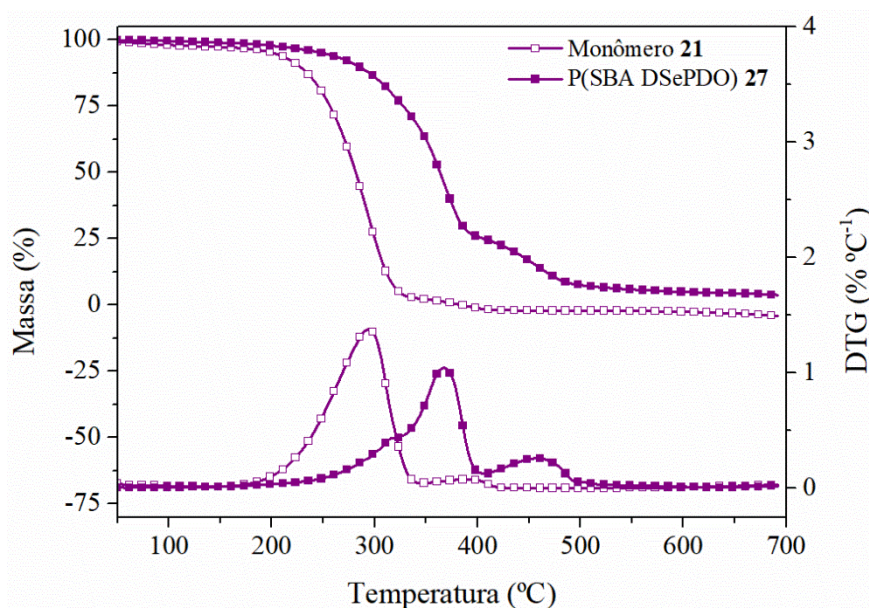


**Figura 35.** Curvas de perda de massa e DTG para os PDSe sintetizados pelos diferentes métodos de polimerização **26** e **26b**.

Em relação ao PDSe **27**, obtido a partir do monômero **21**, a formação da estrutura polimérica também pode ser comprovada através do comparativo entre as curvas de TGA do monômero e do PDSe, como pode ser visualizado na Figura 36.

Através do termograma, é possível observar a presença de todas as perdas de massa características do monômero na curva do PDSe, onde a perda de massa principal aparece deslocada em 73 °C para maiores temperaturas, corroborando com o efeito de aumento de massa. Adicionalmente a estas perdas, um pico de intensidade moderada é observado acima dos 400 °C, sendo esse relativo principalmente à degradação de frações de cadeia que não contém mais as espécies de selênio.

Além disso, o perfil de decomposição deste polímero é muito semelhante aos outros PDSe alifáticos sintetizados, onde a janela de decomposição mais estreita é reflexo da flexibilidade das cadeias alifáticas, que facilitam o efeito de sobreposição orbitalar entre os orbitais  $\sigma^*$  dos selênios com os pares de elétrons não ligantes presentes nas cadeias, gerando assim uma maior estabilidade térmica.<sup>91</sup>



**Figura 36.** Curvas de perda de massa e DTG para o monômero **21** e o respectivo PDSe **27** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

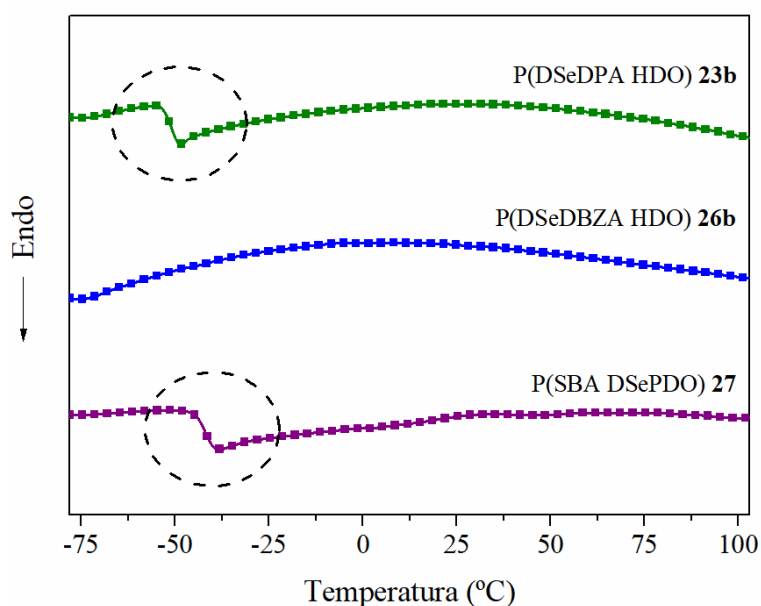
De um modo geral, todos os exemplares desenvolvidos pelo método em massa apresentaram significativa estabilidade térmica, possuindo uma janela segura de utilização até temperaturas em torno dos 250 °C. Deste modo, apesar de serem naturalmente menos estáveis do que compostos à base de enxofre, por exemplo, os PDSe sintetizados também apresentam estabilidade suficiente para serem submetidos a típicos tratamentos térmicos de regeneração estrutural, que costumam empregar temperaturas na faixa dos 100 °C.

Em relação às transições térmicas analisadas por DSC (Figura 37), novamente é observada a ausência de eventos de fusão e cristalização para as estruturas alifáticas, onde as únicas transições observadas foram as vítreas a baixas temperaturas, condizente com estruturas amorfas. Para o PDSe **23b**, é observado uma manutenção da  $T_g$  comparado ao seu análogo **23** ( $T_g = -51^\circ\text{C}$ ), indicando que independentemente do método a estrutura química das cadeias é bastante regular. Já para o polímero **27**, a estrutura amorfa e flexível é corroborada pelo valor de  $T_g$  de  $-42^\circ\text{C}$ .

Já em relação ao polímero mais rígido **26b**, nenhum evento térmico foi observado para a amostra, assim como obtido anteriormente para o seu análogo **26**. Este tipo de comportamento já era esperado para essa amostra, onde a maior eficiência do método em massa frente ao em solução leva naturalmente a um aumento da massa



molar e conseqüentemente de propriedades térmicas, dificultando ainda mais a formação de estruturas ordenadas.



**Figura 37.** Curvas do segundo aquecimento de DSC para os P(DSe) **23b**, **26b** e **27** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

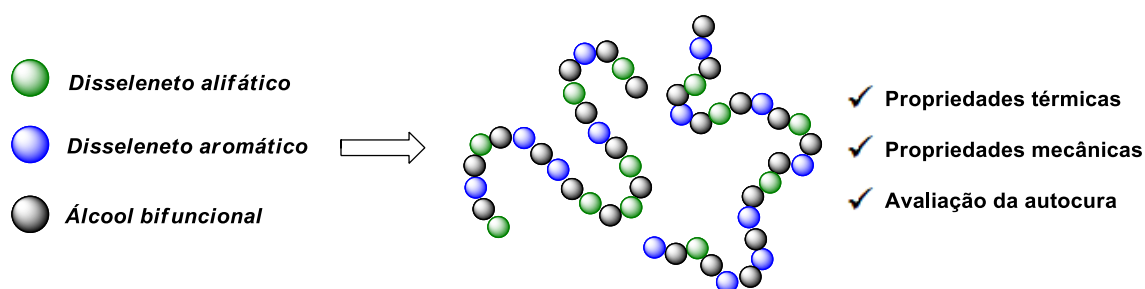
De um modo geral, apesar da formação com sucesso de uma série de estruturas, a aplicabilidade desses materiais nos ensaios de autocura ainda é um problema a ser contornado. No caso dos polímeros alifáticos, a maior eficiência do método em massa não foi capaz de elevar significativamente o número de entrelaçamentos entre cadeias, onde apesar dos aumentos de  $GP$  e  $M_n$ , os polímeros ainda apresentam elevada flexibilidade. Já no caso do exemplar aromático, o polímero se tornou ainda mais rígido, o que afeta a mobilidade das cadeias que é tão necessária aos processos regenerativos.

Sendo assim, de modo a contornar as limitações que as estruturas sintetizadas impõem aos testes de autocura, uma nova classe de compostos é proposta utilizando como base os comportamentos apresentados pelas espécies alifáticas e aromáticas. Dentro dessa perspectiva, a síntese de copolímeros pelo método de polimerização em massa surge como uma proposta robusta para o desenvolvimento de espécies com as propriedades de interesse.

### 5.3 Síntese e caracterização de copolímeros contendo selênio

Baseado na premissa de que copolímeros são espécies poliméricas capazes de apresentar propriedades combinatórias e/ou intermediárias a de seus constituintes individuais, o desenvolvimento de copolímeros contendo selênio, empregando tanto monômeros alifáticos quanto aromáticos, tem a capacidade de modular a estrutura molecular dos PDSe conforme desejado, permitindo assim obter materiais com propriedades ideais de maneira mais simples e direta.

Sendo assim, uma vez que os homopolímeros derivados dos monômeros **17** e **20** foram os compostos que apresentaram as características estruturais mais próximas àquelas necessárias aos testes regenerativos, entende-se que através do efeito sinérgico de cadeias alifáticas e aromáticas, seja possível modular as transições vítreas e obter uma nova família de polímeros com propriedades adequadas aos ensaios de autocura (Figura 38).



**Figura 38.** Composição genérica de copolímeros PDSe e seus respectivos incrementos de propriedades.

#### 5.3.1 Síntese e caracterização estrutural

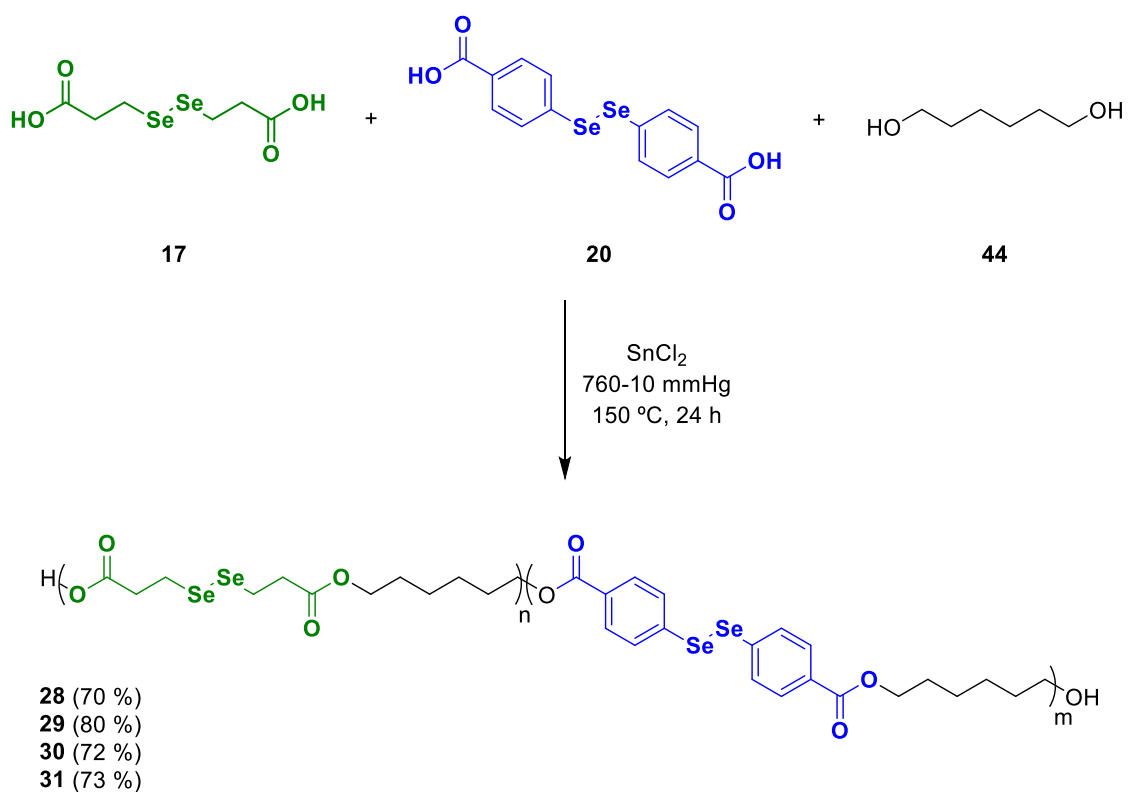
Para o desenvolvimento dos copolímeros PDSe, os monômeros **17** e **20** do **Grupo A** foram reagidos em diferentes proporções através do processo de polimerização em massa assistido por redução de pressão para remoção de subprodutos. Na reação, foram utilizados ainda o álcool 1,6 hexanodiol como terceiro monômero e cloreto de estanho (II) como catalisador. A Tabela 5 e o Esquema 16 apresentam as proporções empregadas de cada monômero e as respectivas reações envolvidas.



**Tabela 5.** Proporção entre monômeros e rendimentos obtidos para os copolímeros PDSe **18-31** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

Copolímero <sup>a</sup>	Proporção de monômeros			Rendimento <sup>b</sup> (%)
	17 (mmol)	20 (mmol)	44 (mmol)	
<b>28</b>	1,50	0,50	2,00	70
<b>29</b>	1,00	1,00	2,00	80
<b>30</b>	0,75	1,25	2,00	72
<b>31</b>	0,50	1,50	2,00	73

a) GP e  $M_n$  não determinados por efeito de solubilidade; b) Rendimento relacionado a massa de copolímero recuperada.



**Esquema 16.** Processos de polimerização em massa empregados na síntese dos copolímeros PDSe **28-31**.

Com base nos resultados obtidos, é possível observar a formação das estruturas poliméricas, onde com o andamento do processo foram observadas alterações na viscosidade do meio, e ao final de cada reação materiais com diferentes características

físicas foram obtidos. Além disso, em comparação com as polimerizações empregando apenas uma espécie ácida, os rendimentos globais se mantiveram bastante bons, sendo levemente superior em alguns casos.

Ainda em relação às características físicas, as mudanças de comportamento com a variação da composição foram bastante significativas, onde quanto maior a quantidade de um monômero em relação ao outro, mais a relação entre flexibilidade e rigidez foi alterada. Entretanto, mesmo na estrutura com menor quantidade de monômero aromático, alterações drásticas de solubilidade já são observadas e afetam diretamente a caracterização estrutural.

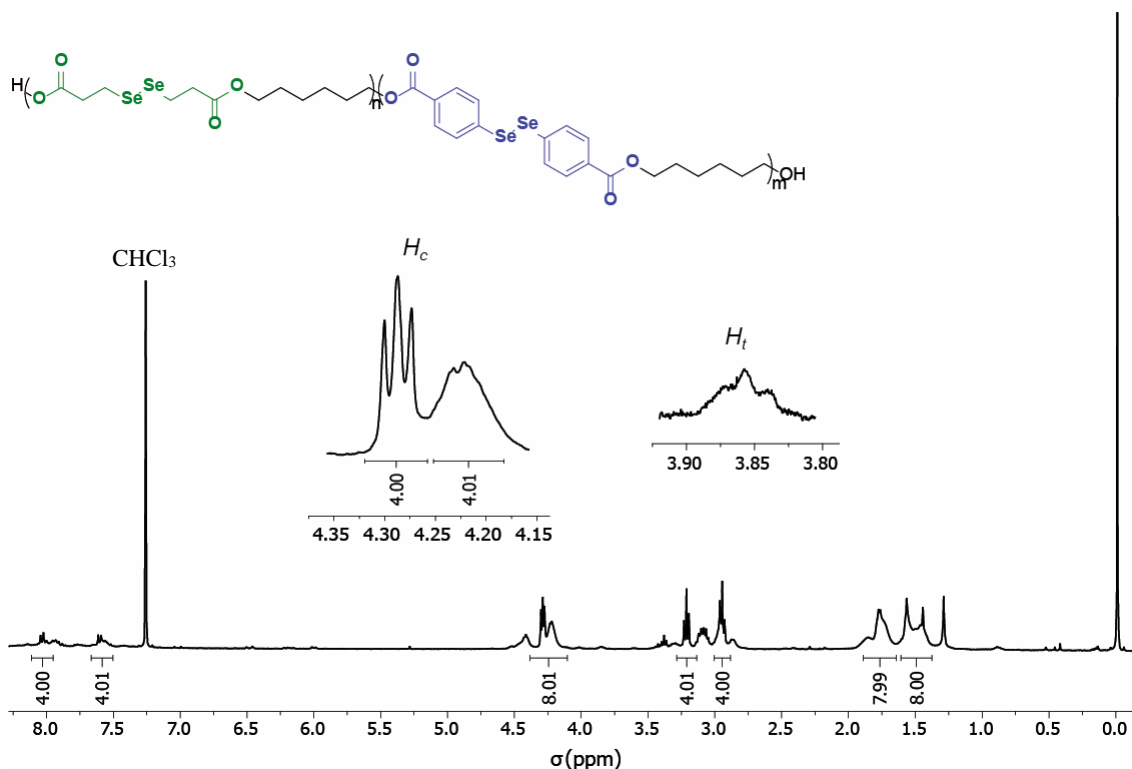
De acordo com o trabalho de Sasanuma e colaboradores,<sup>95</sup> efeitos desse tipo são bastante comuns e encontrados em poliésteres, como o poli(tereftalato de etileno) (PET), ou análogos que possuem esse mesmo tipo de arquitetura estrutural. No trabalho desenvolvido pelo grupo, é observado que cadeias mistas do tipo alifática/aromática apresentam baixa ou nenhuma solubilidade em uma série de solventes orgânicos, especialmente para polímeros com massas molares mais elevadas. Entretanto, com a adição de uma espécie ácida, como por exemplo, o ácido trifluoroacético (TFA), maiores níveis de solubilidade podem ser alcançados e as estruturas podem ser analisadas, desde que suas massas molares não sejam muito altas.

Com base nos relatos da literatura, as análises de RMN  $^1\text{H}$  dos copolímeros PDSe sintetizados foram realizadas utilizando uma mistura de solvente  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ . Entretanto, todas as amostras apresentaram solubilidade limitada, onde principalmente os polímeros com maior concentração de monômero aromático foram praticamente insolúveis. Deste modo, devido à baixa confiabilidade gerada pela solubilidade limitada das amostras, as determinações de GP e  $M_n$  não foram possíveis.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  referentes à fração solúvel do copolímero **29**, que possui proporção equimolar entre os disselenetos, são apresentados nas Figuras 39 e 40 como representante dos copolímeros PDSe sintetizados.

Analisando o espectro do copolímero, é possível observar todos os sinais característicos oriundos das três espécies monoméricas de partida e dos respectivos homopolímeros individuais discutidos anteriormente. Em 8,04 ppm ( $J = 8,6$  Hz) e 7,61 ppm ( $J = 8,6$  ppm) são observados dois dupletos, com integração para quatro hidrogênios cada, relativos aos sinais do sistema aromático. Já os sinais oriundos do disseleneto alifático são observados na forma de dois tripletos ( $J = 7,1$  Hz) em 3,22 e 2,95 ppm, com integração para quatro hidrogênios cada, referentes respectivamente aos

hidrogênios dos carbonos vizinhos aos átomos de selênio e as funções carbonílicas. Os demais sinais, relativos aos hidrogênios oriundos do monômero álcool, são observados na forma de multipletos nas regiões entre 4,33-4,18, 1,95-1,65 e 1,63-1,24 ppm, com integração para oito hidrogênios cada.



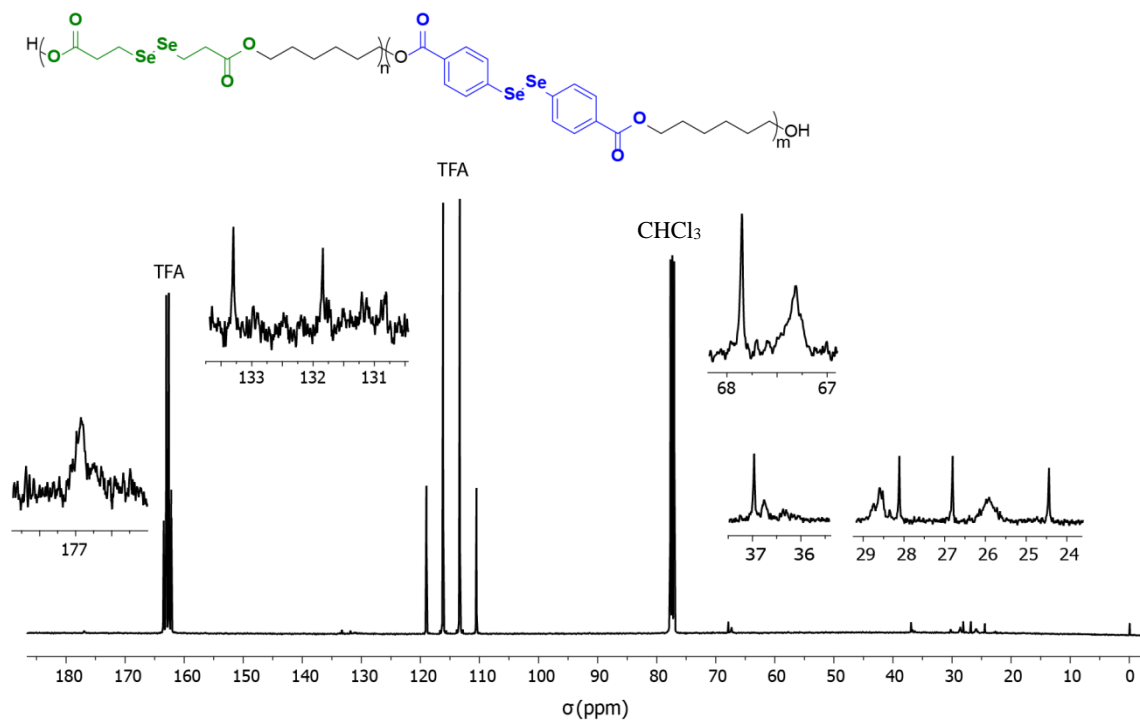
**Figura 39.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$  (400 MHz) do PDSe **29** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

Fazendo um comparativo entre os sinais obtidos para o copolímero **29** e os sinais obtidos anteriormente para os homopolímeros, podem ser observadas algumas variações nos perfis dos espectros. De um modo geral, todos os sinais referentes aos hidrogênios derivados do monômero álcool são observados desdobrados em dois sinais distintos, onde cada sinal possui integração para quatro hidrogênios, como mostra o detalhe da Figura 39. Especificamente o primeiro multipletto, na região entre 4,33-4,18 ppm, possui um destes sinais resolvidos enquanto o outro não possui a mesma definição. Possivelmente, devido às diferenças de característica entre uma fração e outra, mudanças na vizinhança química podem causar essa variação de resolução, onde a fração mais rígida pode estar gerando a indefinição dos sinais devido a sua maior dificuldade em estar em livre rotação.

Além dos sinais principais referentes às unidades constitucionais da cadeia, também são encontrados ao longo do espectro uma série de sinais referentes às unidades terminais e a possíveis variações estruturais das cadeias, onde o sinal referente às terminações analisado anteriormente pode ser encontrado em 3,86 ppm muito próximo a linha de base, dificultando sua determinação e quantificação mesmo empregando o software do equipamento. Além disso, precipitações de produto foram observadas ao longo do tempo e contribuíram para uma baixa resolução do espectro, principalmente em relação a determinação da área do hidrogênio terminal  $H_t$ , sendo possivelmente causada por um efeito de degradação que pode estar sendo catalisado pelo TFA empregado como aditivo.

Em relação ao espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 40), sinais característicos a todas os carbonos são observados no espectro, corroborando a sua formação. Os sinais relativos ao monômero ácido alifático **17** podem ser observados em 176,9, 36,9 e 24,4 ppm, enquanto os sinais relativos ao álcool são observados na faixa de 68 a 26 ppm. Em relação a estes sinais, cabe destaque aos sinais desdobrados em 67,9 e 67,3 ppm, respectivamente relacionados aos carbonos vizinhos as funções ésteres de origem aromática e alifática. Além destes, podem ser encontrados no espectro outros sinais desdobrados, que correspondem justamente a carbonos equivalentes oriundos do álcool, mas que possuem uma vizinhança diferente devido às espécies ácidas que podem existir.

Já os sinais relativos ao monômero ácido aromático **20** aparecem principalmente na faixa entre 134 e 130 ppm com uma intensidade mais baixa em relação aos demais citados. Além destes quatro sinais com intensidade mais baixa, correspondentes aos carbonos dos anéis aromáticos, um quinto sinal correspondente ao carbono carbonílico pode ser observado em 176,8 ppm bem próximo ao sinal do carbono carbonílico da outra fração da cadeia. Possivelmente, devido a efeitos do TFA ou mesmo da pequena fração de cadeias solúveis com maior conteúdo aromático, a visualização e resolução destes sinais foi prejudicada.



**Figura 40.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$  (100 MHz) do PDSe **29** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

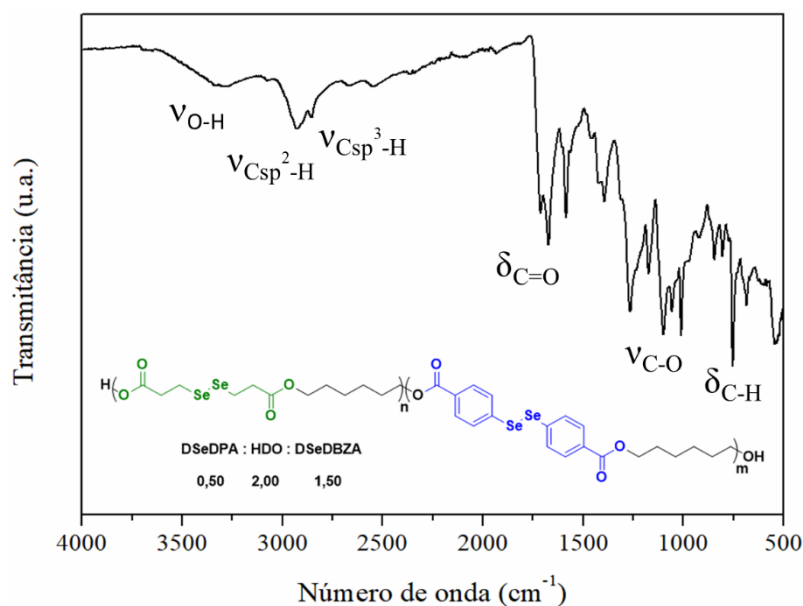
Assim como analisado anteriormente para o PDSe **26b**, que também não apresentou solubilidade frente aos solventes comumente empregados na análise de RMN, os copolímeros contendo maior proporção de cadeias aromáticas podem ter sua formação corroborada pelas análises de IV. A Figura 41 apresenta o espectro para o copolímero PDSe **31**, que possui a maior proporção de monômeros aromáticos, e consequentemente a menor solubilidade.<sup>viii</sup>

Analisando o espectro, é possível verificar a presença de sinais característicos típicos de poliésteres, indicando a formação da estrutura de interesse. Bandas referentes as ligações C-H e C-O, típicas destes compostos, são observadas na faixa entre 3100-2800 e 759 e em 1256  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Enquanto isso, na faixa entre 3620-2370  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser observada uma banda bastante larga associada ao estiramento O-H, presente na estrutura devido as terminações OH e COOH.

Além disso, pode ser observada a existência de mais de uma banda referente as carbonilas, o que corrobora a presença de espécies mistas alifáticas e aromáticas na

<sup>viii</sup> Espectros de IV-ATR relativos aos demais copolímeros PDSe podem ser encontrados na sessão de Anexos.

estrutura do copolímero. Em 1711 e 1669  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se esses sinais, estando associados as carbonilas vizinhas as frações alifáticas e aromáticas, respectivamente.



**Figura 41.** Espectro de IV-ATR do PDSe **31** sintetizado pelo método de polimerização em massa.

### 5.3.2 Caracterização térmica

Após a comprovação da síntese dos copolímeros, eles foram avaliados quanto as suas estabilidades e propriedades térmicas, por análises de TGA e DSC, de modo a confirmar seu potencial para a realização dos ensaios de autocura. A Tabela 6 e as Figuras 42 e 43 apresentam os resultados obtidos para os copolímeros PDSe **28-31**.

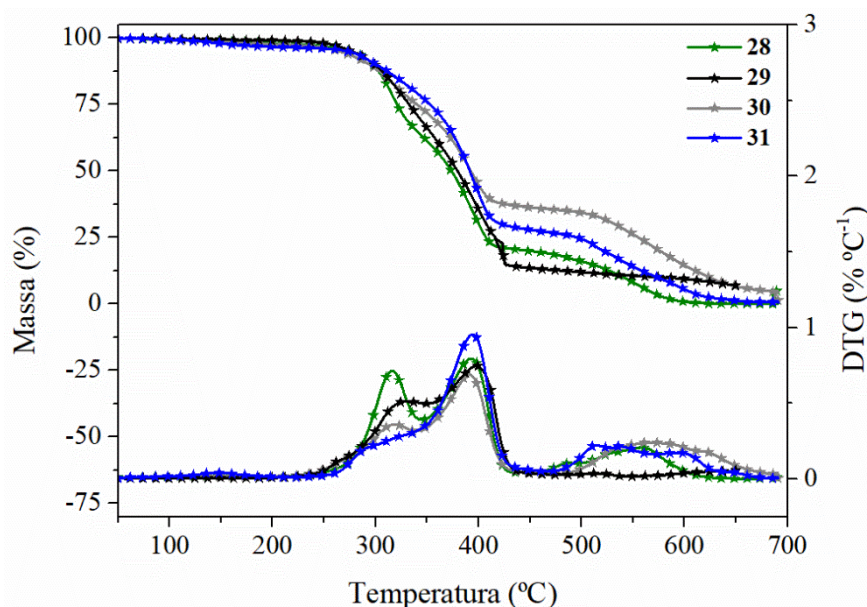
**Tabela 6.** Resultados TGA e DSC para os copolímeros PDSe **28-31** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

<b>Copolímero/Proporção</b> <b>(17/20/44 mmol)</b>	<b>T<sub>10%</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>p</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Resíduo<sup>a</sup></b> <b>(%)</b>	<b>T<sub>g</sub></b> <b>(°C)</b>
<b>28</b> (1,50/0,50/2,00)	298	394	10,8	-41
<b>29</b> (1,00/1,00/2,00)	294	393	14,6	-16
<b>30</b> (0,75/1,25/2,00)	299	397	14,4	-5
<b>31</b> (0,50/1,50/2,00)	301	394	5,6	27

a) Determinado a partir do resíduo das curvas de TGA a 600 °C.

De um modo geral, é possível observar através das análises de TGA e DSC que todas as estruturas sintetizadas apresentam comportamentos térmicos comuns aos dois componentes individuais obtidos anteriormente, corroborando a formação dos copolímeros.

Em relação às características de degradação térmica (Figura 42), as curvas apresentam perfis de degradação mistos, onde perdas de massa características aos dois homopolímeros são observadas. Para todas as amostras, valores de  $T_{10\%}$  encontram-se em torno de 300 °C enquanto os valores de  $T_p$  estão próximos a 400 °C, mostrando a boa estabilidade térmica destes copolímeros em relação a decomposição, independente da proporção de monômeros empregada.



**Figura 42.** Curvas de perda de massa e DTG para os copolímeros PDSe **28-31** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

Adicionalmente a perda de massa principal que ocorre em torno de 400 °C, outras duas regiões de perda de massa são observadas para as amostras. Primeiramente, em aproximadamente 320 °C é observado um pico na DTG com intensidade variável de acordo com a quantidade de cada monômero na composição. Correlacionando a composição dos copolímeros com a intensidade dos picos, é possível determinar a faixa de temperatura na qual cada fração se decompõe, onde é possível observar que as cadeias alifáticas possuem decomposição majoritária nessa primeira região, enquanto as frações aromáticas apresentam maior estabilidade.

Além dessas duas principais regiões características, uma terceira região de decomposição com menor proporção é observada em uma ampla faixa entre 500-700 °C, sendo possivelmente relacionado a frações de cadeia residuais contendo os grupos aromáticos de maior resistência, o que impacta diretamente nos resíduos encontrados, que são levemente superiores aos homopolímeros alifáticos e próximos ao aromático.

Em relação aos perfis de decomposição, que para compostos contendo selênio estão diretamente relacionados à capacidade de interação entre diferentes moléculas,<sup>91</sup> foram observados alguns comportamentos distintos daqueles vistos nos homopolímeros. De um modo geral, a presença de estruturas com diferentes naturezas no copolímero faz com que o perfil de decomposição seja mais alargado, condizente com estruturas que não possuem as interações orbitales estabilizantes. Apenas para a amostra contendo maior concentração de cadeias alifáticas é que um perfil mais estreito é observado na região da primeira perda de massa, passando depois a um perfil mais alargado.

Apesar da existência de um perfil de perda de massa mais alargado nas curvas dos copolímeros, suas cadeias não são necessariamente totalmente rígidas, uma vez que a ampla região de perda de massa das frações aromáticas se sobrepõe a perda das frações alifáticas, levando assim a um alargamento natural de todo o perfil. Deste modo, para os copolímeros PDSe, não se torna possível fazer uma relação direta entre mobilidade de cadeias e perfil de perda de massa.

