
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

*Síntese e polimerização radicalar de monômeros
metacrilatos contendo heterociclos como
substituintes*

TESE DE DOUTORADO

Marli Luiza Tebaldi De Sordi

Porto Alegre, maio de 2007

Orientação:

Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Co-Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Ceschi

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar um agradecimento muito especial a Deus por jamais ter me abandonado.
- Ao Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold, meu orientador, pela paciência, confiança, dedicação e apoio constante.
- Ao Prof. Dr. Axel H. Müller pela orientação durante o tempo que estive na Alemanha.
- Ao Prof. Dr. Marco Antônio Ceschi pela co-orientação no meu trabalho.
- Aos Professores que aceitaram fazer parte da banca examinadora.
- Às minhas amigas Ana Maria Geller e Evis Karina Penoit, pela amizade e imensa dedicação durante a minha estada na Alemanha.
- A minha amiga Ana Paula pela amizade e constantes desabafos nas horas difíceis.
- À minha mãe Rosa e meu pai Inoscente, pelas orações, especialmente durante o tempo que estive na Alemanha.
- Aos meus irmãos e irmãs pela força.
- Aos meus colegas e amigos Eduardo, Diego, Vinicius, e demais colegas do laboratório K-215, que sempre me ajudaram e colaboraram para que eu chegasse até aqui.
- Aos funcionários Regis, Carlinha e Joyce, por estarem sempre dispostos a colaborar.
- Em especial, as minhas filhas, Luana, Larissa e Marja, pela compreensão por eu ter estado inúmeras vezes ausente.
- A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.
- A CAPES pelo apoio financeiro e à UFRGS, pela infraestrutura.

Parte desta tese foi apresentada nos seguintes trabalhos:

Publicações:

- Tebaldi, Marli L. De S.; Petzhold, C. L.; Ceschi, M. A.; Müller, A.H.E. Controlled Radical Polymerization of 2, 3-Epithiopropyl Methacrylate. *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 63-71.
- Ogliari, F.A.; Tebaldi, Marli L. De S.; Petzhold, C.L.; Ceschi, M.A.; Piva, E.; Demarco, F. F. 2,3-epithiopropyl methacrylate as functionalized monomer in a dental adhesive. *Journal of Dentistry*, 2006, Estados Unidos, 34, 472-477.

Artigo submetido a publicação:

- Tebaldi, M. L. De S. Silva, E. O. Petzhold, C.L.; Ceschi, M. A.; Müller, A. H. E. Synthesis and polymerization of (1-phenylaziridin-2-yl) methyl methacrylate: A bifunctional monomer *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*.

Trabalhos apresentados:

- de Sordi, Marli L. T., da Silva Eduardo de O., Petzhold, Cesar L. Controlled radical polymerization of 2-(1-aziridinyl)ethyl methacrylate: a bifunctional monomer. In: XI International Macromolecular Colloquium, 2007, Gramado. Livro de Resumos XI, 2007.
- Tebaldi, Marli L. De S.; Müller, A. H. E.; Petzhold, C.L. Synthesis of polysulfides with pendant methacrylate groups via ring opening polymerization. In: 41st International Symposium on

Macromolecules, 2006, Rio de Janeiro. Livro de Resumos. São Paulo: Associação Brasileira de polímeros. p. 61.

- Tebaldi, Marli L. De S.; Müller, A. H. E.; Petzhold, C.L. Poly (thiiran-2-yl-methyl methacrylate-b-poly (butyl methacrylate) Block Copolymers Synthesized via RAFT Polymerization. In: 41st International Symposium on Macromolecules, 2006, Rio de Janeiro. Livro de Resumos. São Paulo : Associação Brasileira de Polímeros. p. 61-61.
- Tebaldi, Marli L. De S.; Müller, A. H. E.; Petzhold, C.L.; Ceschi, M.A. Controlled radical polymerization of methacrylates having pendant heterocycles moieties. In: X International Macromolecular Colloquium, 2005, Gramado. Livro de Resumos X, 2005.
- Tebaldi, Marli L. de S.; Schneider, D.R.; Ceschi, M.A.; Petzhold, C.L. Metacrilato de (1-fenil-aziridin-2-il) metila: um monômero em potencial para a polimerização radicalar. In: XXVI Congresso Latino americano de Química, 2004, Salvador. Livro de Resumos. São Paulo/RS: Sociedade Brasileira de Química, 2004, v. único, p. QO051.
- Tebaldi, Marli L. De S.; Petzhold, C.L.; Ceschi, M.A.; Müller, A. H. E. Controlled Radical Polymerization of 2,3-epithiopropyl methacrylate. In: The Polymer Processing Society - PPS, 2004, Florianópolis. The Polymer Processing Society - PPS- Americas Regional.

-
- Tebaldi, Marli L. De S.; Schneider, D.R.; Ceschi, M.A.; Petzhold, C.L. Polimerização Radicalar do Metacrilato de 2,3-epitiopropila. In: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPOL), 2003, Belo Horizonte/MG. 7º Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPOL).

Índice geral

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Polimerização RAFT.....	4
2.1.1. Escolha dos Agentes RAFT:.....	8
2.1.2. Reações laterais.....	12
2.2. Polimerização ATRP.....	13
2.2.1. Iniciadores	14
2.2.2. Metais de transição.....	15
2.2.3. Ligantes.....	15
2.2.4. Monômeros.....	16
2.2.5. Solventes.....	17
2.2.6. Métodos de iniciação para ATRP.....	18
2.2.6.1. ATRP reversa.....	18
2.2.6.2. ATRP A(R)GET.....	19
2.3. Monômeros Bifuncionais.....	21
2.3.1. Metacrilato contendo éteres cíclicos como substituinte.....	22
2.3.2. Metacrilatos contendo tiiranas como substituinte.....	25
2.3.3. Metacrilatos contendo aziridinas como substituinte.....	27
3. OBJETIVO.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1. Síntese do monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA).....	31
4.2. Polimerização radicalar convencional do ETMA.....	35
4.3. Polimerização radicalar controlada RAFT do ETMA	39
4.3.1. Síntese dos agentes de transferência de cadeia.....	40
4.3.2. Resultados da polimerização RAFT do ETMA.....	41

4.4. Polimerização ATRP do ETMA.....	47
4.5. Polimerização por abertura de anel do ETMA.....	50
4.6. Estudo do mecanismo da polimerização por abertura de anel do ETMA.....	52
4.7. Copolímeros em blocos	56
4.7.1. Síntese do macro agente de transferência-PETMA	59
4.7.2. Síntese do dibloco PETMA- <i>b</i> -PnBMA.....	63
4.7.3. Síntese do dibloco PETMA- <i>b</i> -PMMA.....	71
4.7.4. Polimerização RAFT do metacrilato de metila (MMA) e sua utilização como macro agente de transferência (MAT).....	73
4.7.5. Síntese do dibloco PMMA- <i>b</i> -PETMA	74
4.7.6. Síntese do dibloco PETMA- <i>b</i> -PS.....	81
4.7.7. Copolímeros anfífilicos.....	85
4.7.7.1 Síntese do dibloco PETMA- <i>b</i> -PAA.....	85
4.7.7.2. Síntese do dibloco PETMA- <i>b</i> -P <i>t</i> BA.....	86
4.7.7.3. Síntese do dibloco PETMA- <i>b</i> -P <i>t</i> BMA.....	87
4.7.7.4. Síntese do dibloco PETMA- <i>b</i> -PHEMA	88
4.7.7.5 Síntese do macro agente de transferência PAA.....	90
4.8 Síntese e polimerização de monômeros aziridínicos.....	91
4.8.1. Síntese do metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA).....	91
4.8.2. Polimerização radicalar convencional do AZMA.....	92
4.8.3. Polimerização radicalar controlada do AZMA.....	94
4.8.4. Síntese do metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA).....	98
4.8.5. Polimerização radicalar do FAZMA.....	101
4.8.6. Polimerização radicalar controlada - RAFT do FAZMA.....	103
4.8.7. Polimerização radicalar controlada - ATRP do FAZMA.....	107
4.9. Síntese e polimerização do metacrilato de solketila (SMA).....	107
4.9.1. Síntese do Metacrilato de solketila (SMA).....	107
4.9.2. Polimerização radicalar do SMA.....	109

4.9.3. Polimerização radicalar controlada – RAFT do SMA.....	110
4.9.4. Polimerização radicalar controlada – ATRP do SMA.....	112
5. CONCLUSÕES.....	115
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	116
6.1. Materiais.....	116
6.2. Caracterização.....	118
6.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	118
6.2.2. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	119
6.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	119
6.2.4. Cromatografia gasosa (CG).....	119
6.2.5. Espectroscopia no infravermelho.....	120
6.3. Procedimentos reacionais.....	120
6.3.1. Síntese do metacrilato de 2,3 - epitiopropila (ETMA).....	120
6.3.2. Polimerizações.....	120
6.3.3. Homopolimerização radicalar do ETMA.....	121
6.3.4. Polimerização radicalar controlada - RAFT	121
6.3.5. Síntese de copolímeros em bloco via RAFT.....	122
6.3.6. Polimerização radicalar controlada – ATRP.....	122
6.3.7. Síntese do monômero metacrilato de solketila (SMA)	122
6.3.8. Polimerização radicalar do SMA.....	123
6.3.9. Síntese do metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA).....	124
6.3.10. Polimerização radicalar do AZMA.....	125
6.3.11. Síntese do metacrilato de-1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA).....	125
6.3.12. Polimerização radicalar do FAZMA.....	126
6.3.13. Síntese do ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB).....	126
6.3.14. Síntese do ditiobenzoato de cumila (CDB).....	127
6.3.15 Procedimento de hidrólise.....	128
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

Índice de tabelas

Tabela 1. Condições reacionais e rendimentos obtidos na síntese do monômero ETMA.....	33
Tabela 2 Resultados da polimerização radicalar do ETMA.....	36
Tabela 3. Resultados obtidos da polimerização RAFT do ETMA.....	45
Tabela 4 – Componentes empregados na polimerização ATRP do ETMA.....	47
Tabela 5: Condições experimentais da polimerização ATRP do ETMA.....	49
Tabela 6: Condições reacionais da polimerização por abertura de anel do ETMA.....	52
Tabela 7: Características da polimerização por abertura de anel do ETMA.....	53
Tabela 8. Resultados da polimerização RAFT do ETMA.....	61
Tabela 9. Resultados da otimização da polimerização RAFT do ETMA.....	62
Tabela 10. Resultados de algumas reações de polimerização para o dibloco PETMA- <i>b</i> - PnBMA.....	70
Tabela 11. Resultados de algumas reações de polimerização para o dibloco baseado em PETMA e PMMA.....	80
Tabela 12 : Resultados da polimerização radicalar do monômero AZMA.....	93
Tabela 13: Resultados das reações de polimerização RAFT do AZMA.....	96
Tabela 14: Resultados da homopolimerização radicalar do FAZMA.....	101
Tabela 15: Resultados da polimerização radicalar do SMA.....	109
Tabela 16. Resultados da polimerização ATRP do monômero SMA.....	112

Índice de Figuras:

Figura 1: Diferentes arranjos possíveis que podem ser obtidos através das técnicas de polimerização controlada.....	3
Figura 2: Diferentes estruturas de agentes de transferência de cadeia tiocarbonílicos utilizados em polimerizações RAFT.....	9
Figura 3: Estrutura genérica de agentes tiocarbonílicos RAFT.....	9
Figura 4: Diretriz para a seleção dos agentes RAFT para várias polimerizações.....	12
Figura 5: Exemplos de iniciadores para ATRP α -haloésteres.....	15
Figura 6: Ligantes (aminas polifuncionais) usados na ATRP.....	16
Figura 7: Alguns monômeros que podem ser polimerizados via ATRP.....	17
Figura 8: Métodos de iniciação da ATRP.....	20
Figura 9: Monômeros bifuncionais investigados no trabalho.....	30
Figura 10a: RMN ^1H do monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila (250 MHz, CDCl_3).....	34
Figura 10b: RMN C^{13} (APT) do monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila (300MHz, CDCl_3).....	35
Figura 11: Espectros de IV do ETMA e do PETMA (filme sobre NaCl.....	36
Figura 12: Espectro de RMN H^1 do polímero poli(metacrilato de 2,3-epitiopropila).....	37
Figura 13: TGA do homopolímero do ETMA (10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera inerte).....	38
Figura 14: Agentes de transferência de cadeia utilizados nas polimerizações RAFT.....	40
Figura 15: Gráfico de $\ln [M_0]/[M]$ em função do tempo para a polimerização RAFT do ETMA usando diferentes AT.....	42

Figura 16: Gráfico de M_n em função da conversão para a polimerização RAFT do ETMA (Linhas sólidas correspondem ao valor de massa molar numérica média teórica).....	43
Figuras 17: Gráficos de $\ln [M_0]/[M]$ em função do tempo e de M_n (a) e em função da conversão (b) para a polimerização RAFT do ETMA, em massa e a 60 °C, usando CPDB como agente de transferência de cadeia.	44
Figura 18: Gráfico de M_w/M_n em função da conversão para a polimerização-RAFT em benzeno do ETMA nas concentrações de 10, 65 e 100% peso, a 60 °C usando CPDB como agente de transferência de cadeia.....	46
Figura 19: Curvas de distribuição de massas molares para concentração de 65% em massa do ETMA na razão molar de $[ETMA]_0/[AIBN]_0/[CTA]_0 : 300/1/2$, a 60 °C em diferentes tempos de reação usando AIBN como iniciador e CPDB como agente de transferência de cadeia e cadeia.....	46
Figura 20: Espectros de RMN- 1H e ^{13}C do polímero obtido por polimerização por abertura de anel na presença do complexo de CuBr/PMDETA (250MHz, $CDCl_3$).....	51
Figura 21: Gráfico cinético das polimerizações por abertura de anel do ETMA na temperatura de 60 °C e empregando diferentes sistemas catalíticos.....	54
Figura 22. Curvas de SEC para (a) poli (metacrilato de benzila) e poli(metacrilato de benzila-b-2-metacrilato de dimetilaminoetila); (b) poli(acrilato de butila) e poli(acrilato de butila -b-ácido acrílico), e (c) poli(metacrilato de butila) e poli(metacrilato de metila- b-metacrilato de butila -b- metacrilato de metila).....	57
Figura 23. Interações entre micelas de PIPAAm-PBMA e células moduladas por controle de temperatura	58
Figura 24: Cromatogramas a diferentes conversões do ETMA usando CPDB como agente transferência de cadeia.....	61
Figura 25: Cromatogramas da polimerização do ETMA em diferentes condições.....	63
Figura 26. Cromatogramas do dibloco PETMA1-b-PnBMA a diferentes conversões.....	64

Figura 27: Gráfico da Mn e PDI em função da conversão para o dibloco PETMA-b-PnBMA usando o precursor PETMA 1.....	65
Figura 28: Gráfico da Mn e PDI em função da conversão para o dibloco PETMA-b-PnBMA usando o precursor PETMA 2.....	66
Figura 29: Cromatogramas do PETMA2-b-Pn-BMA a diferentes conversões.....	67
Figura 30. Curvas de SEC do PETMA2 (precursor) e do dibloco PETMA-b-PnBMA na conversão de 65%.....	68
Figura 31: Curvas de SEC do PETMA2 (precursor) e do dibloco PETMA-b-PnBMA na conversão de 53%.....	68
Figura 32. Curvas de SEC do dibloco PETMA1-b-PMMA a diferentes conversões a tolueno a 60 °C.....	71
Figura 33: Cromatogramas do PETMA2 -b- PMMA a diferentes conversões nas polimerizações em anisol a 45 °C.....	72
Figura 34: Gráfico da massa molar numérica média e polidispersão em função da conversão para o dibloco PETMA-b-PMMA.....	73
Figura 35. Curva de SEC do PMMA (MAT).....	74
Figura 36a: Gráfico de $\ln [M]_0/[M]_t$ em função do tempo para o dibloco PMMA-PETMA em tolueno (70%) a 60 °C.....	75
Figura 36b. Gráfico da massa molar numérica media em função da conversão para o dibloco PMMA-b-PETMA em tolueno (70%) a 60 °C.....	76
Figura 37: Cromatogramas do PMMA- <i>b</i> -PETMA em diferentes conversões em tolueno a 60 °C.....	77
Figura 38: Cromatogramas do PMMA- <i>b</i> -PETMA em diferentes conversões em anisol a 45 °C.....	78
Figura 39: Gráfico da massa molecular numérica média e da distribuição das massas molares em função da conversão para o dibloco PMMA- <i>b</i> -PETMA.....	79
Figura 40: Cromatograma do PETMA-b-PS em tolueno, 60 °C.....	81
Figura 41: Cromatogramas da reação do dibloco PS- <i>b</i> -PETMA a diferentes conversões.....	83

Figura 42: Cromatogramas do polímero PS-b-PETMA após extração com ciclohexano (60 °C)	84
Figura 43: Espectro de RMN ¹ H do polímero após purificação em ciclohexano (60 °C) (200MHz, CDCl ₃).....	84
Figura 44: Curvas de SEC do PETMA (precursor) e do dibloco PETMA-b-PtBA na conversão de 55%.....	86
Figura 45: Curvas de SEC do dibloco PETMA-b-PtBMA e do PETMA.....	87
Figura 46: Curva de SEC do dibloco PETMA-b-PHEMA obtida com padrão de.....	88
Figura 47: Curvas de SEC da polimerização RAFT do PAA em H ₂ O (0,1M de NaN ₃ ; 0,01 M de NaH ₂ PO ₄).....	90
Figura 48: Espectro de RMN ¹ H do AZMA (300MHz, CDCl ₃).....	92
Figura 49: Espectro de RMN- ¹ H do P(AZMA)- (200MHz, CDCl ₃).....	93
Figura 50: Espectro de IV do poli (metacrilato de 2-aziridinil-1-etila) (filme) sobre NaCl.....	93
Figura 51: Gráfico da cinética da polimerização RAFT do AZMA em diferentes temperatures e razões molares.....	97
Figura 52: Gráfico da evolução da massa molar (calculada por RMN ¹ H) em relação à conversão para a polimerização RAFT do AZMA.....	98
Figura 53a: Espectro de RMN ¹ H do metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA)(300MHz, CDCl ₃).....	100
Figure 53b: Espectro de ¹³ C do metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA) (300 MHz, CDCl ₃).....	100
Figura 54: Espectro de RMN ¹ H do PFAZMA (300MHz, CDCl ₃).....	102
Figura 55: Espectro de RMN ¹³ C do PFAZMA (300MHz, CDCl ₃).....	103
Figura 56: Gráficos de ln [Mo]/[M] em função do tempo para a polimerização-RAFT do FAZMA a 60 °C, em massa e em solução (benzeno) usando CPDB com agente de transferência de cadeia.....	104

Figura 57: Curvas de distribuição de massas molares para concentração de 60% p/v (benzeno) da polimerização RAFT do FAZMA em diferentes tempos de reação na razão molar de $[FAZMA]/[AIBN]/[AT] = 200/1/2$, a 60 °C	105
Figura 58: Gráficos de $\ln [M]_0/[M]_t$ em função do tempo para a polimerização-ATRP do FAZMA a 60 °C e t.a. em acetona (50% p/v)) utilizando CuBr/HMTETA como sistema catalítico e EBIB como iniciador.....	106
Figura 59: Evolução das curvas de distribuição para a polimerização ATRP do FAZMA em acetona (50% p/v)) a.t.a.....	107
Figura 60: Espectro de RMN 1H do SMA (300MHz) $CDCl_3$	108
Figura 61: Espectro de RMN 1H do PSMA (200MHz, $CDCl_3$).....	109
Figura 62: Gráfico de $\ln [M]/[M_0]$ em função do tempo para a polimerização-RAFT em massa e em benzeno (50%) do SMA a 60 °C usando CPDB como AT...	111
Figura 63: Gráfico de M_n em função da conversão para a polimerização-RAFT em massa e em benzeno (50%) do SMA a 60 °C usando CPDB como AT. As linhas contínuas referem-se ao valor teórico.....	111
Figura 64: Gráfico de $\ln[M]/[M_0]$ em função do tempo para a Polimerização-ATRP em solução do SMA a 60 °C. Na polimerização com HMTETA foi utilizado como iniciador o BPN.....	114

Não basta ser bom!