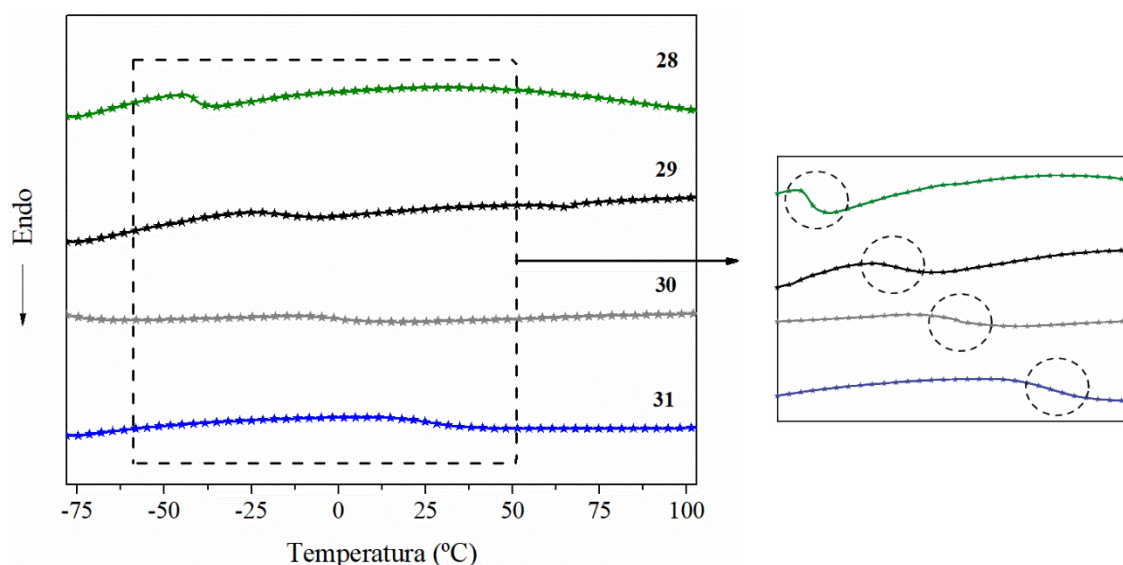
Em relação às transições térmicas analisadas por DSC (Figura 43), o mesmo padrão de eventos observado individualmente para os homopolímeros foi encontrado para todos os copolímeros sintetizados, corroborando o esperado para este tipo de estrutura. Assim, comportamentos típicos de frações mais flexíveis e mais rígidas coexistem na mesma estrutura e geram materiais com propriedades intermediárias as essas duas espécies e desejáveis aos processos de autocura.

Para todas as estruturas sintetizadas, foram observados deslocamentos de  $T_g$  para maiores temperaturas, onde quanto maior a quantidade de monômero aromático empregado, maiores os deslocamentos obtidos e mais sutis os eventos. Esse comportamento ocorre uma vez que os segmentos alifáticos flexíveis agora possuem barreiras físicas impostas pela presença das frações aromáticas rígidas, restringindo a mobilidade dessas cadeias e sendo necessário o emprego de maiores energias para que ela exista.

Para o polímero **28**, com maior proporção de monômero ácido alifático, uma única transição é observada com um incremento em cerca de 10 °C em relação aos



homopolímeros alifáticos **23** e **23b**. Já para os outros PDSe, que possuem maior concentração de monômero ácido aromático, os incrementos de  $T_g$  são ainda mais expressivos, onde valores de até 27 °C foram obtidos. Do mesmo modo que os resultados obtidos anteriormente para os homopolímeros aromáticos **26** e **26b**, nenhuma transição, possivelmente relacionada aos domínios mais rígidos da cadeia, foram observadas até 200 °C.



**Figura 43.** Curvas de segundo aquecimento de DSC para os copolímeros PDSe **28-31** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

De um modo geral, a síntese dos copolímeros PDSe foi um método extremamente eficaz e capaz de levar a obtenção de estruturas moldáveis e aplicáveis aos testes de autocura, uma vez que um balanço entre flexibilidade e rigidez foi alcançado. Mais do que isso, o método se mostrou extremamente versátil e robusto, onde pela simples variação da proporção de monômeros empregada, propriedades físicas puderam ser facilmente moduladas.

#### 5.4 Síntese e caracterização de polímeros reticulados contendo selênio

Alternativamente aos copolímeros PDSe produzidos, outra classe de materiais contendo selênio foi testada de modo a obter materiais com a estruturação desejada. Os PDSe reticulados foram desenvolvidos na busca por estruturas com menor mobilidade estrutural, onde a restrição dos movimentos segmentais gerada pelas conexões entre

cadeias é capaz de dar a resistência mecânica necessária para os processos de moldagem e autocura a serem desenvolvidos. Entretanto, mesmo com cadeias menos móveis, relatos na literatura indicam que essas estruturas possuem grande potencial de autocura, uma vez que a densidade de ligações Se-Se por área é mais elevada do que em compostos lineares.<sup>7,8,63</sup>

Diferentemente dos homo- e copolímeros lineares discutidos até então, que são obtidos exclusivamente a partir de monômeros bifuncionais, estruturas reticuladas podem ser produzidas principalmente pelo emprego de pelo menos um monômero contendo mais do que duas funcionalidades, onde sempre que este monômero reage uma nova ramificação é gerada. Deste modo, materiais com elevadas densidades de reticulação podem ser sintetizados, onde estes naturalmente apresentam melhores propriedades térmicas e mecânicas em relação aos seus análogos lineares.

#### *5.4.1 Síntese e caracterização estrutural*

Dentro dessa perspectiva, a nova classe de PDSe reticulados foi desenvolvida empregando a polimerização do disseleneto alifático **17**, que leva a obtenção de um homopolímero linear de elevada flexibilidade, juntamente com duas espécies de alcoóis bi- e tetrafuncionais, de modo a obter diferentes níveis de reticulação e não permitindo que as estruturas percam totalmente sua mobilidade.

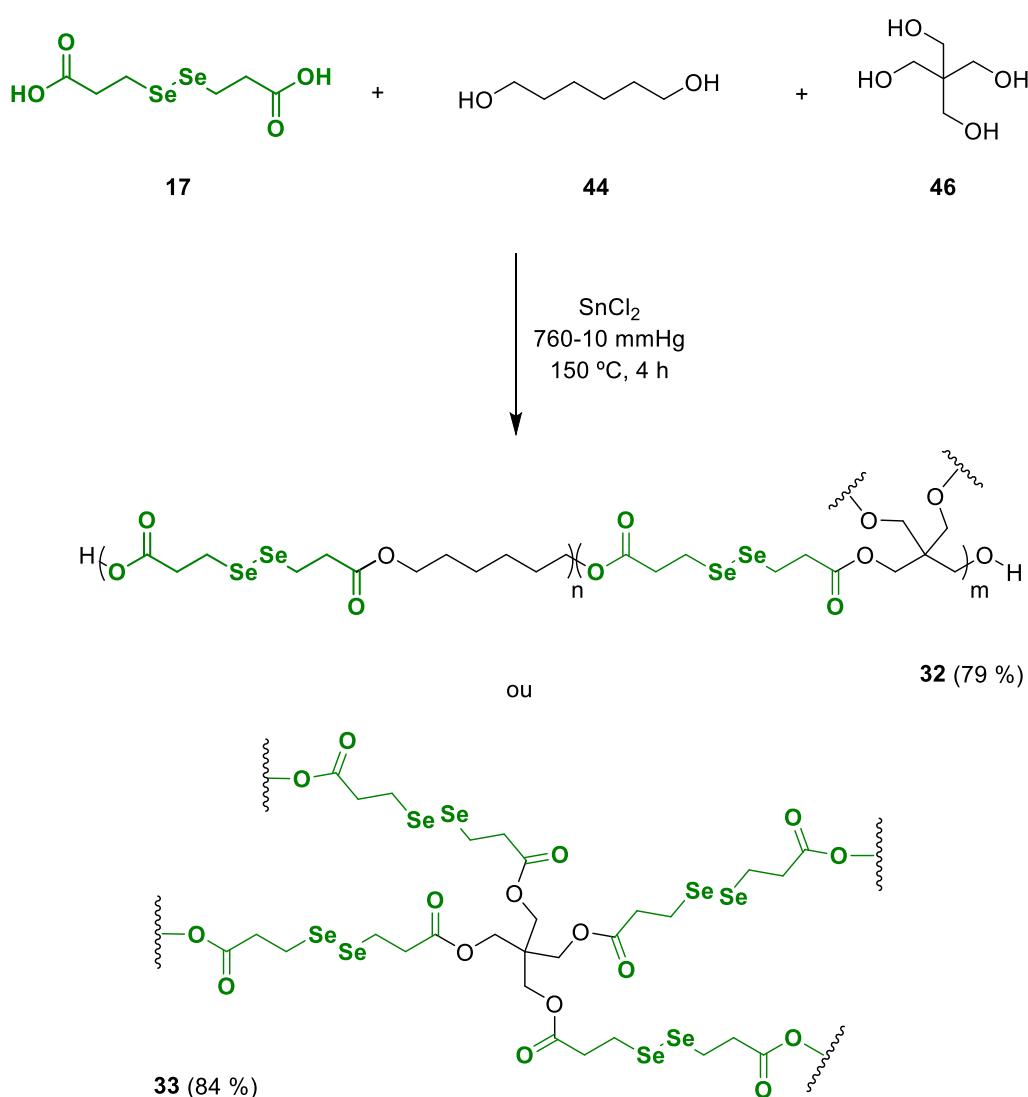
Para o desenvolvimento dos PDSe reticulados, o disseleneto alifático **17** foi reagido com o álcool bifuncional 1,6-hexanodiol e o álcool tetrafuncional pentaeritritol na presença de cloreto de estanho (II). As reações foram conduzidas pelo método de polimerização em massa assistido por redução de pressão para remoção de subprodutos, entretanto devido à elevada viscosidade alcançada no meio, as reações foram conduzidas apenas durante 4 horas.

A Tabela 7 e o Esquema 17 apresentam as proporções empregadas de cada monômero e as respectivas reações envolvidas. Com base nos resultados obtidos, é possível observar a formação das estruturas poliméricas com bons rendimentos recuperados, onde aumentos de viscosidade foram observados rapidamente durante os processos devido à formação das reticulações.

**Tabela 7.** Proporção entre monômeros e rendimentos obtidos para os PDSe reticulados **32** e **33** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

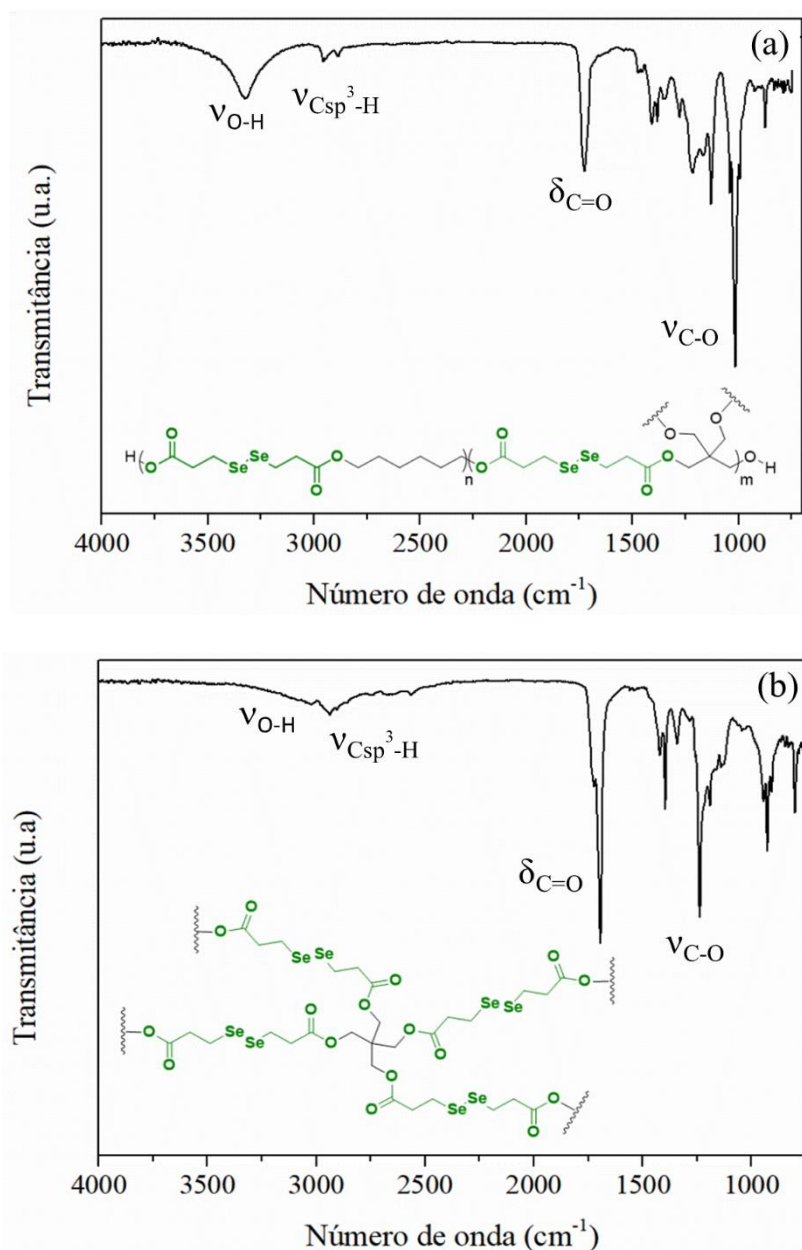
Polímero <sup>a</sup>	Proporção de monômeros			Rendimento <sup>b</sup> (%)
	17 (mmol)	44 (mmol)	46 (mmol)	
<b>32</b>	4,00	2,00	1,00	79
<b>33</b>	4,00	0,00	2,00	84

a) GP e  $M_n$  não determinados por efeito de solubilidade; b) Rendimento relacionado a massa de polímero recuperada.



**Esquema 17.** Processos de polimerização em massa empregados na síntese dos PDSe reticulados **32** e **33**.

Devido justamente à formação dessas estruturas, suas caracterizações através de análises de RMN não foram possíveis devido a insolubilidade apresentada. Entretanto, assim como nos casos anteriores dos copolímeros insolúveis, os espectros de IV indicam a formação das estruturas de interesse. A Figura 44 apresenta os espectros para os PDSe reticulados **32** e **33**.



**Figura 44.** Espectro de IV-ATR dos PDSe **32** (a) e **33** (b) sintetizados pelo método de polimerização em massa.

Através destes resultados, a formação dos PDSe reticulados é corroborada pela presença das bandas características de carbonila na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  e pela presença da banda C-O em torno de  $1220\text{ cm}^{-1}$ , típicas de estruturas do tipo poliéster. Além destas, a presença das bandas referentes aos estiramentos C-H, na região de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , e os estiramentos O-H na faixa de  $3700\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ , também estão presentes no espectro.

Ainda em relação aos espectros de IV, é possível notar também que quanto maior é o grau teórico de reticulação, menor é a intensidade do estiramento O-H observado, fato que corrobora a formação das reticulações. Assim, o PDSe **33**, que possui um maior grau de reticulação teórico, e conseqüentemente, menor quantidade de terminais OH e COOH, possui uma banda de intensidade mais baixa em relação ao PDSe **32**.

#### 5.4.2 Caracterização térmica

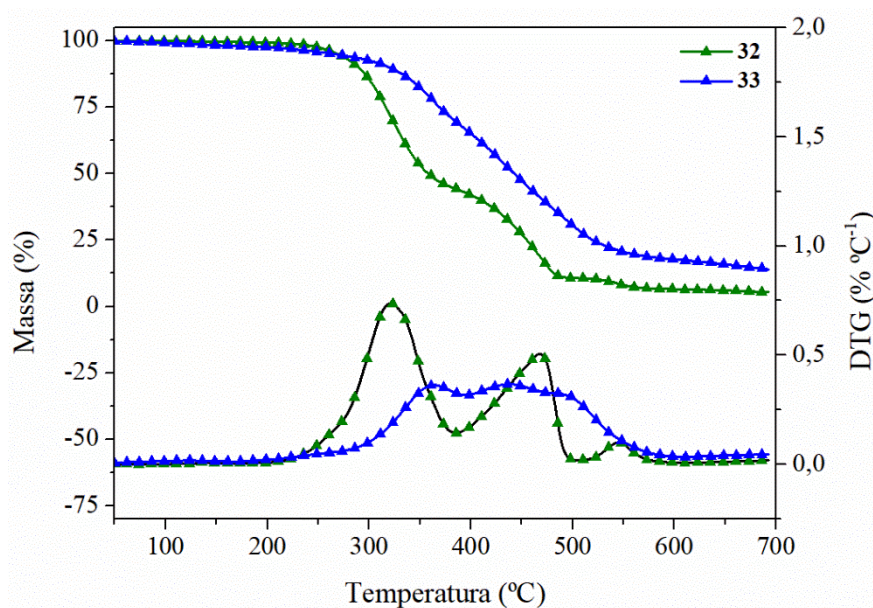
Apesar de não caracterizados quanto as suas estruturas, os PDSe reticulados foram avaliados com sucesso em relação as suas propriedades térmicas, onde, de um modo geral, os resultados aqui obtidos corroboram a formação de estruturas poliméricas. A Tabela 8 e as Figuras 45 e 46 apresentam os resultados de TGA e DSC para as estruturas reticuladas sintetizadas.

**Tabela 8.** Resultados de TGA e DSC para os PDSe reticulados **32** e **33** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

<b>Polímero/Proporção (17/44/46 mmol)</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>p</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo<sup>a</sup> (%)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>
<b>32</b> (4,00/2,00/1,00)	289	321/468	6,5	-34
<b>33</b> (4,00/0,00/2,00)	320	364/438	17,7	2

a) Determinado a partir do resíduo das curvas de TGA a  $600\text{ °C}$ .

A Figura 45 apresenta as curvas de degradação térmica para os polímeros reticulados. Os resultados mostram que os compostos possuem uma boa estabilidade térmica em relação a decomposição, tendo taxas consideráveis de degradação apenas próximo aos  $300\text{ °C}$ . Entretanto, os perfis de degradação das duas espécies possuem características bastante distintas que auxiliam no entendimento dos comportamentos das cadeias.



**Figura 45.** Curvas de perda de massa e DTG para os PDSe reticulados **32** e **33** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

Para o PDSe **32**, que possui uma mistura entre álcoois bi- e tetrafuncionais, são observadas duas regiões principais de perda de massa separadas por cerca de 150 °C. Possivelmente, essas duas regiões distintas estão relacionadas respectivamente a segmentos de cadeias com menor e maior grau de reticulação, uma vez que quanto maior é a densidade de reticulações, maior tende a ser a estabilidade térmica. Além dessas regiões principais, uma terceira degradação de menor intensidade é encontrada em temperaturas acima dos 500 °C, assim como já observado anteriormente para as outras estruturas mais rígidas.

Já para o PDSe **33**, que possui exclusivamente o álcool tetrafuncional e consequentemente uma estrutura mais reticulada, o que se observa é uma ampla faixa de perda de massa que se estende entre aproximadamente 300-600 °C. Esse fato ocorre principalmente pela característica da cadeia formada, que possui uma estrutura com uma densidade de reticulações muito elevada, e por consequência, consegue resistir por muito mais tempo a processos degradativos. Fato que se reflete na análise dos resíduos a 600 °C, onde o PDSe mais reticulado possui cerca de 10% mais resíduo do que a espécie que emprega também o álcool bifuncional e possui menor resistência térmica.

Além das diferenças em relação ao número de regiões de perda de massa e as temperaturas nas quais ocorrem estes eventos, a comparação entre os perfis de

decomposição das amostras também possibilita uma avaliação prévia e qualitativa sobre a relação entre flexibilidade e rigidez estrutural desses materiais.

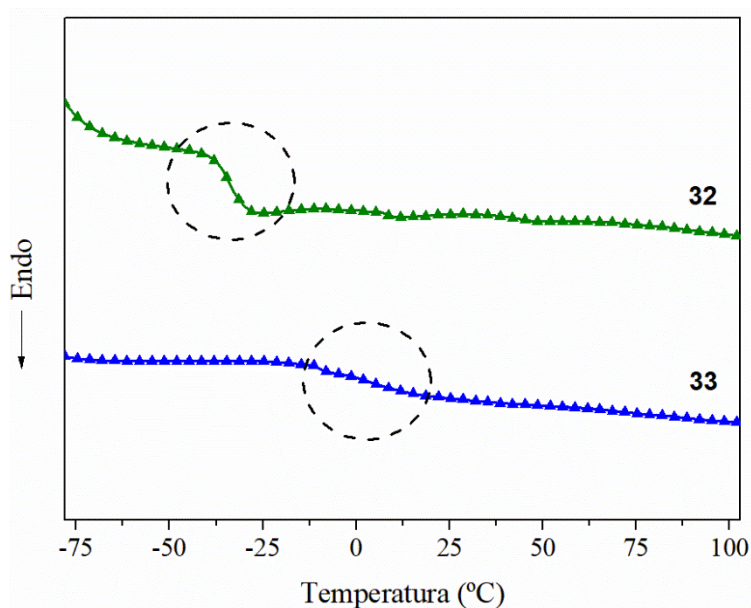
Para o polímero reticulado **32**, que possui tanto a presença do álcool tetrafuncional quanto do bifuncional, dois perfis de perda de massa mais estreitos podem ser observados. Devido à presença do monômero bifuncional, a estrutura deste polímero encontra-se apenas parcialmente reticulada e, deste modo, as cadeias apresentam mobilidade o suficiente para formarem interações orbitales estabilizantes. Sendo assim, o polímero apresenta um acréscimo de estabilidade térmica e acaba se decompondo apenas quando essa estabilidade é quebrada, o que neste caso ocorre em duas faixas de temperatura estreitas.

De modo contrário, o perfil de decomposição do PDSe **33** mostra um comportamento típico de uma estrutura rígida, corroborando o esperado para este tipo de material. Uma vez que a rigidez das cadeias não permite uma aproximação efetiva das espécies envolvidas na estabilização, a degradação ocorre de modo constante ao longo de uma ampla faixa de temperaturas.

Em relação às transições térmicas dos PDSe reticulados (Figura 46), as análises de DSC mostram comportamentos bastante semelhantes aos outros materiais sintetizados anteriormente. Apesar de que seria esperada a ausência de transições térmicas a baixas temperaturas, uma vez que a presença de reticulações diminui a mobilidade das cadeias, ambas as estruturas apresentaram eventos térmicos característicos de transições dos segmentos amorfos, porém com intensidades diferentes. Além dessas transições, nenhuma outra transição é observada ao longo do termograma.

Para o PDSe reticulado **32**, é possível observar uma  $T_g$  de grande intensidade em  $-34\text{ }^\circ\text{C}$ , o que confere ao material uma certa maleabilidade, bastante desejável para os processos de autocura. Já para o PDSe **33**, apesar da maior densidade de reticulações, uma  $T_g$  também pode ser observada próximo a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , entretanto a intensidade dessa transição é baixa e o material se apresenta com maior rigidez e baixa capacidade de deformação.

Possivelmente, a diferença entre as temperaturas, magnitude dos eventos térmicos e características físicas observadas, se deve principalmente ao emprego do álcool bifuncional, que atua modulando o teor reticulado e confere ao PDSe **32** uma maior flexibilidade em relação ao outro composto, corroborando as observações feitas na análise de TGA.



**Figura 46.** Curvas do segundo aquecimento de DSC para os PDSe reticulados **32** e **33** sintetizados pelo método de polimerização em massa.

Assim como os copolímeros sintetizados anteriormente, os PDSe reticulados também apresentam os requisitos estruturais necessários para serem submetidos aos testes de autocura, aumentando ainda mais a gama de possíveis compostos que contenham essa capacidade.

Deste modo, após a obtenção com sucesso de uma série de materiais poliméricos a base de selênio e com estrutura inédita, as próximas etapas do trabalho são focadas principalmente no emprego e avaliação da capacidade de autocura dessas estruturas, e das suas potencialidades como agentes de autocura para materiais que naturalmente não apresentam essa propriedade.

### 5.5 Avaliação das propriedades de autocura dos polímeros contendo selênio

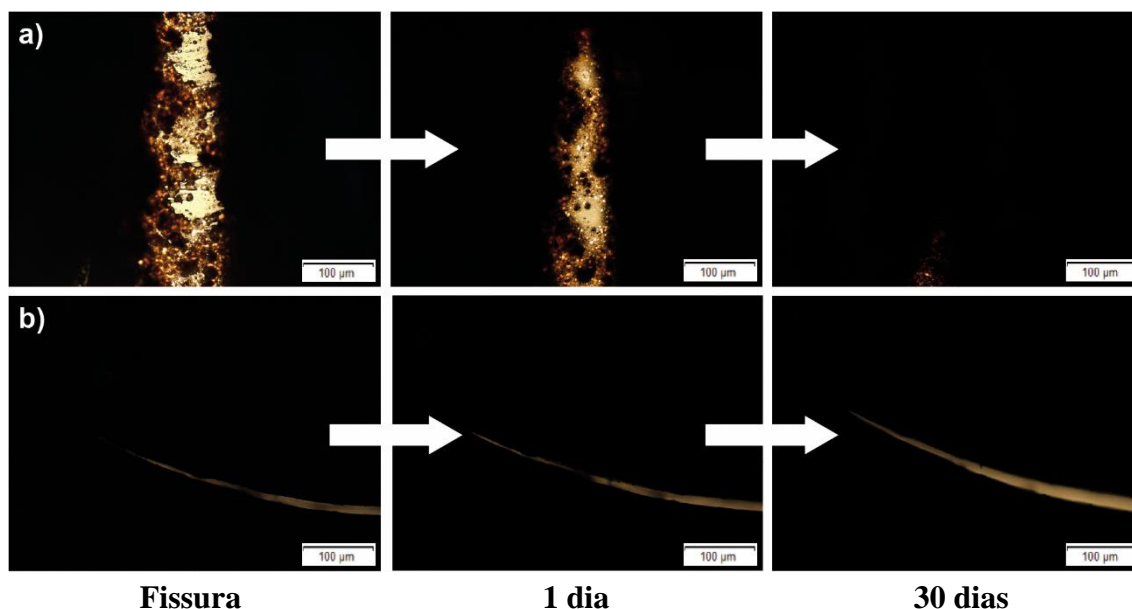
Conforme discutido anteriormente no capítulo de revisão bibliográfica, para que o processo de regeneração intrínseco seja o mais eficiente possível, uma série de critérios precisa ser respeitada. Dentre estes, a combinação entre mobilidade de cadeias e a existência de ligações químicas lábeis se apresenta como um dos principais fatores responsáveis pela autocura, onde cadeias precisam ter mobilidade suficiente para promover o encontro entre espécies que levem à formação de novas ligações covalentes, sem que as propriedades do material sejam prejudicadas.<sup>5,51,85</sup>



Dentro desta perspectiva, uma série de PDSe sintetizados ao longo trabalho foi caracterizada qualitativamente quanto à sua capacidade de regeneração estrutural frente a falhas mecânicas superficiais, onde a eficiência dos processos de autocura foi determinada pela análise visual das falhas antes e após diferentes tipos de tratamentos energéticos. Para isso, a escolha dos PDSe foi feita com base nos resultados obtidos nas análises térmicas, onde devido à melhor relação entre flexibilidade e rigidez estrutural, alguns copolímeros e as estruturas reticuladas foram escolhidos para essa etapa.

Para estes compostos, a presença de segmentos flexíveis e rígidos atua de modo sinérgico, favorecendo os processos regenerativos e possibilitando que estes materiais possam passar por processos de moldagem, por exemplo. De modo contrário, todos os homopolímeros não se adequaram a essa característica, onde as espécies alifáticas são extremamente fluidas a temperatura ambiente, enquanto a espécie aromática não possui a capacidade de ser moldada devido à ausência de mobilidade estrutural.

Inicialmente, os ensaios de autocura preliminares foram realizados empregando apenas os copolímeros **29** e **31**, onde as amostras foram submetidas a um tratamento térmico como fonte de regeneração baseado nos métodos tradicionais descritos na literatura.<sup>7,51-54</sup> A Figura 47 apresenta as micrografias de MO para os copolímeros **29** e **31** em diferentes tempos.



**Figura 47.** Micrografias de MO para as amostras **29** ( $T_g = -16\text{ °C}$ ) (a) e **31** ( $T_g = 27\text{ °C}$ ) (b) após fissuradas e com 1 e 30 dias de tratamento térmico a  $80\text{ °C}$ .

Através das micrografias apresentadas,<sup>ix</sup> é possível observar que o processo de cura dos PDSe através de aquecimento das amostras é lento e totalmente dependente da estrutura dos copolímeros, onde apenas a amostra com maior mobilidade foi capaz de apresentar resultados positivos. Como pode ser visto na Figura 44a, o composto **29** apresenta uma mudança na superfície fissurada bastante significativa após o tratamento térmico, onde já nas primeiras 24 h de ensaio uma tendência de cura foi observada. Entretanto, o que se observou após este início acelerado foi uma redução na taxa de fechamento do corte, onde apenas com 30 dias de análise é que uma recuperação quase total da falha foi alcançada.

Possivelmente, essa alteração na taxa de cura pode estar associada a diferentes processos de difusão que ocorrem concomitantemente na amostra. Uma vez que o processo de corte causa um tensionamento nas cadeias rompidas, a maior taxa observada nas primeiras 24 h de ensaio pode estar relacionada principalmente a relaxação dessas cadeias, que sofrem difusão e se espalham pelo corte. Após esse período, o processo de difusão que passa a vigorar é o causado apenas pela formação de novas ligações covalentes, possuindo uma velocidade muito mais baixa do que o anterior e se alongando por aproximadamente 30 dias.

Em contrapartida, analisando o processo de cura para a amostra **31**, o mesmo comportamento não é observado. Conforme já discutido anteriormente, a vizinhança dos átomos de selênio tem papel determinante no processo de cura, onde especialmente substituintes aromáticos tem forte influência no comportamento dinâmico destes materiais.<sup>81</sup> Entretanto, diferentemente do que é previsto na literatura, os resultados mostram que não existe nenhuma tendência regenerativa nos 30 dias de ensaios, onde o principal motivo para esse efeito negativo é relacionado a baixa mobilidade do meio.

Uma vez que a grande quantidade de anéis aromáticos presentes nessa estrutura torna as cadeias muito rígidas, a mobilidade do meio é extremamente reduzida e acaba impedindo o processo natural de cura, uma vez que as partes rompidas não podem se aproximar e levar a novas ligações covalentes.

De um modo geral, mesmo para a amostra que apresentou autocura, o processo regenerativo ativado termicamente foi bastante lento e inferior aos resultados encontrados na literatura para estruturas a base de dissulfetos, que em até 24 h já apresentam um teor regenerativo quase total para os polímeros mais flexíveis.<sup>54b</sup> Do

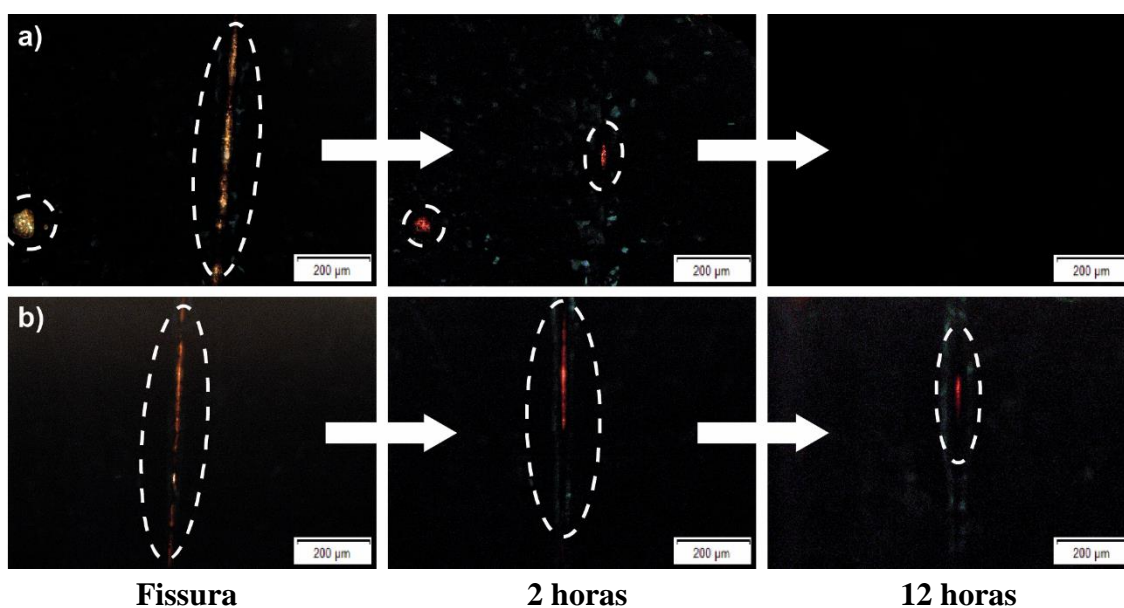
---

<sup>ix</sup> Micrografias de MO para o PDSe **28** e em tempos intermediários para os PDSe **29** e **31** podem ser encontradas na sessão de Anexos.

ponto de vista prático, um excessivo tempo de cura impacta negativamente na aplicabilidade destes compostos, pois economicamente se torna mais viável a substituição de uma peça danificada por outra do que realizar um tratamento regenerativo completo, por exemplo.

Conforme discutido anteriormente, os processos dinâmicos das regenerações envolvendo selênio passam principalmente pela formação de selenoradicais, que podem se combinar e levar à formação das novas ligações covalentes. Sendo assim, o modo de ativação térmico não é tão eficiente quanto o modo de ativação por luz, sendo esse mais favorável a formação das espécies radicalares de interesse. Além disso, o modo de ativação fotoinduzido tende a prejudicar em menor proporção as demais ligações presentes nas estruturas poliméricas em comparação com a incidência de calor, preservando assim ligações não lábeis e proporcionando uma maior manutenção de propriedades.

Dentro desta perspectiva, uma nova etapa dos testes regenerativos foi desenvolvida empregando luz visível de baixa energia como fonte energética promotora de autocura. Para a realização destes ensaios, foi selecionado o composto **29**, que apresentou melhor resposta frente à energia térmica, e o composto **30**, que possui menor proporção de cadeias aromáticas em relação ao copolímero **31** analisado anteriormente. A Figura 48 apresenta as micrografias de MO para os copolímeros **29** e **30**.