É preciso coragem e muita determinação,

*Por que nem sempre somos perfeitamente bons no que sonhamos
fazer;*

*Mas, com determinação e coragem, podemos tornar nossos sonhos
perfeitos;*

Mas para isso;

Você precisa acreditar em você mesmo.

*E as suas limitações, não podem servir de desculpa para suas
realizações não poderem ser concretizadas.*

*Não existem rios que seguem uma rota apenas em linha reta; eles
com toda sua força mudam seu curso fazendo desvios dependendo
do terreno; Então, assim como os rios, quando houver necessidade,
mude também seu curso; mas nunca mude o seu destino.*

“Cafiel”

Resumo

Monômeros bifuncionais contendo heterociclos como substituintes: metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA), metacrilato de solketila (SMA), metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA), metacrilato de-1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA), foram sintetizados e polimerizados através de técnicas de polimerização radicalar controlada. O ETMA foi sintetizado a partir do GMA com tiocianato de amônio. O SMA e o AZMA foram obtidos a partir de reações de condensação com os álcoois solketal e aziridina etanol, respectivamente, na presença do ácido metacrílico. Para o FAZMA foi desenvolvida a síntese a partir do GMA e anilina para a obtenção do amino álcool correspondente com posterior aziridinação.

Inicialmente, foi investigada a polimerização radicalar convencional para todos os monômeros (AIBN como iniciador a 60 °C), dos quais foram obtidos polímeros com características de acordo com o mecanismo da polimerização radicalar convencional, apresentando massas molares de acordo com a quantidade de iniciador e distribuições entre 1,5 e 3,0. Quando submetidos a temperaturas superiores a 70 °C ou na presença de agentes oxidantes o ETMA e o AZMA sofreram reações de abertura de anel, enquanto o SMA e o FAZMA apresentaram maior estabilidade.

As técnicas de polimerização radicalar controlada RAFT e ATRP foram investigadas para todos os monômeros bifuncionais citados, com o objetivo de obter materiais poliméricos com massas molares definidas. Para o monômero ETMA através da técnica RAFT foi possível obter polímeros com controle de massa molar e estreita polidispersão utilizando

CPDB como agente de transferência de cadeia. Mesmo comportamento foi obtido para os monômeros aziridínicos AZMA e FAZMA.

A polimerização ATRP do ETMA levou à reticulação do material, indicando que a presença do sistema catalítico CuBr/PMDETA promove reações de abertura do anel. Um estudo do mecanismo da reação evidenciou que ocorre a polimerização aniônica por abertura do anel do ETMA na presença de iniciadores nucleofílicos obtendo-se polímeros com heteroátomo na cadeia polimérica e o grupo metacrilato como substituinte. Em relação aos monômeros aziridínicos, ocorreu também formação de polímeros reticulados para o AZMA, enquanto para o FAZMA não se obteve controle na polimerização ATRP.

Copolímeros em blocos baseados em PETMA foram sintetizados via RAFT com o objetivo de obter materiais com propriedades diferenciadas. O PETMA foi utilizado como MAT (macro agente de transferência) ou adicionado como segundo bloco nas polimerizações.

Comonômeros apolares (estireno), polares, (metacrilato de metila, n-butila e t-butila), assim como hidrofílicos (ácido acrílico, e metacrilato de 2-hidróxietila) foram empregados. A formação de copolímeros em bloco ocorreu com todos os comonômeros entretanto, somente com MMA, *n*BMA e t-BMA foi possível obter copolímeros com bom controle da massa molar e estreita polidispersão.

Em relação a polimerização radicalar controlada do monômero SMA, em nenhuma das condições investigadas obtiveram-se polímeros com massa molar definida e polidispersão estreita.

Abstract

Bifunctional monomers having heterocycles as substitutes: 2,3-epithiopropyl methacrylate (ETMA), 2-(1-aziridinyl)ethyl methacrylate (AZMA), (1-phenylaziridin-2-yl) methyl methacrylate (FAZMA) and (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylate (SMA) were synthesized and polymerized by controlled radical polymerization.

ETMA was synthesized from GMA and ammonium thiocyanate. SMA and AZMA were obtained through esterification reactions between methacrylic acid and solketal and 1-aziridinethanol, respectively. The synthesis of FAZMA was carried out in two steps: GMA and aniline were reacted to the corresponding amino alcohol with subsequent aziridination.

Firstly the conventional radical polymerization for all monomers (at 60 °C and using AIBN as initiator) was investigated. Polymers with characteristics according to the radical mechanism and broad molecular weight distributions (between 1.5 and 3.0) were obtained. Polymerizations at temperatures higher than 70 °C or in the presence of oxidant agents lead to ring opening reactions for the monomers ETMA and AZMA, while SMA and FAZMA showed better stability.

Radical controlled polymerization RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer Chain Polymerization) and ATRP (Atomic Transfer Radical Polymerization) had been investigated for all cited bifunctional monomers to obtain polymeric materials with well-defined structures and molecular weights. RAFT polymerization of ETMA led to polymers with well-defined molecular weight and low polydispersity using CPDB as chain transfer agent. Similar behavior was also obtained for AZMA and FAZMA.

ATRP polymerization of ETMA and AZMA occurred with crosslinking of the polymeric material during the reaction, indicating that the presence of the catalytic system (CuBr/PMDETA) promoted ring opening reactions. A study of the mechanism reaction showed that an anionic ring opening polymerization of ETMA was promoted in the presence of different nucleophiles and heterochain polymers bearing methacrylate groups as substitutes were obtained. FAZMA could be polymerized by ATRP, however without molecular weight control.

Copolymers based in PETMA were synthesized by RAFT to improve the properties of the resultant materials. PETMA was used as macro transfer chain agent or added as second block in the polymerizations. Comonomers with different polarities, styrene, methacrylates (n-butyl-, methyl-, t-butyl , 2-hydroxyethyl) and acrylic acid were used to obtain block copolymers. However, only with the monomers MMA, *n*BMA and *t*BMA copolymers with good control of the molecular weight and narrow polydispersity were synthesized.

Under the investigated conditions no controlled radical polymerization of SMA was achieved.

1. Introdução

Atualmente, a diversidade de materiais disponíveis para uso em engenharia é extraordinariamente grande, atendendo as mais diversas aplicações. Dentro desse contexto, os materiais poliméricos obtidos através de diferentes técnicas de polimerização tem atraído consideravelmente à atenção da indústria química e de transformação nas últimas décadas. Pesquisadores em todo o mundo buscam incessantemente o aperfeiçoamento dos métodos de polimerização para a obtenção de novos materiais com propriedades específicas [1].

Uma grande variedade de polímeros ou materiais sintéticos é comercialmente produzida através de técnicas de polimerização radicalar. Processos via polimerização por radical livre tem sido preferido para obtenção de polímeros em grande escala devido ao baixo custo destes, por ser adequado a um grande número de monômeros, ter condições reacionais amenas e tolerância a traços de água e impurezas. Uma característica intrínseca do mecanismo dessas reações de polimerização é a tendência das cadeias em propagação sofrerem terminação prematura irreversível, o que não permite um bom controle da massa molar e da distribuição de massa molares. Esses aspectos afetam negativamente as propriedades mecânicas dos produtos finais, resultando numa baixa performance desses materiais em algumas aplicações, uma vez que estas são fortemente dependentes da massa molar e da polidispersão (M_w/M_n) [2].

As cadeias ao terminarem seu crescimento na polimerização radicalar não permitem a reiniciação de espécies radicalares, impossibilitando, por exemplo, a preparação de copolímeros em blocos com separação de fases de ordem nanométrica têm uma variedade de aplicações, como dispersantes, compatibilizantes, modificadores de viscosidade, etc. Esses materiais, em geral, são sintetizados por técnicas de polimerização iônica, tendo uma espécie propagante na cadeia polimérica de natureza viva, a qual é essencial no controle e distribuição das massas

molares dos polímeros. No entanto, processos de polimerização iônica requerem, normalmente, monômeros e solventes altamente puros e atmosfera isenta de oxigênio e umidade [3]. Essas limitações levaram ao desenvolvimento de novas técnicas de polimerização radicalar controlada “viva”, entre as quais se destacam: polimerização por transferência de cadeia (adição–fragmentação) reversível (RAFT) [4] e polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP) [5].

As técnicas de polimerização radicalar controlada viva estão entre os mais importantes desenvolvimentos em síntese de polímeros dos últimos dez anos. Durante este período, o número de artigos reportando potenciais aplicações de materiais preparados por técnicas de polimerização controlada, incluindo materiais híbridos e polimerizações em meio aquoso, aumentou consideravelmente [6]. O princípio comum dessas técnicas é a baixa concentração da espécie ativa radicalar. Os radicais propagadores são convertidos em espécies dormentes, cuja natureza depende da técnica que está sendo empregada. Isso reduz a probabilidade de terminação, uma vez que a velocidade de terminação é altamente dependente da concentração dos radicais livres. Nessas reações a maior parte das cadeias são espécies dormentes, as quais permitem maior controle da massa molar, uma vez que a supressão das reações de terminação permite a existência de um sistema “vivo” [7-10].

Devido ao comportamento “vivo”, as técnicas de RAFT e ATRP abriram possibilidades sem precedentes em termos de topologia de cadeia polimérica (estruturas em “estrelas”, “pentas” e “escovas”), composição (bloco, gradiente, alternado, estatístico) e funcionalidade de final de cadeia para uma enorme gama de monômeros polimerizáveis por radicais livres [11]. Esses materiais com arquiteturas complexas (Fig.1), massa molar controlada, estruturas bem definidas, encontram inúmeras aplicações que vão desde bioengenharia e nanotecnologia [12-13], até produção de nanorecipientes para aplicação em liberação controlada de drogas [14].

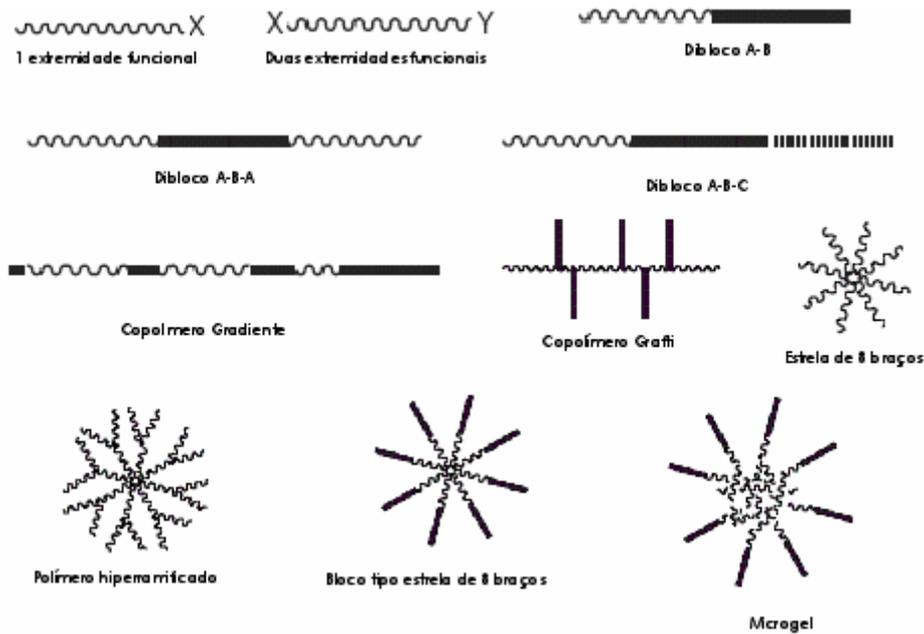
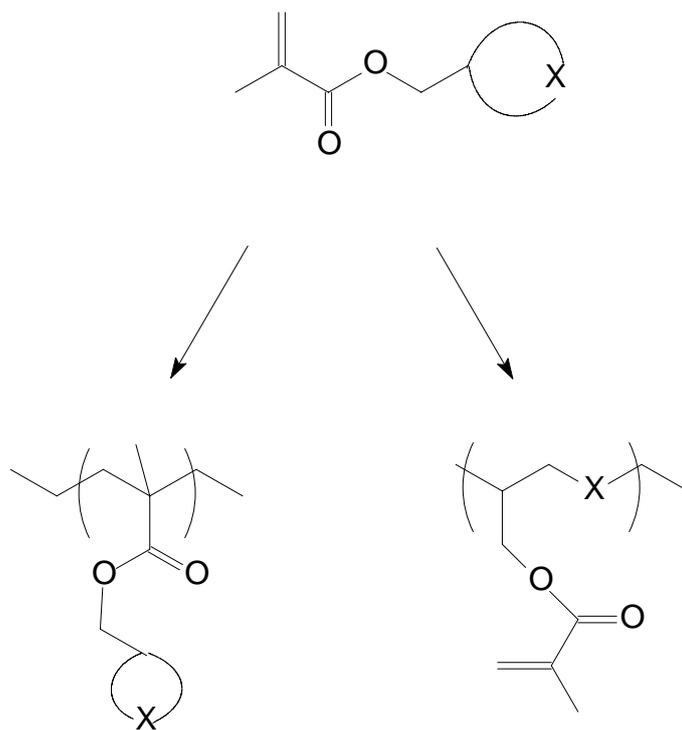


Figura 1: Diferentes arranjos possíveis de serem obtidos através das técnicas de polimerização controlada [4].

Monômeros metacrilatos com um grupo heterociclo como substituinte apresentam um grande potencial para a obtenção de polímeros com arquiteturas diferenciadas, pois possuem dois sítios reativos independentes, a partir dos quais é possível iniciar uma polimerização. Esses monômeros podem ser polimerizados tanto via radicalar, através do grupo acrilato, como via iônica por abertura do heterociclo, obtendo-se, dessa forma, homopolímeros funcionalizados com diferentes estruturas químicas, isto é, diferentes substituintes, os quais possibilitam posteriormente outras reações com modificação desses materiais (Esquema 1). Como exemplo, pode-se citar a possibilidade de fixação desses polímeros sobre superfícies polares (como a sílica) através da reação de abertura do anel por um nucleófilo (no caso grupo OH) ou a obtenção de polímeros reticulados através do grupo acrilato pendente.



Esquema 1

Este trabalho tem como contribuição a proposta de novas rotas e/ou aprimoramento das já existentes na síntese de monômeros acrílicos bifuncionais e a polimerização dos mesmos através de ambas as técnicas de polimerização radicalar controlada ATRP e RAFT.

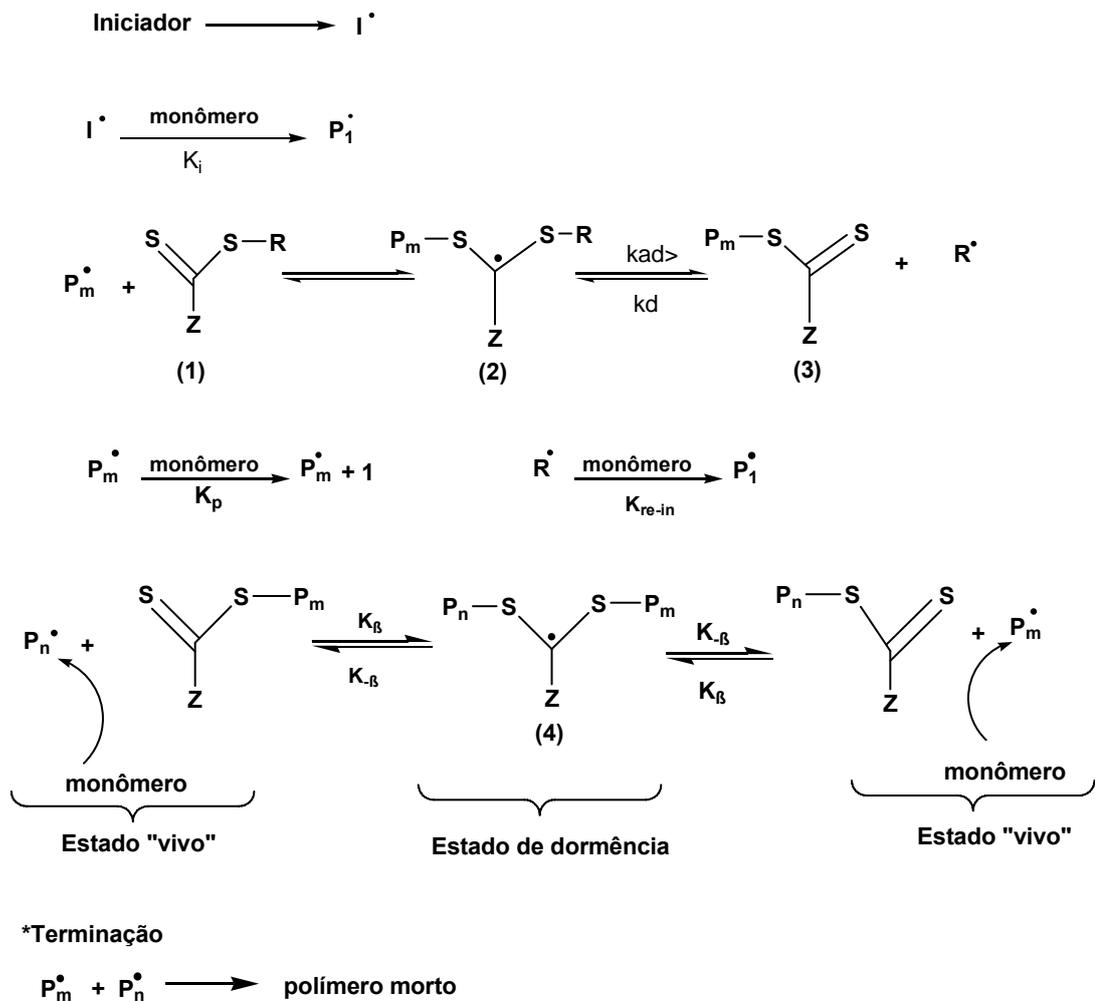
2. Revisão bibliográfica:

2.1. Polimerização RAFT

O acrônimo RAFT é usado para associar a polimerização **R**eversível **A**dição-**F**ragmentação por **T**ransferência de cadeia. Essa é uma das mais interessantes e versáteis técnicas usadas na polimerização radicalar controlada viva. Essas polimerizações, normalmente, ocorrem na presença de compostos tiocarbonílicos, os quais reagem através de um mecanismo de adição-fragmentação.

A característica principal do mecanismo da polimerização RAFT é uma seqüência de adição-fragmentação em equilíbrio. No esquema 2 é apresentado o mecanismo da polimerização RAFT empregando como agente de transferência de cadeia um ditioéster. Neste processo o iniciador se decompõe originando radicais primários $[I\cdot]$ que reagem com unidades do monômero para formar radicais oligômeros $[P_1\cdot]$, os quais se adicionam à ligação dupla enxofre-carbono do agente de transferência de cadeia (1). A espécie radicalar resultante (2) é incapaz de reiniciar a propagação, porém sofre uma fragmentação homolítica (saída do grupo R ou P_m) originando espécies radicalares $[R\cdot]$ e $[P_m\cdot]$ capazes de reiniciar a polimerização. Dessa forma, é estabelecido um equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes das cadeias poliméricas via adição e fragmentação. O equilíbrio entre as espécies propagantes e os macro-radicaís RAFT (4) é a chave de todo o processo RAFT, permitindo a formação de polímeros com estreita polidispersão e um aumento linear da massa molar com a conversão do monômero. As duas constantes de velocidade (k_B e k_{-B}) controlam o equilíbrio, isto é, a velocidade de fragmentação deve ser mais lenta do que a velocidade de adição para garantir que as espécies dormentes prevaleçam no meio reacional. Sendo assim, a probabilidade de ocorrer reações de terminação entre espécies radicalares é muito baixa ou praticamente inexistente. Quando a polimerização se completa, a maioria

das cadeias retém no final o grupo do agente de transferência (tiocarbonílico ou outro) e os polímeros podem ser isolados como materiais estáveis. Sendo assim, esses polímeros podem ser usados em novas polymerizações como macro agentes de transferência de cadeia.



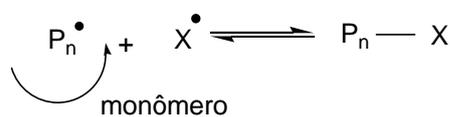
Esquema 2 [4]

Para compreender a polymerização RAFT, assim como outras formas de polymerização viva, faz-se necessário primeiro entender o mecanismo do processo convencional, o qual é uma polymerização em cadeia, que necessita um iniciador capaz de gerar radicais livres que adicionam ao monômero. A propagação da cadeia envolve a adição seqüencial das unidades de monômero ao radical (P_n^\bullet) formado. A

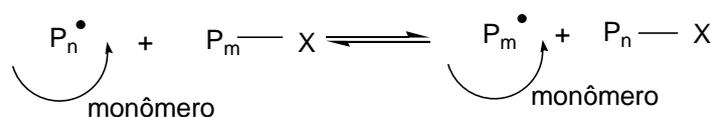
terminação da cadeia ocorre quando as cadeias em propagação reagem por combinação ou desproporção levando à destruição do radical livre.

Na polimerização radicalar convencional, a concentração de espécies propagantes no estado estacionário é de aproximadamente 10^{-7} M, as cadeias individuais crescem de 5-10s antes da terminação. Durante a polimerização radicais são continuamente formados, cadeias se propagam e são terminadas pela reação radical-radical. A massa molar das cadeias formadas no primeiro estágio é elevada e pode reduzir com a conversão devido ao consumo do monômero. A distribuição das massas molares e a polidispersão é governada por fatores estatísticos. A polidispersão expressa em termos da relação M_w/M_n é normalmente superior a 1,5.

Numa polimerização radicalar viva ideal, todas as cadeias são iniciadas simultaneamente, crescem na mesma velocidade e permanecem ativas durante toda a polimerização (não há terminação). A propensão de radicais sofrerem terminação radical-radical é baixa, porque a maioria das cadeias é mantida na forma dormente (P_n-X). Assim, essas polimerizações somente tornam-se possíveis na presença de compostos que reajam com os radicais propagantes ($P_n\cdot$) por desativação reversível (Esquema 3) ou transferência de cadeia reversível (Esquema 4). Um equilíbrio entre a espécie ativa e a dormente assegura que todas as cadeias possuam a mesma probabilidade de crescer. Sob essas condições, a massa molar aumenta linearmente com a conversão e a distribuição das massas molares pode ser consideravelmente estreita [4].

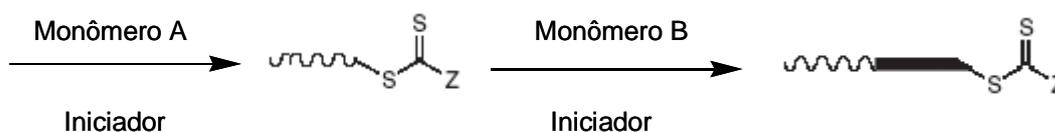


Esquema 3. Desativação reversível



Esquema 4. Transferência de cadeia reversível

A cadeia dos polímeros obtidos via RAFT possui no final o grupo do agente de transferência de cadeia. Esta característica permite a utilização dos homopolímeros obtidos como macro agentes de transferência na preparação de copolímeros em bloco. Isto permite a síntese de diblocos do tipo AB [15-16] pela simples adição de um segundo monômero (Esquema 5). A preparação de triblocos do tipo: ABB [17], ABC [18], e outros [19] também é possível pela adição seqüencial de monômeros.



Esquema 5

Na polimerização RAFT, a ordem de construção dos blocos pode ser muito importante. O radical propagante para o primeiro bloco formado deve ser um bom grupo de partida homolítico com respeito ao segundo bloco. Por exemplo, na síntese de um dibloco metacrilato-acrilato ou metacrilato-estireno, o bloco metacrilato deve ser preparado primeiro. Os radicais propagantes do estireno ou acrilato são grupos de saída fracos em relação aos radicais propagantes do metacrilato.

2.1.1. Escolha dos Agentes RAFT:

Uma grande variedade de agentes de transferência de cadeia (AT) com a capacidade de atuar via RAFT tem sido descritos na literatura [15-16]. Destes, poucos se encontram comercialmente disponíveis. Existem inúmeros métodos de síntese na literatura, entretanto estes são, normalmente complexos e com moderados rendimentos [20-22]. Agentes de transferência de cadeia RAFT incluem certos tritocarbonatos, xantatos, ditiocarbamatos e outros compostos. Exemplos de agentes tiocarbonílicos estão representados na Figura 2 [23].

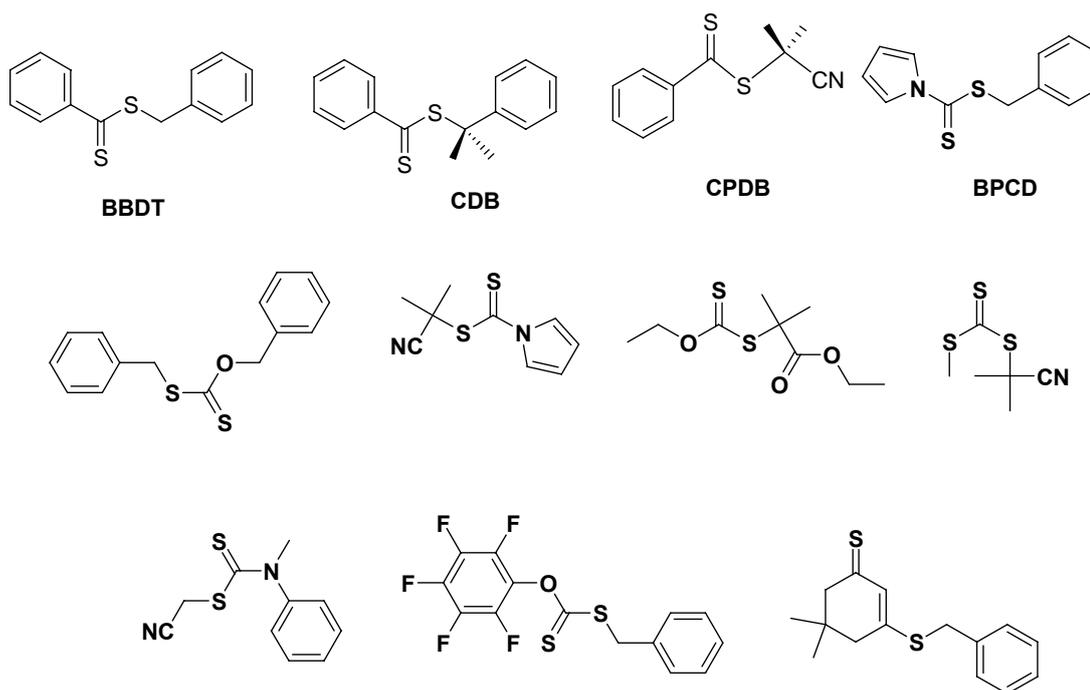


Figura 2: Diferentes estruturas de agentes de transferência de cadeia tiocarbonílicos utilizados em polimerizações RAFT.

A Figura 3 mostra a estrutura genérica de agentes tiocarbonílicos empregados como agente de transferência de cadeia RAFT [4].

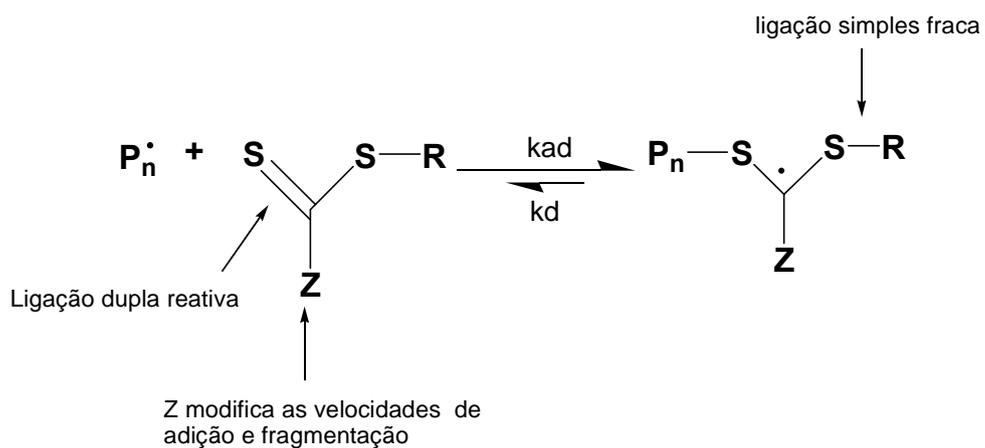


Figura 3: Estrutura genérica de agentes tiocarbonílicos RAFT

Para uma polimerização eficiente (Esquema 2):

- Os agentes RAFT (1 e 3) devem ter uma ligação dupla reativa (C=S) com alta constante de velocidade de adição (k_{add});
- Os radicais intermediários formados (2 e 4) devem fragmentar-se rapidamente, isto é, ter uma alta constante de dissociação ($k-\beta$) e fraca ligação S-R, assim como, não sofrer reações laterais;
- O intermediário 2 deve ter uma constante de dissociação maior ou igual à constante de adição ($k-\beta > k\beta$) para favorecer a formação dos produtos;
- Os radicais expelidos ($R\cdot$) devem reiniciar eficientemente a polimerização.

A velocidade de fragmentação do intermediário radicalar (Figura 3) aumenta com o aumento do impedimento estérico, pela presença de grupos retiradores de elétrons e/ou grupos estabilizantes de radicais livres no grupo R.

A eficácia do agente RAFT depende do monômero que está sendo polimerizado e depende fortemente das propriedades do radical livre R (grupo de saída) e do grupo Z, o qual pode ser escolhido para ativar ou desativar a dupla ligação tiocarbonílica e modificar a estabilidade dos radicais intermediários. Por exemplo, o agente RAFT onde $R=CH_2Ph$ (ex: ditiobenzoato de benzila – BBDT - Fig. 2) funciona como um agente de transferência adequado em polimerizações com radicais propagantes do tipo estirenil ou acrilóil, mas não são adequados para radicais metacrilóil. O radical benzil é um grupo abandonador razoável com respeito aos radicais propagantes estirenil e acrilóil, mas é um pobre grupo abandonador com respeito ao radical metacrilóil. Na polimerização do MMA, agentes RAFT tais como ditiobenzoato de benzila (BBDT) podem ser quase inertes, porque R é um grupo de saída ruim com respeito aos radicais propagantes do PMMA, enquanto o ditiobenzoato de cianopropila (CPDB) pode ser considerado um

bom agente de transferência para o mesmo monômero. Nas polimerizações RAFT do estireno o CPDB não é muito efetivo quanto o difiobenzoato de cumila (CDB) ou BBDT.

A habilidade do substituinte R do grupo de saída pode ser comparada com a habilidade do R· para reiniciar a polimerização. O radical trifenilmetil, por exemplo, é um excelente grupo abandonador, mas um péssimo iniciador de cadeias e isto resultará numa retardação para reiniciar a polimerização. Pelas mesmas razões, a escolha de espécies benzílicas para monômeros vinílicos não é aconselhável, uma vez que a velocidade de reiniciação deve ser muito baixa.

O importante é que o grupo R dos agentes de transferência deve ser selecionado de acordo com a similaridade dos radicais propagantes.

Ainda que exista um grande número de agentes RAFT que podem ser utilizados de forma eficiente, a maioria das polimerizações é conduzida com apenas dois tipos de agentes RAFT (Figura 4). Um adequado para (met)acrilatos, (met)acrilamidas e monômeros estirênicos, por exemplo, um tritiocarbonato de cianoalquila terciário, e outro adequado para monômeros vinílicos, tais como acetato de vinila, por exemplo, xantato de cianoalquila.

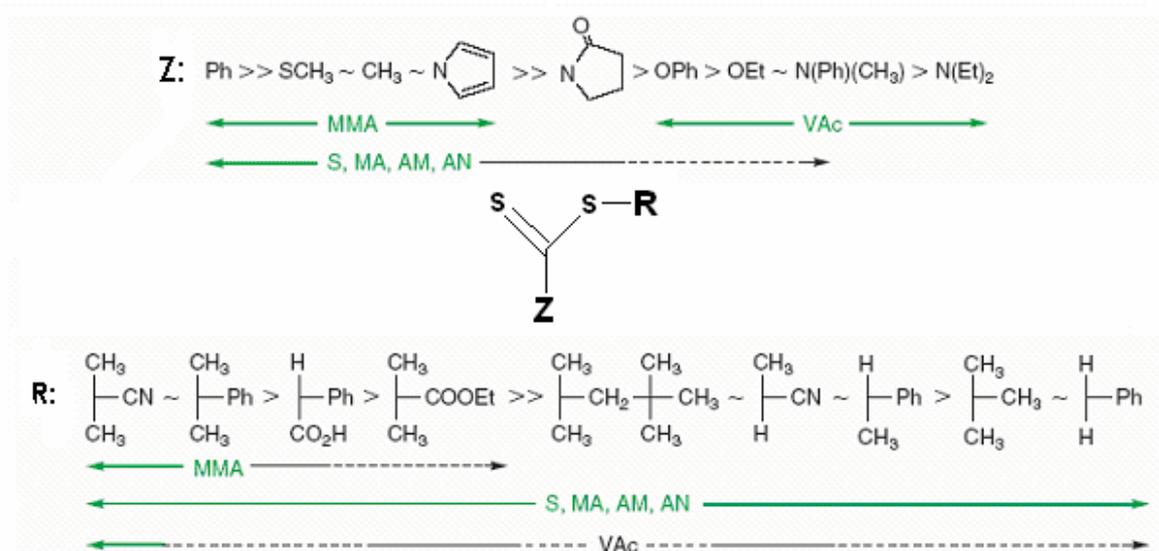


Figura 4: Diretriz para a seleção dos agentes RAFT para várias polymerizações. Para Z, a velocidade de adição diminui e a de fragmentação aumenta da esquerda para a direita. Para R, a velocidade de fragmentação diminui da esquerda para a direita. As linhas pontilhadas indicam controle parcial (ex: controle da massa molar, mais larga polidispersão ou substancial retardação no caso do Vac). [4]

MMA = Metacrilato de metila
 Vac = acetato de vinila
 MA = Acrilato de metila

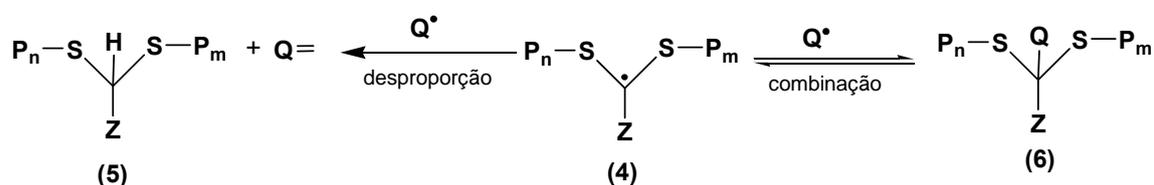
AM = acrilamida
 AN = Acrilonitrila
 S = Estireno

2.1.2. Reações laterais

Uma variedade de reações laterais pode complicar o mecanismo da polymerização RAFT causando retardação, subprodutos ou anomalias na distribuição das massas molares. Essas reações dependem da combinação do agente RAFT/ monômero e condições reacionais.

A retardação é um período de inibição que corresponde ao tempo necessário para converter o agente RAFT em um agente polimérico. É observada em polymerizações RAFT quando altas concentrações de agente RAFT são usadas e/ou por uma escolha inapropriada deste agente. As causas para esta inibição podem estar associadas com o grupo abandonador do agente RAFT ou com a lenta fragmentação dos radicais intermediários (aductos 2 e 4 - Esquema 2) devido às diferentes estabilidades.

Lentas fragmentações devem provavelmente também ser a causa de reações laterais tais como acoplamentos com espécies radicalares por combinação (6) ou desproporção (5) [24]. (Esquema 6).

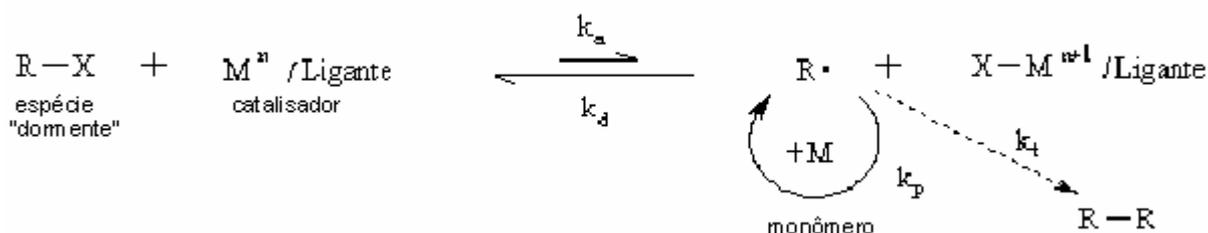


Esquema 6

2.2. Polimerização ATRP

A ATRP é outro método alternativo à polimerização radicalar convencional. Começou a ser descrito na literatura com os trabalhos de Matyjaszewski [5].

O princípio de qualquer polimerização radicalar controlada (Controlled Radical Polymerization - CRP) é o equilíbrio químico entre as espécies dormentes e ativas. No caso da ATRP, a chamada espécie dormente é um composto halogenado (Esquema 7).



Esquema 7

O radical livre é originado com a cisão homolítica da ligação covalente carbono-halogênio. Esta cisão corresponde à etapa de ativação.

Na ATRP, a ativação é promovida por um sal de metal de transição, o qual está coordenado a um ligante, em geral, uma amina terciária polifuncional. Esta coordenação é necessária para tornar o sal de metal, solúvel no meio orgânico. O metal no estado de oxidação M^n se coordena, então, com o halogênio provocando a cisão. Com isso, o composto orgânico passa a ser um radical livre, isto é, a espécie ativa da polimerização. O metal, por outro lado, sofre oxidação em uma unidade, M^{n+1} . Assim, o radical livre inicia a propagação, cujo crescimento é interrompido logo que a espécie ativa encontra um átomo de metal M^{n+1} . O sal oxidado é denominado espécie desativadora, pois interrompe o crescimento da cadeia, transformando-a outra vez numa espécie dormente. Nesse caso, o metal sofre uma redução, voltando ao estado de oxidação M^n (ou espécie ativadora). A ATRP possui um sistema catalítico que envolve metal de transição e ligante, com um iniciador versátil a ponto de a polimerização ocorrer em condições onde a linearidade do crescimento da massa molar com a conversão e a polidispersão dos polímeros obtidos é muito próxima das polimerizações ditas vivas.