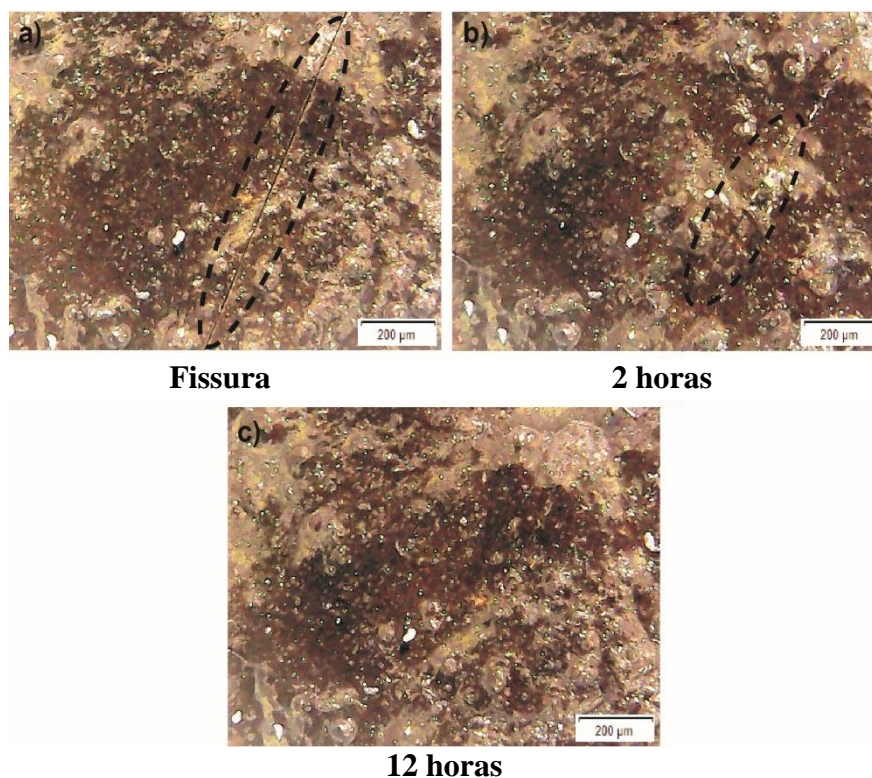
**Figura 48.** Micrografias de MO para as amostras **29** ( $T_g = -16\text{ }^\circ\text{C}$ ) (a) e **30** ( $T_g = -5\text{ }^\circ\text{C}$ ) (b) após fissuradas e com 2 e 12 h de tratamento com luz visível de 14 W.

Através das micrografias, é possível observar que mesmo com pequenos tempos de incidência de radiação elevados graus de regeneração são alcançados, diferentemente dos resultados obtidos para as ativações térmicas. Comparativamente, os cortes realizados nas amostras submetidas a tratamento com luz são mais padronizados do que os feitos nas amostras submetidas a tratamento térmico, entretanto o baixo tempo regenerativo alcançado indica que independentemente das diferenças destes, o processo luminoso é mais eficiente. No geral, observando os resultados dos dois testes, o processo de autocura para o copolímero **29** é reduzido da escala de dias para horas apenas pela alteração da fonte energética.

Em relação à estrutura dos copolímeros submetidos ao tratamento com luz visível, o que se observa é um aumento na taxa de autocura com o acréscimo da mobilidade estrutural, corroborando a modulação de  $T_g$  discutida anteriormente. Para o copolímero **29**, que possui maior quantidade de unidades alifáticas, uma regeneração bastante significativa já é obtida nas primeiras horas de análise, onde após 12 h de tratamento a sua superfície está completamente regenerada. Em contrapartida, o copolímero **30** possui um processo mais lento, onde apenas em tempos superiores a 12 h é que sua superfície se regenera por completo.

Fazendo um comparativo entre os resultados aqui obtidos e os encontrados na literatura, observa-se que os PDSe termoplásticos apresentam tempos regenerativos significativamente inferiores aos relatados.<sup>7,8,59</sup> Enquanto que a maioria dos trabalhos encontrados demonstra que são necessários de 24 a 48 h de tratamento luminoso empregando luz UV ou visível, os copolímeros sintetizados já apresentam regenerações quase totais em apenas 2 h de tratamento.

Em relação ao procedimento experimental empregado no ensaio, uma vez que naturalmente estes compostos são escuros e impedem a passagem de luz pela amostra, o tipo de iluminação utilizada pelo microscópio ótico possui influência direta na interpretação qualitativa dos resultados. Por esta razão, o copolímero **29** também foi analisado através do emprego de um microscópio de luz refletida com iluminação direcional saindo da lente, de modo a confirmar as conclusões feitas até então. A Figura 49 apresenta as micrografias de MO realizadas empregando a variação de iluminação, onde o que se observa é uma confirmação dos eventos de autocura com baixos tempos de tratamento por luz.

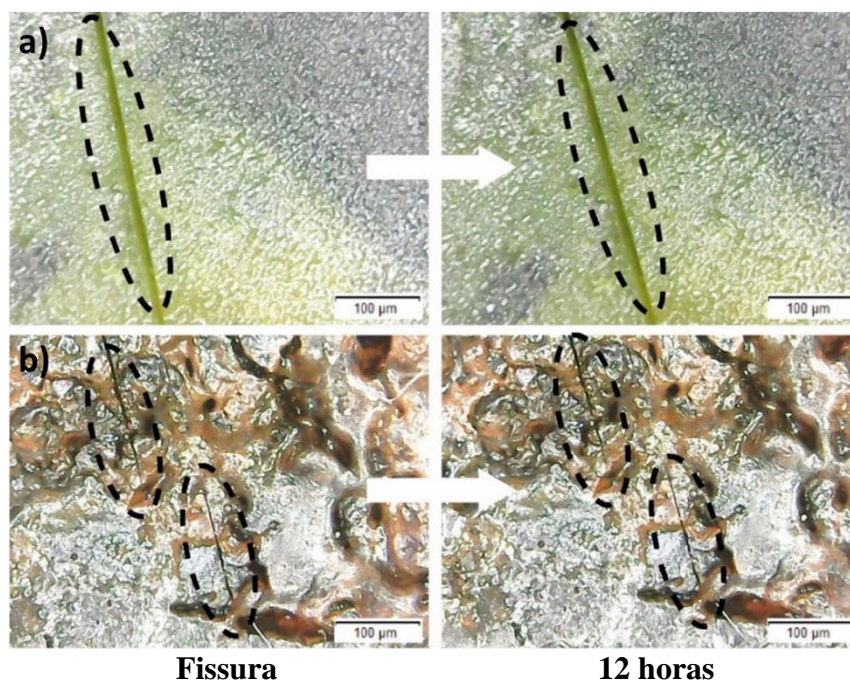


**Figura 49.** Micrografias de MO com iluminação superior para a amostra **29** ( $T_g = -16$  °C) após fissurada (a) e com 2 (b) e 12 h (c) de tratamento com luz visível de 14 W.

Além dos copolímeros aqui relatados, os PDSe reticulados foram avaliados quanto a sua capacidade de regeneração estrutural. A Figura 50 apresenta as micrografias de MO utilizando a iluminação superior para os compostos **32** e **33**. Diferentemente dos copolímeros discutidos anteriormente, não é possível observar nenhum sinal de autocura para as amostras reticuladas, onde os cortes feitos nas superfícies permanecem inalterados mesmo após as 12 h de ensaio.

Apesar de que essas estruturas naturalmente apresentam uma maior densidade de selênio por área, o que de acordo com a literatura possui uma maior tendência em gerar efeitos de autocura devido ao encontro facilitado dos radicais gerados, o evento não foi observado. Esse fato ocorre, pois, apesar de possuir uma maior quantidade de ligações dinâmicas, a mobilidade do meio é restringida pelas reticulações e não permite uma aproximação efetiva entre as cadeias separadas, impedindo assim que o processo de autocura ocorra.

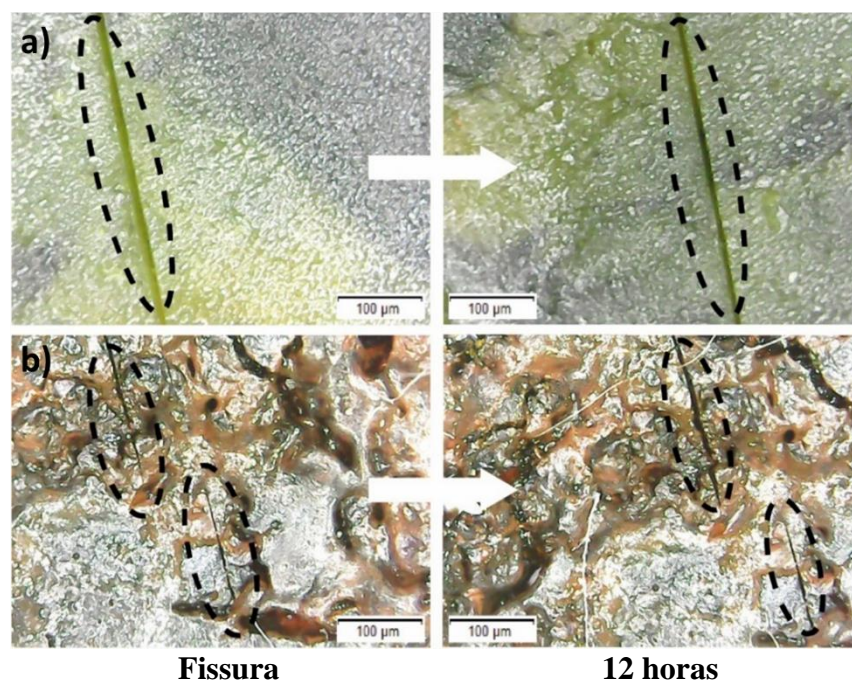




**Figura 50.** Micrografias de MO para as amostras **32** ( $T_g = -34\text{ }^\circ\text{C}$ ) (a) e **33** ( $T_g = 2\text{ }^\circ\text{C}$ ) (b) após fissuradas e com 12 h de tratamento com luz visível de 14 W.

De modo a confirmar se a ausência de efeito regenerativo é influenciada apenas por contribuição da mobilidade reduzida do meio, um segundo tratamento superficial foi realizado empregando uma fonte luminosa de maior potência. Através da Figura 51, que apresenta as micrografias dos compostos **32** e **33** tratados com luz visível de 50 W, é possível observar que mesmo com tratamentos superficiais de 24 h nenhum efeito de autocura significativo foi encontrado, mesmo para o composto reticulado de maior mobilidade, indicando que a rigidez do meio é realmente o limitante para a ocorrência do efeito.

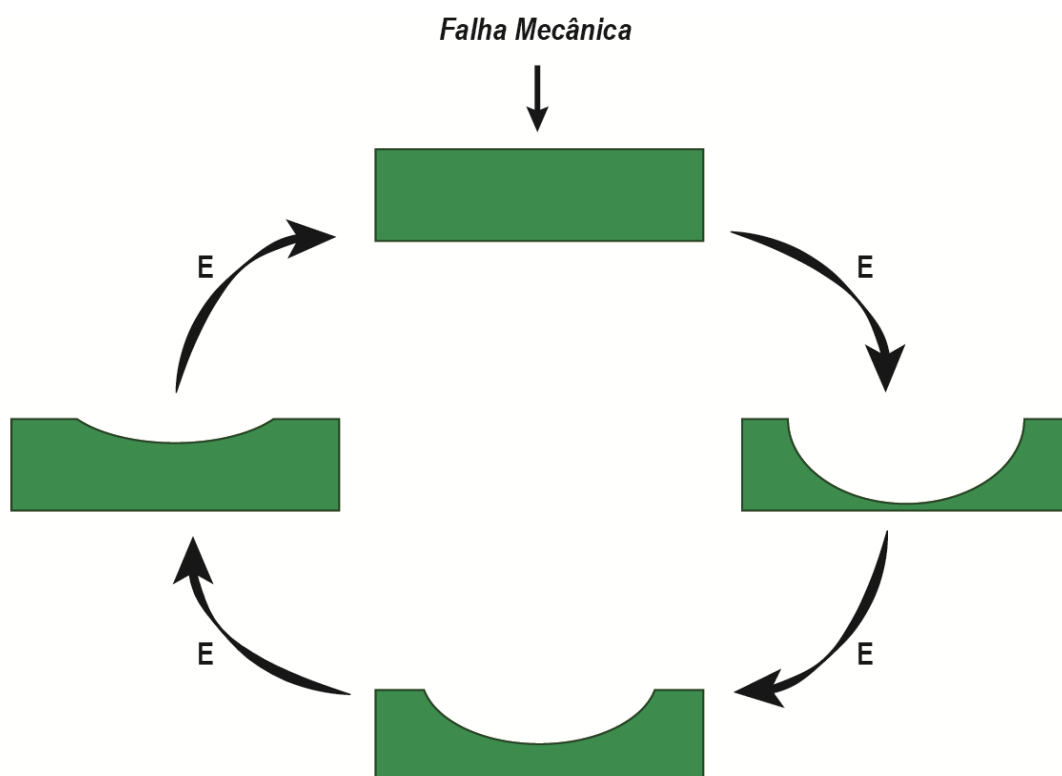
Possivelmente, para que o processo possa ocorrer em estruturas com restrição de mobilidade, é necessário que o teor reticulado seja bastante diminuído, ou então, sejam empregadas radiações mais energéticas como a ultravioleta, por exemplo. Deste modo, o acréscimo de mobilidade pode se dar tanto pela menor presença de monômeros multifuncionais, que irá reduzir o nível de restrições segmentais, ou mesmo pela maior quantidade de quebras de ligações geradas pela incidência de maior energia.



**Figura 51.** Micrografias de MO para as amostras **32** ( $T_g = -34\text{ °C}$ ) (a) e **33** ( $T_g = 2\text{ °C}$ ) (b) após fissuradas e com 24 h de tratamento com luz visível de 50 W.

Além da existência das propriedades de autocura, a análise mais detalhada das micrografias permite também mostrar como ocorre o processo regenerativo, onde alguns detalhes sobre as taxas de regeneração podem ser melhor entendidos. Conforme já amplamente discutido, o que governa a capacidade de uma estrutura apresentar, ou não, a propriedade de autocura é a combinação entre mobilidade de cadeias e a presença de ligações químicas lábeis, onde quanto mais mobilidade tiver o sistema, maior e mais rápida é a taxa de regeneração. Entretanto, o tamanho da fissura a ser regenerada também possui grande influência sobre essa taxa, quanto mais profundo for o corte, mais lenta é a ocorrência do processo.

Deste modo, baseado nas observações experimentais realizadas ao longo do trabalho e dos relatos encontrados na literatura,<sup>85</sup> é possível traçar um mecanismo de funcionamento para os processos de autocura intrínsecos dos PDSe. A Figura 52 exemplifica o processo de autocura, onde é possível observar que o evento ocorre naturalmente de dentro para fora da estrutura, tal como um processo de cicatrização de um ferimento.



**Figura 52.** Mecanismo de autocura intrínseco proposto para os PDSe sintetizados.

Esse comportamento ocorre uma vez que novas ligações covalentes vão se formando e conseqüentemente vão migrando para os vazios da estrutura, fazendo assim com que novas cadeias antes isoladas agora estejam em contato com outras espécies e propaguem o processo de cura. Ou seja, caso uma amostra sofra um corte superficial, apenas a incidência de energia já deve ser suficiente para levar à regeneração dessa superfície, enquanto uma amostra totalmente fraturada irá precisar de um maior tempo e de um auxílio externo para que as duas partes estejam em contato e o processo exista.

De um modo geral, os resultados aqui obtidos corroboram a criação de um protocolo robusto para o desenvolvimento de materiais poliméricos à base de selênio e que possuem propriedades de autocura moduláveis, onde o tipo e a proporção de monômeros empregados tem poder sobre essas características.

Além disso, os materiais sintetizados despertam um grande interesse principalmente em relação a sua elevada sensibilidade a fontes energéticas de baixa energia, característica não muito comum a outros compostos tradicionalmente encontrados na literatura. Dentro desta perspectiva, estes materiais podem ocupar nichos de aplicações bastante específicos e de grande importância, como nas áreas tecnológicas de petróleo ou aeroespacial, onde caso exista uma falha estrutural, sua regeneração pode



ser ativada mesmo remotamente, reduzindo assim custos operacionais e tornando as tecnologias mais autossuficientes.

Cabe ressaltar ainda que as avaliações de propriedades de autocura aqui discutidas possuem um caráter puramente qualitativo, onde através do comparativo entre as imagens antes e após os tratamentos energéticos é feita a atribuição de eficiência dos processos. Entretanto, quantitativamente o processo também pode ser avaliado através de um comparativo entre as propriedades mecânicas antes e após os processos de autocura.

## **5.6 Obtenção e caracterização de blendas PDSe/PCL**

Após a obtenção e caracterização de uma série de polímeros contendo selênio, onde ficou comprovada a capacidade regenerativa dessas estruturas, estes materiais foram também testados como agentes promotores de autocura para sistemas que não possuem essa propriedade.

Dentro dessa perspectiva, a formação de blendas poliméricas empregando os PDSe sintetizados e uma outra fase de interesse surge como um potencial campo de aplicação, pois amplia ainda mais a gama de estruturas com essa característica. Baseado na premissa de que em uma blenda polimérica existe uma convergência entre diferentes propriedades, onde o composto final tende a apresentar características comuns as duas fases,<sup>96,97</sup> é possível combinar a propriedade regenerativa dos PDSe com a propriedade de outra fase polimérica, obtendo-se assim um material mais resistente e com capacidade de autocurar-se.

Entretanto, diferentemente do que é observado para os copolímeros, que possuem as distintas unidades estruturais ligadas entre si através de ligações covalentes, em uma blenda polimérica a mistura entre as diferentes espécies é apenas física, onde a interação e miscibilidade entre as diferentes fases é quem modula as propriedades do material.<sup>98</sup> Deste modo, o controle morfológico sobre a estrutura da blenda é extremamente importante e permite que diferentes propriedades sejam obtidas a partir de uma mesma combinação de polímeros, por exemplo.

Visto que a intenção da adição do PDSe neste trabalho é unicamente agregar a capacidade de autocura a outra fase polimérica, a manutenção das propriedades físicas dessa segunda fase é de extrema importância. Deste modo, o uso de materiais que tenham estruturas químicas semelhantes corrobora esse objetivo, uma vez que o

material tende a apresentar uma compatibilidade química maior entre as duas espécies sem a formação de domínios específicos.

### 5.6.1 Obtenção das blendas

De modo a buscar a melhor compatibilidade possível e potencialidade de aplicações, a formação das blendas foi realizada empregando como fase não responsiva a PCL, que é um biopoliéster semicristalino pertencente à classe dos materiais biodegradáveis e biocompatíveis. Este polímero possui grande importância principalmente no campo das ciências da saúde, onde atualmente muitos grupos de pesquisa desenvolvem novos tipos de materiais biológicos ativos usando sua estrutura como base.<sup>99</sup>

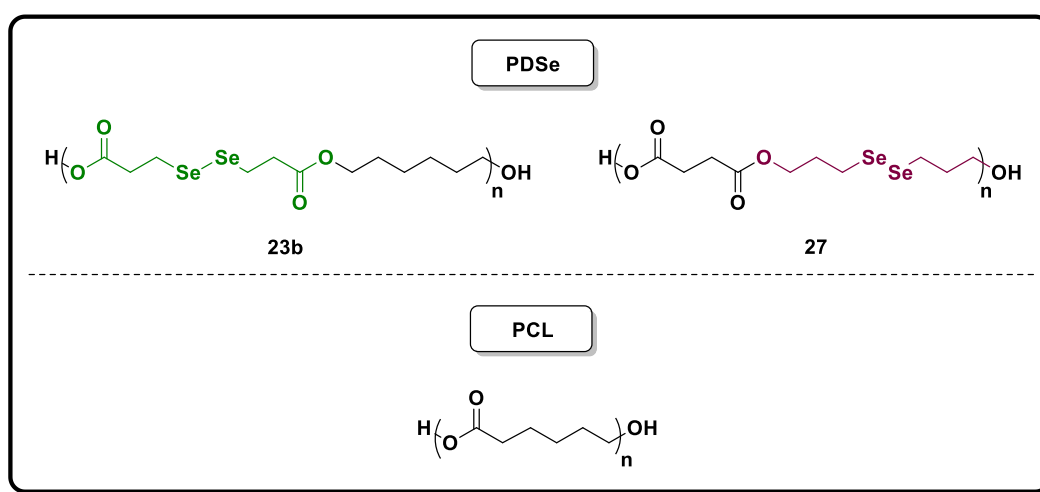
Em relação as suas propriedades térmicas, a PCL possui  $T_g$  na faixa dos  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_m$  em torno de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , que permitem seu processamento de maneira fácil e empregando condições experimentais pouco agressivas. Já em relação as propriedades mecânicas, este material apresenta um comportamento dúctil-frágil bastante dinâmico e dependente de sua massa molar, sendo um promissor substituto de materiais tradicionalmente aplicados a embalagens, por exemplo. Entretanto, devido as suas características químicas, suas aplicações acabam se limitando a ambientes onde as cadeias não sofram processos de degradação significativos. Deste modo, espera-se que através da formação de blendas PDS<sub>e</sub>/PCL, seja obtida uma nova classe de materiais de interesse científico e tecnológico que possua a capacidade de se autocurar após sua estrutura ser danificada.

Uma vez que a propriedade de autocura é obtida unicamente pela contribuição da fase contendo as ligações dinâmicas, a necessidade por uma boa afinidade entre as duas fases, e conseqüentemente uma distribuição homogênea do PDS<sub>e</sub> na amostra, se faz bastante necessária. Sendo assim, foram escolhidas como fases responsivas apenas os homopolímeros alifáticos **23** e **27**, uma vez que a elevada mobilidade destas estruturas combinada com a ausência de anéis aromáticos tende a gerar uma maior afinidade com a fase PCL e, conseqüentemente, uma maior miscibilidade.

A Tabela 9 e a Figura 53 apresentam as composições e as estruturas de cada polímero empregado no desenvolvimento das blendas, bem como os respectivos códigos que serão utilizados ao longo da discussão.

**Tabela 9.** Proporção mássica dos componentes empregados na obtenção das blendas PDSe/PCL por mistura no estado fundido.

Blenda	Proporção (%)		
	P(DSeDPA HDO)	P(SBA DSePDO)	PCL
	23b	27	
<b>BI</b>	75	-	25
<b>BII</b>	50	-	50
<b>BIII</b>	25	-	75
<b>BIV</b>	-	75	25



**Figura 53.** Estruturas químicas dos polímeros empregados na obtenção das blendas.

### 5.6.2 Caracterização térmica

Após a obtenção das diferentes blendas, elas foram avaliadas quanto as suas estabilidades e propriedades térmicas, por análises de TGA e DSC, de modo a entender a estruturação dos materiais obtidos. Sob um panorama geral, através das análises é possível observar que todas as blendas apresentam comportamentos térmicos comuns às duas fases individuais, onde as intensidades relativas de cada um desses eventos possuem uma proporção de acordo com a quantidade de cada polímero na composição total da blenda.

A Tabela 10 e a Figura 54 mostram os resultados de estabilidade térmica destes compostos. Para as blendas **I-III** (Figura 54a), formadas a partir da mistura entre o PDSe **23b** e PCL, são observadas duas perdas de massa principais, relativas

respectivamente a cada uma das espécies empregadas. Comparando diretamente essas perdas, o que se observa é a manutenção do primeiro evento de degradação relativo ao PDSe, enquanto os outros dois sinais característicos dessa fase aparecem sobrepostos a degradação da fase PCL, que naturalmente sofre um decréscimo em relação ao PCL puro.

Apesar de que aumentos de estabilidade térmica pudessem ser esperados para a fase de PCL devido a existência de sobreposições orbitales, a ausência deste comportamento pode indicar uma possível baixa interação entre as fases da blenda. Já em relação aos resíduos de degradação, valores semelhantes aos polímeros individuais também são encontrados nas blendas.

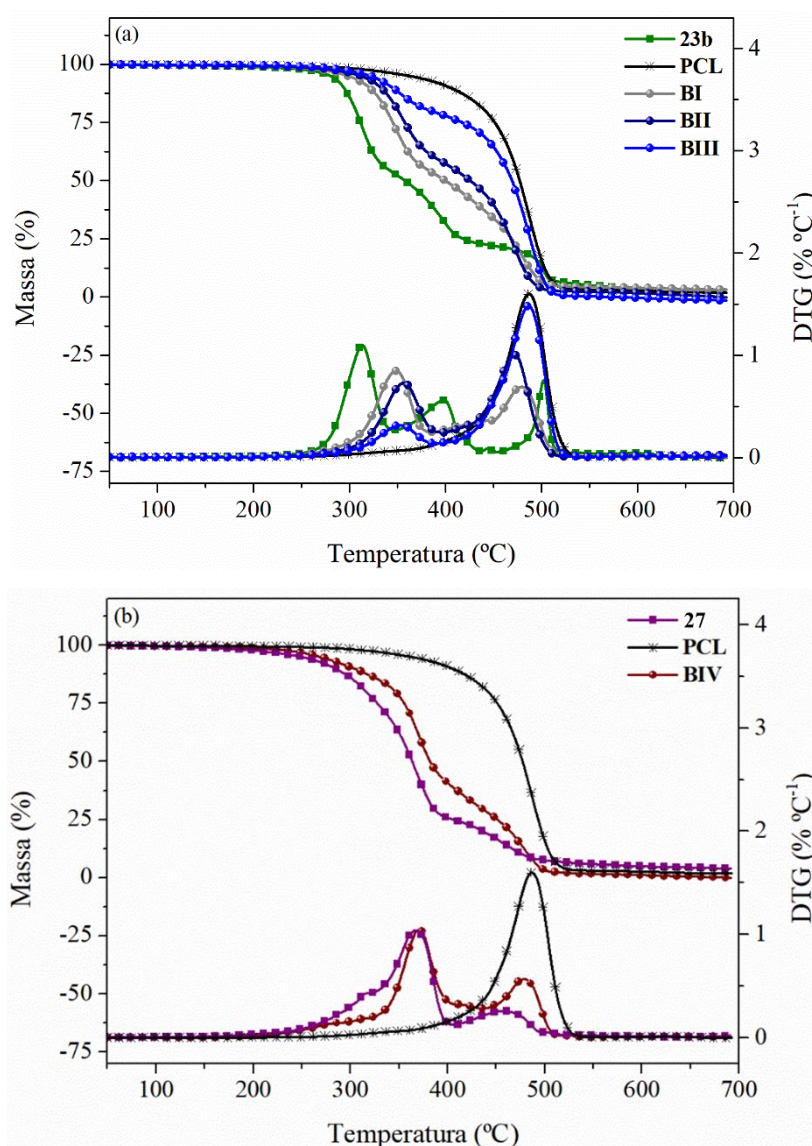
**Tabela 10.** Resultados de TGA para os polímeros individuais e as respectivas blendas PDSe/PCL **BI-IV** obtidas por mistura no estado fundido.

<b>Composto/Proporção (PDSe/PCL %)</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>p</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo<sup>a</sup> (%)</b>
<b>P(DSeDPA HDO) 23b</b>	294	313	1,9
<b>P(SBA DSePDO) 27</b>	284	367	3,8
<b>PCL</b>	405	487	2,7
<b>BI (75/25)<sup>b</sup></b>	321	349/478	3,9
<b>BII (50/50)<sup>b</sup></b>	332	356/472	1,8
<b>BIII (25/75)<sup>b</sup></b>	345	353/486	0,0
<b>BIV (75/25)<sup>c</sup></b>	304	371/479	1,2

a) Determinado a partir do resíduo das curvas de TGA a 600 °C; b) Blendas empregando o PDSe **23b**; c) Blenda empregando o PDSe **27**.

Além disso, pode ser observado que quanto maior a proporção de PCL empregada, mais deslocada para maiores temperaturas estão as decomposições iniciais (T<sub>10%</sub>) e o primeiro sinal de T<sub>p</sub>, relacionadas principalmente as decomposições da fase PDSe, efeito causado pela maior estabilidade térmica que a fase PCL possui em relação ao PDSe. Em relação aos valores de T<sub>10%</sub>, foram encontrados aumentos entre 27 e 51 °C quanto maior a proporção de PCL utilizada, enquanto para o primeiro pico de T<sub>p</sub> a estabilidade térmica foi aumentada em torno de 40 °C em todas as amostras. Já para o segundo sinal de T<sub>p</sub>, relacionado à degradação da fase PCL, pequenas diminuições de estabilidade foram observadas para todas as amostras.

Já para a blenda **IV** (Figura 54b), formada a partir da mistura entre o PDSe **27** e PCL, o mesmo padrão de decomposição e resíduo foram observados, onde dois sinais principais de perda de massa foram obtidos. Entretanto, os aumentos na estabilidade não são tão significativos quanto os anteriores e os valores tanto de  $T_{10\%}$  e  $T_p$  pouco são deslocados em comparação aos precursores. Possivelmente, uma menor interação entre as fases pode estar relacionada e esse efeito, onde as duas estruturas se degradam sem exercer influência umas sobre as outras.



**Figura 54.** Curvas de perda de massa e DTG para os polímeros individuais e as respectivas blendas **I-III** (a) e **IV** (b).

Conforme citado anteriormente, para todas as blendas podem ser observadas transições térmicas referentes aos dois componentes individuais de cada formulação. Entretanto, através dos gráficos de DSC é possível observar variações no perfil de algumas dessas transições, indicando que a estrutura das espécies, especialmente da fase de PCL, passa por algumas alterações. A Tabela 11 e as Figuras 52 e 53 apresentam estes valores e os perfis das curvas.

**Tabela 11.** Resultados de DSC para os polímeros individuais e as respectivas blendas PDSe/PCL **BI-IV** obtidas por mistura no estado fundido.

<b>Composto/Proporção</b> <b>(PDSe/PCL %)</b>	<b>T<sub>g</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>m</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>c</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>X<sub>c</sub><sup>a</sup></b> <b>(%)</b>
<b>23b</b>	-51	NO <sup>b</sup>	NO <sup>b</sup>	NO <sup>b</sup>
<b>27</b>	-42	NO <sup>b</sup>	NO <sup>b</sup>	NO <sup>b</sup>
<b>PCL</b>	NO <sup>b</sup>	56/58	25	49
<b>BI (75/25)<sup>c</sup></b>	-50	52/56	26	18
<b>BII (50/50)<sup>c</sup></b>	-51	51/56	31	32
<b>BIII (25/75)<sup>c</sup></b>	-55	53/57	27	41
<b>BIV (75/25)<sup>d</sup></b>	-42	52/56	28	21

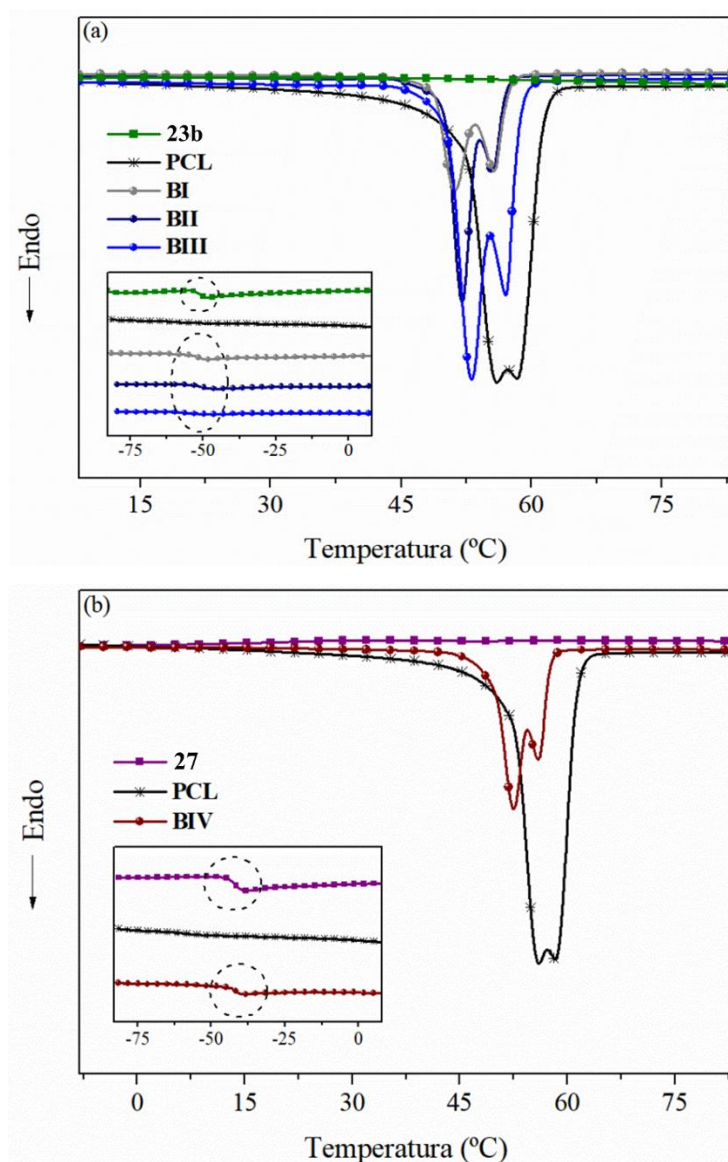
a)  $\Delta H_m^o = 142,4 \text{ J g}^{-1}$  para PCL puramente cristalino;<sup>100</sup> b) Transição não observada; c) Blendas empregando o PDSe **23b**; d) Blenda empregando o PDSe **27**.

Em relação às transições térmicas observadas no segundo aquecimento (Figura 55), nota-se que os valores de T<sub>g</sub> para todas as blendas são bastante similares aos dos PDSe puros, indicando que a presença da fase PCL não causa modificação nas transições destes segmentos amorfos. Para esse tipo de transição, apenas variações na amplitude dos eventos foram encontradas devido a variação da concentração de PDSe nas diferentes blendas.

Já em relação às transições térmicas da fase PCL, comportamentos bastante distintos são observados entre o polímero puro e as blendas. De um modo geral, todas as curvas apresentam um perfil bimodal, onde especificamente para as blendas são obtidos deslocamentos de T<sub>m</sub> para menores temperaturas, além de variações bastante drásticas nos perfis desses picos.

Para a amostra de PCL puro, os picos referentes à fusão se apresentam sobrepostos e com intensidades muito próximas, possivelmente indicando uma

tendência natural do polímero em cristalizar de dois modos distintos, mas cujas estruturas cristalinas possuem propriedades semelhantes.<sup>101</sup> Entretanto, quando o aquecimento das blendas é avaliado, o que se observa é uma separação maior entre os dois picos e uma alteração na proporção entre eles, indicando que estruturas cristalinas com diferentes comportamentos estão sendo formadas.