2.2.1. Iniciadores

Os iniciadores na ATRP são haletos de alquila com um grupo substituinte estabilizador do radical livre. Os mais comuns e mais eficientes são os bromados e clorados. Entre eles, os α -haloésteres (Fig. 5) são os que possuem o melhor desempenho com a maior parte dos monômeros, em particular, com acrilatos e metacrilatos. Em geral, o EBiB (2-bromoisobutirato de etila) tende a produzir uma iniciação mais rápida da polimerização do que o EBP (2-bromopropionato de etila) devido a melhor estabilização do radical após a etapa de abstração do átomo de halogênio. Segundo a literatura [5], a aplicação dos α -halopropionatos a metacrilatos produzirá

uma iniciação mais lenta. Em contrapartida o EBP, que é um halopropionato, é um ótimo iniciador para acrilatos em sistemas ATRP.

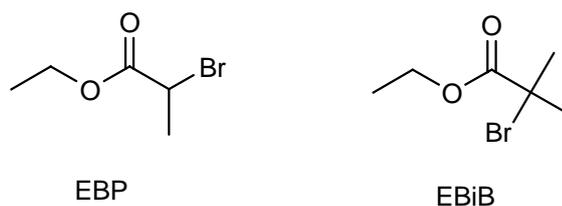


Figura 5: Exemplos de iniciadores α -haloésteres para ATRP.

2.2.2. Metais de transição

Uma grande variedade de metais de transição pode ser utilizada no sistema catalítico ATRP. O metal deve possuir dois estados de oxidação facilmente alcançáveis, com uma diferença de apenas um elétron entre eles, ter boa afinidade com o halogênio escolhido e complexar com o ligante de maneira efetiva.

Na literatura se encontram trabalhos com molibdênio, cromo, rênio, rutênio, ferro, ródio, níquel, paládio, e cobre [25]. Dentre todos, aquele que tem apresentado maior versatilidade a monômeros e sistemas diferentes, bem como menor custo, é o cobre.

2.2.3. Ligantes usados na ATRP

Os ligantes utilizados no sistema catalítico da ATRP em geral são compostos nitrogenados ou fosforados, como aminas aromáticas ou alifáticas. A função do ligante é tornar solúvel o sal de metal de transição, que normalmente é insolúvel em meio orgânico. Os ligantes podem ser mais importantes do que os metais no sistema catalítico, uma vez que eles participam do processo de transferência de elétrons na ATRP, afetando o potencial redox do metal, aumentando ou diminuindo a ativação da

espécie radicalar. Além disso, eles controlam a solubilidade na mistura reacional e asseguram a estabilidade dos complexos em diferentes monômeros, solventes e temperaturas. Por exemplo, nas polimerizações com monômeros que complexam com metais de transição, tais como, ácidos, amidas, ou monômeros contendo grupos amino.

A Figura 6 mostra alguns ligantes nitrogenados usados na ATRP.

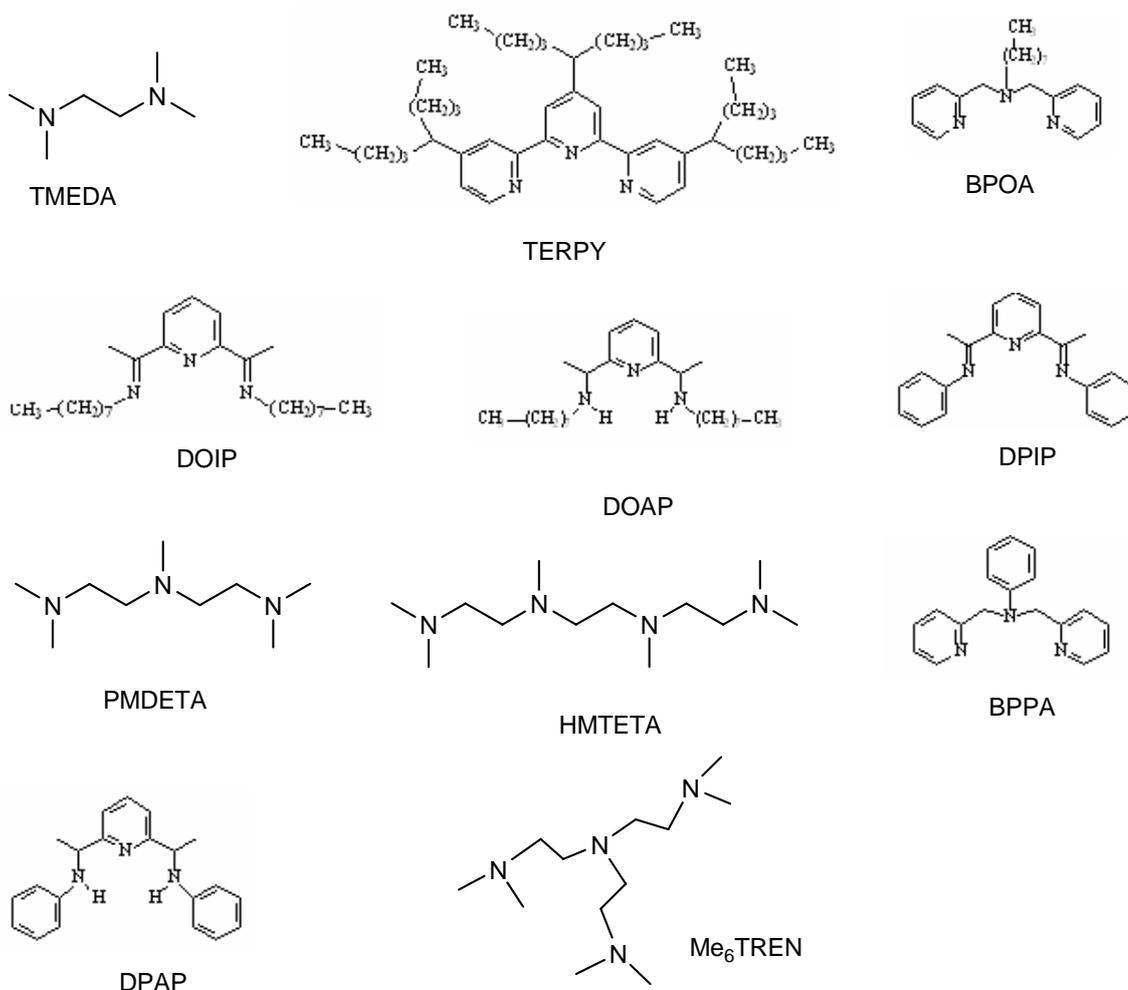


Figura 6: Ligantes (aminas polifuncionais) usados na ATRP[4]. Para os nomes ver lista de abreviaturas.

2.2.4. Monômeros

Vários monômeros podem ser polimerizados via ATRP: estireno, (met)acrilatos, (met)acrilamidas, dienos, acrilonitrila, estruturas com anéis

tensionados e outros monômeros os quais contêm um grupo substituinte que pode estabilizar o radical propagante. Alguns desses monômeros são mostrados na Figura 7.

O sistema catalítico deve ser escolhido de acordo com a estrutura e reatividade do monômero a ser polimerizado, pois cada um possui uma constante de equilíbrio única. O produto de k_p (constante de propagação) e a constante de equilíbrio ($K_{eq} = k_{ad}/k_d$) é que determina a velocidade da polimerização (esquema 7). ATRP pode ocorrer lentamente ou não ocorrer se a constante de equilíbrio for muito baixa. Por essa razão polimerizações com monômeros menos reativos como olefinas, alcenos halogenados e acetato de vinila ainda não tiveram bons resultados.

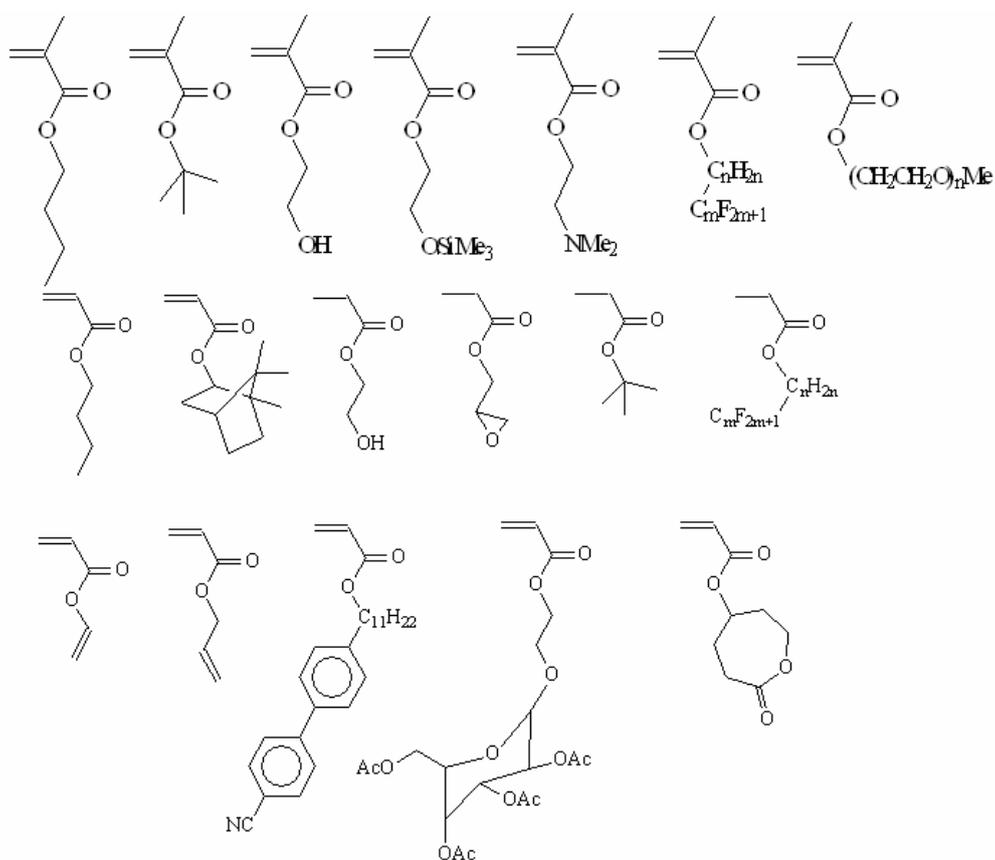


Figura 7: Exemplos de monômeros que podem ser polimerizados via ATRP. [5]

2.2.5. Solventes

Na ATRP uma grande variedade de solventes pode ser utilizada: benzeno, tolueno, anisol, éter difenílico, acetato de etila, acetona, dimetilformamida, álcool, água, etc. Além disso, as reações podem ser realizadas em massa (bulk). Muitas vezes o uso de solvente na reação é necessário, não apenas para impedir que a concentração de espécies ativas seja muito alta, ou que o meio reacional tenha uma viscosidade que venha a impedir o crescimento das cadeias, mas também, no caso em que o polímero obtido é insolúvel no monômero, como por exemplo, a poliacrilonitrila.

2.2.6. Métodos de iniciação para ATRP

Além da ATRP normal, atualmente outros métodos de iniciação já estão descritos na literatura [26-28].

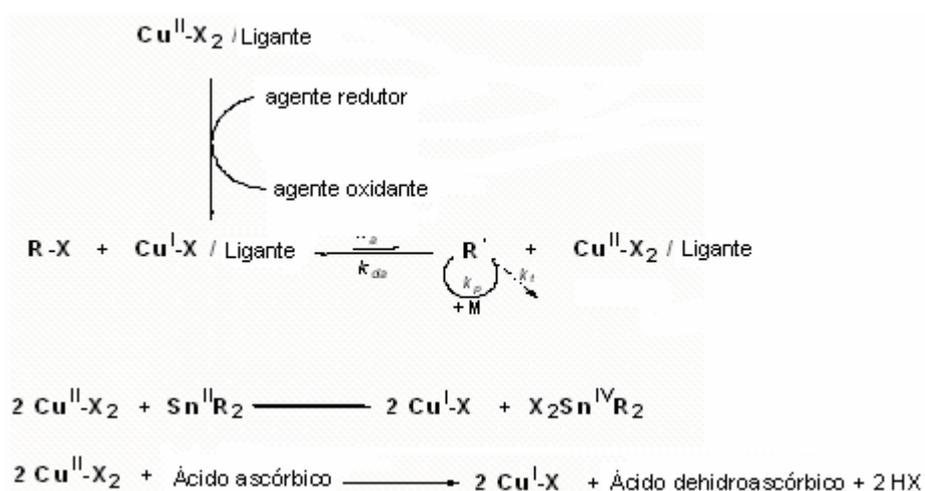
2.2.6.1. ATRP reversa

A ATRP reversa é um método que utiliza um sistema de iniciação convencional como o 2,2'-azobis(isobutironitrila) - AIBN e um sal metálico com maior grau de oxidação (p.e. CuBr_2). Nesse caso o AIBN gera os radicais livres que abstraem um átomo de halogênio, reduzindo o metal, p.e. para CuBr . A partir disso o mecanismo segue idêntico ao processo de ATRP normal. Essa técnica apresenta menor problema de manipulação dos reagentes, uma vez que utiliza um sistema de Cu (II) mais estável. Por outro lado, existem algumas limitações como a produção de materiais impuros, uma vez que o AIBN pode produzir homopolímeros pelo processo

convencional . Além disso, o processo não permite a síntese de copolímeros em bloco [26]

2.2.6.2. ATRP A(R)GET

Uma das mais recentes inovações mecanísticas no campo das CRP's é a ATRP do tipo A(R)GET - **A**tivador (**Re**-)**G**enerado por Transferência de **Elé**tron. Essa técnica permite a confecção de materiais poliméricos bem definidos com a utilização de uma quantidade até 100 vezes menor de catalisador (metal de transição). O princípio básico dessa técnica é a presença de um agente redutor em excesso no sistema reacional que regenera o metal ao menor grau de oxidação, por exemplo: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. Isto possibilita a produção de materiais poliméricos praticamente livres de impurezas, diminuindo os custos e os problemas de manipulação, uma vez que as polimerizações podem ser realizadas com os materiais sem extrema purificação e inclusive na presença de ar. O Esquema 8 mostra um breve mecanismo do funcionamento da ATRP do tipo A(R)GET empregando como agentes redutores organoestanhos ou ácido ascórbico.



Esquema 8 [27]

O resumo dos vários métodos de iniciação para a ATRP está mostrado na Figura 8 [28].

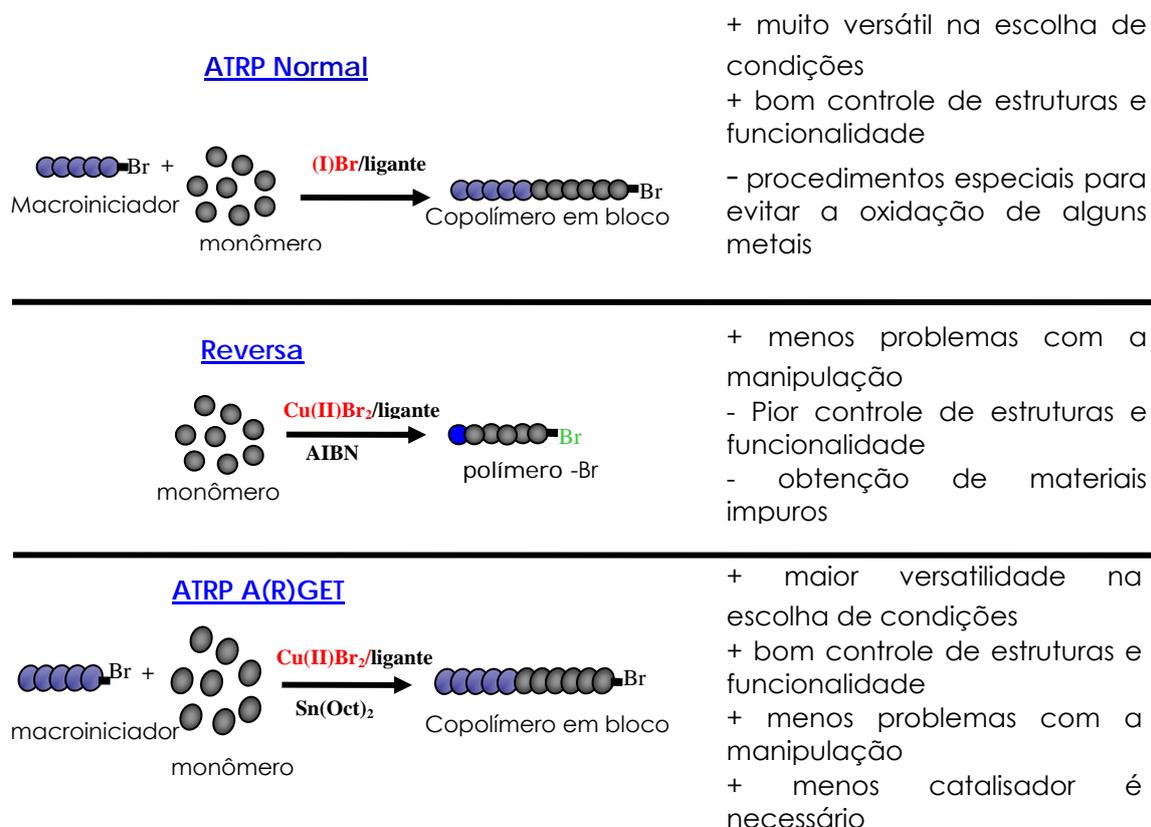


Figura. 8: Métodos de iniciação da ATRP. [28]

Inúmeros estudos nessa área estão sendo realizados para avaliar comercial e economicamente a eficácia dessa técnica, assim como identificar possíveis reações concorrentes que podem ocorrer e afetar o desempenho da produção final. Até o presente momento os resultados se apresentam extremamente promissores.

Dentre as CRP's, a ATRP é a técnica que teve o crescimento mais rápido na última década. A grande vantagem em relação à RAFT é a disponibilidade no mercado dos reagentes a serem utilizados.

Desde 1995, o número de publicações envolvendo CRP's estão em volta de 8000. Trata-se de um dos mais promissores campos da ciência de polímeros em termos de obtenção de novos materiais.

2. 3. Monômeros Bifuncionais

A estrutura química do monômero está diretamente relacionada às características finais do polímero. Por exemplo, um monômero hidroxilado permitirá a síntese de sistemas termofixos, através de reações de "cross-linking" com sistemas amínicos ou isocianicos, devido à presença do grupo hidroxila (OH) em suas moléculas. Monômeros aminofuncionalizados apresentarão características próprias como, por exemplo, melhor adesão. O monômero estireno, além de possuir boas características de dureza e brilho é amplamente utilizado em formulações de resinas acrílicas, além de outras inúmeras aplicações devido ao seu ótimo custo-benefício. Os metacrilatos mostram-se muito mais duros que seus correspondentes acrilatos, por esse motivo são muito utilizados em formulações de resinas acrílicas termoplásticas.

Monômeros bifuncionais são uma classe particular de compostos, os quais têm dois diferentes grupos polimerizáveis. Polimerizações quimioseletivas desses monômeros bifuncionais resultam em polímeros funcionalizados lineares tendo um grupo polimerizável (ou transformável) em cada unidade repetitiva. Esses polímeros funcionalizados são de grande interesse como precursores sintéticos de copolímeros graftizados, polímeros hidrofílicos, polieletrólitos, micelas reticuladas ou géis, e podem ser usados como materiais em várias aplicações industriais, entre elas, adesivos, revestimentos e membranas.

Entre os monômeros bifuncionais destacam-se os (met)acrilatos contendo como substituinte um anel heterociclo de três membros, como o metacrilato de glicidila e seus análogos nitrogenados e sulfurados.

2.3.1. Metacrilatos contendo éteres cíclicos como substituintes.

O metacrilato de glicidila (GMA) é um monômero que tem atraído muito atenção devido à sua extraordinária reatividade e capacidade de polimerização. A ligação dupla do grupo metacrilato do GMA facilmente sofre polimerização vinílica sob condições aniônica ou radicalar, enquanto o anel oxirano (epóxido) pode polimerizar cationicamente ou anionicamente através de reações de abertura de anel [29].

Além disso, no grupo epóxido pendente pode-se introduzir diferentes funcionalidades através de reações subseqüentes, oferecendo a oportunidade de introduzir modificações químicas na matriz do polímero para inúmeras aplicações [30-31].

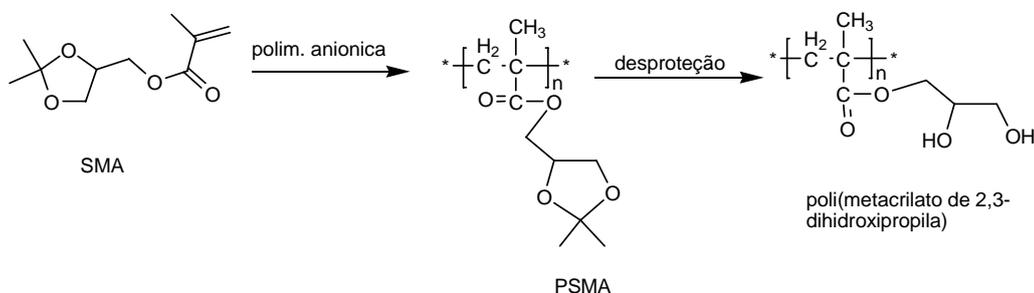
O progresso no campo de polimerizações “vivas” de (met)acrilatos tem levado muitos pesquisadores ao uso do monômero GMA para obter polimetacrilatos com estruturas bem definidas através de diferentes métodos de polimerizações controladas, incluindo RAFT [32] e ATRP [33].

Zhu e colab. [32] relataram a polimerização RAFT do metacrilato de glicidila (GMA), usando como agente de transferência 1-ditionaftalato de 2-cianopropila (CPDN). Estudos da cinética de polimerização indicaram que a reação foi consistente com o mecanismo RAFT. Uma relação linear entre a conversão do monômero e o tempo de reação foi observada tanto para a polimerização em massa como em solução. As polidispersões foram relativamente baixas (< 1,3) com conversões altas em todos os casos. O grupo epóxido permaneceu intacto após a polimerização. A polimerização ocorreu através de um processo vivo controlado com uma quantidade insignificante de reações de terminação.

Homopolímeros de GMA foram preparados por ATRP a baixas temperaturas usando isobutirato de 2-bromoetila (EBIB) como iniciador e halogenetos de cobre (CuX) e N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (PMDETA) como sistema catalítico. As reações em solução foram realizadas em diferentes condições experimentais, tais como temperatura, solvente (tolueno e éter difenílico) e concentrações de iniciador. As análises de SEC confirmaram que o melhor controle da massa molar e os menores índices de polidispersão ($M_w/M_n < 1,25$) foram encontrados nas reações realizadas em éter difenílico a temperatura de 30 °C. Quando a polimerização foi realizada em massa não se obteve controle da massa molar a altas conversões. O PGMA-Cl também foi utilizado como macro-iniciador para a preparação do dibloco poli(metacrilato de glicidila)-bloco-poli(acrilato de butila) (PGMA-*b*-PBA). Os resultados obtidos demonstraram um bom caráter vivo sob as condições empregadas, abrindo um caminho para a preparação de copolímeros em bloco com acrilatos-epóxi metacrilatos. Estudos cinéticos da homopolimerização via ATRP do monômero GMA com relação à dependência da velocidade de polimerização da concentração do iniciador, ligante e temperatura foram investigados por Krishnan e colab. [34]. As reações foram realizadas usando como complexo catalítico Cu(I)X/N-alquil-2-piridilmetanimina com vários iniciadores R-X (X=Cl, Br) e diferentes solventes tais como: éter difenílico, metiletilcetona, metanol, anisol, acetona, tolueno e xileno. Nas condições estudadas, as polimerizações em massa e em solução com éter difenílico foram as que apresentaram melhor controle de polimerização, mostrando estreitas polidispersões. Em solventes apolares, como tolueno e xileno na temperatura ambiente, as polimerizações não foram observadas. A ordem de velocidade da polimerização controlada com diferentes iniciadores foi CuBr/BPN > CuCl/BPN > CuBr/CIPN, e a polimerização não ocorreu com o sistema iniciador CuCl/CIPN na temperatura ambiente.

Outro exemplo de metacrilatos contendo heterociclos oxigenados como substituinte é o metacrilato de solketila (SMA).

Dioxolanas são compostos amplamente utilizados como grupos protetores para dióis, especialmente para carboidratos e esteróides. Podem ser obtidos diretamente a partir da conversão de epóxidos em acetona na presença de um catalisador ácido de Lewis ou por métodos convencionais de esterificação [35]. Quando esses compostos são obtidos a partir do solketal e um ácido acrílico ou metacrílico se transformam em interessantes monômeros bifuncionais, os quais podem ser utilizados em diferentes tipos de polimerizações. Mori e colab. [36] reportaram a polimerização aniônica do monômero metacrilato de solketila (SMA) e posterior desproteção (Esquema 9) para obter o poli(metacrilato de 2,3-dihidroxi-propila). O polímero obtido após a desproteção possui dois grupos hidroxilaspendentes e é solúvel em água, o que torna o material interessante na obtenção de copolímeros em bloco anfífilicos com segmentos hidrofílicos, os quais podem apresentar diferentes estruturas e propriedades em solução. Copolímeros baseados em PHEMA e PS (polimetacrilato de 2-hidroxietila e poliestireno) foram avaliados como biomateriais em experimentos *in vitro* e *in vivo* e apresentaram excelentes atividades contra trombose. O poli(metacrilato de 2,3-dihidroxi-propila) quando comparado com o PHEMA, o qual não é solúvel em água, apresenta melhor caráter hidrofílico devido aos dois grupos hidroxilaspendentes.



Esquema 9

O SMA também foi utilizado na preparação de copolímeros anfífilos do tipo Poli(SMA-b-BMA-b-SMA). Os autores usaram o PBMA (poli metacrilato de butila) sintetizado via ATRP como macroiniciador. Os polímeros obtidos Poli(SMA-b-BMA-b-SMA) foram hidrolisados para a obtenção de materiais solúveis em água e com propriedades de micelização [37].

2.3.2. Metacrilatos contendo tiiranas como substituintes.

Os compostos heterociclos com enxofre têm se tornado cada vez mais importantes na síntese orgânica. Por isso, o desenvolvimento de métodos convenientes e práticos para a preparação de tiiranas é de extrema importância.

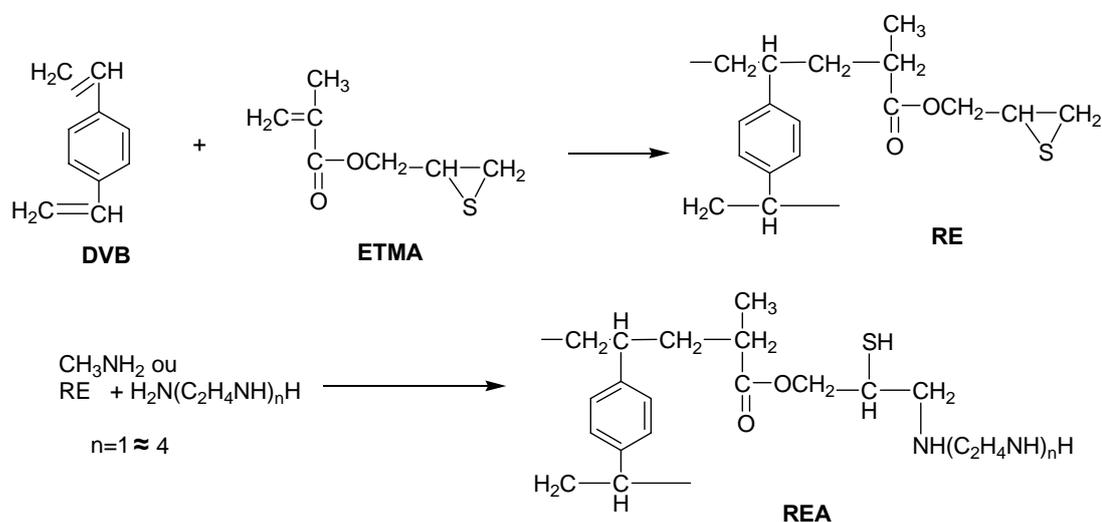
Tiiranas, também chamados episulfetos, são heterociclos de enxofre de três membros e ocorrem na natureza. Estas podem ser usadas em indústrias farmacêuticas, na preparação de polímeros, pesticidas, indústrias de herbicidas, etc. São normalmente obtidas a partir de epóxidos (oxiranas). Embora existam muitos métodos clássicos para a obtenção de tiiranas, estes envolvem frequentemente o uso de ácidos fortes ou condições oxidantes, longos tempos de reação e altas temperaturas. Essas condições reacionais normalmente levam à formação de vários subprodutos indesejados, devido ao rearranjo ou polimerização das oxiranas e uso de misturas com reagentes de odor desagradável, os quais devem ser tratados com extremo cuidado. Devido a esses fatores essas reações resultam em baixos rendimentos. Nos últimos tempos, muitas tentativas de otimização desses processos reacionais têm recebido especial atenção, no intuito de melhorar os processos de purificação e, também, diminuir a quantidade de resíduos lançados no meio ambiente [38].

Tiiranas podem ser facilmente polimerizadas via abertura de anel com iniciadores aniônicos, catiônicos ou usando sistemas metálicos como

catalisadores. Essas polimerizações são mais fáceis que dos correspondentes éteres cíclicos por causa da maior polarizabilidade da ligação carbono-enxofre [39].

O composto metacrilato de 2,3-epitiopropila – ETMA (um metacrilato contendo tiorana como substituinte) é descrito na literatura desde 1965 e a polimerização radicalar do mesmo leva normalmente à formação de polímeros reticulados. Devido a isto esse monômero tem sido muito empregado na copolimerização radicalar para obtenção de materiais poliméricos termorrígidos.

Egawa e colab. [40] estudaram as propriedades de resinas quelantes preparadas a partir de copolímeros de divinilbenzeno e metacrilato de 2,3-epitiopropila (DVB-ETMA) e, posteriormente, reagidos com aminas primárias (Esquema 10). Essas resinas possuem alta capacidade de adsorção e são mais práticas do que as resinas do tipo géis para uma remoção seletiva e recuperação de metais pesados em resíduos industriais e na recuperação de urânio em águas do mar.



Esquema 10

Copolímeros graftizados de monômeros vinílicos contendo grupos episulfetos em fibras naturais também foram utilizados na preparação de resinas insolúveis em água ou hidrogéis. Esses materiais foram testados como

antibactericidas e podem ser empregados para prevenir a toxicidade residual de bactericidas solúveis em água [41].

Esses monômeros também podem ser usados como componentes na preparação de resinas macroporosas e em sistemas adesivos dentários [42-43]. Recentemente, foi reportada a síntese de vários copolímeros quirais baseados no GMA e ETMA. A resolução do enantiômero puro GMA foi obtida pelo tratamento do GMA (racêmico) com um complexo quiral de cobalto como catalisador. O monômero (*S*)-GMA foi obtido com ee>99,5% e usado na síntese do (*S*)-metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA) pelo tratamento do (*S*)-metacrilato de glicidila (GMA) com tiouréia. Os monômeros quirais foram polimerizados em solução, usando AIBN como iniciador na presença de agentes reticulantes como divinilbenzeno (DVB) ou dimetacrilato de etilenoglicol. Os grupos oxirana e tiirana quirais presentes nos polímeros reticulados podem reagir facilmente com vários nucleófilos sem perda da estereoquímica e, devido a isso esses materiais podem ser usados como colunas quirais para separação estereosseletiva [44].

2.3.3. Metacrilatos contendo aziridinas como substituinte:

Semelhante as tiiranas e epóxidos, as aziridinas são outra classe de compostos que contém um anel saturado de três membros, nesse caso, o nitrogênio é o heteroátomo. A combinação das tensões de Baeyer com a eletronegatividade do nitrogênio no heterociclo leva as aziridinas a sofrerem reações espontâneas de abertura de anel sob condições relativamente brandas. Como esperado, devido a menor eletronegatividade de nitrogênio, quando comparado ao oxigênio, as reações de abertura de anel desses heterociclos são mais fáceis do que as correspondentes reações dos epóxidos [45].

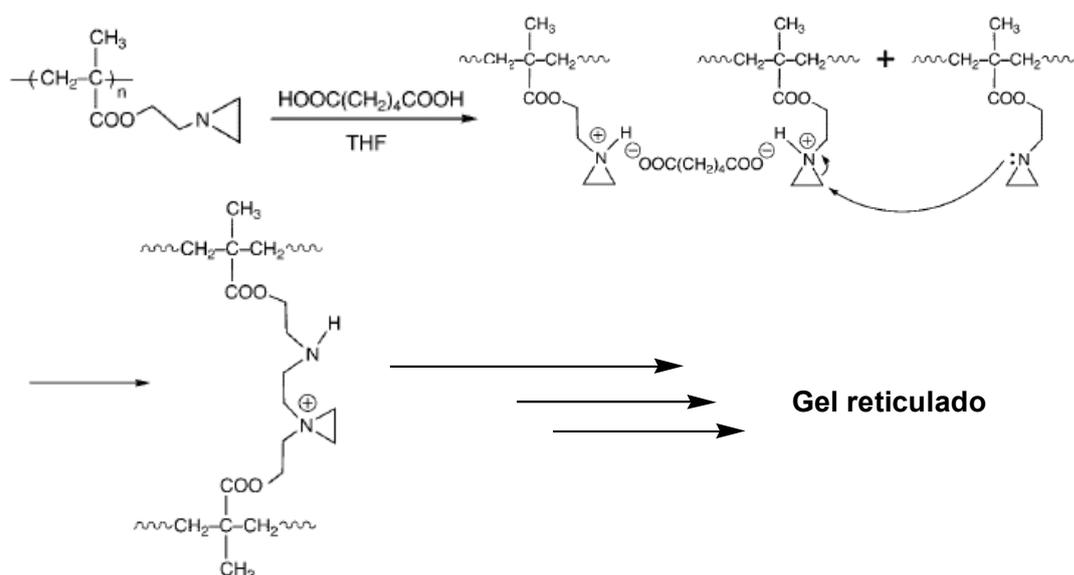
Na literatura estão descritos vários métodos para a síntese desses compostos, entre eles, aziridinação de alcenos com cloramina-T utilizando solução aquosa de H_2O_2/HBr como catalisador [46], ou utilizando diversos tipos de catalisadores metálicos, especialmente complexos de metais de transição como Cu (II) [47], Rd (II) [48], e outros [49-50]. Métodos como ciclização de amino álcoois também já foram relatados na literatura [51]. A eficiência dessas reações depende de uma série de fatores, especialmente, a estrutura dos substituintes dos reagentes [45]. As aziridinas são importantes intermediários sintéticos na preparação de produtos farmacêuticos e agroquímicos [52].

A importância das aziridinas também é reconhecida em síntese assimétrica, onde em muitos casos há necessidade de ligantes e auxiliares quirais para melhorar a eficiência dessas sínteses [53]. Outra subclasse desses compostos são as vinilaziridinas, as quais são intermediárias para vários tipos de produtos naturais e compostos sintéticos [54]. Como exemplo dessas aziridinas pode-se citar a 2-aziridinil-1-etila (AZMA).

As polimerizações iônicas e radicalares do AZMA já foram descritas na literatura [29]. A polimerização radicalar convencional realizada em benzeno a 70 °C usando AIBN como iniciador levou a polímeros com polidispersão em torno de 3,77. Também foi realizado um estudo do estereoisomerismo dos polímeros obtidos. Através de RMN ^{13}C foi determinado que o polímero apresentava 63% díades (rr) sindiotáticos, 3% isotáticos (mm) e 34% de atáticos. Os autores também descreveram a obtenção de géis reticulados pelo tratamento do P(AZMA) com ácido adípico a temperatura ambiente, indicando que nessas condições ocorre abertura do anel aziridínico na cadeia polimérica (Esquema 11). Polímeros insolúveis se formaram rapidamente devido a interação ácido-base entre o ácido carboxílico e o grupo aziridina e, isto levou a reação de abertura do anel, reticulando o material polimérico.

As polimerizações aniônicas foram realizadas a -78 °C em THF usando como iniciador Ph_2CHK (difenilmetil potássio) na presença e ausência

de Et_2Zn (dietilzinco). Quando foi utilizado o sistema iniciador binário $\text{Ph}_2\text{CHK}/\text{Et}_2\text{Zn}$ os polímeros resultantes apresentaram estreitos índices de polidispersão (valores inferiores a 1,1) e foram obtidas curvas de SEC monomodais.



Esquema 11

O mesmo monômero também já foi utilizado para modificação de partículas poliméricas de látex contendo grupos ácidos carboxílicos para a produção de polímeros funcionalizados, os quais apresentaram importantes aplicações em revestimentos arquitetônicos, industriais e como adesivos [55].

2.4. Copolímeros em blocos

Copolímeros em bloco, consistindo de segmentos de polímeros incompatíveis, são capazes de se auto-organizar em uma grande variedade de morfologias. Devido à ligação química entre os componentes do bloco, a separação de fase é impossível a nível macroscópico, sendo limitada à escala nanométrica. Isto permite a fusão das propriedades de dois polímeros totalmente diferentes em uma só estrutura química. Copolímeros em bloco são materiais extremamente atraentes tanto em termos de pesquisa acadêmica quanto de aplicação prática. Podem também oferecer melhores meios de produzir materiais com propriedades melhoradas e específicas. Do ponto de vista prático é possível prever que copolímeros em bloco podem ser utilizados em várias novas aplicações, incluindo dispersantes, compatibilizantes e modificadores de viscosidade [56-57].

Inúmeros trabalhos de obtenção de polímeros e/ou copolímeros funcionalizados com morfologias interessantes, em especial alquil-acrilatos/metil-metacrilatos já foram descritos na literatura [58-61]. Elastômeros termoplásticos são exemplos de uma aplicação técnica de copolímeros em bloco. Outro exemplo é a modificação interfacial de blendas de polímeros, onde copolímeros em bloco, enxertados ou gradientes podem melhorar a adesão interfacial entre os componentes imiscíveis [62-63].

Rizzardo, E. e colab. utilizaram o processo RAFT na síntese de copolímeros em blocos e outros polímeros com arquiteturas complexas e demonstraram que o processo é compatível com uma variedade de monômeros, (Figura 9). Prepararam macroiniciadores com monômeros contendo grupos ácidos (ácido acrílico), hidróxi (metacrilato de 2-hidróxietila) e aminas terciárias metacrilato de 2-(dimetilamino)etila. As sínteses foram realizadas em massa, solução (THF, benzeno), suspensão ou

emulsão, utilizando ditiobenzoatos como agentes de transferência. Os polímeros obtidos apresentaram baixas polidispersões (<1.25) [64].