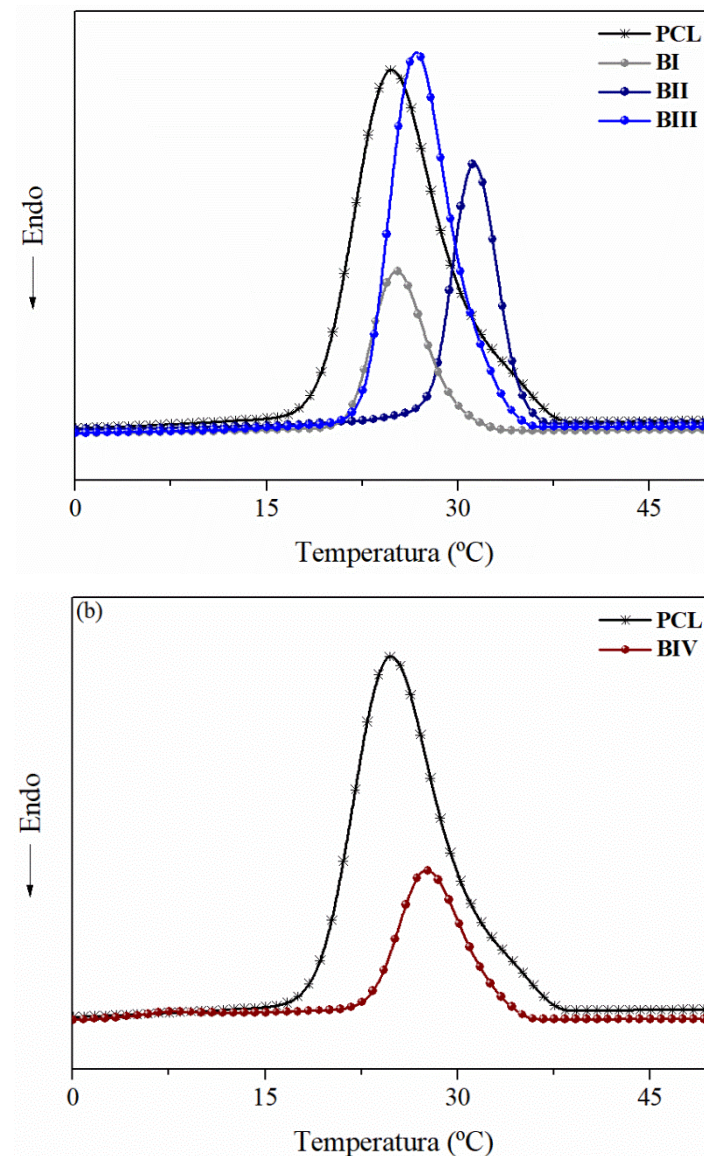


**Figura 55.** Curvas do segundo aquecimento de DSC para os polímeros individuais e as respectivas blendas **I-III** (a) e **IV** (b).

Corroborando esse fato, são observadas também diminuições nos valores de  $X_c$ , que decrescem quanto maior a quantidade de PDSe adicionada na formulação. Possivelmente, a presença das cadeias altamente flexíveis dos polímeros contendo

selênio contribui negativamente para o crescimento dos domínios cristalinos da fase PCL, fazendo assim com que estruturas cristalinas distintas e menos perfeitas sejam formadas em menor quantidade. Deste modo, cada um destes diferentes domínios cristalinos sofre processos de fusão em temperaturas menores e mais espaçadas, fazendo com que apareçam as diferenças nos perfis de fusão.

Já em relação ao processo de cristalização, o primeiro ciclo de resfriamento para as amostras pode ser observado na Figura 56.



**Figura 56.** Curvas do primeiro resfriamento de DSC para a amostra de PCL e as respectivas blendas **I-III** (a) e **IV** (b).



De um modo geral, o que se observa para a maioria das blendas são valores de  $T_c$  ligeiramente superiores aos obtidos para o PCL puro, mostrando que apesar da menor quantidade de cristais formados, o início do processo de cristalização não é dificultado pela presença das cadeias de PDSe. Em especial para a blenda **BII**, que possui proporção equivalente dos polímeros **23b** e PCL, o efeito de nucleação observado é ainda mais significativo, onde o crescimento dos domínios cristalinos de PCL se dá a partir das cadeias do PDSe.

### 5.6.3 Caracterização morfológica

De modo a entender melhor as características das blendas formadas, bem como avaliar sua estruturação e a afinidade entre os PDSe e a fase PCL, foram realizadas análises morfológicas de MEV. A Figura 57 apresenta as micrografias de MEV para a matriz de PCL pura e para as blendas **BI-IV** com magnificações de 500 e 5000 vezes.<sup>x</sup>

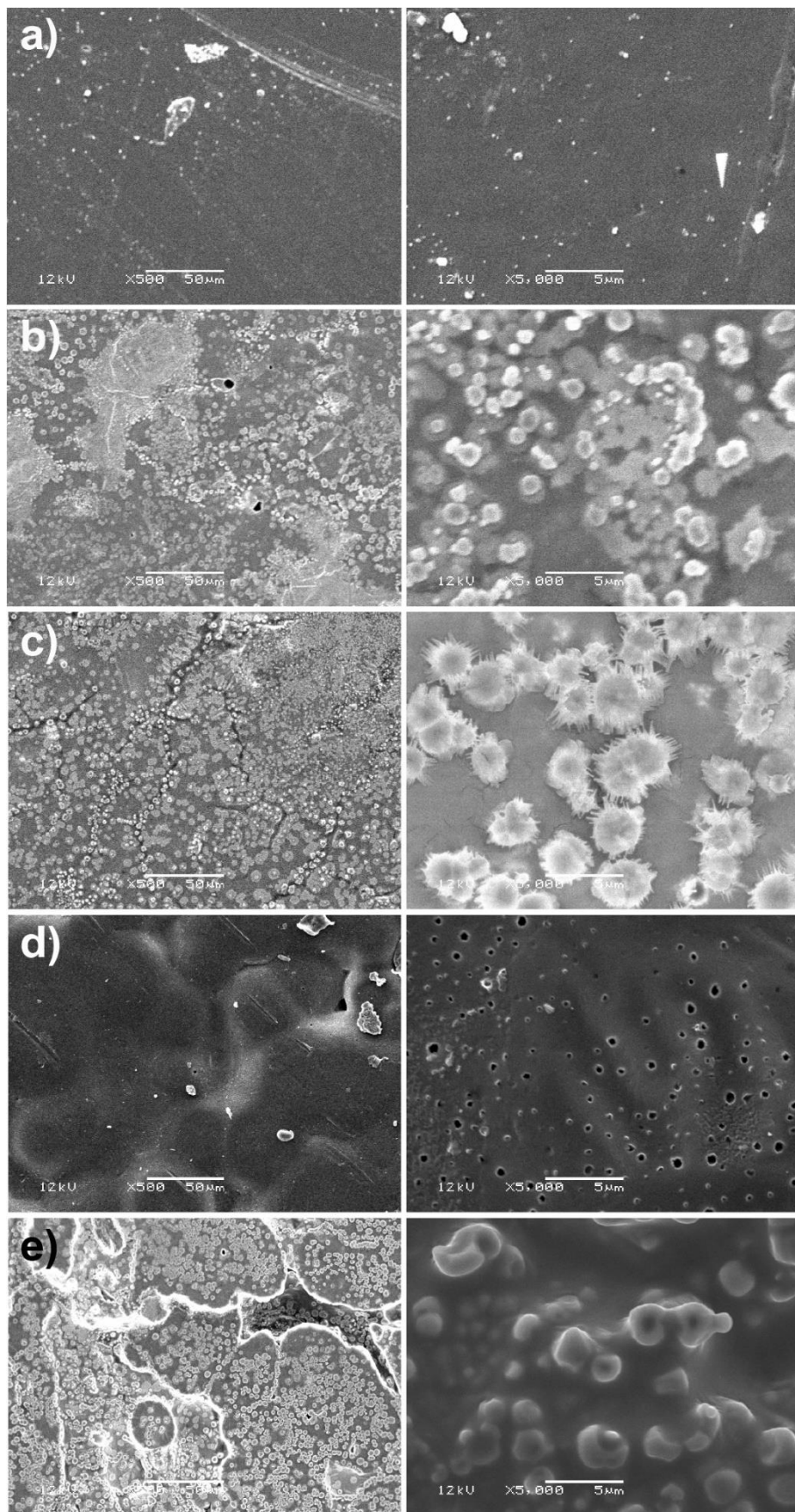
Em um primeiro momento, analisando a estrutura do PCL puro (Figura 57a), é possível observar que a superfície da amostra possui elevada regularidade estrutural, não apresentando nenhum tipo de falha visível. Entretanto, quando os PDSe são adicionados à mistura (Figuras 57b-e), as superfícies das amostras são visualmente afetadas e separações de fase bastante nítidas podem ser visualizadas, corroborando os resultados de DSC que apontam dois eventos de fusão principais e que podem estar diretamente relacionados a essas diferentes fases.

Para as blendas **BI-BIII**, que empregam o PDSe **23b**, o que se observa é que quanto maior a quantidade de PDSe utilizada, maiores são os domínios formados. Tal fato ocorre principalmente devido à baixa interação entre as fases, pois devido à menor massa molar do PDSe, as fases ricas nessa estrutura acabam segregando e sendo circundadas pela fase PCL. O caso mais extremo pode ser observado para a blenda **BII** (Figura 57c), onde em maiores magnificações é possível observar a presença de estruturas com tamanhos médios de 2-3  $\mu\text{m}$  e que possuem pouca adesão com a matriz.

Em contrapartida, para a amostra com maior quantidade de PCL tais domínios não são observados (Figura 57d), indicando uma melhor afinidade entre os polímeros. Porém, mesmo nesse caso, observa-se que a miscibilidade é limitada, onde com maiores magnificações falhas estruturais já podem ser observadas.

---

<sup>x</sup> Micrografias de MEV relativas as blendas com outras magnificações podem ser encontradas na sessão de Anexos.



**Figura 57.** Micrografias de MEV para a PCL (a) e as blendas **BI** (b), **BII** (c), **BIII** (d) e **BIV** (e) com magnificações de 500 e 5000 vezes.

Já para a blenda **BIV** (Figura 57e), contendo o PDSe **27**, uma imiscibilidade bem mais pronunciada pode ser observada mesmo com magnificações mais baixas, onde domínios muito definidos e extensos foram encontrados, assim como dois picos de fusão separados foram observados através do DSC (Figura 55). Tal fato é um indicativo de que essa estrutura possui uma afinidade mais baixa com a fase PCL, onde os domínios formados possuem uma geometria mais arredondada e de forma tubular, apresentando tamanhos médios entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ , com o interior dos tubos possuindo um diâmetro de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Além disso, quando as duas blendas contendo a mesma proporção entre PDSe/PCL, **BI** e **BIV**, são comparadas, nota-se diferentes tamanhos de domínios nas estruturas. Uma vez que as estruturas químicas dos dois PDSe são muito semelhantes, possivelmente a explicação para essa diferença esteja relacionada com a massa molar dos componentes. O PDSe **27**, que possui massa molar cerca de duas vezes menor do que o PDSe **23b**, tem cadeias muito mais suscetíveis a efeitos de tensão superficial, levando à formação de domínios maiores. A segregação da fase rica em selênio, que diminui a distribuição do mesmo pelo material, pode ter influência negativa nos processos de autocura, e impedir o processo regenerativo.

#### *5.6.4 Avaliação das propriedades de autocura*

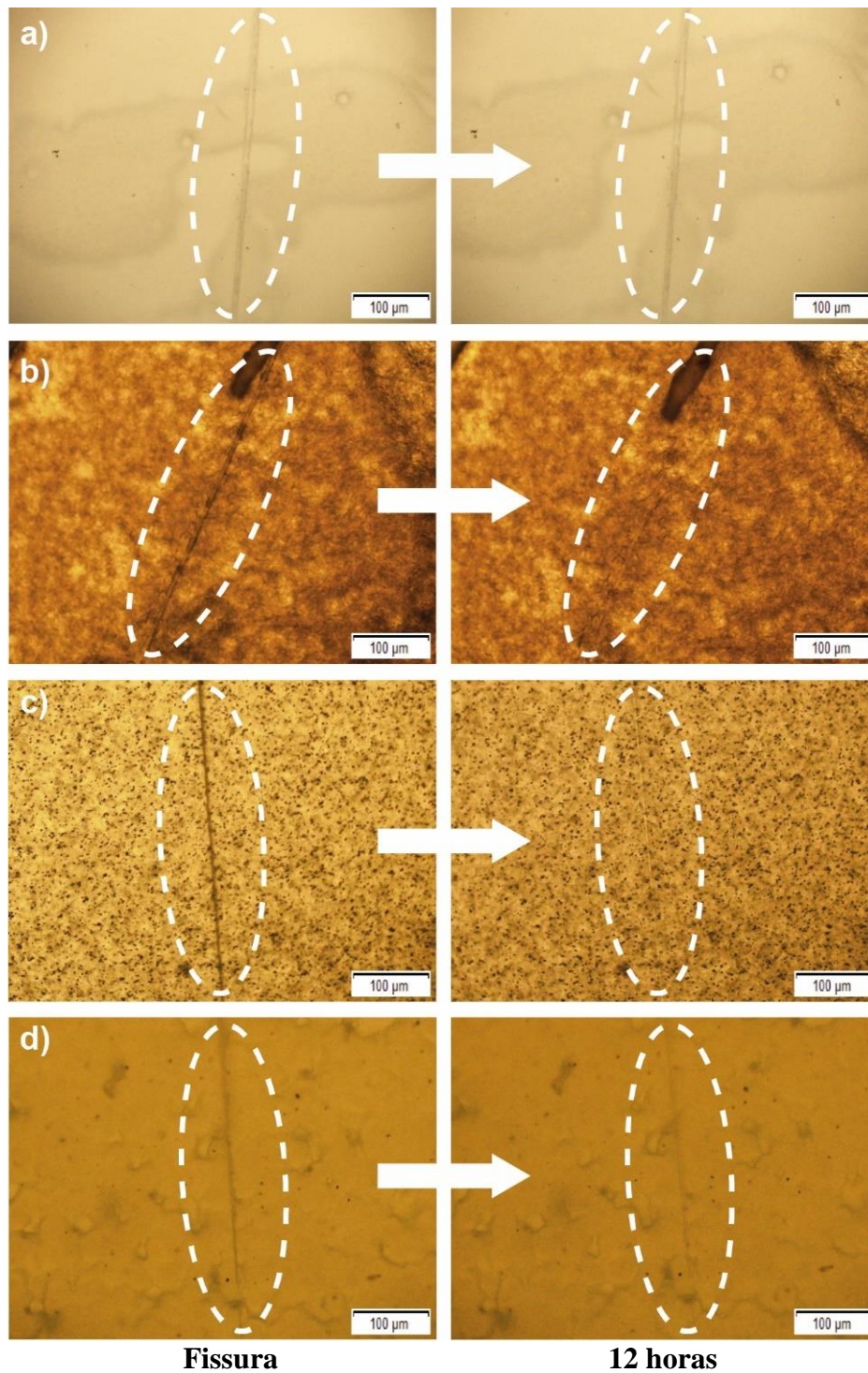
Do mesmo modo que o analisado para os PDSe puros, as blendas PDSe/PCL também foram avaliadas quanto as suas propriedades de autocura de modo a determinar se a classe de polímeros sintetizados também é capaz de apresentar efeitos regenerativos quando combinada a outras estruturas, assim como as abrangências e limitações desses efeitos. As Figuras 58 e 59 apresentam as micrografias de MO para as diferentes blendas após sofrerem um corte superficial e após tratamento em luz visível por 12 h.

Conforme já esperado, a amostra de PCL puro não apresentou nenhum sinal de regeneração estrutural, onde após as 12 h de tratamento com luz visível a superfície da amostra permanece inalterada. Entretanto, todas as blendas **I-III** apresentaram algum nível de resposta a este tratamento, onde a abrangência da regeneração está diretamente ligada à concentração de todas as espécies na composição da blenda.

De um modo geral, todos os níveis de regeneração foram bastante satisfatórios, onde mesmo com contrações mais baixas de ligações dinâmicas as respostas ao tratamento com luz visível foram positivas. Dentro dessa perspectiva, é possível



observar que quanto maior a quantidade de PDSe na blenda, maiores são os teores recuperados, onde a amostra **BI**, com maior proporção de PDSe, apresenta uma regeneração estrutural quase completa, enquanto a amostra **BIII** apresenta um teor regenerado bem mais reduzido.

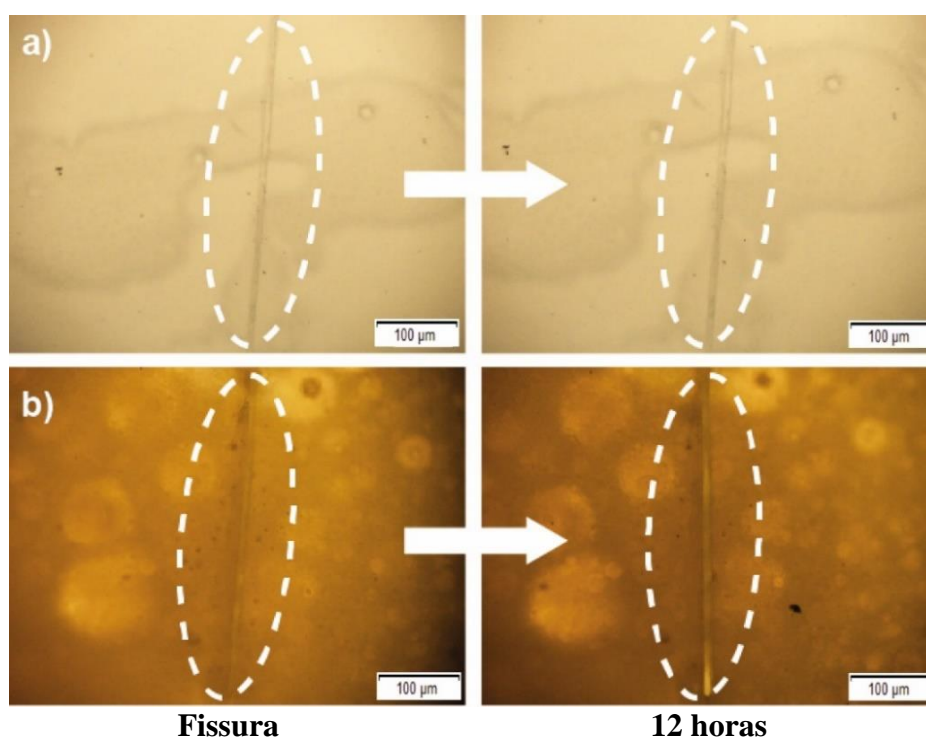


**Figura 58.** Micrografias de MO para as amostras de PCL (a) e as blendas **BI** (b), **BII** (c) e **BIII** (d) fissuradas e após 12 h de tratamento com luz visível de 14 W.

Uma vez que o processo de regeneração da blenda envolve apenas a contribuição da fase PDSe, para que sua estrutura seja sensível ao processo regenerativo é extremamente necessário que exista uma boa distribuição dessas cadeias por toda a amostra, onde quanto maior for a miscibilidade da blenda, maior a tendência em ocorrer o evento de autocura de maneira satisfatória.

Apesar das micrografias de MEV mostrarem que existe uma segregação entre fases, os resultados positivos em relação a autocura indicam que mesmo havendo domínios específicos, ainda existe uma boa distribuição de PDSe pela amostra. Além disso, os diferentes níveis de regeneração obtidos estão relacionados também com a quantidade de espécies contendo selênio presentes nas amostras. Deste modo, é natural que as blendas com maior proporção de PDSe em sua estrutura apresentem maiores níveis de autocura, corroborando as respostas obtidas na análise.

Além das blendas discutidas até então, a blenda **BIV**, formada a partir da mistura do PDSe **27** com PCL, também foi avaliada quanto as suas propriedades de autocura. Entretanto, diferentemente do que foi observado anteriormente, mesmo com a blenda contendo uma grande proporção de PDSe, nenhum efeito significativo de regeneração foi observado para a amostra, como pode ser observado na Figura 59.



**Figura 59.** Micrografias de MO para as amostras de PCL (a) e a blenda **BIV** (b) fissuradas e após 12 h de tratamento com luz visível de 14 W.

Apesar das cadeias do PDSe **27** possuírem uma estrutura química de natureza similar ao PCL, o que contribuiria para uma distribuição mais homogênea, fica bastante evidente pelas micrografias de MO que a blenda apresenta uma grande separação de fases, assim como o que foi observado anteriormente na análise morfológica por MEV. Deste modo, o processo de autocura para essa estrutura é consideravelmente prejudicado, uma vez que a distribuição de cadeias contendo ligações dinâmicas pela amostra se torna bastante pobre.

Através da análise dos cortes, é possível inferir que estes domínios são regiões ricas em PDSe e formadas principalmente pela menor massa molar que essa fase possui, diminuindo assim, conseqüentemente, sua distribuição ao longo da blenda. Em contrapartida, para as blendas **BI-III**, formadas a partir do uso do PDSe **23b**, o mesmo efeito não é tão abrangente devido sua maior massa molar, que facilita sua mistura com as cadeias de PCL e leva a formação de estruturas mais homogêneas do que a blenda **BIV**.

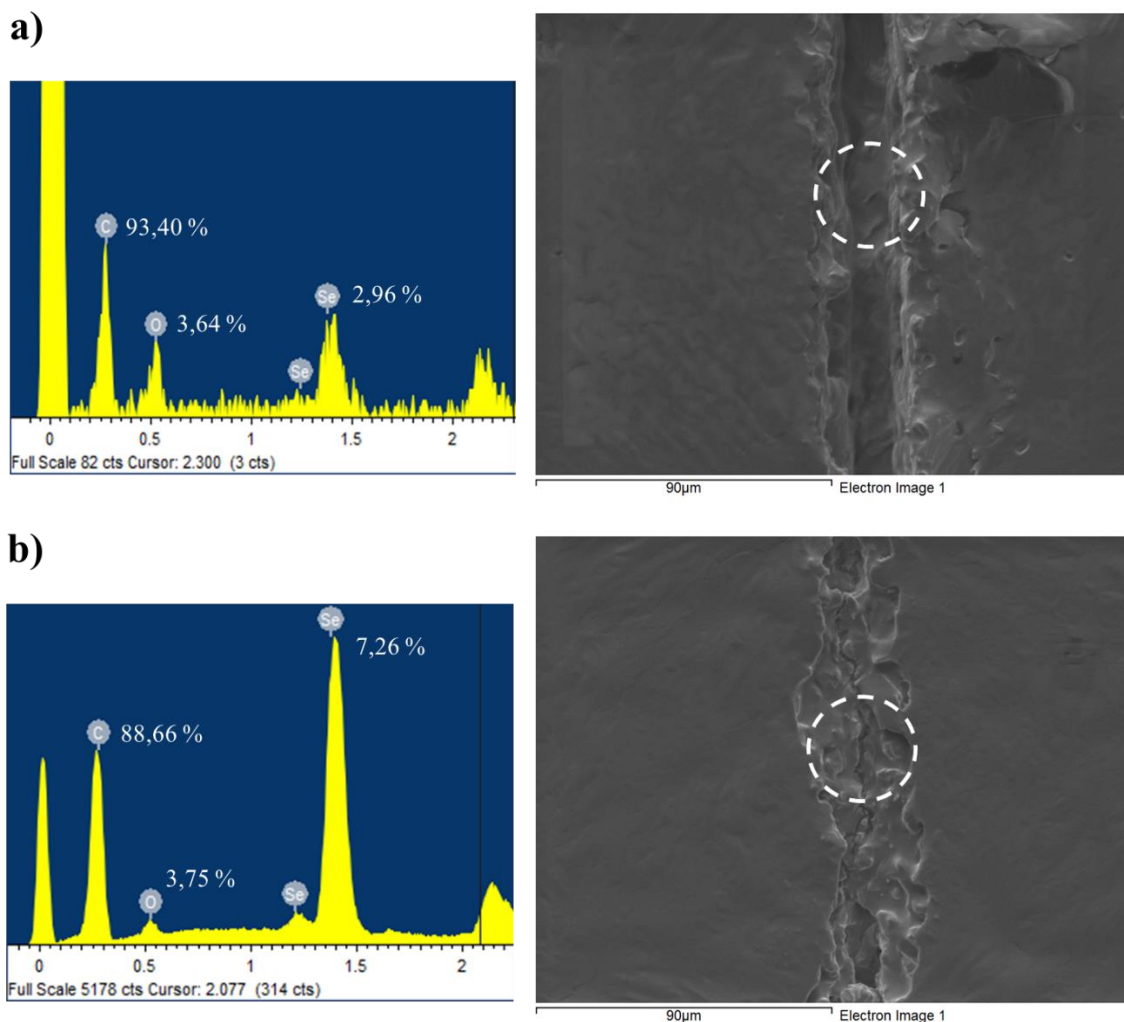
De modo a entender como ocorre o processo de regeneração estrutural e investigar a mobilidade das cadeias de PDSe pela blenda durante o processo de autocura, a amostra **BI**, composta predominantemente pelo PDSe **23b**, também foi avaliada através de MEV-EDS. A Figura 60 apresenta as micrografias de MEV-EDS para a amostra referida antes e após tratamento de 24 h com luz visível de 14 W, além dos respectivos teores de elementos medidos no ensaio.

Através das micrografias é possível perceber com clareza a regeneração estrutural da fissura, onde após 24 h de tratamento a fenda está quase completamente preenchida. Além disso, tal observação está de acordo com o mecanismo de autocura proposto anteriormente, onde pelo padrão em camadas do preenchimento, nota-se que a estrutura vai se regenerando de dentro para fora do corte e preenchendo os espaços vazios à medida que as cadeias mais móveis migram para dentro desta vacância.

Em relação as espécies móveis que levam a regeneração, é possível inferir através da relação de elementos detectados pelo EDS que predominantemente cadeias de PDSe são as responsáveis por levar a essa cicatrização da estrutura. Observando os espectrogramas gerados na análise, nota-se que após a regeneração houve um incremento 4,3% na quantidade de selênio detectada, sendo este um forte indício da migração preferencial dessas cadeias para a fenda.

Possivelmente, quando irradiadas, as cadeias de PDSe sofrem inúmeras rupturas através da clivagem das ligações Se-Se, que se tornam então extremamente móveis

fazendo com que o espaço vazio seja preenchido. Assim, através do encontro entre os selenoradicaís, as frações de elevada mobilidade aumentam a sua massa molar e a estrutura é então cicatrizada.



**Figura 60.** Micrografias de MEV-EDS e contagem de elementos para a blenda **BI** (**23b**/PCL 75/25) antes (a) e após (b) tratamento com luz visível de 14 W durante 24 h.

Apesar dos resultados preliminares indicarem uma tendência de aumento no teor de selênio dentro da fenda regenerada em relação a fenda não tratada, é preciso salientar que este resultado é puramente qualitativo. Deste modo, experimentos mais aprofundados precisam ser realizados para se ter uma real quantificação do efeito em relação a quantidade de cadeias migradas para dentro da fenda.

No geral, a aplicação dos polímeros sintetizados neste trabalho como agentes de autocura foi capaz de promover resultados bastante satisfatórios em relação à

regeneração estrutural de blendas poliméricas, onde mesmo com o emprego de pequenas quantidades de PDSe, teores consideráveis de autocura foram alcançados. Entretanto, cabe salientar que os efeitos regenerativos obtidos para as blendas correspondem apenas às frações contendo selênio, onde todo decréscimo de propriedades gerado pelo rompimento das ligações da fase PCL, por exemplo, não poderão ser recuperados.

De modo semelhante ao discutido anteriormente, as avaliações aqui realizadas são puramente qualitativas, onde uma avaliação que quantifique a eficiência do processo de autocura pode ser obtida através de comparativos entre as propriedades mecânicas antes e após os processos de falha e regeneração estruturais.<sup>7,54e,102</sup>



## 6 Conclusões

Neste trabalho, foram sintetizados diferentes monômeros e polímeros contendo selênio, com o objetivo de desenvolver sistemas poliméricos inteligentes com propriedades de autocura. Ao total, foram obtidos com sucesso seis disselenetos bifuncionais divididos em dois grupos principais, onde embora alguns dos compostos obtidos já possuam uma estrutura conhecida e relatada na literatura, ainda não haviam sido empregados como monômeros em reações de polimerização.

Dentre esses monômeros sintetizados, cinco deles levaram a obtenção com sucesso dos polímeros contendo selênio, onde ao total foram obtidas onze estruturas poliméricas com diferentes tipos de composição e arquiteturas. No geral, estes polímeros foram obtidos por diferentes métodos de polimerização, onde principalmente o método de polimerização em massa combinado com redução de pressão se mostrou o mais eficiente, levando a maiores valores de  $GP$  e  $M_n$ .

Em relação às propriedades e estruturas dos polímeros sintetizados, todos os PDSe apresentaram como característica principal cadeias totalmente amorfas, onde nas análises térmicas apenas transições vítreas foram observadas. Essas transições se mostraram totalmente dependentes das estruturas químicas das cadeias, onde o uso de disselenetos alifáticos levou a estruturas altamente flexíveis com valores de  $T_g$  abaixo da temperatura ambiente, enquanto o emprego de um disseleneto aromático levou a formação de uma estrutura com elevada rigidez.

Além disso, variações sintéticas permitiram a obtenção de estruturas poliméricas com propriedades intermediárias às dos homopolímeros, onde tanto copolímeros quanto polímeros reticulados foram eficientemente obtidos através da mistura de diferentes tipos de monômeros e proporção entre eles. Deste modo, as variações metodológicas permitiram a modulação das mobilidades estruturais, possibilitando a criação de uma biblioteca de compostos com as mais variadas características e aplicáveis aos ensaios regenerativos.

Em relação às características de autocura, alguns dos PDSe foram capazes de apresentar as características necessárias a realização dos testes, possuindo o melhor balanço entre flexibilidade e rigidez e permitindo que o material pudesse ser moldado e fissurado à temperatura ambiente. Deste modo, os ensaios qualitativos mostraram que as estruturas aqui desenvolvidas possuem propriedades de autocura intrínsecas, onde

consideráveis teores regenerativos foram obtidos principalmente empregando luz visível de baixa energia como fonte energética. Devido ao tipo de mecanismo utilizado no processo regenerativo, o emprego de luz leva a regenerações praticamente completas em até 12 h de tratamento, enquanto o uso de energia térmica, por exemplo, gera o mesmo tipo de efeito em um tempo significativamente superior.

Além das características intrínsecas, os PDSe desenvolvidos foram também testados como promotores de autocura em outros tipos de sistemas, de modo a verificar se são capazes de promover e/ou apresentar autocura na presença de outras espécies que naturalmente não apresentam essa característica. Deste modo, blendas poliméricas PDSe/PCL foram produzidas e analisadas quanto suas propriedades de autocura, onde pôde ser constatado que mesmo com pequenas quantidades de espécies dinâmicas, regenerações bastante significativas são obtidas com apenas 12 h de tratamento. Entretanto, para que o processo de autocura seja o mais eficiente possível, é preciso garantir que exista a maior miscibilidade possível na amostra.

A partir desses resultados, é possível concluir que foi obtida com sucesso uma série de estruturas poliméricas inteligentes com propriedades de autocura, onde estas têm a capacidade tanto de apresentar intrinsecamente efeitos regenerativos, quanto de promover essa característica a outras espécies que naturalmente não apresentam essa propriedade. Mais do que isso, os materiais aqui apresentados ampliam a gama de compostos autocuráveis, sendo um dos primeiros trabalhos descritos na literatura que obtém de um modo eficiente sistemas termoplásticos responsivos com regeneração estrutural. Sendo assim, o trabalho aqui desenvolvido auxilia na criação de um protocolo robusto para o desenvolvimento deste tipo de material, empregando métodos sintéticos simples, sustentáveis e facilmente acessível tanto acadêmica- quanto industrialmente.

## Referências bibliográficas

---

1. Aguilar, M.R.; Román, J.S. In Smart polymers and their applications; Elsevier: Cambridge, 2019.
2. Guizal, R.; Fatima G.R.; Srivastava S. Smart polymers and their applications. *Int. J. Eng. Technol. Manag. Appl. Sci.*, **2014**, *2*, 104.
3. Sun, T.; Qing, G.; Biomimetic smart interface materials for biological applications. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, H57.
4. Ganesh, V.A.; Bajju, A.; Ramakrishna, S. Smart functional polymers – a new towards creating a sustainable environment. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 53352.
5. Bekas, D.G.; Tsirka, K.; Baltzis, D.; Paipetis, A.S. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. *Comp. Part B: Eng.*, **2016**, *87*, 92.
6. Khan, N.I.; Halder, S.; Gunjan, S.B.; Prasad, T. A review on Diels-Alder based self-healing polymers composites. *Mater. Sci. Engin.*, **2018**, *377*, 12007.
7. Jian, X.; Hu, Y.; Zhou, W.; Xiao, L. Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond. *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, *29*, 463.
8. Pan, X.; Driessen, F.; Zhu, X.; Du Prez, F.E. Selenolactone as a building toward dynamic diselenide-containing polymer architectures with controllable topology. *ACS Macro. Lett.*, **2017**, *6*, 89-92.
9. Lenardão, E.J.; Santim C.; Sancineto, L. In New frontiers in organoselenium compounds; Springer: Cham, 2018.
10. Way, M.; Gao, Y.; Li, X.; Serpe, M.J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, 127.
11. Ashammakhi, N.; Reis, R.L.; Chiellini, E. In Topics in tissue engineering; e-book Expertissues, 2007.
12. (a) Jochum, F.D.; Theato, P. Temperature- and light-responsive smart polymer materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 7468; (b) Roy, D.; Books, W.L.A.; Sumerlin, B.S. New directions in thermoresponsive polymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 7214; (c) Ruhland, T.M.; McKenzie H.S.; Skelhon T.S.; Bon, S.A.F.; Walther, A.; Müller, A.H.E. Nanoscale hybrid silica/polymer janus particles with a double-responsive hemicorona. *Polymer*, **2015**, *79*, 299; (d) You, M.; Wang, P.; Yuan, T.; Meng, J. Fouling resistance and cleaning efficiency of stimuli-responsive reverse osmosis (RO) membranes. *Polymer*, **2016**, *103*, 457.

- 
13. Zhou, J.; Wang, G.; Hu, J.; Lu, X.; Li, J. Temperature, ionic strength and pH induced electrochemical switching of smart polymer interfaces. *Chem. Commun.*, **2006**, 4820.
14. (a) Cheng, X.; Jin, Y.; Qi, R.; Fan, W.; Li, H.; Sun, X.; Lai, S. Dual pH and oxidation-responsive nanogels crosslinked by diselenide bonds for controlled drug delivery. *Polymer*, **2016**, *101*, 370; (b) Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L.; Tang, C. Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 5232; (c) Low, D.; Hamood, A.; Reid, T.; Mosley, T.; Tran, P.; Song, L.; Morse, A. Attachment of selenium to a reverse osmosis membrane to inhibit biofilm formation of *S. aureus*. *J. Membran. Sci.*, **2011**, *378*, 171; (d) Vercellino, T.; Morse, A.; Tran, P.; Song, L.; Hamood, A.; Reid T.; Moseley, T. Attachment of organo-selenium to polyamide composite reverse osmosis membranes to inhibit biofilm formation of *S. aureus* and *E. coli*. *Desalination*, **2013**, *309*, 291; (e) Chakraborty, D.D.; Nath, L.K.; Chakraborty, P. Recent progress in smart polymers: behavior, mechanistic understanding and application. *Polym.-Plast. Technol.*, **2018**, *57*, 945.
15. Guillermin, B.; Monge, S.; Lapinte, V.; Robin, J.J. How to modulate the chemical structure of polyoxazolines by appropriate functionalization. *Macromol. Rapid Comm.*, **2012**, *33*, 1600.
16. Arnold, R.M.; Huddleston, N.E.; Locklin, J. Utilizing click chemistry to design functional interfaces through post-polymerization modification. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 19357.
17. Bajpai, A.; Shukla, S.; Saini, R.; Tiwari, A. In Stimuli responsive drug delivery systems: from introduction to application; Rapra-Smithers Press: UK, 2010.
18. Gicquel, E.; Martin, C.; Gauthier, Q.; Engström, J.; Abbattista, C.; Carlmark, A.; Cranston, E.D.; Jean, B.; Bras, J. Tailoring rheological properties of thermoresponsive hydrogels through block copolymer adsorption to cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*, **2019**, *20*, 2545.
19. Kim, Y.-J.; Matsunaga, Y.T. Thermo-responsive polymers and their application as smart biomaterials. *J Mater. Chem. B.*, **2017**, *5*, 4307.
20. Pezzoli, D.; Candiani, G. Non-viral gene delivery strategies for gene therapy: a 'mégane à trois' among nucleic acids, materials, and the biological environment: stimuli-responsive gene delivery vectors. *J. Nanoparticle Res.*, **2013**, *15*, 1523.

- 
21. Chen, L.; Chen, B.; Liu, X.; Xu, Y.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Zhu, X. Real-time monitoring of a controlled drug delivery system *in vivo*: construction of a near infrared fluorescence monomer conjugated with pH-responsive polymeric micelles. *J. Mater. Chem. B*, **2016**, *4*, 3377.
22. Wang, D.; Wang, X. Amphiphilic azo polymers: molecular engineering, self-assembly and photoresponsive properties. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, 271.
23. Ohm, C.; Brehmer, M.; Zentel, R. Liquid crystalline elastomers as actuators and sensors. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3366.
24. Manhart, J.; Ayalur-Karunakaran, S.; Radl, S.; Oesterreicherm, A.; Moser, A.; Ganser, C.; Teichert, C.; Pinter, G.; Kern, W.; Griesser, T.; Schlögl, S. Design and application of photo-reversible elastomer networks by using the  $[4\pi s+4\pi s]$  cycloaddition reaction of pendant anthracene groups. *Polymer*, **2016**, *102*, 10.
25. Radl, S.; Roppolo, I.; Pölzl, K.; Ast, M.; Spreitz, J.; Griesser, T.; Kern, W.; Schlögl, S.; Sangermano, M. Light triggered formation of photo-responsive epoxy based networks. *Polymer*, **2017**, *109*, 349.
26. Ravichandran, R.; Sundarrajan, S.; Venugopal, J.R.; Mukherjee, S.; Ramakrishna, S. Advances in polymeric systems for tissue engineering and biomedical applications. *Macromol. Biosci.*, **2012**, *12*, 286.
27. Li, Y.; Huang, G.; Zhang, X.; Li, B.; Chen, Y.; Lu, T.J.; Xu, F. Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 660.
28. Ilg, P. Stimuli-responsive hydrogels cross-linked by magnetic nanoparticles. *Soft Matter*, **2013**, *9*, 3465.
29. (a) Moroni, L.; De wijn, J.R.; Van Blitterswijk, C.A. Integration novel technologies to fabricate smart scaffolds. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **2008**, *19*, 543. (b) Alves, N.M.; Pashkuleva, I.; Reis, R.L.; Mano, J.F. Controlling cell behavior through the design of polymer surfaces. *Small*, **2010**, *6*, 2208. (c) Haraguchi, Y.; Shimizu, T.; Yamato, M.; Okano, T. Scaffold-free tissue engineering using cell sheet technology. *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 2184. (d) Custódio, C.A.; Frias, A.M.; del Campo, A.; Reis, R.L.; Mano, J.F. Selective cell recruitment and spatially controlled cell attachment on instructive chitosan surfaces functionalized with antibodies. *Biointerphases*, **2012**, *7*, 1-9. (e) Karimi, Z.; Karimi, L.; Schokrollahi, H. Nano-magnetic particles used in biomedicine: core and coating materials. *Mater. Sci. Eng. C.*, **2013**, *33*, 2465. (f) Pérez,

- 
- R.A.; Won, J.E.; Knowles, J.C.; Kim, H.W. Naturally and synthetic smart composite biomaterials for tissue regeneration. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2013**, *65*, 471.
30. Yakacki, C.M.; Gall, K. Shape-memory polymers for biomedical applications. *Adv. Polym. Sci.*, **2010**, *226*, 147.
31. Xue, L.; Dai, S.; Li, Z. Synthesis and characterization of elastic star shape-memory polymers as self-expandable drug-eluting stents. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 7403.
32. Galaev, I.; Mattiasson, B. In *Smart polymers. Applications in biotechnology and biomedicine*; Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2007.
33. Gautam, S.; Dubey, P.; Varadarajan, R.; Gupta, M.N. Role of smart polymers in protein purification and refolding. *Bioeng. Bugs*, 2012, *3*, 286.
34. Qu, F.; Lü, F.; Zhang, H. Smart polymer based aqueous two-phase systems applied in bio-molecule separation and purification. *Prog. Chem.*, **2010**, *22*, 125.
35. Wang, W.; Chen, L. 'Smart' membrane materials: preparation and characterization of PVDF-g-PNIPAAm graft copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *104*, 1482.
36. Kanno, S.; Watanabe, K.; Yamagishi, I.; Hirano, S.; Minakata, K.; Gonmori, K.; Suzuki, O. Simultaneous analysis of cardiac glycosides in blood and urine by thermoresponsive LC-MS-MS. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, *399*, 1141.
37. Fernandez-Saiz, P.; Ocio, M.J.; Lagaron J.M. The use of chitosan in antimicrobial films for food protection. *CAB rev: Perspec. Agric., Veter. Sci, Nutrit. And Natural Resour.*, **2010**, *5*, 1.
38. Daitx, T.S.; Giovanela, M.; Carli, L.N.; Mauler, R.S. Biodegradable polymer/Clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer. *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, *30*, 631.
39. Toohey, K.S.; Sottos, N.R.; Lewis, J.A.; Moore, J.S.; White, S.R. Self-healing materials with microvascular networks. *Nature Mater.*, **2007**, *6*, 581.
40. Shishido, A. Rewritable holograms based on azobenzene-containing liquid-crystalline polymers. *Polym. J.*, **2010**, *42*, 525.
41. Garan, S.S. Holographic imaging: information recording and retrieval. *J. Indian Inst. Sci.*, **2013**, *93*, 35.
42. (a) Wu, D.Y.; Meure, S.; Solomon, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 479; (b) Rekondo, A.; Martin, R.; Luzuriaga, A.R.; Grande, H.J.; Odriozola, I. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis. *Mater. Horiz.*, **2014**, *1*, 237;

- 
- (c) Das, A.; Sallat, A.; Böhme, F.; Suckow, M.; Basu, D.; Wießner S.; Stöckelhuber, K.W.; Voit, B.; Heinrich, G. Ionic modifications turns commercial rubber into a self-healing material. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2015**, 7, 20623.
43. (a) Brown, E.N. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite. *J. Mater. Sci.*, **2004**, 39, 1703; (b) Cho, S.H.; Anderson, H.M.; White, S.R.; Sottos, N.R.; Braun, P.V. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 997; (c) Cho, S.H.; White, S.R.; Braun, P.V. Self-healing polymer coatings. *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 645; (d) Zhu, D.Y.; Rong, M.Z.; Zhang, M.Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: from design to preparation. *Prog. Polym. Sci.*, **2015**, 49-50, 175; (e) Hu, Z.; Zhang, D.; Lu, F.; Yuan, W.; Xu, X.; Zhang, Q.; Liu, H.; Shao, Q.; Guo, Z.; Huang, Y. Multistimuli-responsive intrinsic self-healing epoxy resin constructed by host-guest interactions. *Macromolecules*, **2018**, 51, 5294.
44. García, S.J.; Fischer, H.R.; van der Zwaag, S. A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 72, 211.
45. Sahu, D.R. In *Functional materials*; IntechOpen, 2019.
46. Yuan, Y.C.; Yin, T.; Rong, M.Z.; Zhang, M.Q. Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: a review. *eXPRESS Polym. Lett.*, **2008**, 2, 238.
47. Ponnamma, D.; Sadasivuni, K.K.; Cabibihan, J.-J.; Al-Ali-Al-Maadeed, M. In *Smart polymer nanocomposites*; Springer: Cham, 2017.
48. Carneiro, J.; Tedim, J.; Fernandes, S.C.M.; Freire, C.S.R.; Silvestre, A.J.D.; Gandini, A.; Ferreira, M.G.S.; Zheludkevich, M.L. Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024. *Prog. Org. Coat.*, **2012**, 75, 8.
49. Yao, L.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Yuan, Y. C. Self-healing of thermoplastics via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 9060.
50. Weihermann, W.R.K.; Meier, M.M.; Pezzin, S.H. Microencapsulated amino-functional polydimethylsiloxane as autonomous external self-healing agent for epoxy systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136, 47627.

- 
51. Fan, L.F.; Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Chen, X.D. Repeated intrinsic self-healing of wider cracks in polymer via dynamic reversible covalent bonding molecularly combined with two-way shape memory effect. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 38538.
52. Amaral, A.J.R.; Pasparakis, G. Stimuli responsive self-healing polymers: gels, elastomers and membranes. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 6464.
53. Dahlke, J.; Zechel S.; Hager, M.D.; Schubert, U.S. How to design a self-healing polymer: general concepts of dynamic covalent bonds and their application for intrinsic healable materials. *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, *5*, 1800051.
54. (a) Billiet, S.; Hillewaere, X.K.D.; Teixeira, R.F.A.; Du Prez, F.E. Chemistry of Crosslinking processes for self-healing polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, *34*, 290; (b) Pepels, M.; Filot, I.; Klumperman, B.; Goossens, H. Self-healing systems based on disulfide-thiol exchange reactions. *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 4955; (c) Heo, Y.; Malakooti, M.H.; Sodano, H.A. Self-healing polymers and composites for extreme environments. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 17403; (d) Nevejans, S.; Ballard, N.; Miranda, J.I.; Reck, B.; Asua, J.M. The underlying mechanisms for self-healing of poly(disulfide)s. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 27577; (e) Pan, Y.; Yu, X.; Yang, P.; Li, J.; Zhang, D.; Liu, L.; Wang, Y. The influence of furanyl monomer on the self-healing polyurethanes by reversal Diels-Alder cross-link. *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, *30*, 804; (f) Jo, Y. Y.; Lee, A. S.; Baek, K.-Y.; Lee, H.; Hwang, S. S. Thermally reversible self-healing polysilsesquioxane structure-property relationships based on Diels-Alder chemistry. *Polymer*, **2017**, *108*, 58.
55. Merlo, A.A. In *Reações pericíclicas. Uma sinfonia de moléculas e elétrons*; UFRGS: Porto Alegre, 2012.
56. Zhang, J.; Niu, Y.; Huang, C.; Xiao, L.; Chen, Z.; Yang, K.; Wang, Y. Self-healable and recyclable triple-shape PPDO-PTMEG co-network constructed through thermoreversible Diels-Alder reaction. *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 1393.
57. Ishida, K.; Furuhashi, Y.; Yoshie, N. Synthesis of Diels-Alder network polymers from bisfuranic terminated poly(L-lactide) and tris-maleimide. *Polym. Deg. Stab.*, **2014**, *110*, 149.
58. Irigoyen, M.; Fernández A.; Ruiz, A.; Ruipérez, F.; Matxain, J.M. Diselenides bonds as an alternative to outperform the efficiency of disulfides in self-healing materials. *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 4200.



- 
59. Ji, S.; Cao, W.; Yu, Y.; Xu, H. Visible-light-induced self-healing diselenide-containing polyurethane elastomer. *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 7740.
60. Ji, S.; Xia, J.; Xu, H. Dynamic chemistry of selenium: Se-N and Se-Se dynamic covalent bonds in polymeric systems. *ACS Macro Lett.*, **2016**, *5*, 78.
61. Boyd, R. Selenium Stories. *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 570.
62. Hatfield, D.L.; Gladyshev, V.N. How selenium has altered our understanding of the genetic code. *Molec. Cell. Biol.*, **2002**, *22*, 3565.
63. Xu, H.; Cao, W.; Zhang, X. Selenium-containing polymers: promising biomaterials for controlled release and enzyme mimics. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 1647.
64. Belowich, M.E.; Stoddart, J.F. Dynamic imine chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2003.
65. Reich, H.J. Functional group manipulation using organoselenium reagents. *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 22.
66. Woollins, J.D.; Laitinen, R.S. In Selenium and tellurium chemistry. From small molecules to biomolecules and materials; Springer: Berlin, 2011.
67. (a) Park, J.-H.; Afzaal, M.; Kemmler, M.; O'Brien, P.; Otway, D.J.; Raftery, J.; Waters, J. The deposition of thin films of CuME<sub>2</sub> by CVD techniques (M = In, Ga and E = S, Se). *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 1942; (b) Ahmad, K.; Afzaal, M.; O'Brien, P.; Hua, G.H.; Woolins, D.J. Morphological evolution of PBSe crystals via the CVD route. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 4619; (c) Ma, W.; Luther, J.M.; Zheng, H.; Wu, Y.; Alivisatos, P. Photovoltaic devices employing ternary PBS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanocrystals. *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 1699.
68. Qian, F.; Li, X.; Tang, L.; Lai, S.K.; Lu, C.; Lau, S.P. Selenium quantum dots: preparation, structure and properties. *Appl. Phys. Lett.*, **2017**, *110*, 53104.
69. Y, S.; Sun, J.; He, P.; Deng, X.; Wang, Z.; Hu, C.; Ding, G.; Xie, X. Selenium doped graphene quantum dots as an ultrasensitive redox fluorescent switch. *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 2004.
70. Arsenyan, P.; Petrenko, A.; Leitonas, K.; Volyniuk, D.; Simakaitiene, J.; Klinavičius, T.; Skuodis, E.; Lee, J.-H.; Gražulevičius, J.V. Synthesis and performance in OLEDs of selenium-containing phosphorescent emitters with red emission color deeper than the corresponding VTSV standard. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 10174.
71. Panda, S.; Pandab, A.; Zadea, S.S. Organoselenium compounds as fluorescent probes. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *300*, 86.

- 
72. (a) Sun, C.; Shi, W.; Song, Y.; Chen, W.; Ma, H. An unprecedented strategy for selective and sensitive fluorescence detection of nitric oxide based on its reaction with a selenide. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8638; (b) Li, Y.; He, S.; Lu, Y.; Zeng, X. Novel hemicyanine dye as colorimetric and fluorimetric dual-modal chemosensor for mercury in water. *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 2606; (c) Zeng, X.; Zhang, X.; Zhu, B.; Jia, H.; Yang, W.; Li, Y.; Xue, J. A colorimetric and retimetric fluorescent probe for quantitative detection of GSH at physiologically relevant levels. *Sens. Actuators B*, **2011**, *159*, 142.
73. Patra, A.; Wiksboom, Y.H.; Zade, S.S.; Li, M.; Sheynin, Y.; Leitus, G.; Bendikov, M. Poly(3,4-ethylenedioxy-selenophene). *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6734.
74. Hollinger, J.; Jahnke, A.A.; Coombs, N.; Seferos, D.S. Controlling phase separation and optical properties in conjugated polymers through selenophene-thiophene copolymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8546.
75. (a) Stuart, M.A.C.; Huck, W.T.S.; Genzer, J.; Muller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G.B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V.V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzimov, I.; Minko, S. Emergent applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.*, **2010**, *9*, 101; (b) Schacher, F.H.; Ruper, P.A.; Manners, I. Functional block copolymers: nanostructured materials with emergent applications. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7898; (c) Cao, W.; Wang, L.; Xu, H. Selenium/tellurium containing polymer materials in nanobiotechnology. *Nanotoday*, **2015**, *10*, 717; (d) Xia, J.; Li, Tianyu, L.; Lu, C.; Xu, H. Selenium-containing polymers: perspectives toward diverse applications in both adaptive and biomedical materials. *Macromolecules*, **2018**, *51*, 7435.
76. Wang, Y.; Xu, H.; Zhang, X. Tuning the amphiphilicity of building blocks: controlled self-assembly and disassembly for functional supramolecular materials. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 2849.
77. Li, T.; Smet, M.; Dehaen, W.; Xu, H. Selenium-platinum coordination dendrimers with controlled anti-cancer activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 3609.
78. Yi, Y.; Xu, H.; Wang, L.; Zhang, X. A new dynamic covalent bond of Se-N: towards controlled self-assembly and disassembly. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 9506.
79. Juang, X.; Fang, R.; Wang, D.; Wang, J.; Xu, H.; Wang, Y.; Zhang, X. Tuning polymeric amphiphilicity via Se-N interactions: towards one-step double emulsion for highly selective enzyme mimics. *Small*, **2015**, *11*, 1537.

- 
80. Rasmussen, B.; Sørensen, A.; Gotfredsen, H.; Pittelkow, M. Dynamic combinatorial chemistry with diselenides and disulfides in water. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3716.
81. Dahlke, J.; Zechel, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. How to design a self-healing polymer: general concepts of dynamic covalent bonds and their application for intrinsic healable materials. *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, *5*, 1800051.
82. Wypych, G. Self-healing materials: principles and technology; ChemTec Publishing: Toronto, 2017.
83. An, X.; Aguirresarobe, R.H.; Irusta, L.; Ruipérez, F.; Matxain, J.M.; Pan, X.; Nora, A.; Mecerreyes, D.; Sardon, H.; Zhu, J. Aromatic diselenide crosslinkers to enhance the reprocessability and self-healing of polyurethane thermosets. *Pol. Chem.*, **2017**, *8*, 3641.
84. Qian, Y.; An, X.; Huang, X.; Pan, X.; Zhu, J.; Zhu, X. Recyclable self-healing polyurethane cross-linked by alkyl diselenide with enhanced mechanical properties. *Polymers*, **2019**, *11*, 773.
85. (a) Binder, W.H. In Self-healing polymers: from principles to applications; John Wiley & Sons: Weinheim, 2013; (b) Li, G. In Self-healing composites: shape memory polymer based structures; John Wiley & Sons: Chichester, 2015; (c) Li, G.; Meng, H. In Recent advances in smart self-healing polymers and composites; Elsevier: Cambridge 2015.
86. (a) Gordon, K.L.; Siochi, E.J.; Grimsley, B.W.; Cano, R.J.; Czabaj, M.W. Puncture-healing thermoplastic resin carbon-fiber-reinforced composites, US20140066553A1 (9156957), 2013; (b) Gordon, K.L.; Siochi, E.J. Mechanoresponsive healing polymers, US20160009845A1 (9908962), 2014; (c) Huete-García, N.; Post, W.; Laza, J.M.; Vilas, J.L.; León, L.M.; García, S.J. Effect of the blend ratio on the shape memory and self-healing behavior of ionomer-polycyclooctene crosslinked polymer blends. *Europ. Polym. J.*, **2018**, *98*, 154.
87. (a) Nascimento, V.; Ferreira, N.L.; Canto, R.F.S.; Schott, K.L.; Waczuk, E.P.; Sancineto, L.; Santi, C.; Rocha, J.B.T.; Braga, A.L. Synthesis and biological evaluation of new nitrogen-containing diselenides. *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, *87*, 131; (b) Frizon, T.E.; Rafique, J.; Saba, S.; Bechtold, I.H.; Gallardo, H.; Braga, A.L. Synthesis of functionalized organoselenium materials: selenides and diselenides containing cholesterol. *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, *16*, 3470; (c) Affeldt, R.F.; Braga, H.C.; Baldassari, L.L.; Lüdtke, D.S. Synthesis of selenium-linked neoglyconjugates and pseudodisaccharides. *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 10470.

- 
88. (a) Kim, W.K.; Woo, S.I. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) by direct polycondensation. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, *203*, 2245; (b) Najafi, F.; Sarbolouki, M.N. Biodegradable micelles/polymersomes from fumaric/sebacic acid and poly(ethylene glycol). *Biomaterials*, **2003**, *24*, 1175; (c) Zhu, C.; Zhang, Z.; Liu, Q.; Wang, Z.; Jin, J. Synthesis and biodegradation of aliphatic polyesters from dicarboxylic acids and diols. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *90*, 982; (d) Hunsen, M.; Azim, A.; Mang, H.; Wallner, S.R.; Ronkvist, A.; Xie, W.; Gross, R.A. A cutinase with polyester synthesis activity. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 148; (e) Maharana, T.; Mohanty, B.; Negi, Y.S. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, 99; (f) Celli, A.; Marchese P.; Sullalti, S.; Berti, C.; Barbiroli, G.; Commereuc, S.; Verney, V. Preparation of new biobased polyesters containing glycerol and their photodurability for outdoor applications. *Green Chem.*, **2012**, *14*, 182; (g) Fang, S. W.; De Caro, P.; Pennarun, P.-Y.; Vaca-Garcia, C.; Thiebaud-Roux, S. Synthesis and characterization of new polyesters based on renewable resources. *Ind. Crops Prod.*, **2013**, *43*, 398.
89. Achmad, F.; Yamane, K.; Quan, S.; Kokugan, T. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chem. Eng. J.*, **2009**, *151*, 342.
90. Odian, G. In Principles of polymerization; John Wiley & Sons: Hoboken, 2003.
91. (a) Plano, D.; Lizarraga, E.; Font, M.; Palop, J.A.; Sanmartín, C. Thermal stability and decomposition of sulphur and selenium compounds. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2009**, *98*, 559; (b) Iwaoka, M.; Tomoda, S. Physical- and bio-organic chemistry of nonbonded selenium-oxygen interactions. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2005**, *180*, 755; (c) Komatsu, H.; Iwaoka, M.; Tomoda, S. Intramolecular non-bonded interaction between selenium and oxygen as revealed by  $^{17}\text{O}$  and  $^{77}\text{Se}$  NMR spectroscopy and natural bond orbital analysis. *Chem. Commun.*, **1999**, 205.
92. (a) Nguyenn S.; Yu, Ga-er.; Marchessault, R.H. Thermal degradation of poly(3-hydroxialkanoates): preparation, of well-defined oligomers. *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, 219; (b) Ariffin, H.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Hassan, M.A. Determination of multiple thermal degradation mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate). *Polym. Deg. Stab.*, **2008**, *93*, 1433; (c) Liu, Q.; Shyr, T.-W.; Tung, C.-H.; Deng, B.; Zhu, M. Block copolymers containing poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) units: synthesis, characterization and thermal degradation. *Fibers Polym.*, **2011**, *12*, 848.

- 
93. Liu, Q.-S.; Zhu, M.-F.; Wu, W.-H.; Qin, Z.-Y. Char-forming mechanism of a novel polymeric flame retardant with char agent. *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, *92*, 1046.
94. Schrock, A.K.; Hamilton, H.S.C.; Johnson, N.D.; del Rosario, C.; Thompson, B.D.; Ulrich, K.; Coggio, W.D. Thermal characterization and crystallization kinetics of polyester polyols derived from adipic acid and bio-based succinic acid with 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol. *Polymer*, **2016**, *101*, 233.
95. Abe, D.; Fukuda, Y.; Sasanuma, Y. Chemistry of aromatic polythiosters and polydithiosters. *Polym. Chem.*, **2015**, *6*, 3131.
96. Barlow, J.W.; Paul, D.R. Mechanical compatibilization of immiscible blends. *Polym. Eng. Sci.*, **1984**, *24*, 525.
97. Robeson, L.M. In *Polymer blends: a comprehensive review*; Hanser: Cincinnati, 2017.
98. Daitx, T.S.; Jacoby, C.G.; Ferreira, C.I.; Schneider, P.H.; Mauler, R.S. Kaolinite-based Janus nanoparticles as a compatibilizing agent in polymer blends. *Appl. Clay Sci.*, **2019**, *182*, 105291.
99. Labet, M.; Thielemans, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 3484.
100. Mandelkern L. In *Crystallization of Polymers*; Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
101. Hu, H.; Dorset, D.L. Crystal structure of poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4604.
102. Zhang, Y.; Qi, Y.-H.; Zhang, Z.-P. The influence of 2,4-toluene diisocyanate content on the intrinsic self-healing performance of polyurethane at room-temperature. *J. Polym. Res.*, **2015**, *22*, 94.

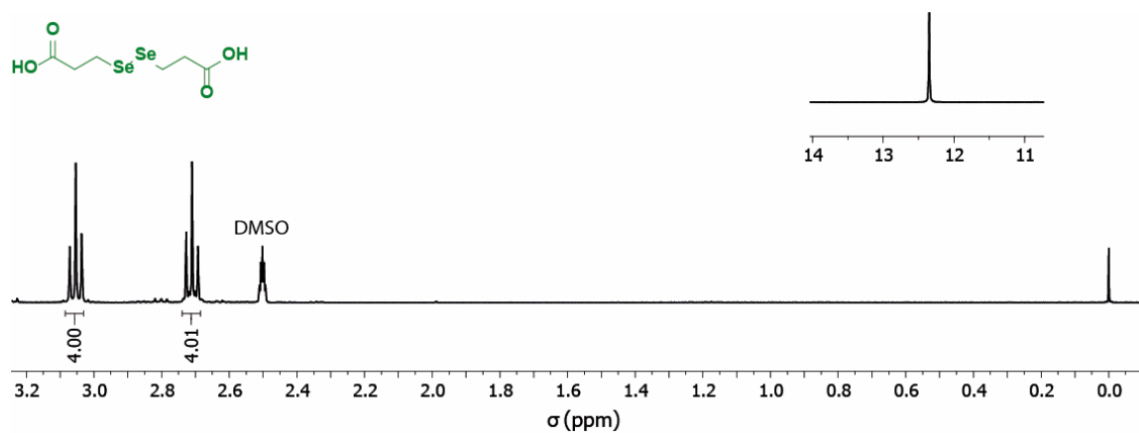
## ANEXOS

<b>Figura A1.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em DMSO- $d_6$ (400 MHz) do composto <b>17</b> . ....	143
<b>Figura A2.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ (100 MHz) do composto <b>17</b> . .....	143
<b>Figura A3.</b> Espectro de IV-ATR do composto <b>17</b> . .....	144
<b>Figura A4.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do composto <b>18</b> . .....	144
<b>Figura A5.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz) do composto <b>18</b> . .....	145
<b>Figura A6.</b> Espectro de IV-ATR do composto <b>18</b> . .....	145
<b>Figura A7.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do composto <b>19</b> . .....	146
<b>Figura A8.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz) do composto <b>19</b> . .....	146
<b>Figura A9.</b> Espectro de IV-ATR do composto <b>19</b> . .....	147
<b>Figura A10.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do composto <b>20</b> . .....	147
<b>Figura A11.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ (100 MHz) do composto <b>20</b> . .....	148
<b>Figura A12.</b> Espectro de IV-ATR do composto <b>20</b> . .....	148
<b>Figura A13.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do composto <b>21</b> . .....	149
<b>Figura A14.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz) do composto <b>21</b> . .....	149
<b>Figura A15.</b> Espectro de IV-ATR do composto <b>21</b> . .....	150
<b>Figura A16.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do composto <b>22</b> . .....	150
<b>Figura A17.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz) do composto <b>22</b> . .....	151
<b>Figura A18.</b> Espectro de IV-ATR do composto <b>22</b> . .....	151
<b>Figura A19.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do PDSe <b>23</b> ( $A_{H_c} = 33,2$ e $A_{H_t} = 1,0$ ). .....	152
<b>Figura A20.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do PDSe <b>24</b> ( $A_{H_c} = 22,9$ e $A_{H_t} = 1,0$ ). .....	152
<b>Figura A21.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do PDSe <b>25</b> ( $A_{H_c} = 7,0$ e $A_{H_t} = 1,0$ ). .....	153
<b>Figura A22.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em DMSO- $d_6$ (400 MHz) do PDSe <b>26</b> . .....	153
<b>Figura A23.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ em $\text{CDCl}_3$ (400 MHz) do PDSe <b>23b</b> ( $A_{H_c} = 87,8$ e $A_{H_t} = 1,0$ ). .....	154
<b>Figura A24.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ em $\text{CDCl}_3$ (100 MHz) do PDSe <b>23b</b> . .....	154

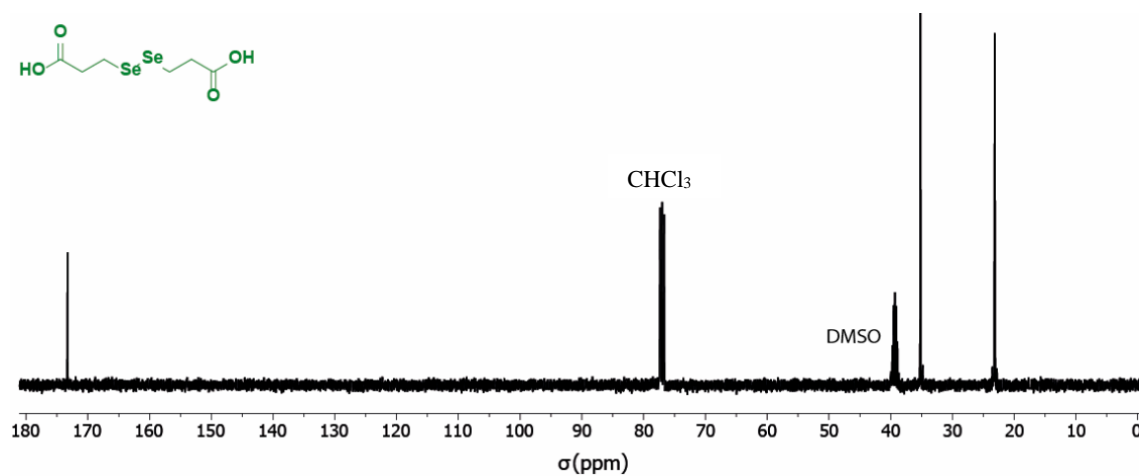
<b>Figura A25.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>23b</b> . .....	155
<b>Figura A26.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>26b</b> . .....	155
<b>Figura A27.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz) do PDSe <b>27</b> . .....	156
<b>Figura A28.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> (100 MHz) do PDSe <b>27</b> ( $A_{H_c} =$ 39,7 e $A_{H_t} = 1,0$ ). .....	156
<b>Figura A29.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>27</b> . .....	157
<b>Figura A30.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> (400 MHz) do PDSe <b>28</b> . .....	157
<b>Figura A31.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> (100 MHz) do PDSe <b>28</b> . .....	158
<b>Figura A32.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>28</b> . .....	158
<b>Figura A33.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> /TFA (400 MHz) do PDSe <b>29</b> . ....	159
<b>Figura A34.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> /TFA (100 MHz) do PDSe <b>29</b> . ....	159
<b>Figura A35.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>29</b> . .....	160
<b>Figura A36.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>30</b> . .....	160
<b>Figura A37.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>31</b> . .....	161
<b>Figura A38.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>32</b> . .....	161
<b>Figura A39.</b> Espectro de IV-ATR do PDSe <b>33</b> . .....	162
<b>Figura A40.</b> Micrografias de MO para o copolímero <b>28</b> antes da fissura (a), após fissura (b) e após 1 dia (c) de tratamento térmico a 80 °C. ....	163
<b>Figura A41.</b> Micrografias de MO para o copolímero <b>29</b> antes da fissura (a), após fissura (b) e após 1 (c), 2 (d), 4 (e), 7 (f), 15 (g) e 30 dias (h) de tratamento térmico a 80 °C. ....	164
<b>Figura A42.</b> Micrografias de MO para o copolímero <b>31</b> antes da fissura (a), após fissura (b) e após 1 (c), 2 (d), 4 (e), 7 (f), 15 (g) e 30 dias (h) de tratamento térmico a 80 °C. ....	165
<b>Figura A43.</b> Micrografias de MEV para o PCL puro em diferentes magnificações. ....	166
<b>Figura A44.</b> Micrografias de MEV para a blenda <b>BI</b> em diferentes magnificações. ....	167
<b>Figura A45.</b> Micrografias de MEV para a blenda <b>BII</b> em diferentes magnificações. ....	168
<b>Figura A46.</b> Micrografias de MEV para a blenda <b>BIII</b> em diferentes magnificações. ....	169
<b>Figura A47.</b> Micrografias de MEV para a blenda <b>BIV</b> em diferentes	

magnificações. .... 170

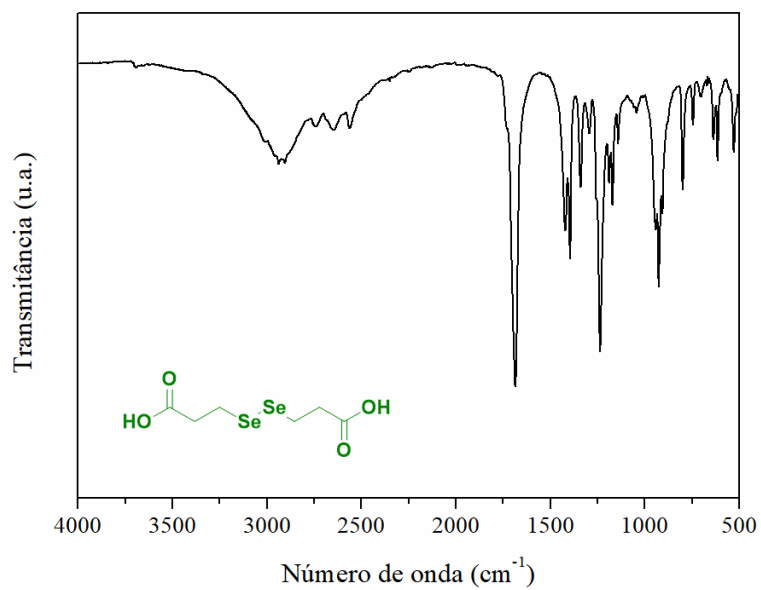




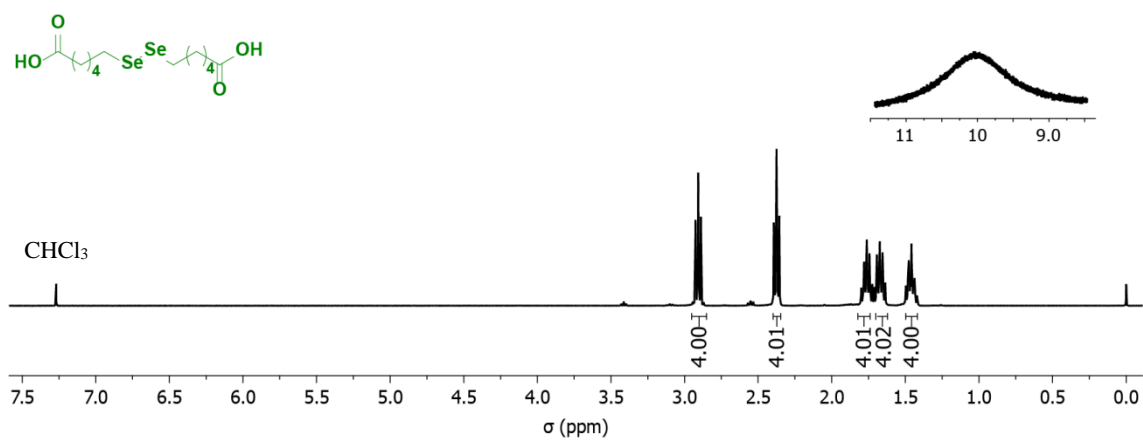
**Figura A1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{DMSO-}d_6$  (400 MHz) do composto **17**.