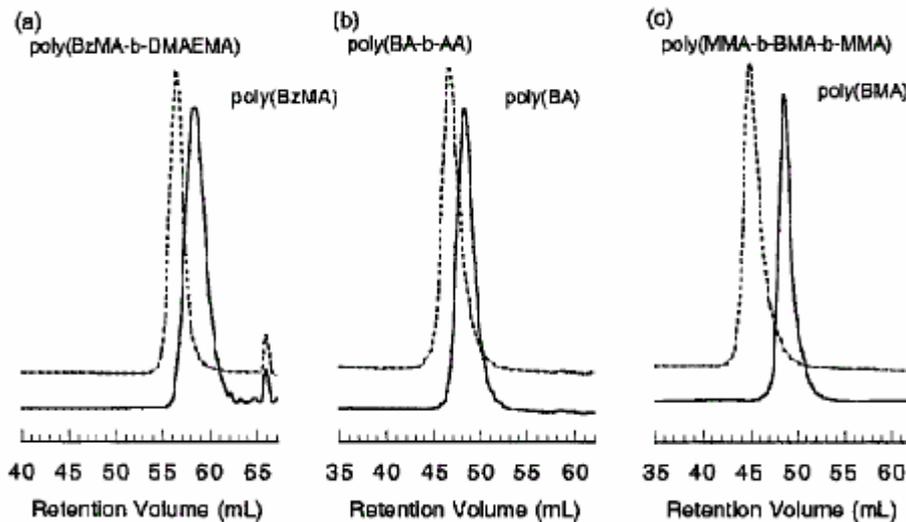


Figura 9: Curvas de SEC com (a) poli(metacrilato de benzila) e poli(metacrilato de benzila-*b*- metacrilato de 2-(dimetilaminoetila); (b) poli(acrilato de butila) e poli(acrilato de butila-*b*-ácido acrílico), e (c) poli(metacrilato de metila- *b*-metacrilato de butila -*b*-metacrilato de metila)[64]

Polímeros acrílicos e metacrílicos são cada vez mais usados como biomateriais para numerosas aplicações médicas tais como enxertos vasculares, sistemas de liberação de drogas, e materiais ópticos e/ou lentes de contato. A biocompatibilidade e a funcionalidade a longo prazo de tais materiais e seu tempo de vida, são fortemente controladas por suas interações *in vivo* com os tecidos vivos [62]. Os autores realizaram um estudo visando investigar as relações entre a formulação química, propriedades em massa (conteúdo de água, grau de inchamento) e as propriedades de superfície (umidade e carga da superfície) de polímeros biocompatíveis. Foi sintetizada uma série de copolímeros metacrílicos baseados no metacrilato de metila (MMA), metacrilato de hidróxietila (HEMA) e no metacrilato de etila (EMA) como comonômeros, e os homopolímeros PHEMA e PMMA. As propriedades de massa e da superfície dos copolímeros metacrilatos são determinadas pela natureza e pela relação dos monômeros introduzidos em suas formulações. O comonômero polar HEMA forneceu comportamento de

hidrogel. Os comonômeros apolares MMA e EMA produziram características hidrofóbicas e de não inchamento. As propriedades dos copolímeros variam de acordo com a relação de comonômero polar/apolar.

Copolímeros em bloco com segmentos do tipo poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) ou poli(dietilacrilamida) normalmente apresentam respostas interessantes à variação tanto da temperatura quanto do pH. O homopolímero PAA precipita em água quando é protonado em pH <4, enquanto o PNIPAAm possui uma LCST em água em torno de ~32 °C. Esses dois materiais combinados num copolímero em bloco podem formar micelas ou outros agregados dependendo do pH, solvente, comprimento dos blocos e temperatura. À temperatura mais baixa, a forte interação polímero - solvente permite uma boa miscibilidade entre os componentes. Quando aquecido, as interações do tipo ligação de hidrogênio são rompidas, devido à mobilidade térmica, resultando em separação de fase. Em pH 4-5 e a 20 °C, partículas com diâmetros de 10–30 nm são observadas e quando a temperatura é aumentada para 45 °C (acima da LCST), partículas de ~145 nm de diâmetro são produzidas. A combinação de propriedades (termo-sensibilidade e biocompatibilidade) desses materiais (PNIPAAm-*b*-PAA) causa aumento da LCST, quando comparado ao homopolímero PNIPAAm e faz com que este copolímero encontre aplicações em sistemas de liberação de fármacos e como biomateriais.

Chung, J.E. e colab.[65] estudaram as interações entre micelas de poli (*N*-isopropilacrilamida-*b*-metacrilato de butila) (PIPAAm-PBMA) e células moduladas por controle de temperatura (Figura 10). As micelas poliméricas foram preparadas via RAFT usando 2-mercaptoetanol (ME) como agente de transferência de cadeia e peróxido de benzoila (BPO) como iniciador. Os copolímeros PNIPAAm-*b*-PBMA) foram preparados com o objetivo de investigar sua aplicação como carreadores de fármacos.

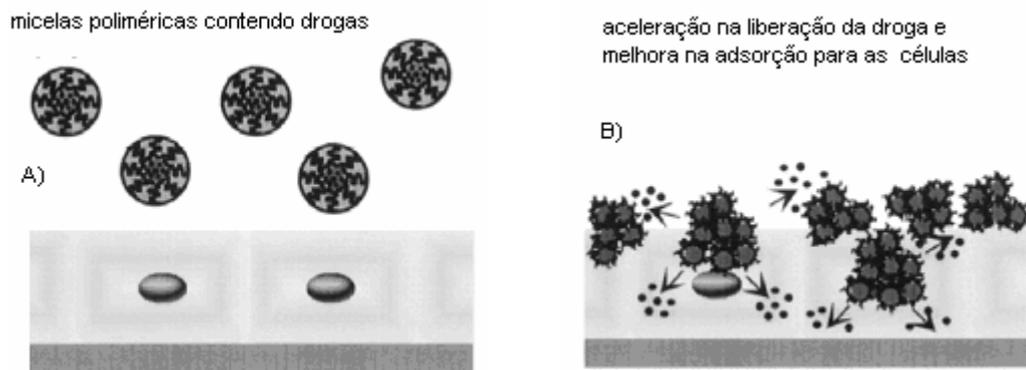


Figura 10: Micelas de PNIPAAm-PBMA com AND incorporado (abaixo da LCST)-(A) e mudança na estrutura micelar com aceleração na liberação da droga (acima da LCST) – (B)[65]

As micelas incorporadas com Adriamicin (ADN) mostraram respostas sensíveis à temperatura, apresentando mudanças estruturais reversíveis permitindo a liberação da droga de acordo com a temperatura e a troca da estrutura micelar. A metodologia utilizada na construção das micelas em conjunto com as propriedades dos materiais utilizados, como a resposta reversível e sensível à temperatura, abre a oportunidade de construir um novo sistema de liberação controlada de drogas.

Schilli, C. M. e colab. [15] também prepararam copolímeros em bloco baseados em poli(N-isopropilacrilamida)-PNIPAAm contendo segmentos de poli(ácido acrílico)-PAA. Os polímeros foram preparados via RAFT com o objetivo de avaliar o comportamento de dupla resposta desses materiais em solução aquosa. As análises de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e espalhamento de luz (DLS) mostraram a formação de micelas com o aumento do pH e da temperatura, indicando que o comportamento da solução é altamente influenciado pelas fortes interações das ligações de hidrogênio entre os blocos de NIPAAm e ácido acrílico.

3. Objetivo:

O objetivo deste trabalho foi a síntese e polimerização radicalar de monômeros metacrilatos tendo um heterociclo diferente do epóxido como substituinte e, especialmente, a aplicação das técnicas de polimerização radicalar controlada “viva” (RAFT e ATRP), na obtenção de homo e copolímeros com estruturas bem definidas.

Nesse trabalho foram investigados os seguintes monômeros bifuncionais: metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA), metacrilato de solketila (SMA), metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA), metacrilato de-1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA) (Figura 11).

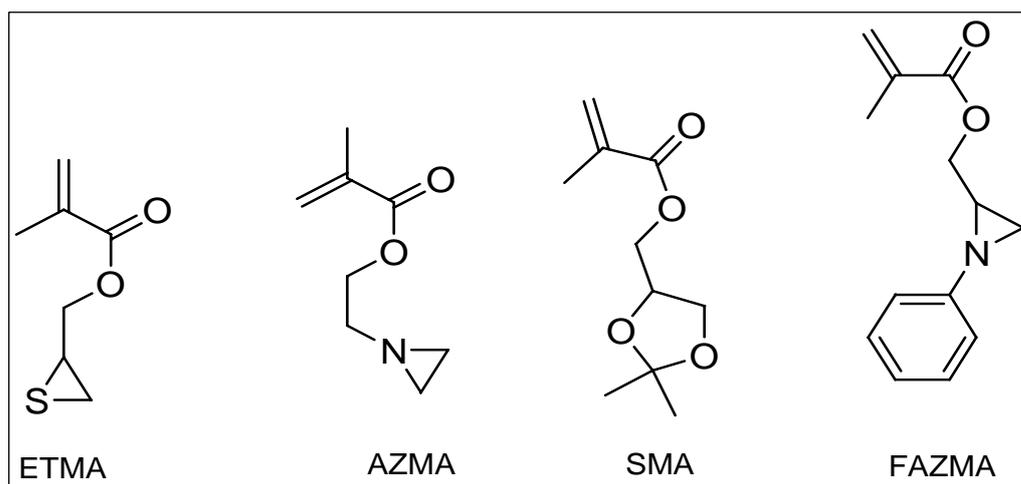


Figura 11: Monômeros bifuncionais investigados no presente trabalho.

4. Resultados e discussões:

A síntese de monômeros metacrílicos funcionalizados deve ocorrer através de reações orgânicas simples, com altos rendimentos e baixo custo, a fim de possibilitar a sua utilização em várias técnicas de polimerização e propiciar a obtenção de novos materiais com propriedades diferenciadas. Sob este ponto de vista, procurou-se desenvolver novas rotas sintéticas ou otimizar as já existentes na obtenção desses monômeros.

4.1. Síntese do monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA):

Epóxidos são conhecidos por possuírem carbonos eletrofílicos capazes de reagir com vários nucleófilos e sua habilidade de sofrer reações de abertura de anel através de várias rotas sintéticas. O anel do epóxido normalmente abre com catálise ácida ou básica ou em presença de certos nucleófilos, levando a produtos que podem originar tiiranas quando tratados com reagentes específicos.

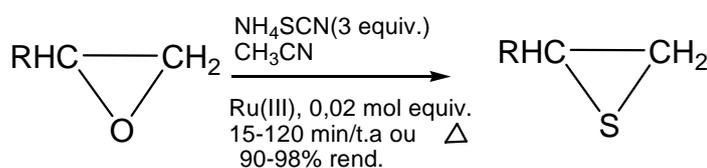
Na literatura encontram-se vários trabalhos descrevendo reações de conversão de epóxidos em tiiranas.

Uma das rotas sintéticas mais simples para a preparação de tiiranas é a condensação de oxiranas com tiocianatos inorgânicos, tais como tiocianato de potássio e amônio ou tiouréia, [66-69] em água ou em solução de água e álcool. Outros reagentes em presença de ácido trifluoracético têm sido usados para esta transformação [70].

Em 1997, Iranpoor e colab. [71] descreveram a conversão de diferentes epóxidos em tiiranas através da reação com NH_4SCN na presença de sais de Ce (IV) e Ru (III), como nitrato cérico de amônio (CAN) e cloreto de rutênio III (RuCl_3) utilizando como solventes, acetona, *t*-butanol e

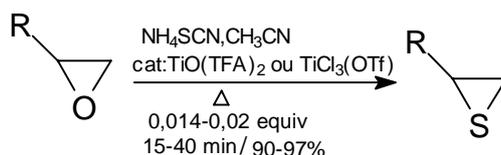
acetonitrila (Esquema 12). Os produtos foram obtidos com excelentes rendimentos (>90%) e sem qualquer polimerização.

Os epóxidos testados por Iranpoor e colab. não apresentavam o grupo metacrilato. No entanto, a síntese do monômero ETMA já havia sido descrita anteriormente [72] e foi realizada através da reação do metacrilato de glicidila (GMA) com tiouréia em solução de etanol e água (40/60) com um rendimento de 34%.



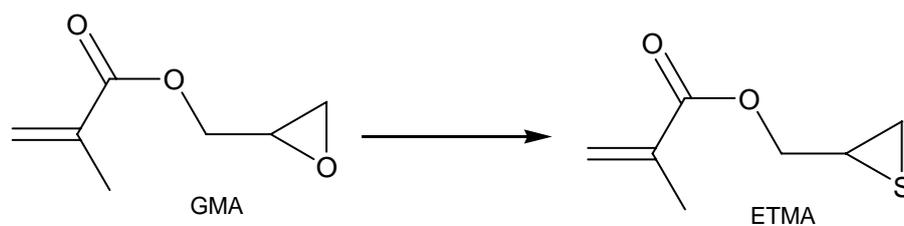
Esquema 12

Os mesmos autores [73] em 1998 descreveram o uso de catalisadores $\text{TiCl}_3(\text{OTf})$ e $\text{TiO}(\text{TFA})_2$ na conversão de epóxidos em tiiranas utilizando como reagente NH_4SCN (Esquema 13).



Esquema 13

Com base nesses resultados da literatura foi realizada a síntese do monômero ETMA, otimizando a rota sintética já descrita na literatura [71] com o objetivo de melhorar o rendimento. O monômero ETMA foi sintetizado usando como material de partida o GMA (Esquema 14) e com rendimentos superiores a 90% conforme mostra a Tabela 1.



Esquema 14

Tabela 1: Condições reacionais e rendimentos obtidos na síntese do monômero ETMA.

Solvente	NH ₄ SCN (equiv/mol)	Catalisador (equiv/mol)	Tempo (min)	Rend % ^{a)}	Temperatura (°C)
Acetonitrila	3	RuCl ₃ / 0,02	60	20	Refluxo
Acetonitrila	3	RuCl ₃ / 0,02	120	30	40
Acetonitrila	1.1	RuCl ₃ / 0,02	600	50	T.A
Acetonitrila	1.1	RuCl ₃ / 0,002	1400	70	T.A
<i>i</i> -propanol	1.1	CAN / 0,015	360	62	T.A
Éter etílico	1.1	CAN / 0,015	720	50	T.A
CH ₂ Cl ₂	1.1	CAN / 0,015	720	40	T.A
Et ₂ O/ <i>i</i> -propanol	1.1	CAN / 0,01	240	78	T.A
Et ₂ O/ <i>i</i> -propanol	1.1	CAN / 0,006	480	>90	T.A

CAN: Nitrato cérico de amônio
^{a)} produto isolado

Em todos os ensaios observou-se por cromatografia gasosa (CG) uma conversão praticamente de 100%, porém a purificação do produto foi dificultada nas reações empregando excesso de NH₄SCN (3 equiv/mol) levando a uma diminuição drástica no rendimento do produto isolado. Além disso, o aquecimento do produto acima de 60 °C durante a retirada do solvente levou a formação de oligômeros e/ou polímeros. Na tentativa de facilitar a purificação e evitar a polimerização durante a síntese e/ou

purificação do monômero, a reação foi realizada a temperatura ambiente e empregando solventes de pontos de ebulição inferiores a 60 °C (Et₂O, (CH₃)₂CO, CH₂Cl₂). Nos dados da literatura [71] as reações de conversão dos epóxidos em tiiranas foram realizadas utilizando excesso de NH₄SCN em relação ao monômero (3:1) e 0,02 equivalentes/mol de catalisador. Nos testes realizados neste trabalho o excesso de NH₄SCN foi reduzido, assim como as quantidades de catalisador. Observou-se que essas alterações levaram a uma alta conversão da reação e facilitaram a purificação do produto. O melhor resultado foi obtido para a reação com leve excesso de NH₄SCN: GMA (1,1), 0,006 equiv/mol de CAN e uma mistura de éter etílico/*i*-propanol (80:20), como solvente. Optou-se pela utilização do catalisador ácido de Lewis CAN devido ao menor custo em relação ao cloreto de rutênio (III) – RuCl₃. As Figuras 12a e 12b mostram os espectros de RMN H¹ e carbono (APT) do monômero com os respectivos assinalamentos dos hidrogênios e carbonos.

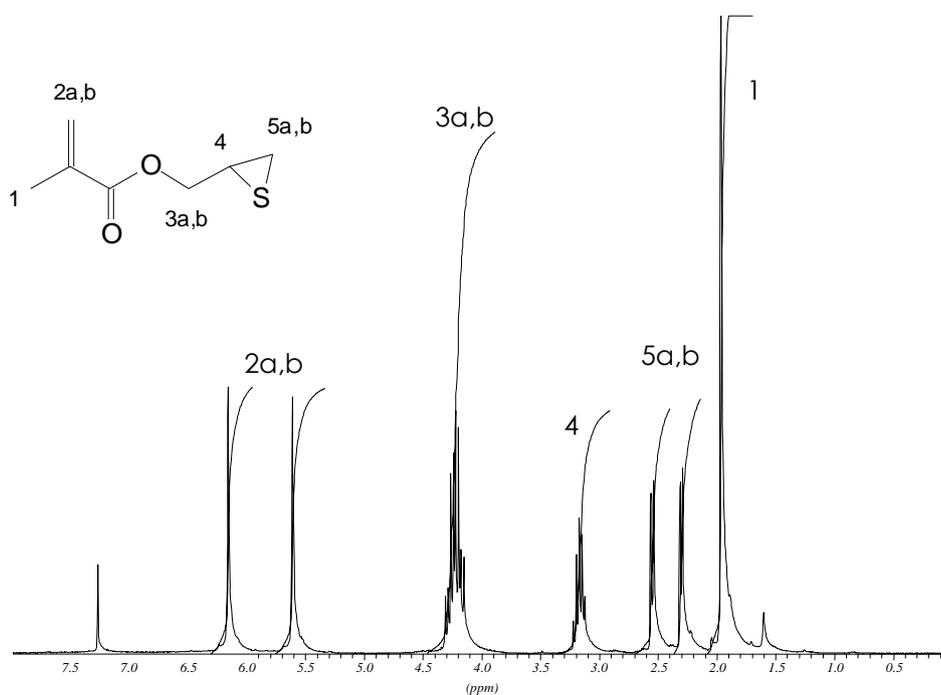


Figura 12a: RMN H¹ do monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila (250 MHz, CDCl₃).

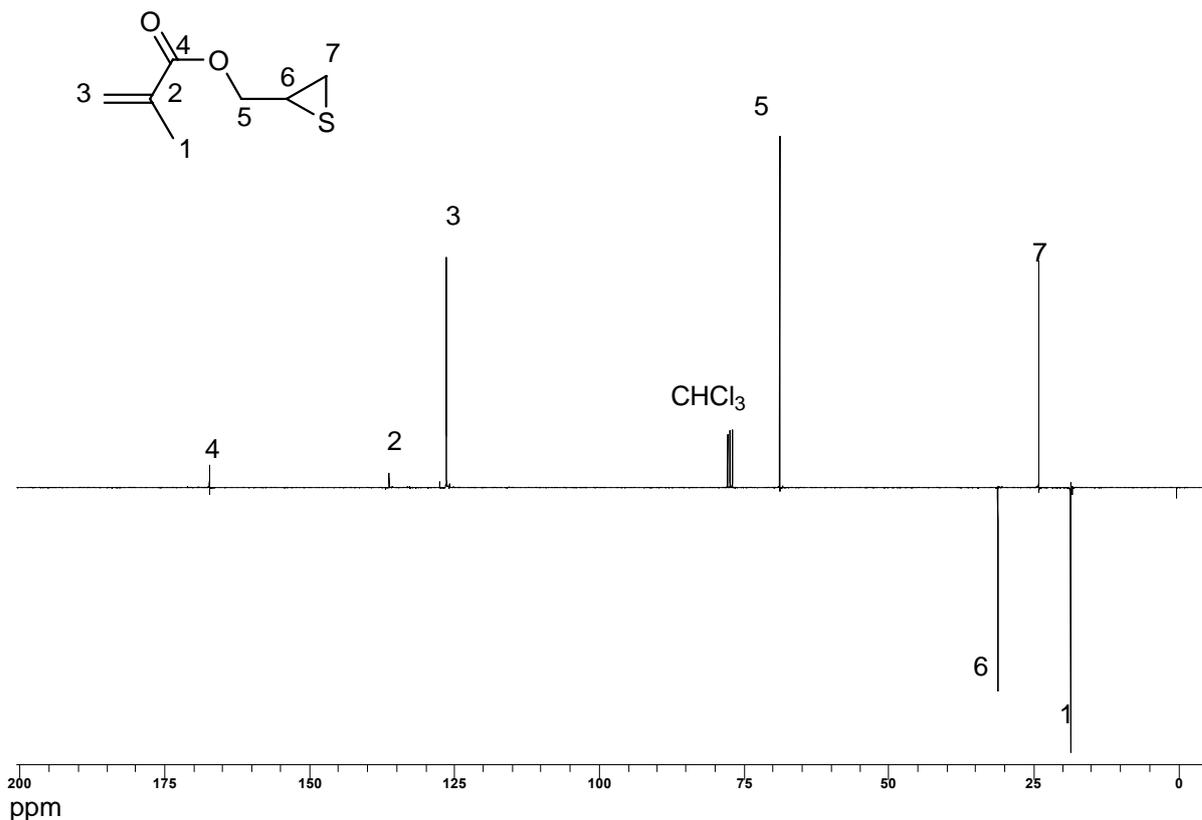


Figura 12b: RMN C^{13} (APT) do monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila (75,4MHz, $CDCl_3$).