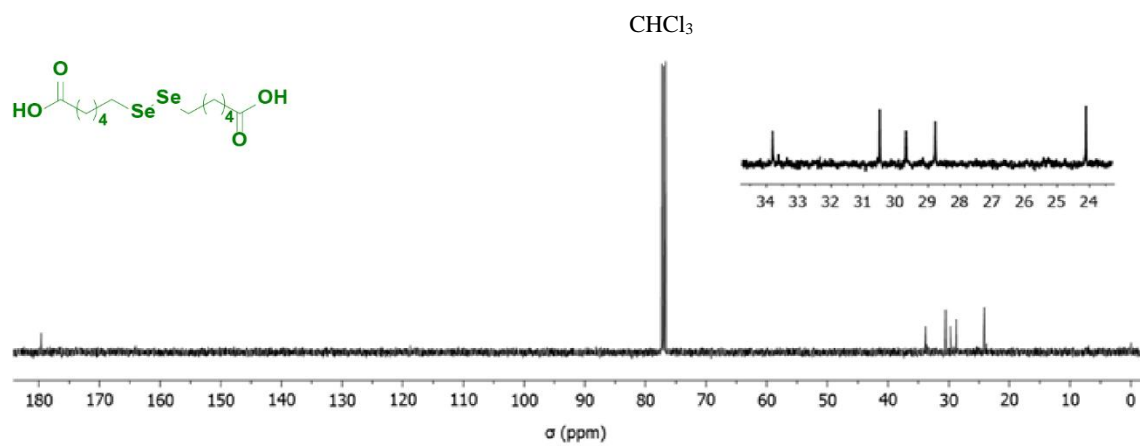
**Figura A2.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  (100 MHz) do composto **17**.



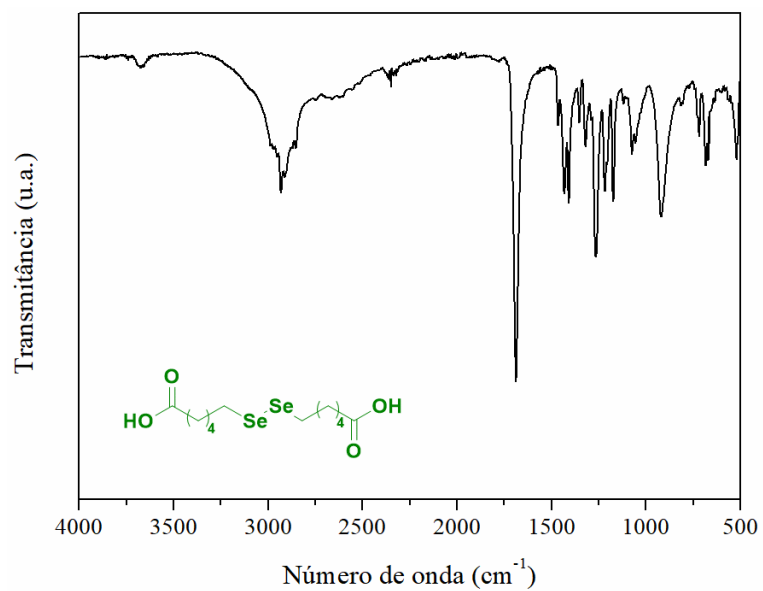
**Figura A3.** Espectro de IV-ATR do composto **17**.



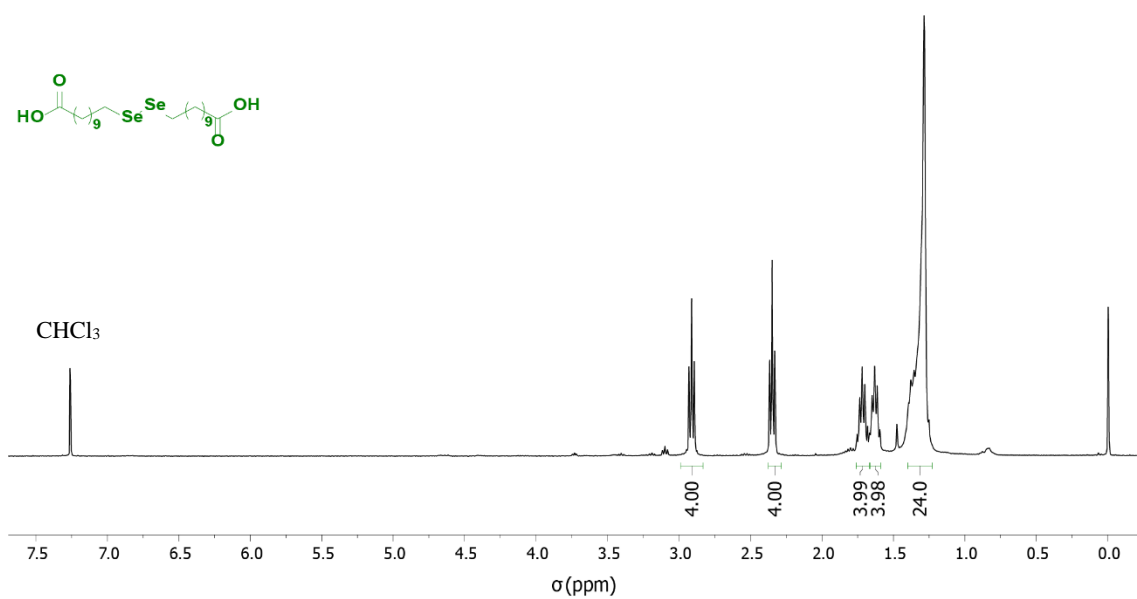
**Figura A4.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do composto **18**.



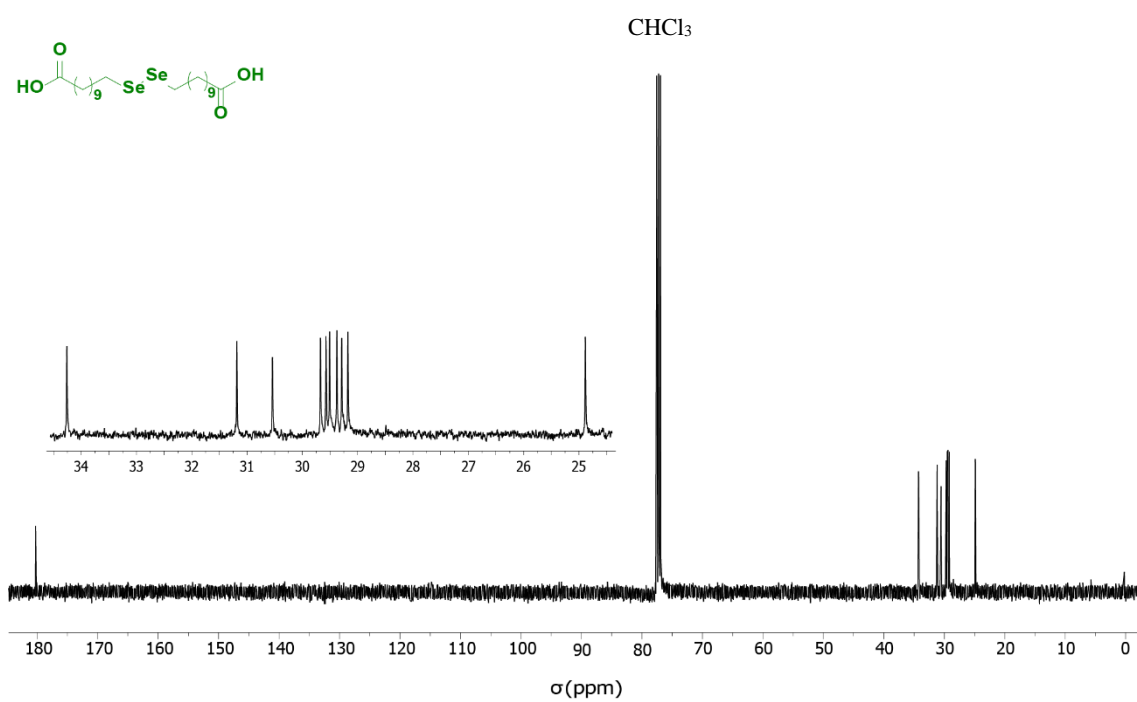
**Figura A5.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) do composto **18**.



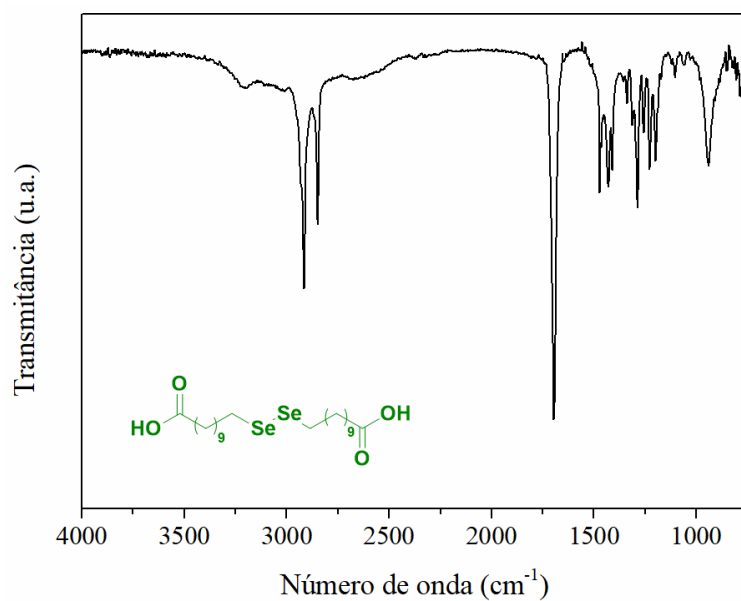
**Figura A6.** Espectro de IV-ATR do composto **18**.



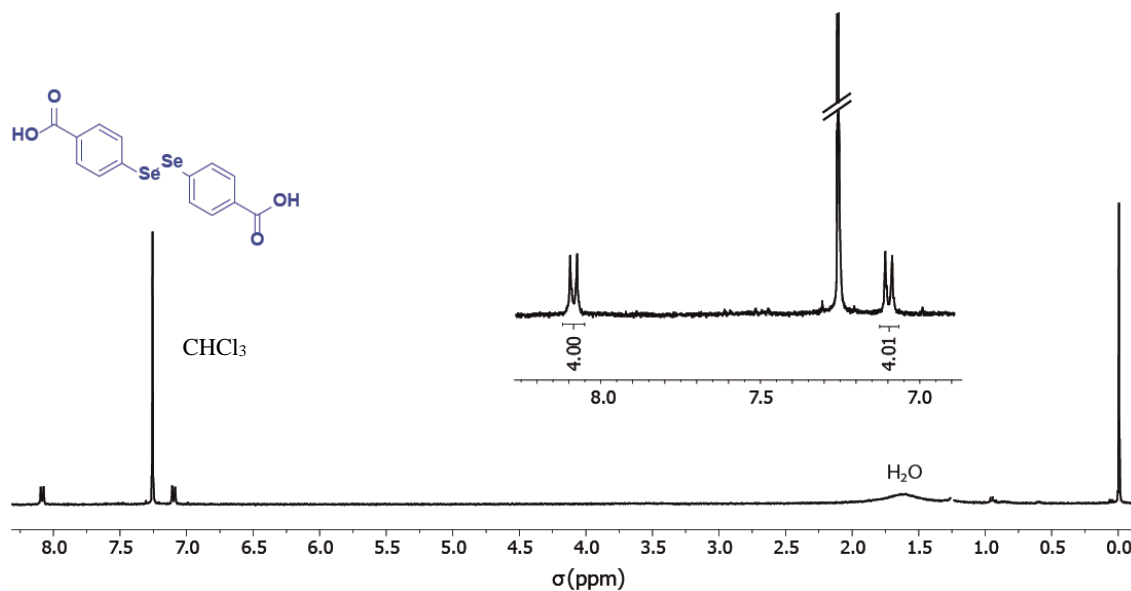
**Figura A7.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do composto **19**



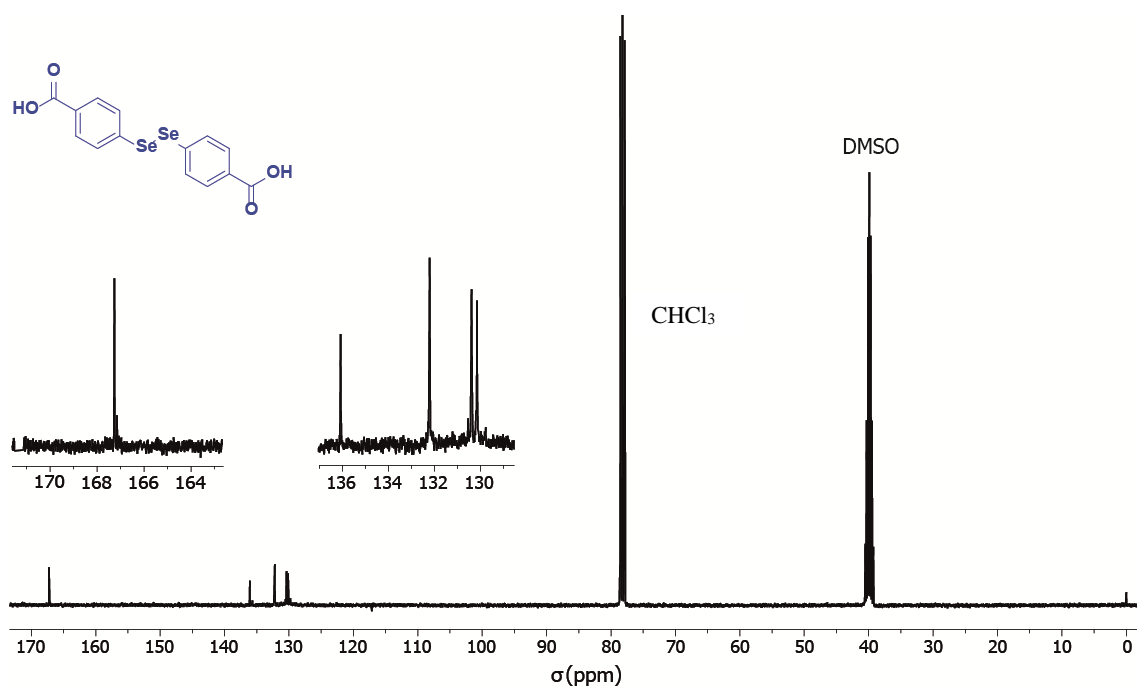
**Figura A8.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) do composto **19**.



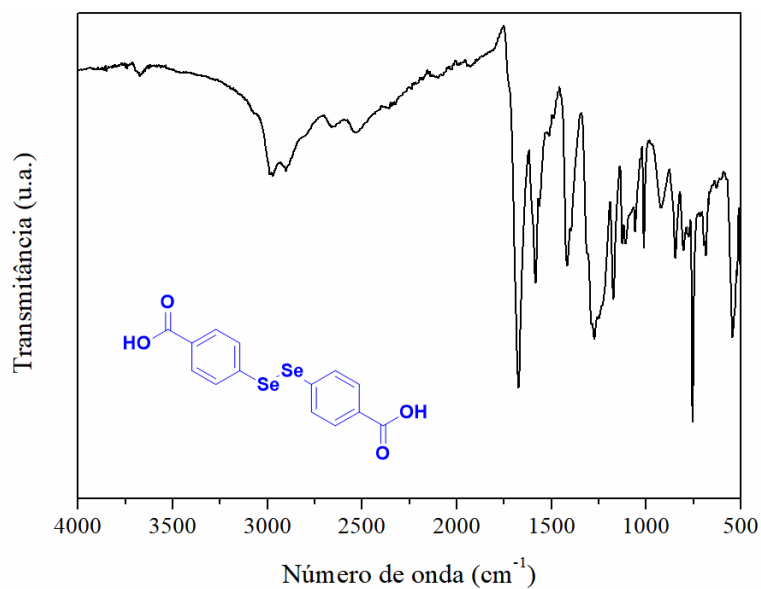
**Figura A9.** Espectro de IV-ATR do composto **19**.



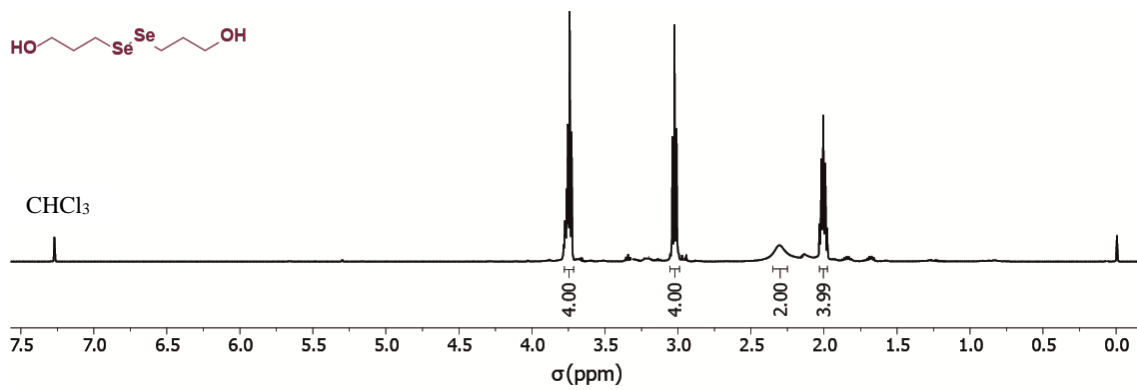
**Figura A10.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do composto **20**.



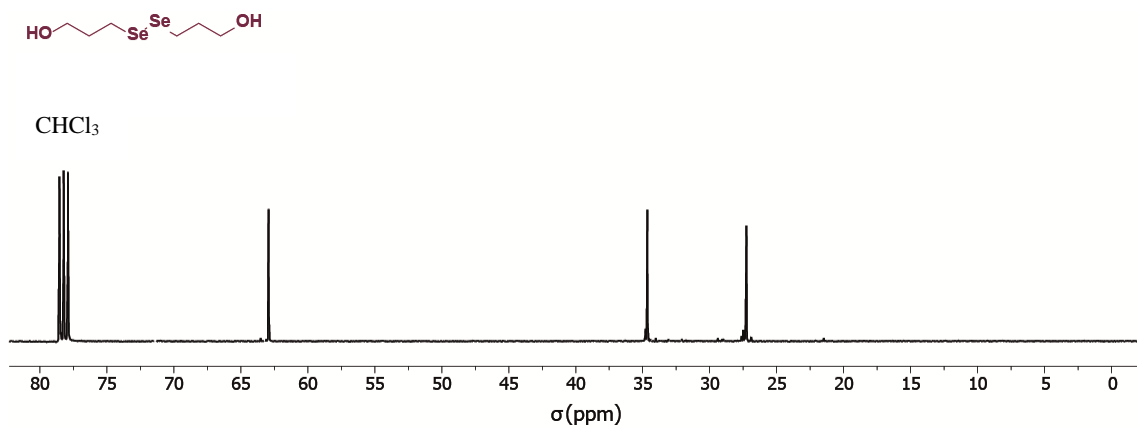
**Figura A11.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  (100 MHz) do composto **20**.



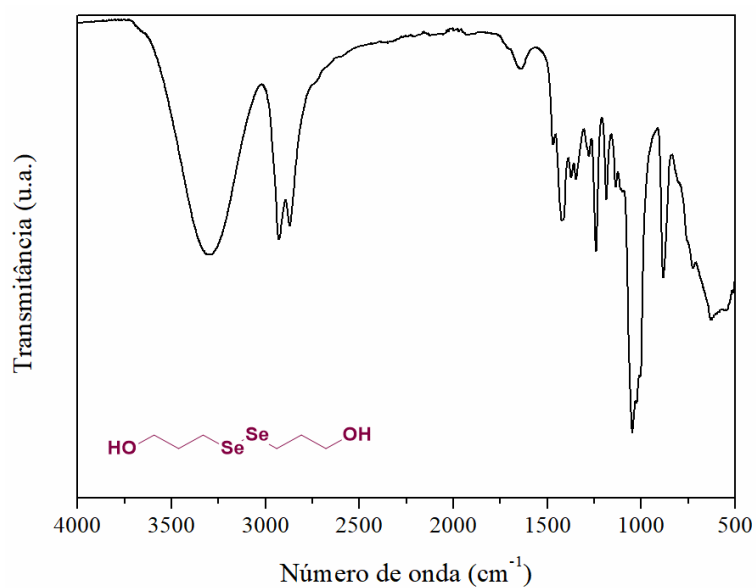
**Figura A12.** Espectro de IV-ATR do composto **20**.



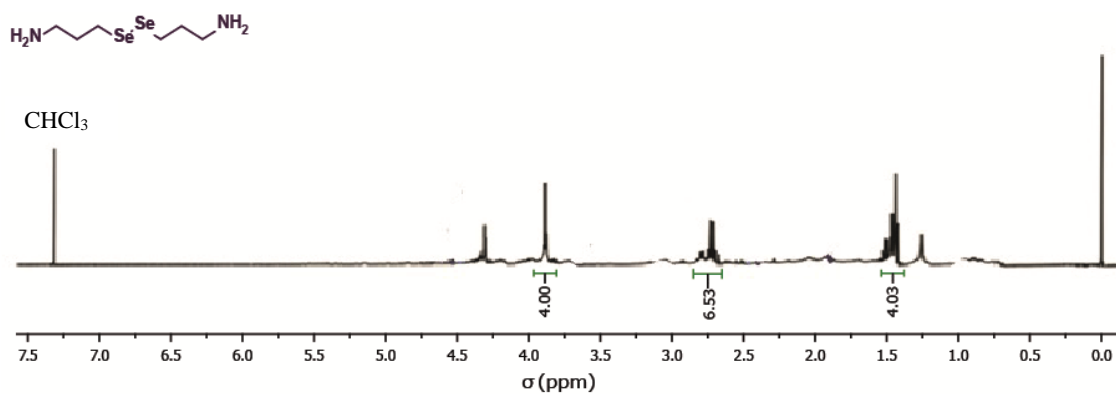
**Figura A13.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub> (400 MHz) do composto **21**.



**Figura A14.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C em CDCl<sub>3</sub> (100 MHz) do composto **21**.

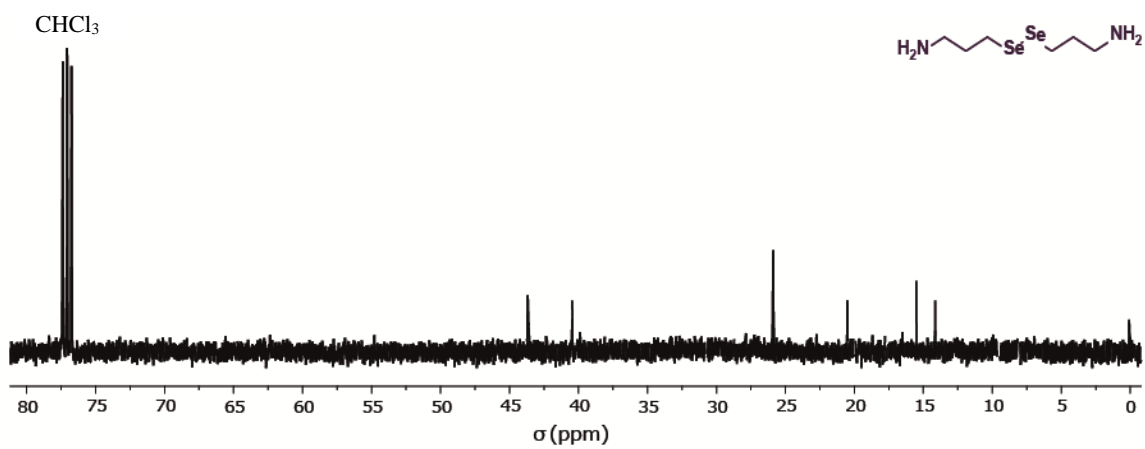


**Figura A15.** Espectro de IV-ATR do composto **21**.

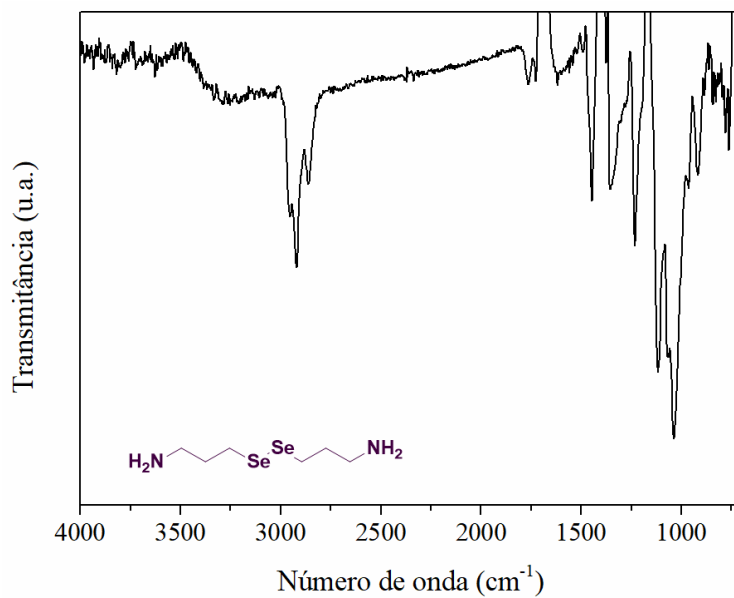


**Figura A16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do composto **22**.

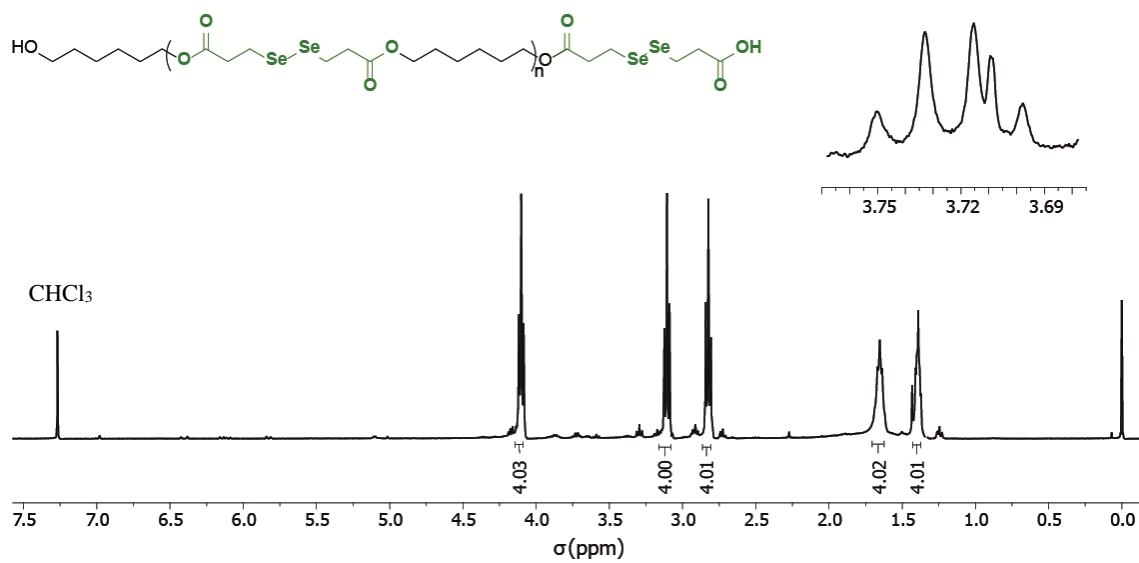




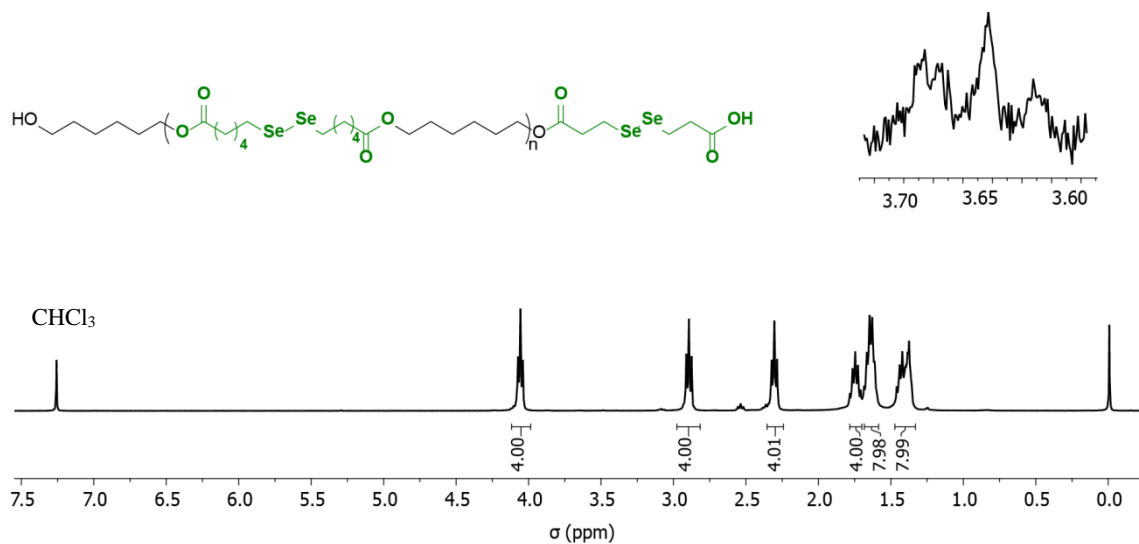
**Figura A17.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) do composto **22**.



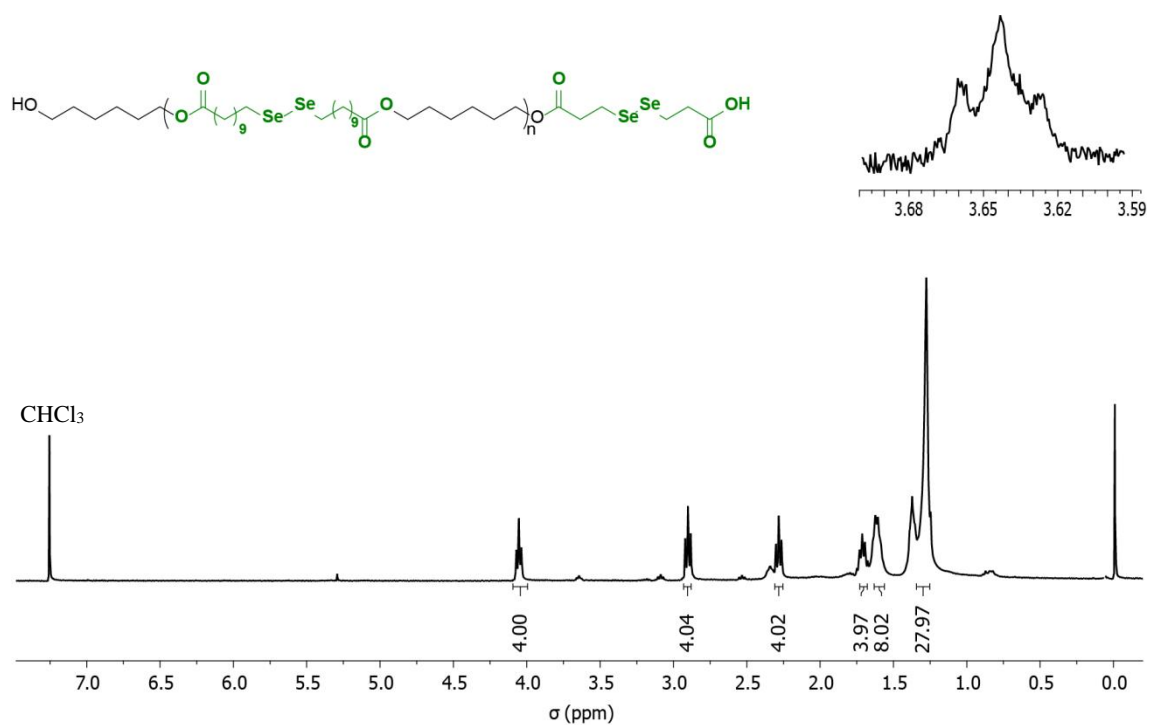
**Figura A18.** Espectro de IV-ATR do composto **22**.



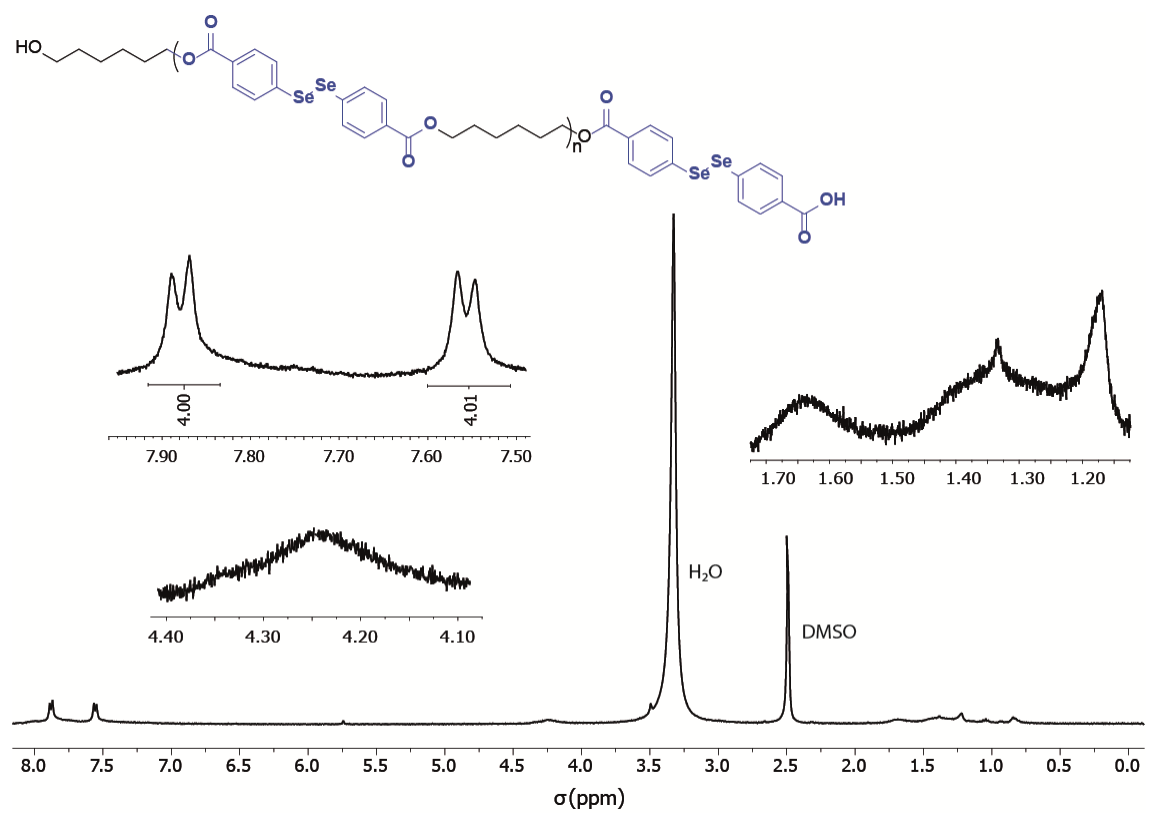
**Figura A19.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **23** ( $A_{H_c} = 33,2$  e  $A_{H_t} = 1,0$ ).



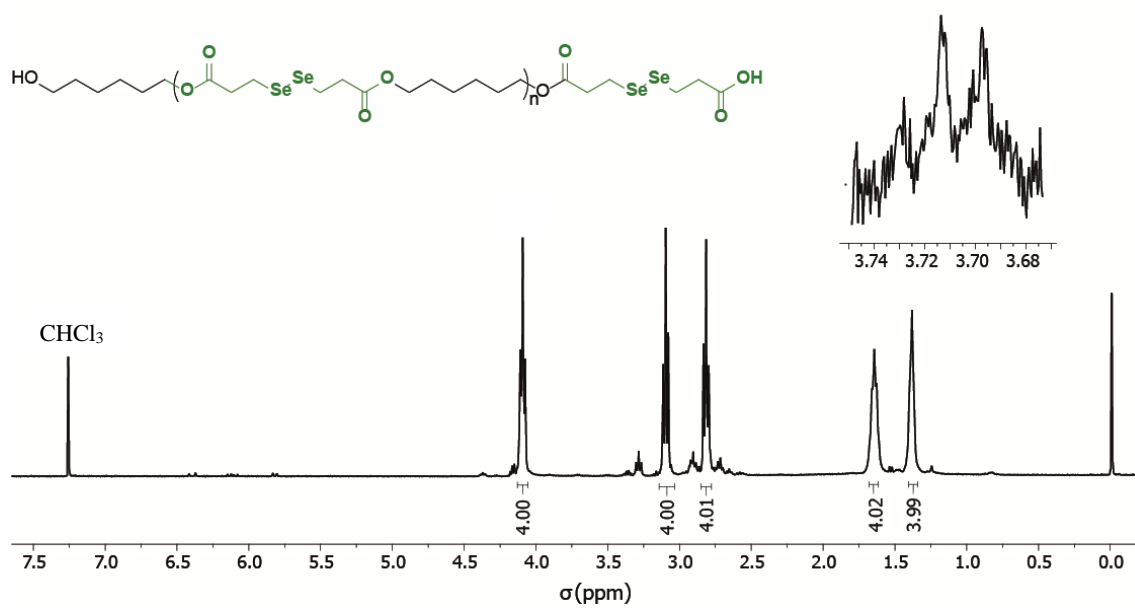
**Figura A20.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **24** ( $A_{H_c} = 22,9$  e  $A_{H_t} = 1,0$ ).



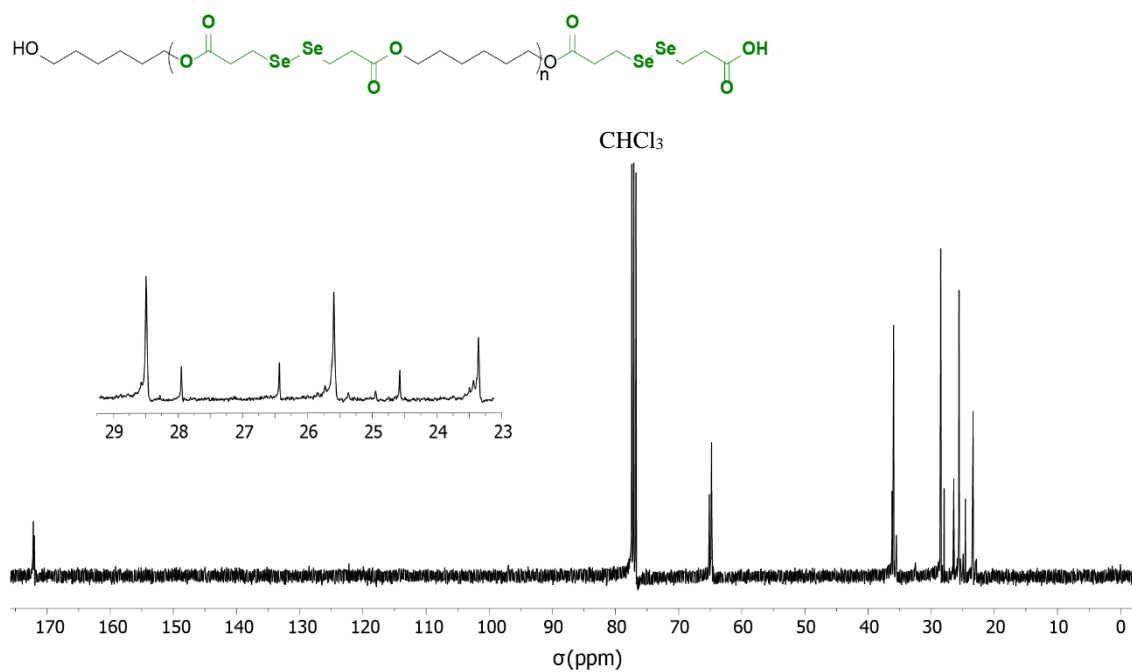
**Figura A21.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **25** ( $A_{H_c} = 7,0$  e  $A_{H_t} = 1,0$ ).



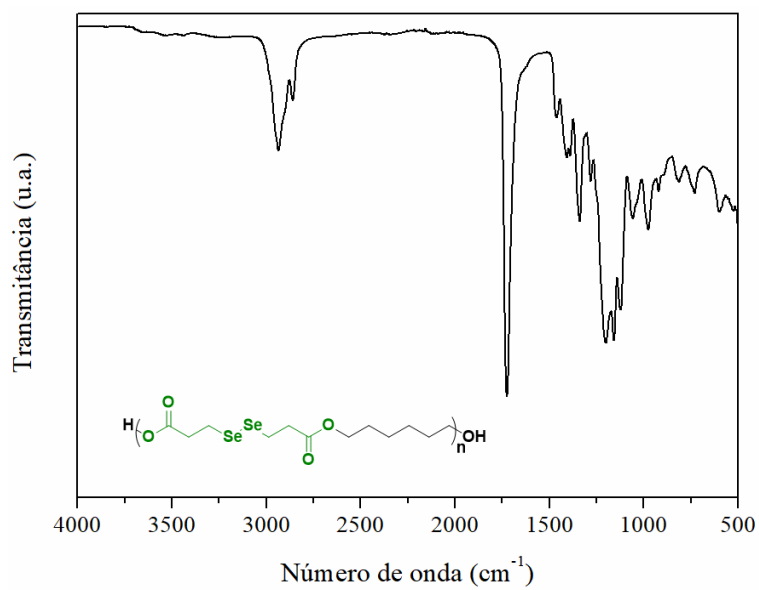
**Figura A22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{DMSO-}d_6$  (400 MHz) do PDSe **26**.



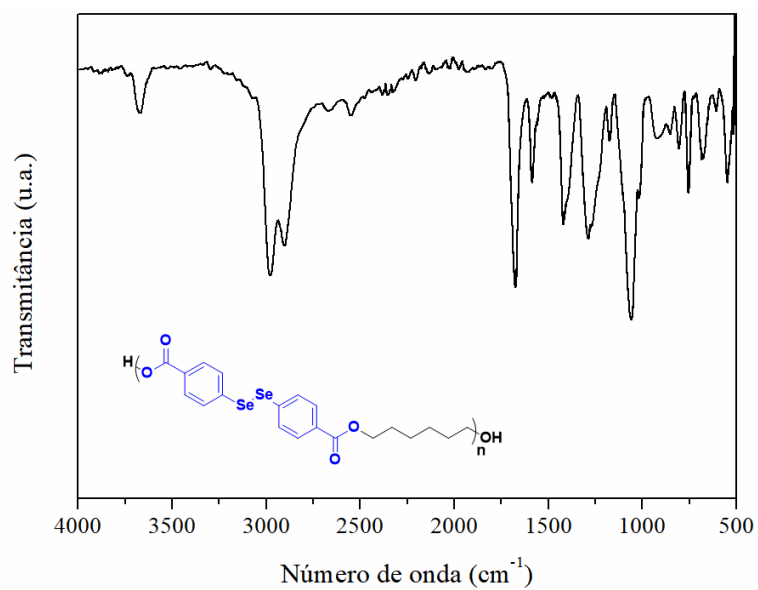
**Figura A23.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **23b** ( $A_{H_c} = 87,8$  e  $A_{H_t} = 1,0$ ).



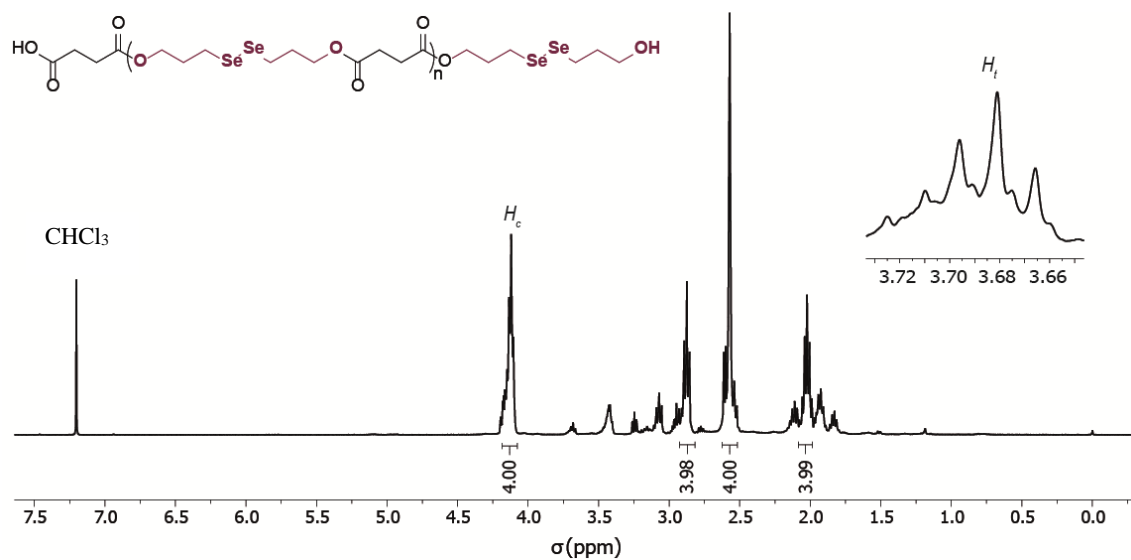
**Figura A24.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) do PDSe **23b**.



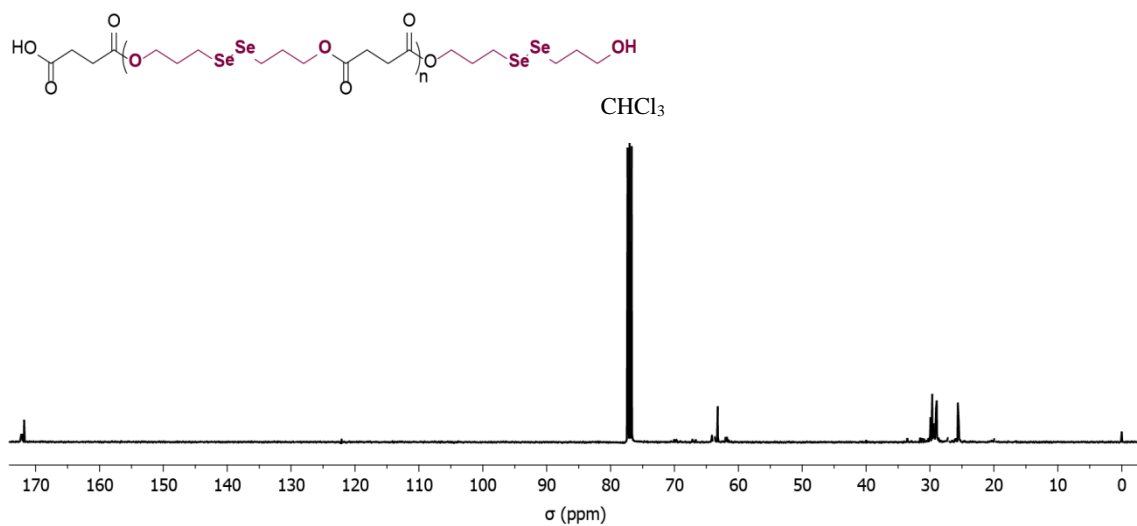
**Figura A25.** Espectro de IV-ATR do PDSe **23b**.



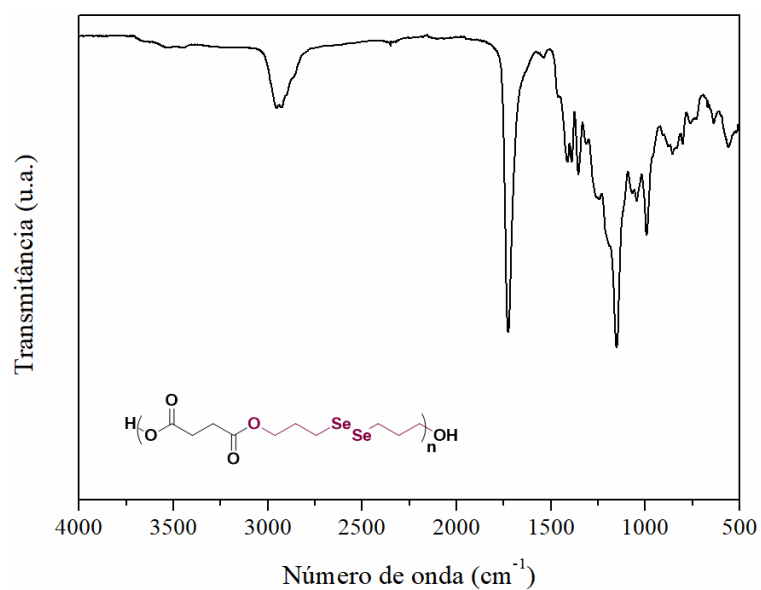
**Figura A26.** Espectro de IV-ATR do PDSe **26b**.



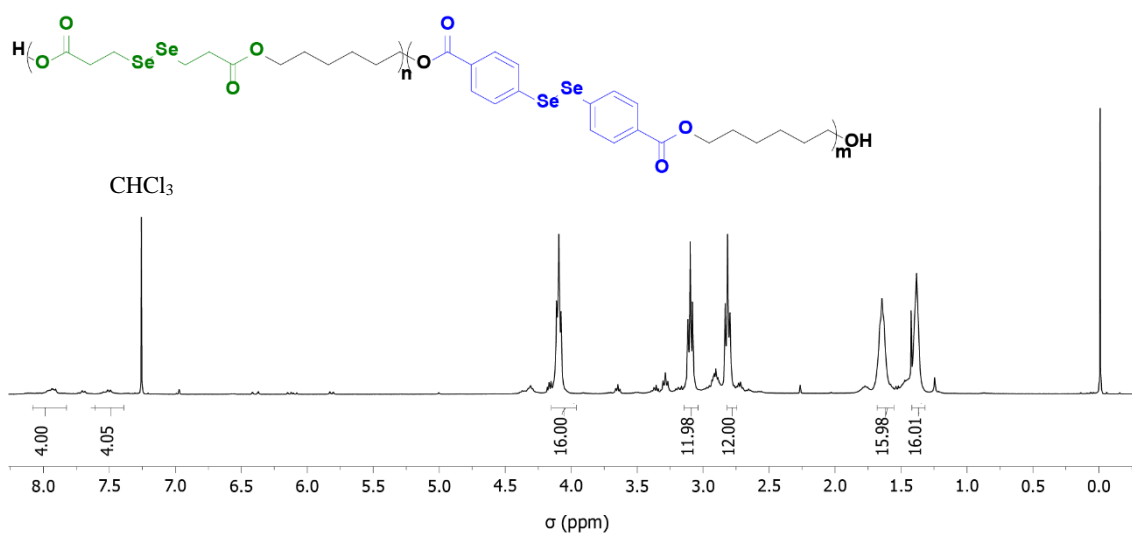
**Figura A27.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe **27** ( $A_{H_c} = 39,7$  e  $A_{H_t} = 1,0$ ).



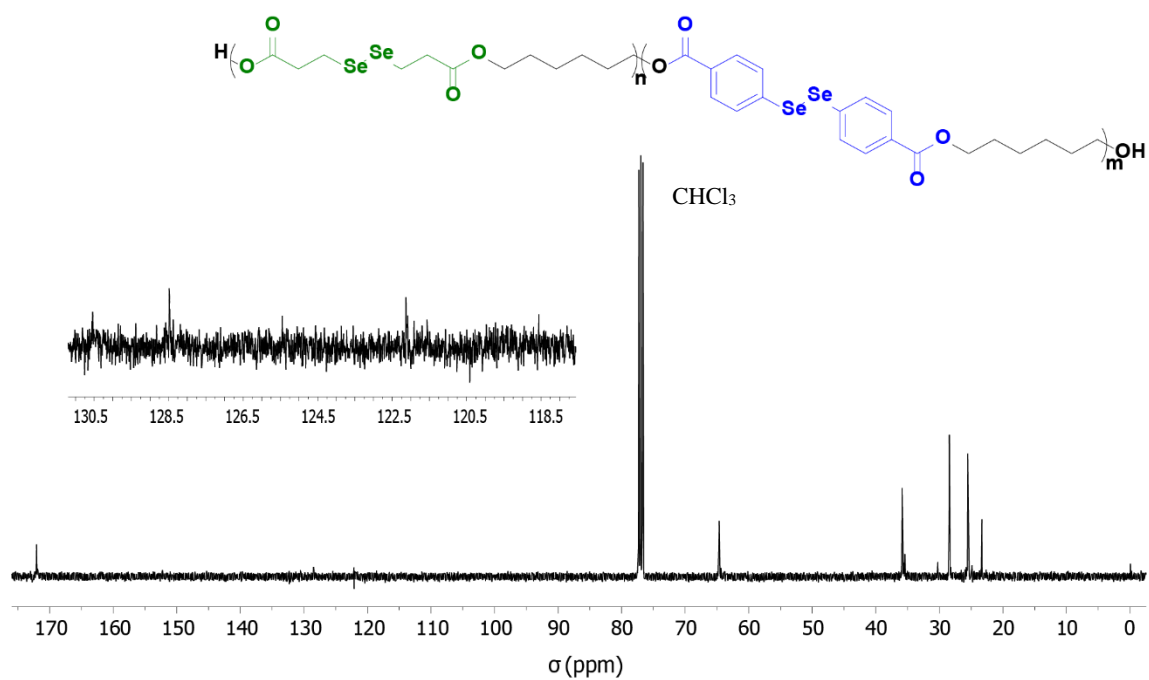
**Figura A28.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) do PDSe **27**.



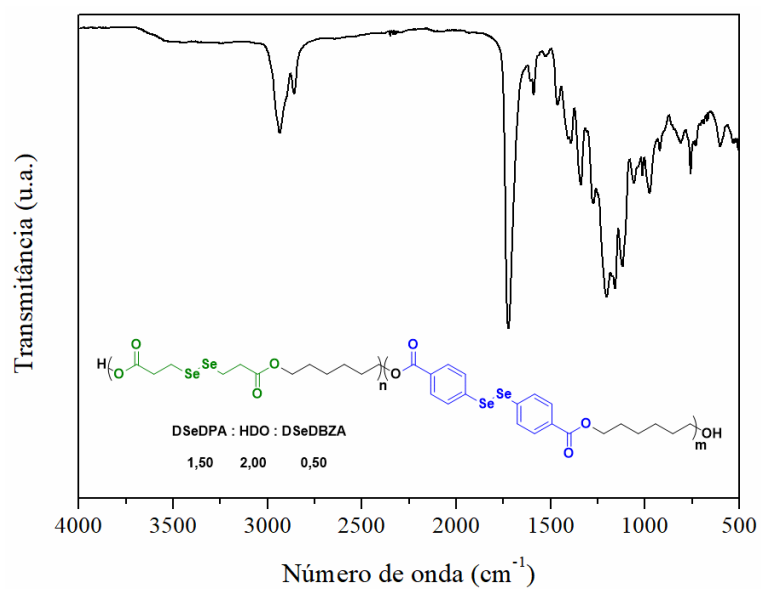
**Figura A29.** Espectro de IV-ATR do PDSe 27.



**Figura A30.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz) do PDSe 28.

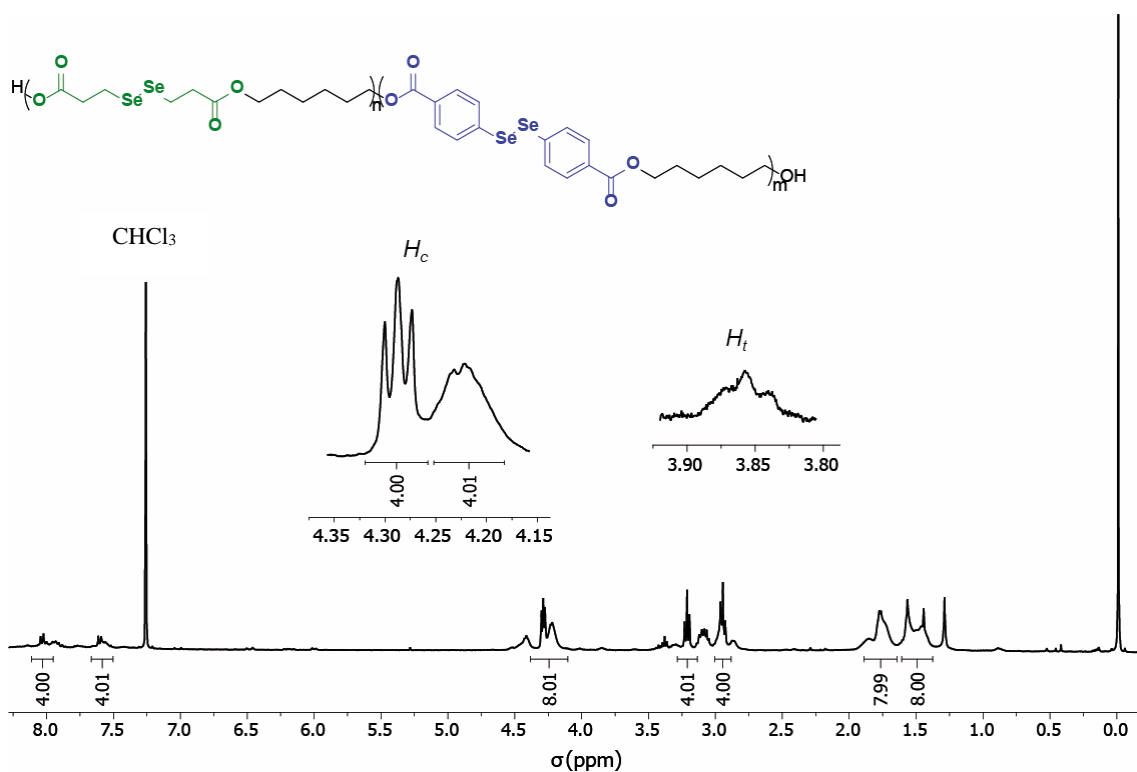


**Figura A31.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz) do PDSe **28**.

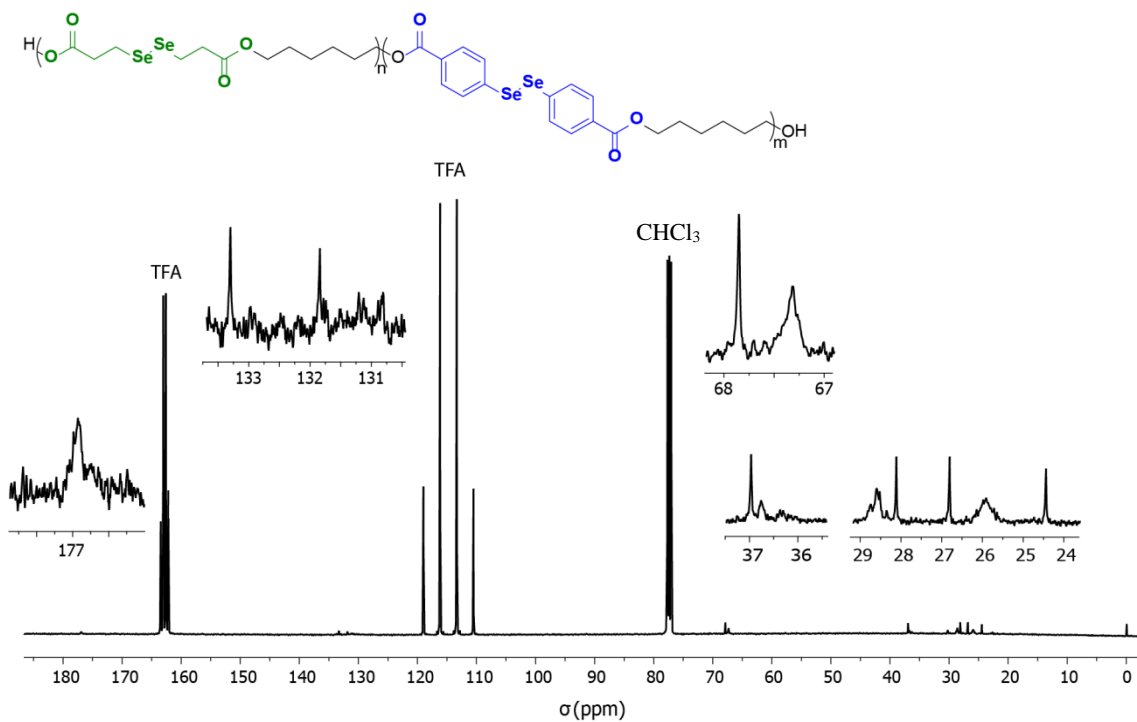


**Figura A32.** Espectro de IV-ATR do PDSe **28**.

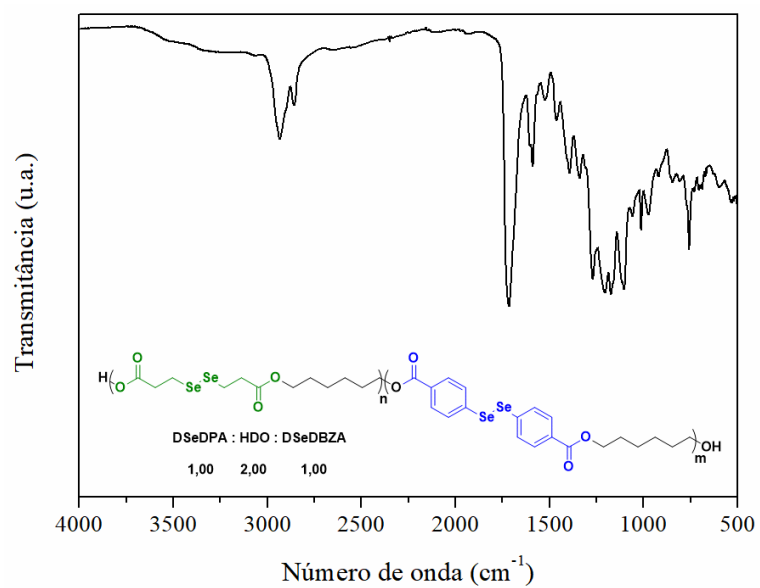




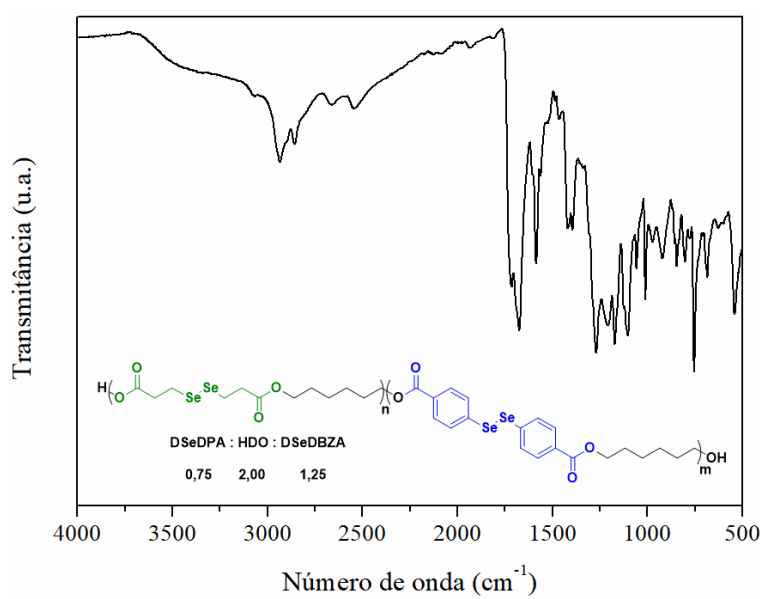
**Figura A33.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$  (400 MHz) do PDSe **29**.



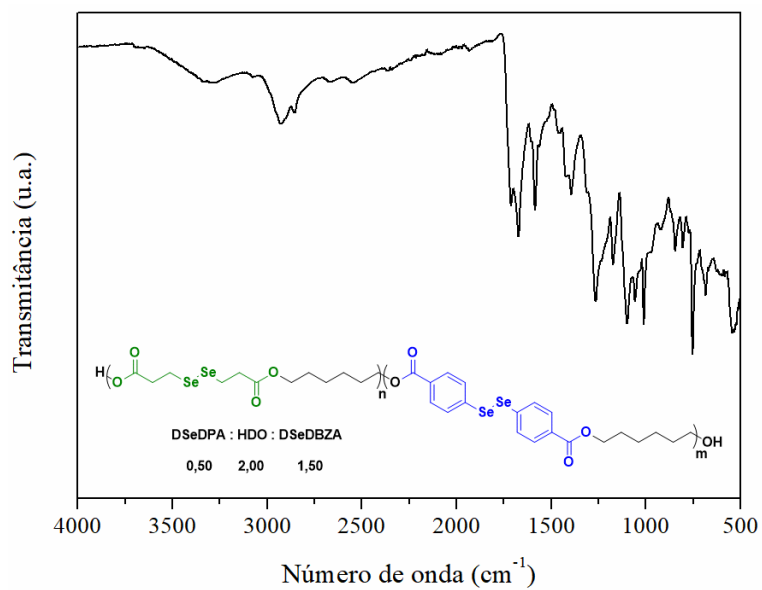
**Figura A34.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$  (100 MHz) do PDSe **29**.