4.2. Polimerização radicalar convencional do ETMA

A polimerização radicalar convencional do ETMA já foi descrita na literatura [43], entretanto devido à facilidade de abertura do anel episulfeto, essas reações levaram à formação de polímeros reticulados. Uma série de trabalhos descritos na literatura [74-78] envolveu a preparação de copolímeros com o monômero ETMA.

Neste trabalho, a homopolimerização radicalar do ETMA foi realizada em atmosfera inerte, em solventes aromáticos (benzeno ou tolueno), utilizando AIBN como iniciador e temperatura de 65°C. As polimerizações apresentaram rendimentos entre 60-80% e distribuições de

massas molares entre 1,5 a 2, 2, típicas da polimerização radicalar, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Polimerização radicalar convencional do ETMA

Solvente	AIBN (mg/mL)	Rend. (%)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
Tolueno	0,075	60	37.000	2,2
Tolueno	0,25	88	20.400	2,0
Tolueno	0,15	50	30.000	1,5
benzeno	0,15	40	33.000	2,2

a) Mn determinado por SEC (PS-padrão)

Na figura 15 são apresentados os espectros de IV do monômero e do polímero, onde se observa o desaparecimento da banda referente à ligação dupla (C=C) do grupo metacrilato em 1638 cm^{-1} , comprovando que a reação de polimerização radicalar ocorreu através do ataque aos carbonos olefínicos. A banda próxima de 1050 cm^{-1} característica da ligação C-S do anel indica que não ocorreu abertura do episulfeto.

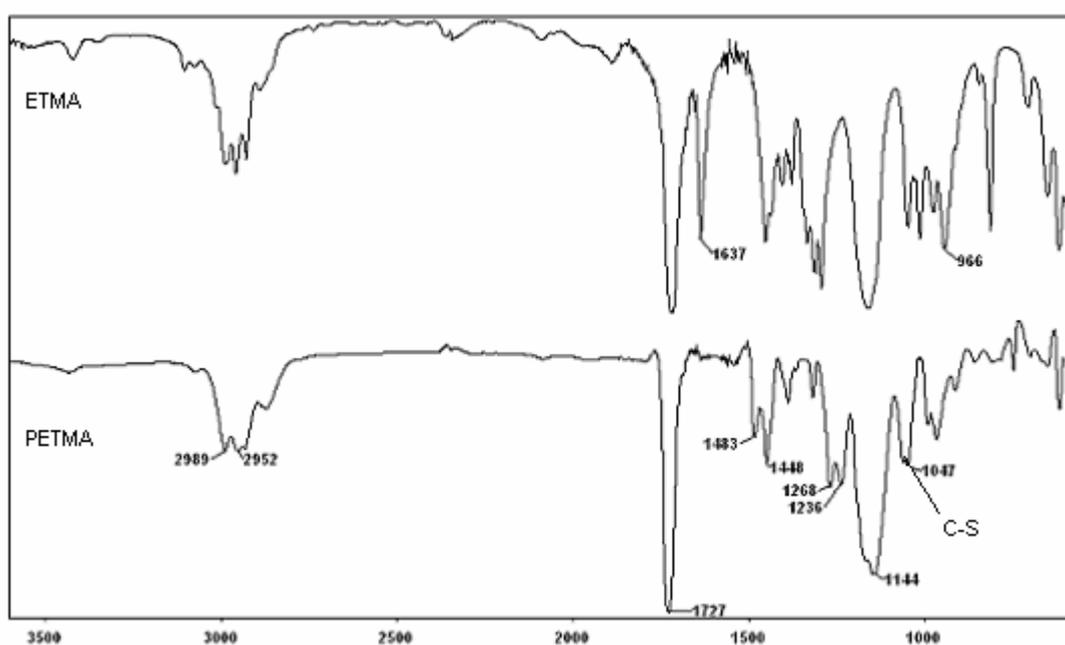


Figura 13: Espectros de IV do ETMA e do PETMA (filme sobre NaCl)

No espectro de RMN ^1H do homopolímero PETMA mostrado na Figura 14, observa-se os sinais dos hidrogênios do anel episulfeto entre 2,2 e 3,2 ppm, confirmando que a polimerização ocorreu sem abertura do anel. Na região entre 5,5 e 6,5 ppm pode-se observar o desaparecimento dos hidrogênios olefínicos presentes no espectro do monômero (Figura 12), comprovando que a polimerização ocorreu apenas através da ligação dupla do grupo metacrilato. Os sinais dos demais hidrogênios são assinalados no espectro.

A análise de DSC do PETMA apresentou somente uma temperatura de transição vítrea (T_g) superior a temperatura ambiente (em torno de 80 $^{\circ}\text{C}$).

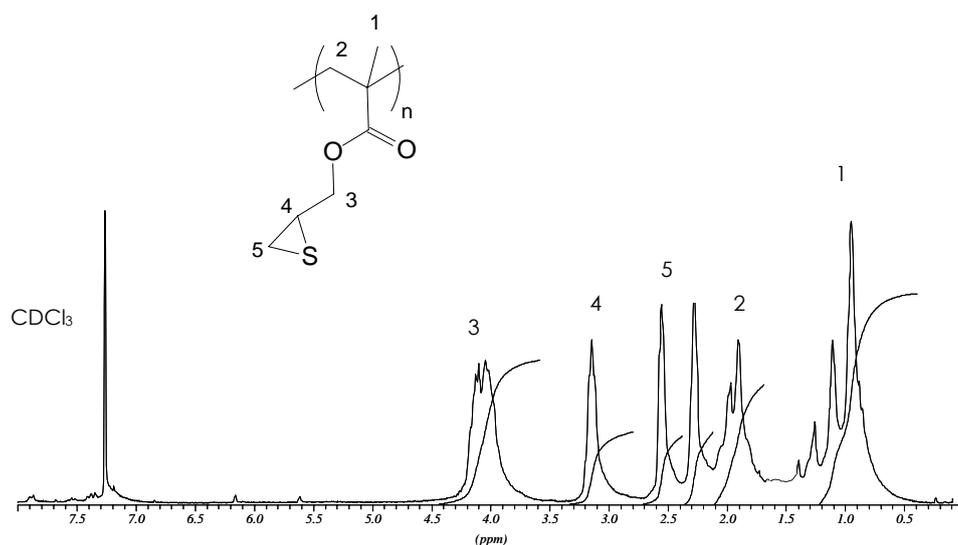


Figura 14: Espectro de RMN ^1H do polímero poli(metacrilato de 2,3-epitiopropila) (250MHz, CDCl_3)

Na Figura 15 é apresentada a curva termogravimétrica do PETMA. Observa-se duas perdas de massa na faixa de temperatura de 250-350 $^{\circ}\text{C}$ e 370-460 $^{\circ}\text{C}$. A primeira perda de 40,81% de massa, corresponde a perda do grupo episulfeto e a segunda da cadeia polimérica. Após aquecimento até 700 $^{\circ}\text{C}$ permanece um resíduo de 20,9%.

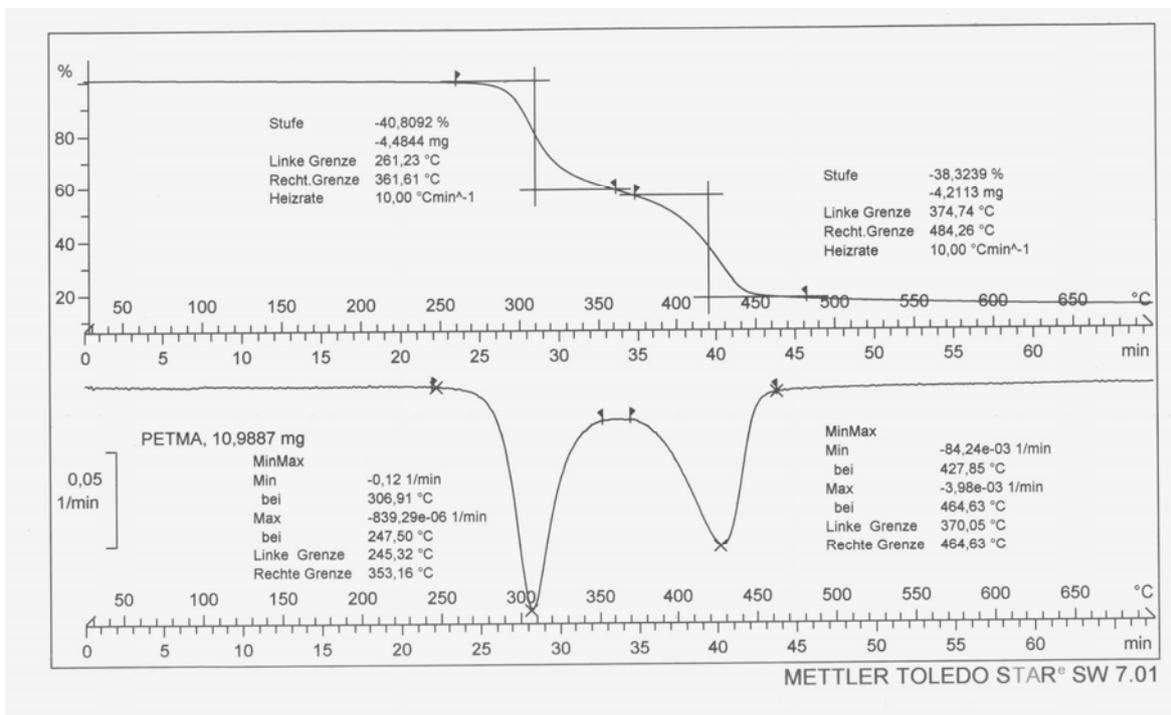
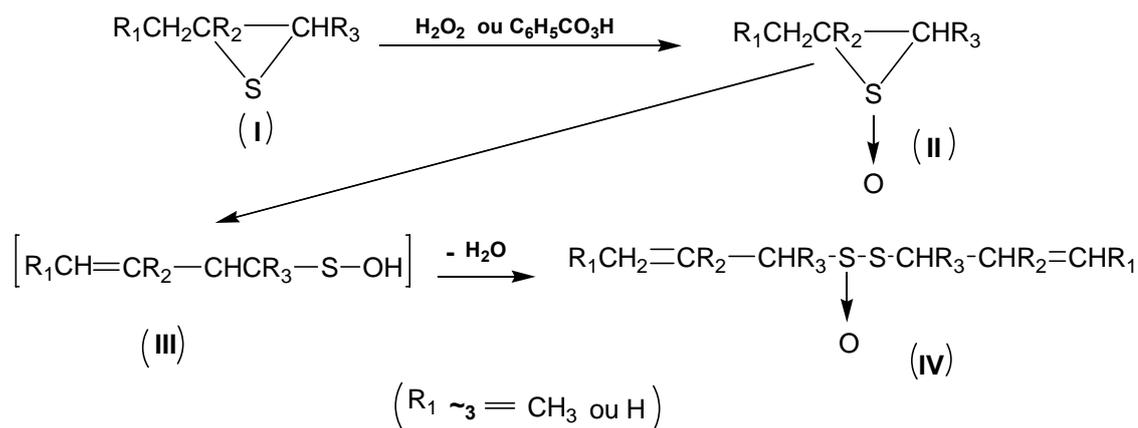


Figura 15: TGA/DTG do homopolímero do ETMA (10 °C/min, atmosfera inerte).

Os polímeros do ETMA são materiais que apresentam pouca estabilidade térmica. Observou-se que quando submetidos à polimerização em temperaturas maiores que 60 °C ou armazenados em contato com atmosfera oxidante tornam-se insolúveis, devido provavelmente às reações de abertura do anel ou oxidação do grupo episulfeto. Reações de oxidação já foram descritas na literatura, e levam à formação espontânea de episulfóxidos (II), pelo simples contato com o ar atmosférico [79]. Estes, por sua vez são espontaneamente transformados nos correspondentes tiosulfonatos de alila (IV), conforme mostrado no Esquema 15.



Esquema 15

A reticulação do PETMA também pode ser promovida por irradiação (254 nm) ou por peróxidos tais como peróxido de benzoíla e peróxido de hidrogênio. Essas reações de reticulação apresentam aplicações importantes na fabricação de circuitos eletrônicos impressos [41].

O monômero ETMA também foi investigado por nosso grupo de pesquisa como um agente reativo para desenvolver uma nova blenda a ser usada como um adesivo dentário. O resultado da investigação demonstrou que a adição do monômero ETMA como componente em resinas dentárias é promissora, melhorando a força da ligação da resina à dentina [43].

4.3. Polimerização radicalar controlada RAFT do ETMA

A polimerização radicalar de transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível (RAFT) do ETMA foi investigada utilizando como agentes de transferência de cadeia: CDB, CPDB e ditioato de pirrolbenzila (BPCD) (Fig.16). Os diferentes agentes de transferência, os quais formam radicais com diferentes reatividades, foram utilizados para avaliar a

eficiência da polimerização e do controle da massa molar com o monômero ETMA.

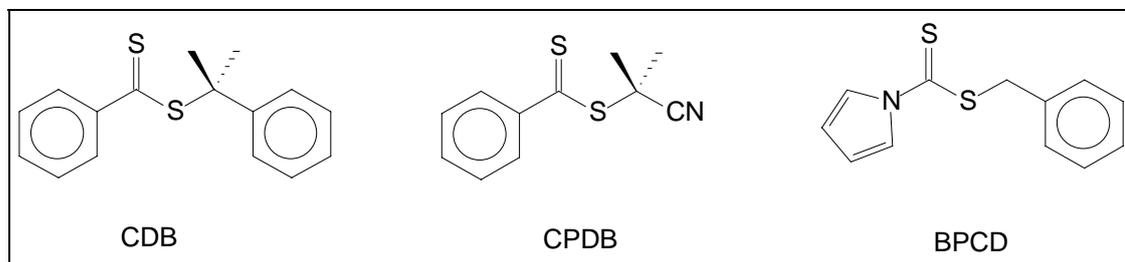
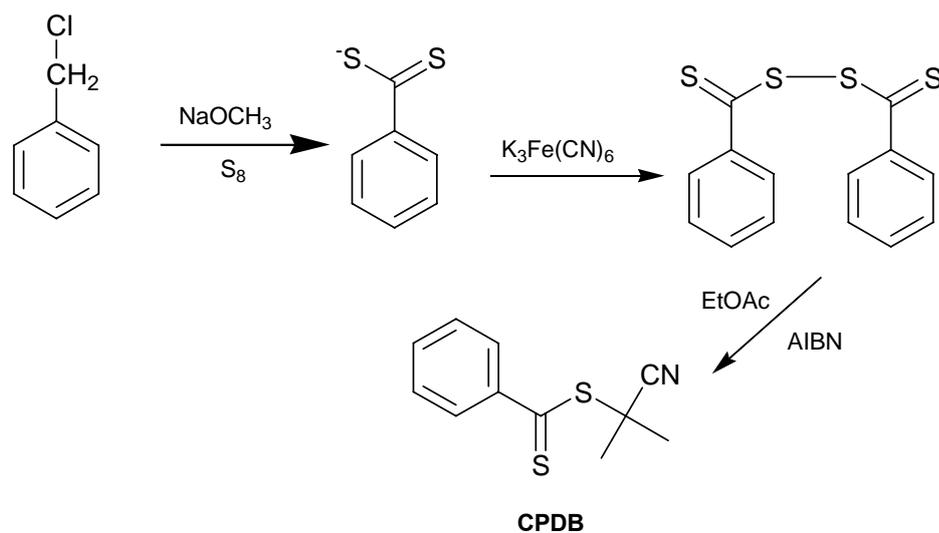


Figura 16. Agentes de transferência de cadeia utilizados nas polimerizações RAFT

Os AT foram sintetizados durante o nosso trabalho, uma vez que os mesmos não se encontram disponíveis no comércio.

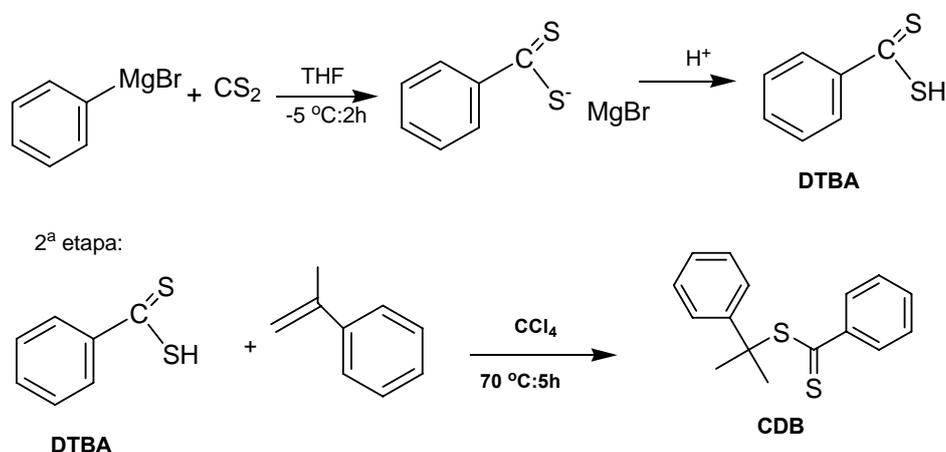
4.3.1. Síntese dos agentes de transferência de cadeia

O CPDB foi sintetizado de acordo com o Esquema 16 a partir do cloreto de benzila [80].



Esquema 16

O CDB foi sintetizado a partir do brometo de fenil magnésio conforme procedimento descrito na literatura [81]. Na primeira etapa foi obtido o ácido ditiobenzóico (DTBA) que foi reagido com o 1-(prop-1-en-2-il)benzeno para a obtenção do CDB (Esquema 17).



Esquema 17

O CDB e o CPDB foram sintetizados com rendimentos em torno de 25% e a caracterização foi realizada por RMN ^1H . Os dados da literatura [4] também relatam baixos rendimentos para essas sínteses.

O agente de transferência de cadeia BPCD foi sintetizado por Günther Jutz da Universidade de Bayreuth (Alemanha) que forneceu o produto para os testes reacionais.

4.3.2. Resultados da polimerização RAFT do ETMA

Inicialmente, as polimerizações foram realizadas em massa a 60 °C usando uma relação molar entre monômero (ETMA), iniciador (AIBN) e agente de transferência de 300:1:2. Na Figura 17 observa-se o comportamento da reação em relação ao consumo de monômero em função do tempo. A cinética é de pseudo-primeira ordem com respeito ao ETMA com um pequeno período de indução para os agentes de

transferência CDB e CPDB. Esses efeitos são comuns em RAFT, como a retardação observada quando CDB é usado como agente de transferência [82]. Entretanto, quando se observa o aumento de massa molar com a conversão (Figura 18), somente para o agente de transferência CPDB observou-se que os valores teóricos se aproximaram dos valores encontrados experimentalmente.