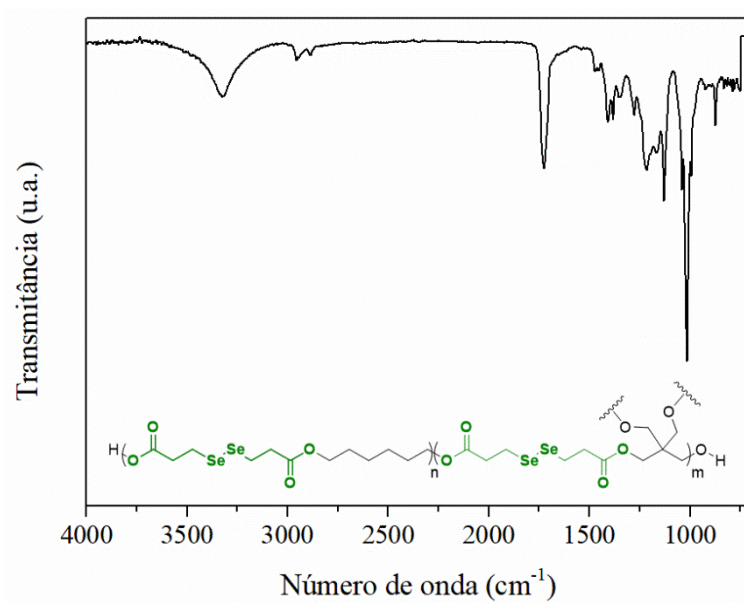
**Figura A35.** Espectro de IV-ATR do PDSe 29.



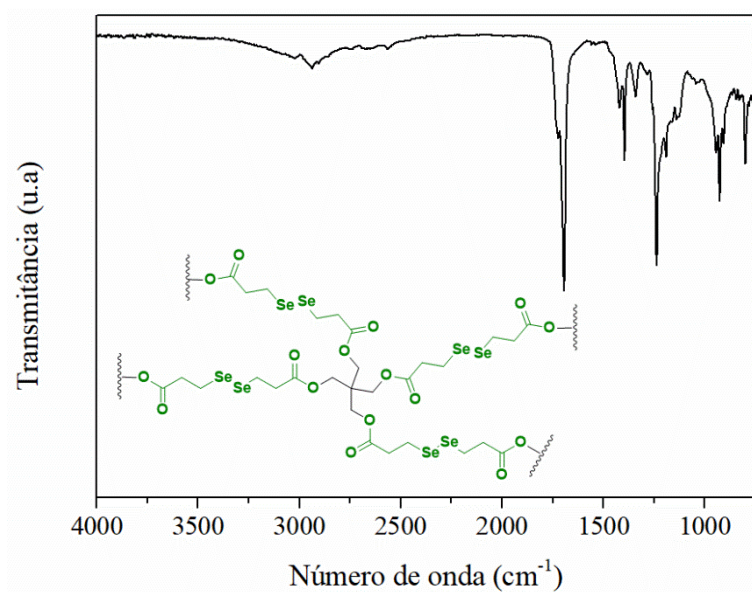
**Figura A36.** Espectro de IV-ATR do PDSe 30.



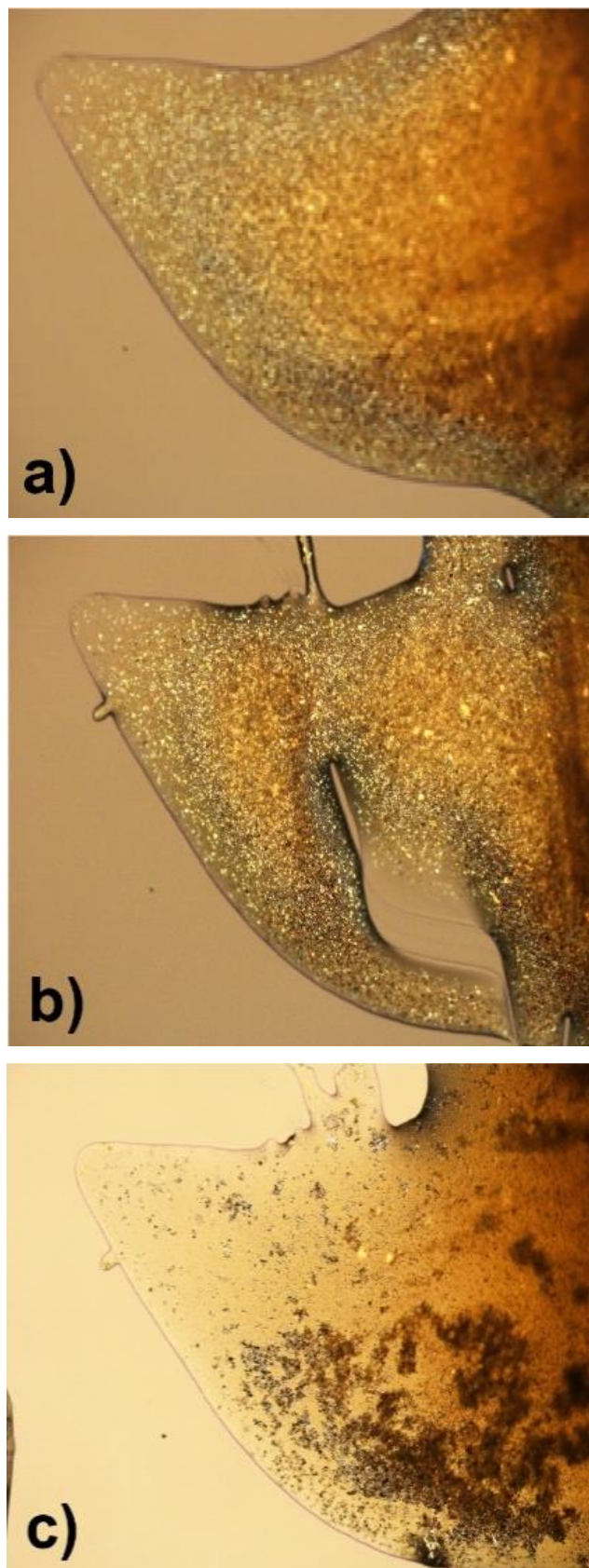
**Figura A37.** Espectro de IV-ATR do PDSe 31.



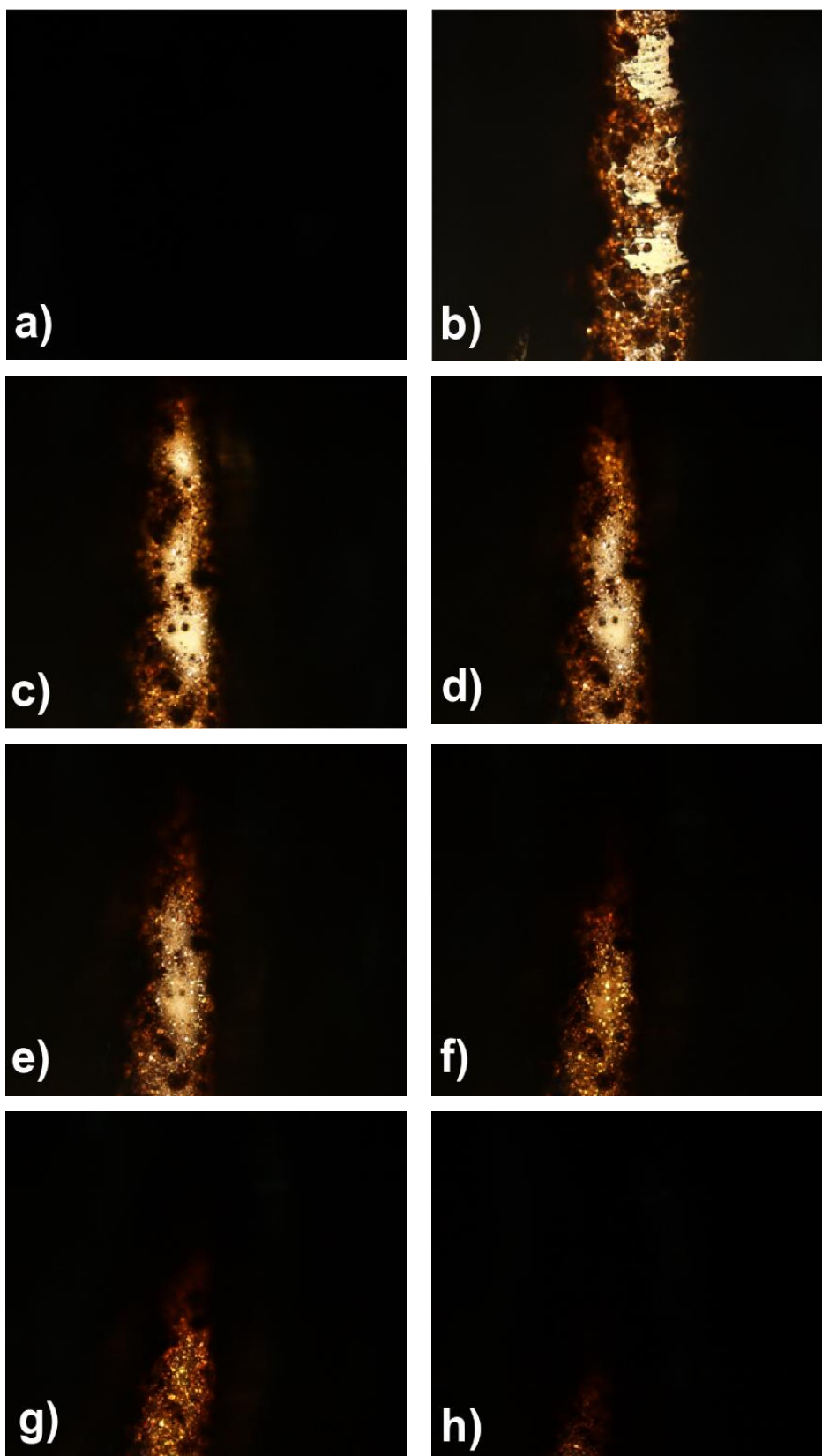
**Figura A38.** Espectro de IV-ATR do PDSe 32.



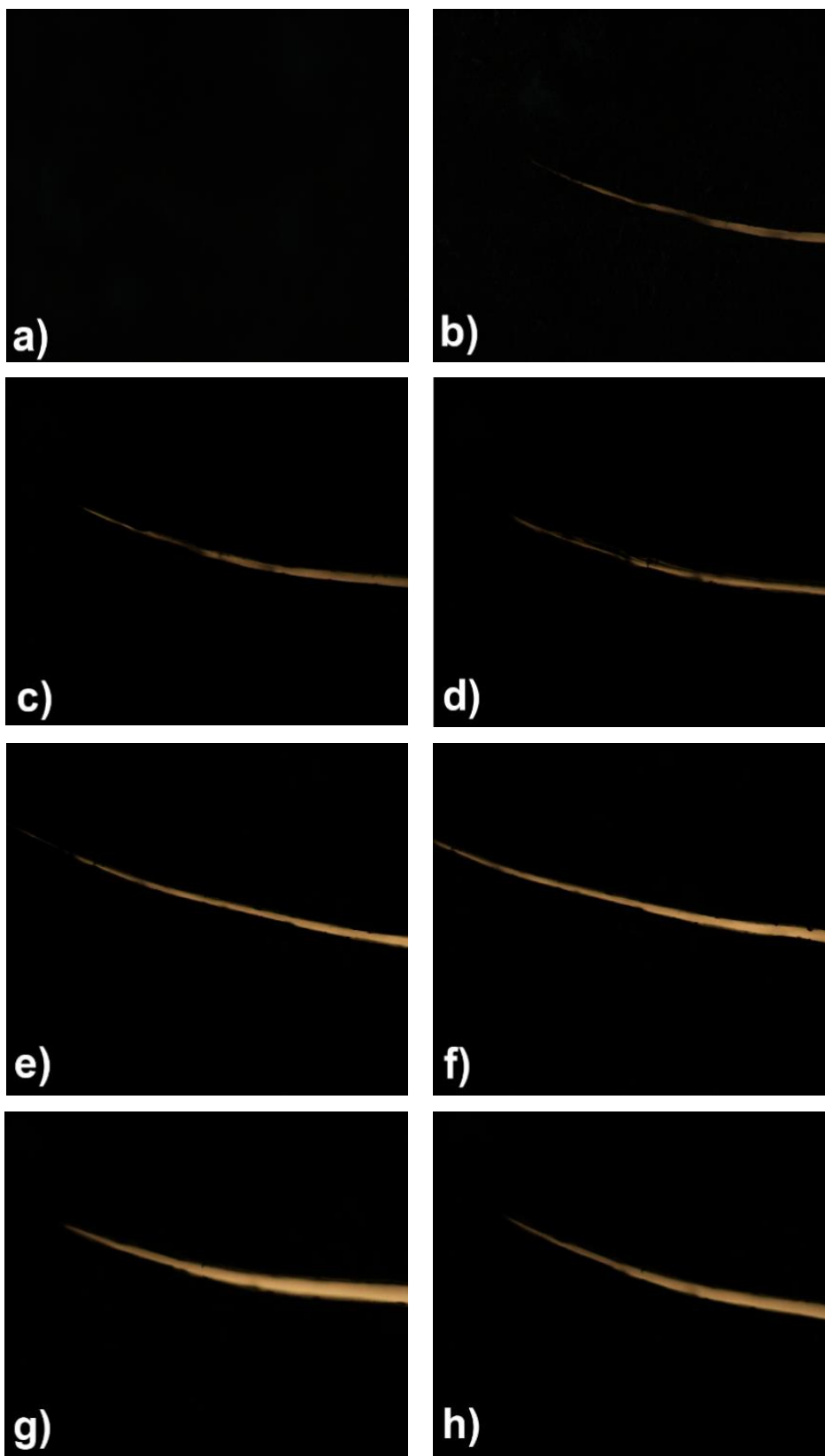
**Figura A39.** Espectro de IV-ATR do PDSes 33.



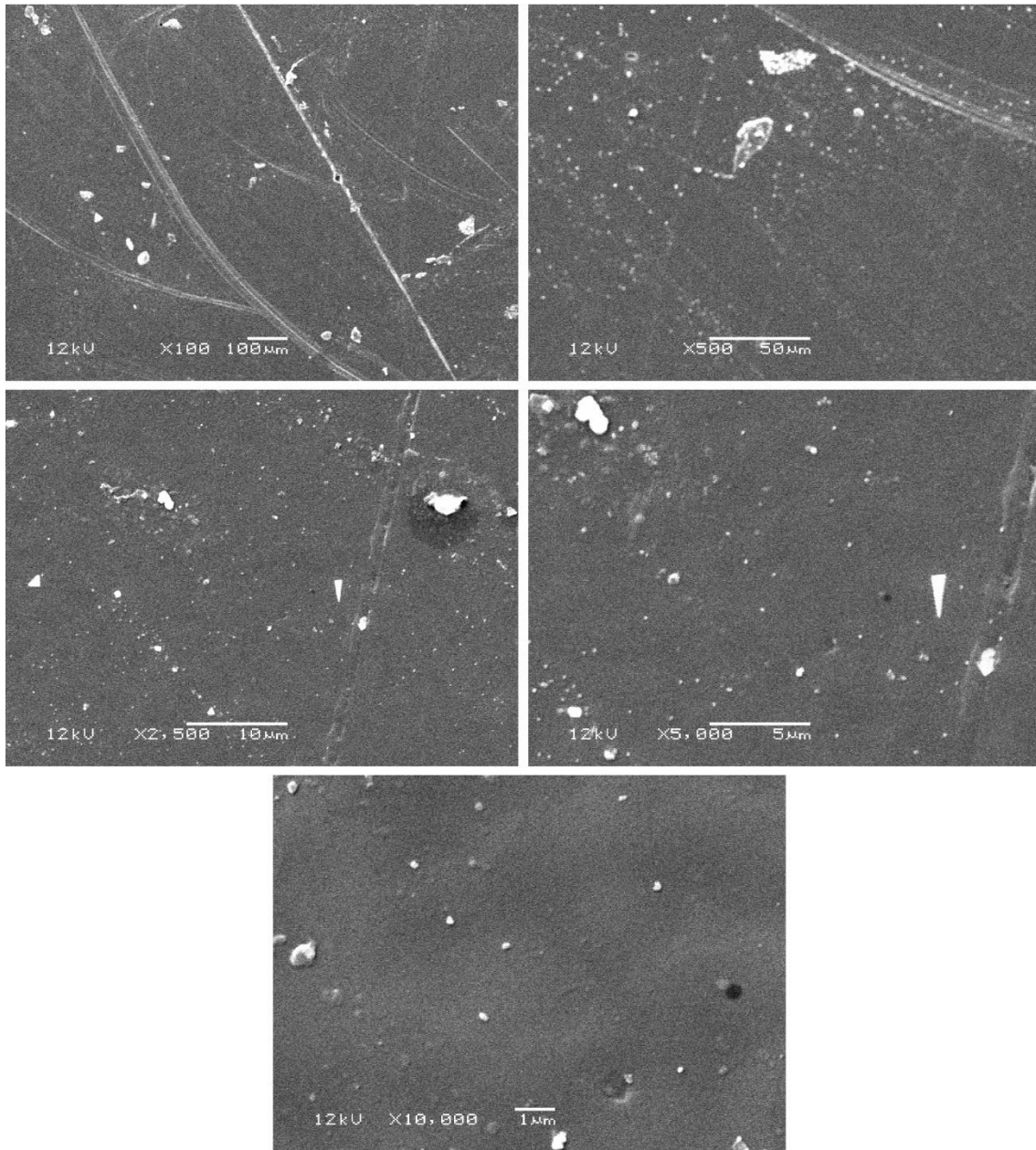
**Figura A40.** Micrografias de MO para o copolímero **28** antes da fissura (a), após fissuradas (b) e após 1 dia (c) de tratamento térmico a 80 °C.



**Figura A41.** Micrografias de MO para o copolímero **29** antes da fissura (a), após fissuradas (b) e após 1 (c), 2 (d), 4 (e), 7 (f), 15 (g) e 30 dias (h) de tratamento térmico a 80 °C.

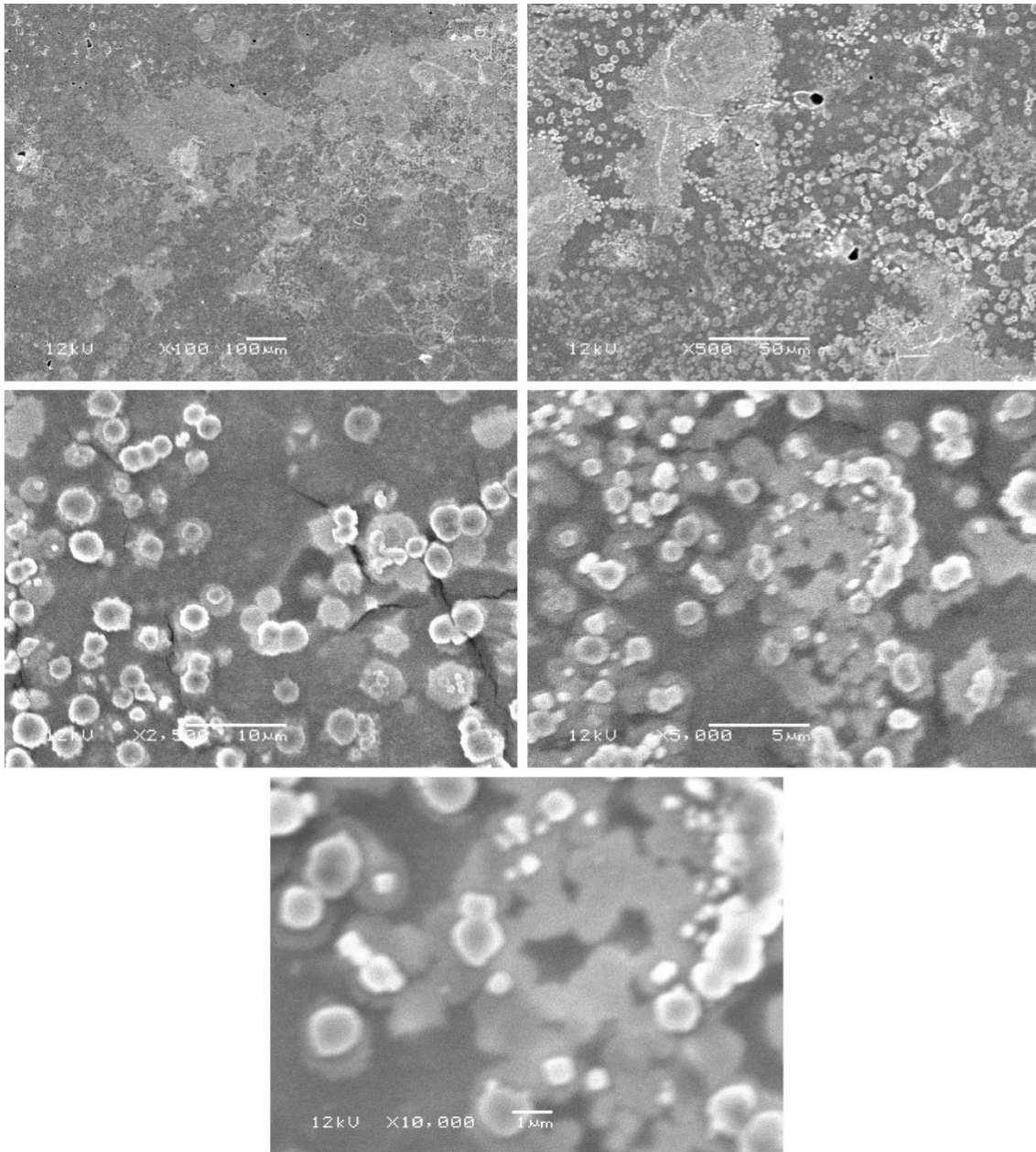


**Figura A42.** Micrografias de MO para o copolímero **31** antes da fissura (a), após fissuradas (b) e após 1 (c), 2 (d), 4 (e), 7 (f), 15 (g) e 30 dias (h) de tratamento térmico a 80 °C.

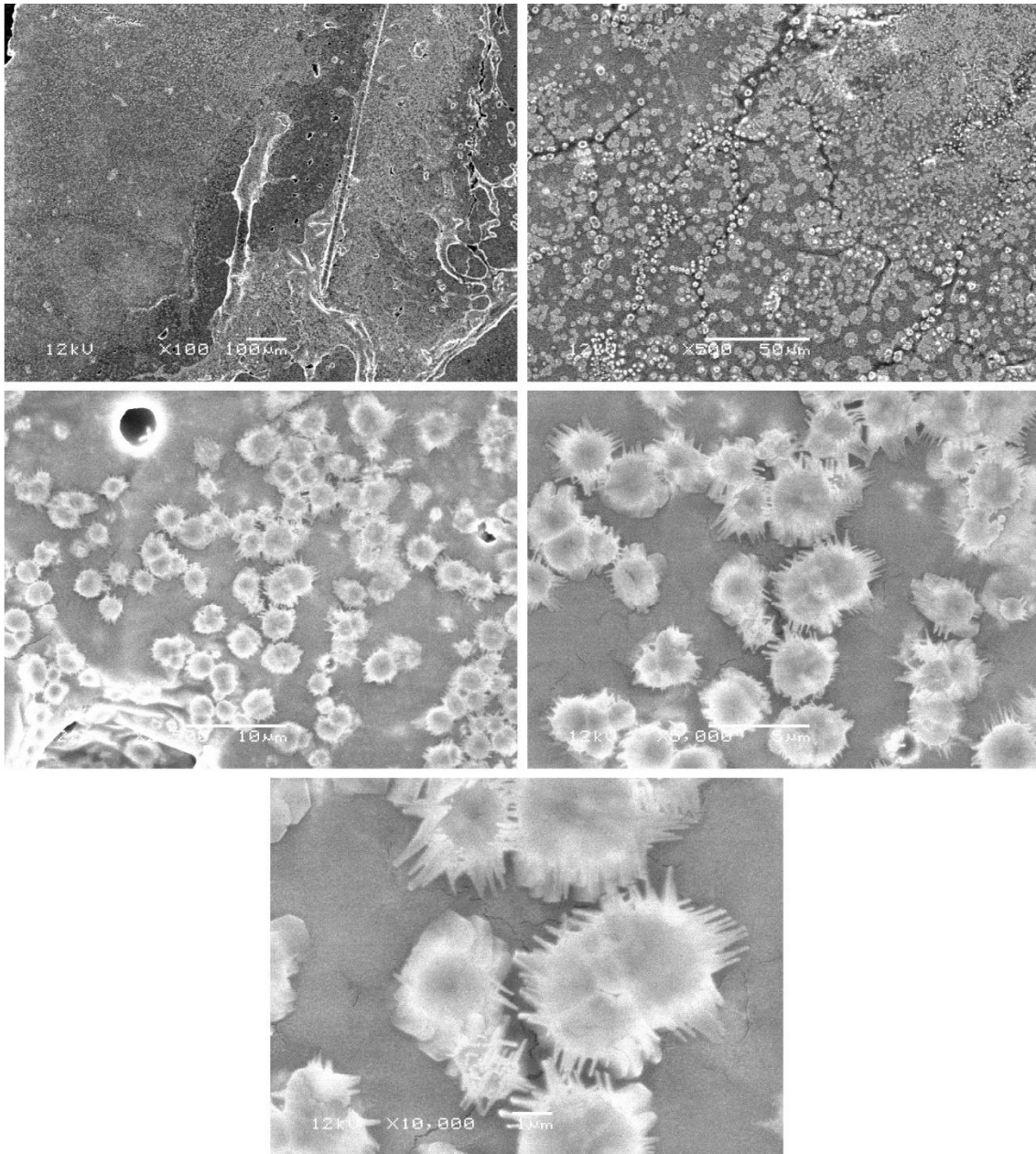


**Figura A43.** Micrografias de MEV para a PCL em diferentes magnificações.

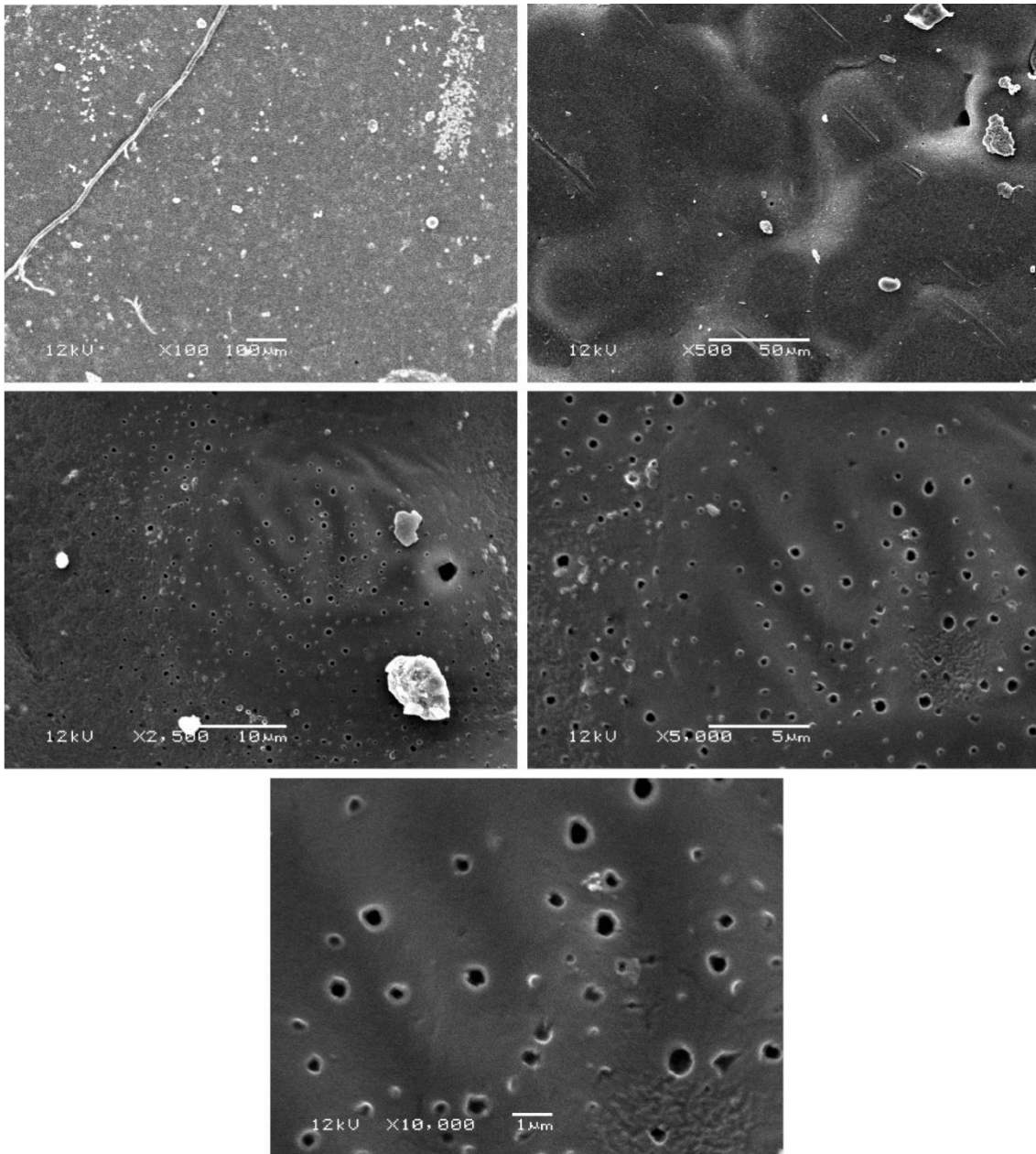




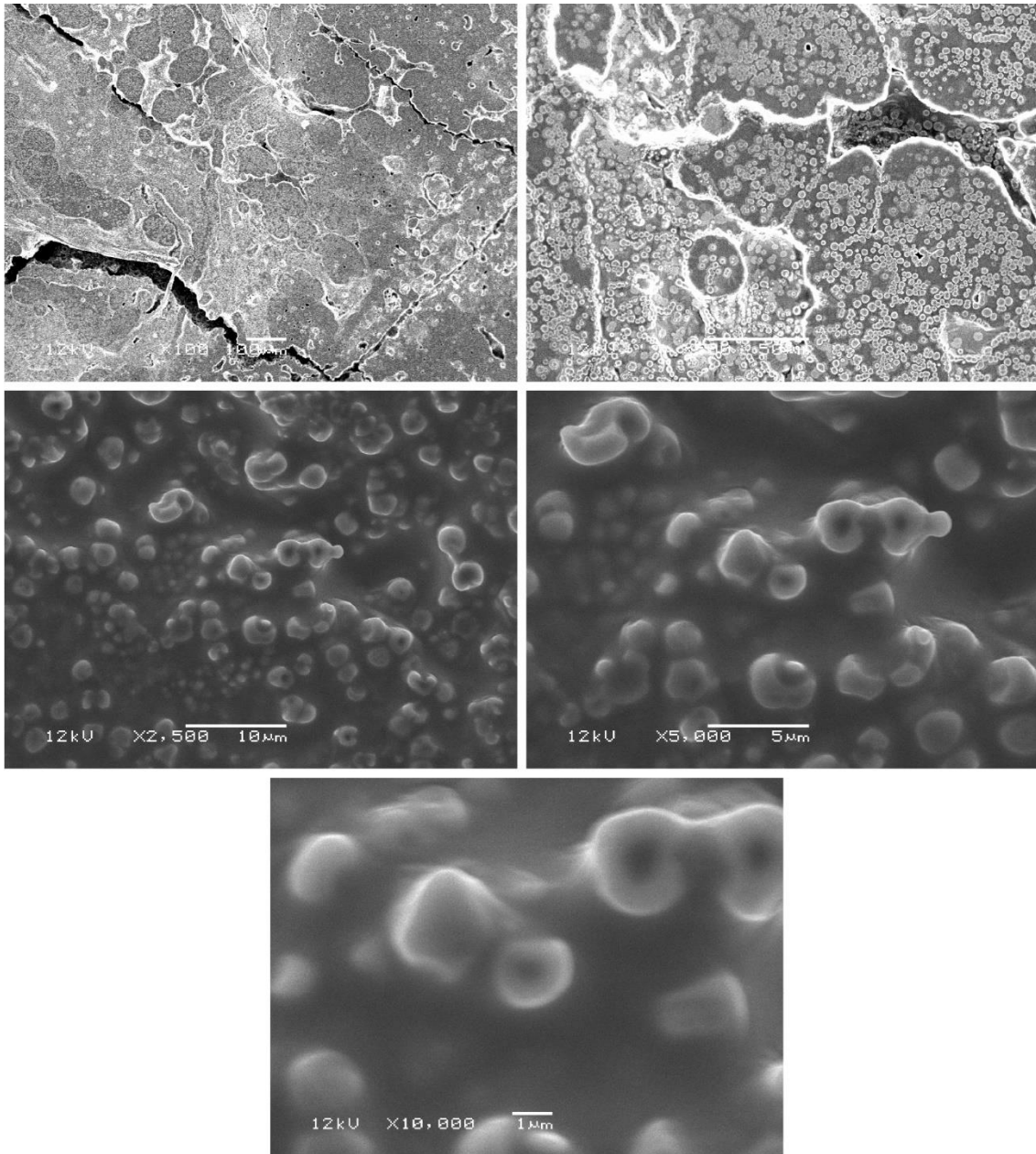
**Figura A44.** Micrografias de MEV para a blenda **BI** em diferentes magnificações.



**Figura A45.** Micrografias de MEV para a blenda **BII** em diferentes magnificações.



**Figura A46.** Micrografias de MEV para a blenda **BIII** em diferentes magnificações.



**Figura A47.** Micrografias de MEV para a blenda **BIV** em diferentes magnificações.