A polimerização na presença do agente de transferência BPCD foi a que ocorreu com maior velocidade, porém não apresentou nenhum controle de massa molar e polímeros com larga distribuição de massas molares (DMM) foram obtidos ($M_w/M_n = 3,0$).

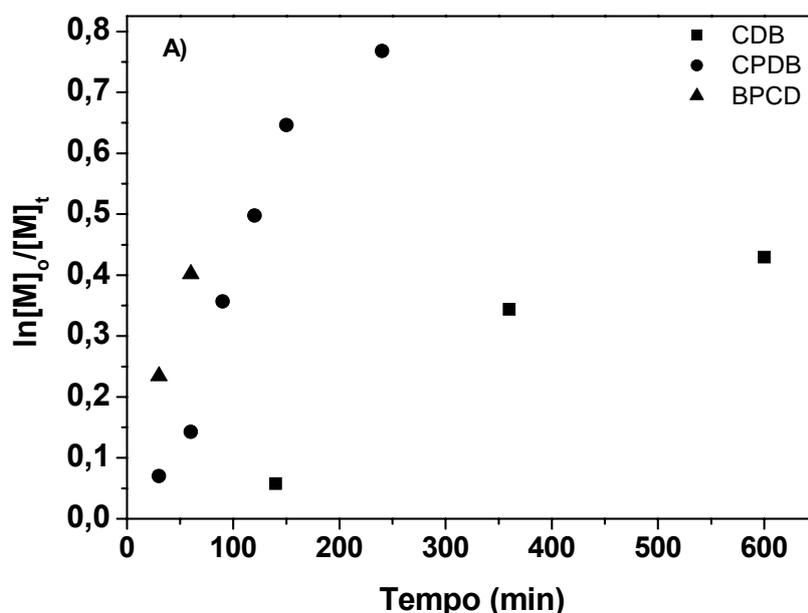


Figura 17: $\ln [M]_0/[M]_t$ em função do tempo para a polimerização RAFT do ETMA em massa a 60°C usando diferentes agentes de transferência.

No caso dos agentes de transferência CDB e CPDB, as características de polimerização viva e polímeros com distribuição de massas molares estreita, respectivamente, 1,18 e 1,14, foram obtidas. Entretanto, somente quando se usou CPDB como agente de transferência um aumento

linear da massa molar média foi obtido. CDB mostrou um desvio da linearidade e uma menor eficiência, p.e. a massa molar média foi superior à teórica. A velocidade de polimerização com CPDB foi maior (menos retardação) do que com CDB. Ocorreu aumento da viscosidade do meio reacional a altas conversões nas polimerizações em massa, que levaram à formação de géis.

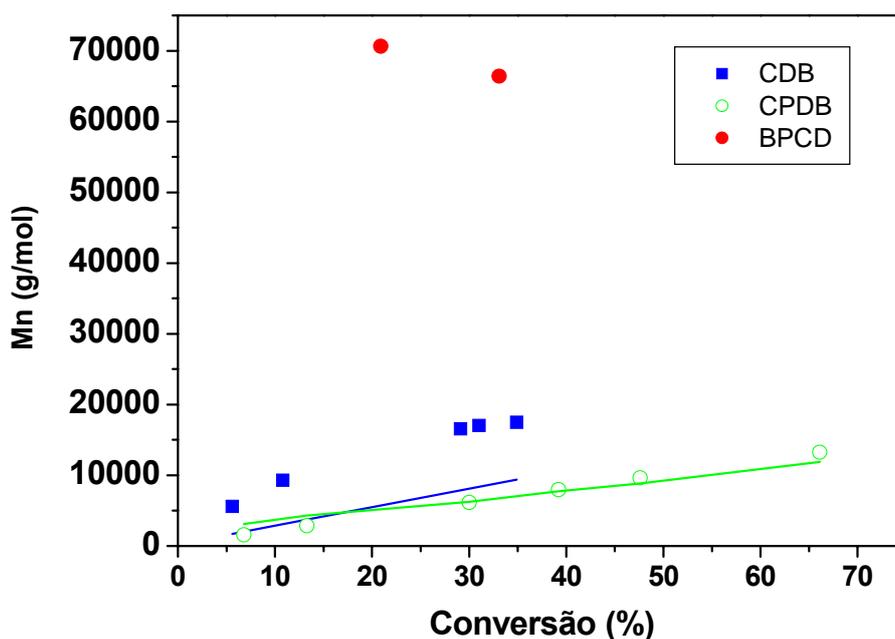
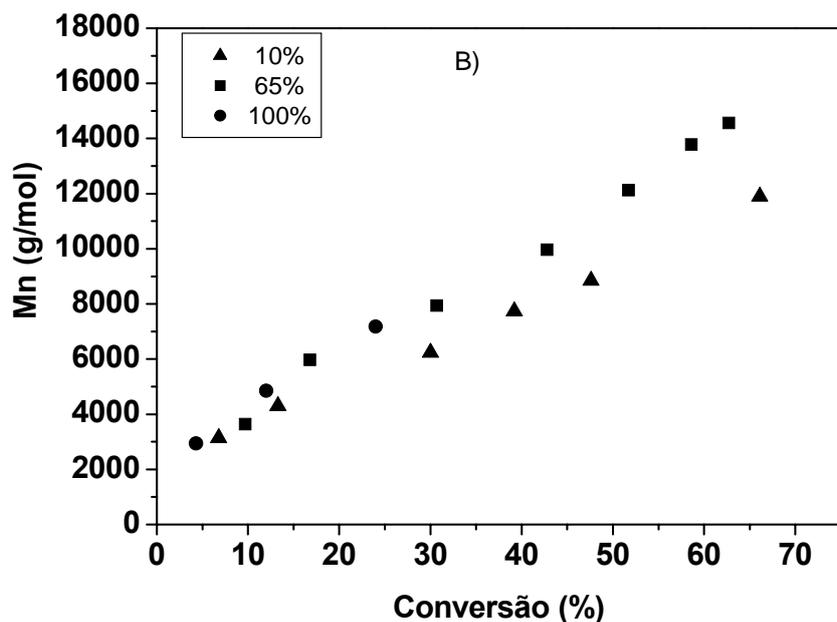
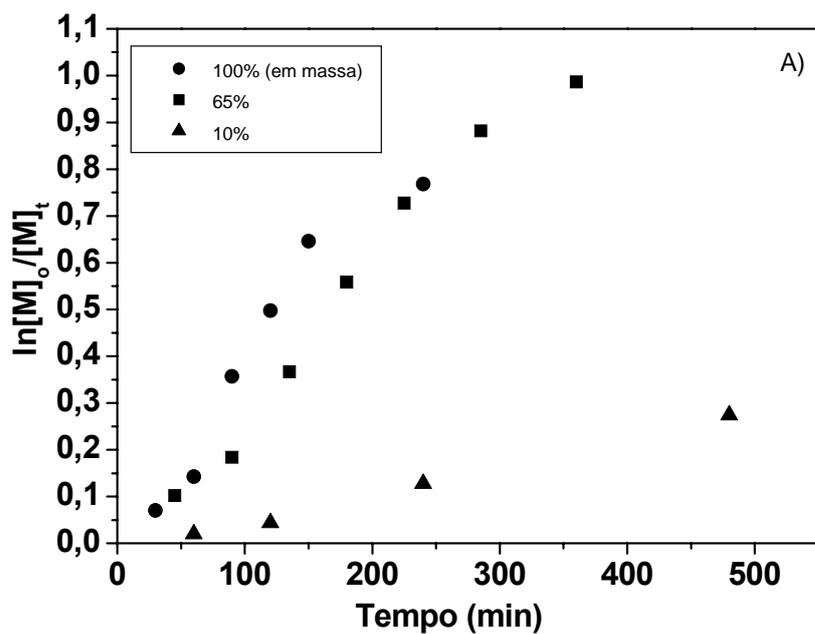


Figura 18: Mn em função da conversão para a polimerização RAFT do ETMA em massa a 60 °C e diferentes agentes de transferência. Linhas sólidas correspondem ao valor de massa molar numérica média teórica.

Por isso foram realizadas polimerizações em solução (benzeno) nas concentrações de 10 e 65% de monômero(p/v), e em massa (100%) utilizando como agente de transferência CPDB. Como esperado, a velocidade da polimerização em solução foi menor do que em massa, mas não foi observado reticulação durante a polimerização (Figuras 19a e b).



Figuras 19: $\ln [M]_0/[M]_t$ (a) M_n (b) em função do tempo e da conversão para a polimerização RAFT do ETMA a 60 °C, usando CPDB como AT em diferentes concentrações do monômero.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para a polimerização RAFT do ETMA com CPDB em massa e em solução.

Tabela 3: Polimerização RAFT do ETMA em diferentes condições com CPDB como agente de transferência de cadeia.

R	Razão [M]:[I]:[AT]	[M] p/v(%) ^{a)}	Tempo (min)	Conv. (%)	M _{n,teor} ^{a)} 10 ⁻³ (g/mol)	M _n ^{b)} 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n ^l
1	334:1:2.7	100	30	7	1,6	3,1	1,32
			60	13	2,9	4,3	1,29
			90	30	6,1	6,2	1,21
			120	39	8,0	7,7	1,18
			150	48	9,6	8,8	1,18
			240	66	13,3	11,9	1,14
2	317:1:2	65	45	10	2,7	3,6	1,28
			90	17	4,5	5,9	1,20
			135	31	8,0	7,9	1,18
			180	43	11,2	10,0	1,14
			225	52	13,4	12,1	1,12
			285	59	15,1	13,8	1,10
			360	63	16,2	14,6	1,10
540	63	16,2	15,7	1,16			
3	320:1:2	10	60	2	0,7	nd	nd
			120	4	1,2	2,3	1,23
			240	12	2,3	4,8	1,22
			480	24	5,7	7,2	1,16

a) determinado por RMN ¹H; b) determinado por SEC (padrão de poliestireno).

Na Figura 20 são apresentados os gráficos da diminuição da polidispersão (M_w/M_n) com a conversão, comportamento típico da polimerização radicalar controlada. Na Figura 21 observam-se as curvas de distribuição de massas molares em função do tempo para a polimerização realizada a 65% em massa de ETMA. Curvas de distribuições de massas molares monomodais e estreitas ($M_w/M_n < 1,16$) foram obtidos, mostrando o

controle da polimerização radicalar nas condições estudadas. Porém o aparecimento de um ombro a altas conversões indica a ocorrência de reações de terminação.

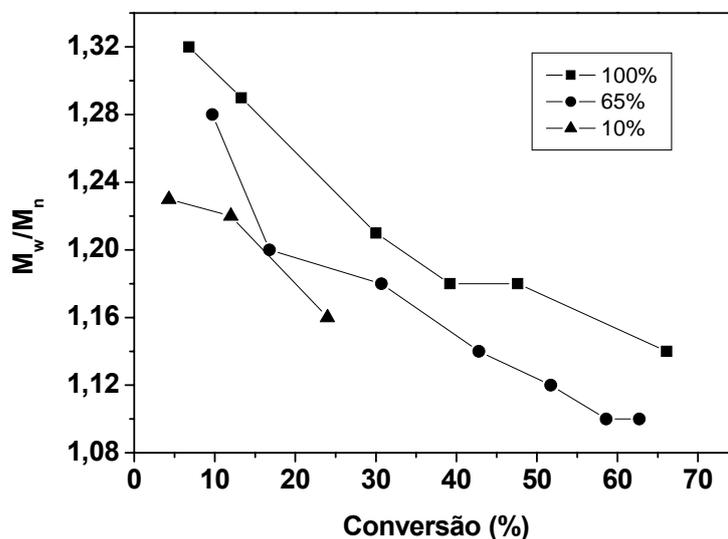


Figura 20: M_w/M_n do PETMA em função da conversão para a polimerização RAFT em benzeno em concentrações de 10, 65 e 100% em peso de ETMA, a 60 °C e CPDB.

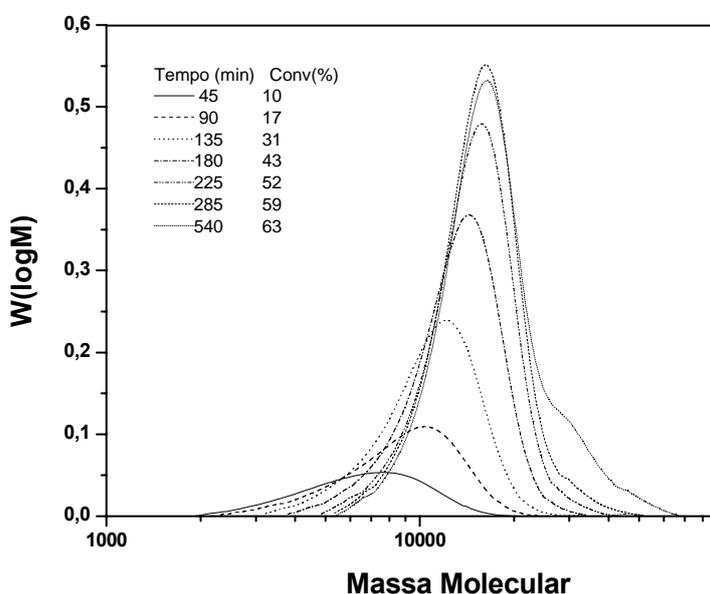


Figura 21: Curvas de distribuição de massas molares do PETMA obtido com concentração de 65% em massa do ETMA na razão molar de $[ETMA]_0/[AIBN]_0/[AT]_0 = 300/1/2$, a 60 °C em diferentes tempos de reação usando AIBN e CPDB.

4.4. Polimerização ATRP do ETMA

O sucesso da polimerização ATRP depende da combinação de todos os componentes (monômero, catalisador, ligante, iniciador) e das condições experimentais empregadas (solvente, temperatura e tempo). Tendo isso em vista foram empregados no estudo da polimerização ATRP do metacrilato de 2,3-epitiopropila os componentes listados na Tabela 4.

Tabela 4: Componentes do sistema de iniciação empregados na polimerização ATRP do ETMA

Iniciador (R-X)	Ligante	Catalisador
Etanoato de 2-bromopropila – EBP	Bipiridina - Bpy	CuBr
Isobutirato de 2-bromoetila – EBiB	Terpiridina- Terpy	CuCl
2-bromopropionitrila – BPN	PMDETA ^{a)}	
	HMTETA ^{b)}	

a)N,N,N',N'',N''' – Pentametildietilenotriamina

b)N,N,N',N'',N''',N''''- Hexametiltrietilenotetramina

Os catalisadores foram purificados conforme descrito na literatura [83]. O ligante PMDETA foi destilado antes da utilização e os demais reagentes usados sem purificação. As polimerizações foram realizadas em atmosfera inerte empregando uma relação Iniciador: Catalisador: Ligante de 1:1:1. Para bipiridina o dobro de ligante foi utilizado.

Na Tabela 5 são apresentados algumas das condições experimentais da polimerização ATRP e os resultados obtidos em relação ao rendimento, massa molar e distribuição de massas molares do polímero em função do tempo de polimerização. Foram empregados solventes apolares como tolueno e polares como acetona, tetraidrofurano (THF) e metiletilcetona (MEK), CuBr como catalisador e EBiB como iniciador.

As polimerizações em massa a 60 °C levaram à formação de um material reticulado, insolúvel, e conversões inferiores a 20% foram obtidas independente do tipo de componente utilizado. Para tentar evitar a

reticulação testou-se a polimerização em solução e à temperatura ambiente (20-30 °C). As polimerizações em solventes polares e temperatura de 60 °C ocorreram mais rapidamente que em solvente apolar e a temperatura ambiente, porém a conversão foi sempre inferior a 50% e as distribuições de massas molares superiores a 1,3, indicando a falta de controle da polimerização.

Observou-se que mesmo realizando as reações em solução e temperatura ambiente ocorreu a reticulação do polímero depois de decorrido determinado tempo de reação. Somente quando foi empregado ligante HMTETA, o iniciador BPN, e temperatura ambiente conseguiu-se evitar a reticulação do polímero, porém com uma distribuição de massas molares em torno de 1,33, superior ao resultado obtido pelo processo RAFT.

Tabela 5: Condições experimentais da polimerização ATRP do ETMA.

R	[M] p/v(%) ^{a)}	Ligante [lig]:[CuBr]	Solvente	T (°C)	Tempo (min)	Conv. ^{b)} (%)	M _n ^{c)} 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n ^{c)}
1	100	Bpy 2:1	-	T.A.	150 300	10 nd	23,2 e)	1,39 e)
2	100	Terpy 1:1	-	T.A.	150 300	9 nd	26,9 e)	2,40 e)
3	70	PMDETA 1:1	THF	60	13 30	37 nd	21,7 e)	1,54 e)
4	50	PMDETA 1:1	Acetona	60	10 15	22 nd	12,0 e)	1,54 e)
5	30	Bpy 2:1	Tolueno	60	60 120	24 nd	13,8 e)	1,51 e)
6	30	PMDETA 1:1	Tolueno	T.A.	45 72	11 nd	32,7 e)	3,60 e)
7	75	PMDETA 1:1	MEK	T.A.	23 30 50	21 34 nd	11,3 16,6 e)	1,25 1,55 e)
8	50	HMTETA ^{d)} 1:1	Acetona	T.A.	60 90 120 150	19 29 36 49	nd nd 6,25 7,32	nd nd 1,29 1,33

a) $[M]_0/[I]_0/[CuBr] = 100:1:1$ (M_n , teor. a 100% conv. = 15.800); b) determinado por RMN ¹H; c) determinado por SEC somente pela parte solúvel do material (padrão - PS); d) 2-bromopropionitrila como iniciador; e) material insolúvel. T.A.=temperatura ambiente; Bpy = bipyridina; Terpy = terpiridina; PMDETA = *N,N,N',N'',N'''*-Pentametildietilenotriamina; HMTETA = *N,N,N',N'',N''',N''''*- Hexametiltrietilenotetramina; nd: não determinado.

4.5. Polimerização por abertura de anel do ETMA

Na tentativa de elucidar porque a polimerização ATRP, realizada em condições mais brandas que o processo RAFT levava à reticulação do polímero, suspeitou-se de uma reação de abertura do anel episulfeto catalisada pelo complexo de cobre. Dessa forma foi investigada a reação em massa (bulk) entre o monômero ETMA e o complexo de cobre Cu(I)/PMDETA a temperatura ambiente. Após cerca de 48h, o meio reacional tornou-se extremamente viscoso e o produto obtido foi analisado através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13. Os espectros são apresentados na Figura 22 e indicam que ocorreu a reação de abertura do anel na presença do complexo de cobre levando à formação de um polímero possuindo o heteroátomo enxofre na cadeia principal e o grupo metacrilato como substituinte.

A estrutura do polímero foi confirmada pela presença dos sinais relativos aos hidrogênios olefínicos em 5,7 e 6,2 ppm e dos respectivos deslocamentos químicos do carbono a 128 e 136 ppm. O sinal em torno de 3,8 ppm é relativo aos hidrogênios metilênicos do carbono ligado ao oxigênio, os sinais a 3,0 e 3,2 ppm correspondem, respectivamente, aos hidrogênios metilênicos e metílico dos carbonos da cadeia polimérica ligados ao enxofre e o sinal a 1,9 ppm aos hidrogênios metílicos. No espectro de carbono 13 são também observados os sinais relativos aos átomos de carbono: 168 (C=O); 65 (CH₂-O); 48 (CH-S); 33 (CH₂-S) e 19 ppm (CH₃).

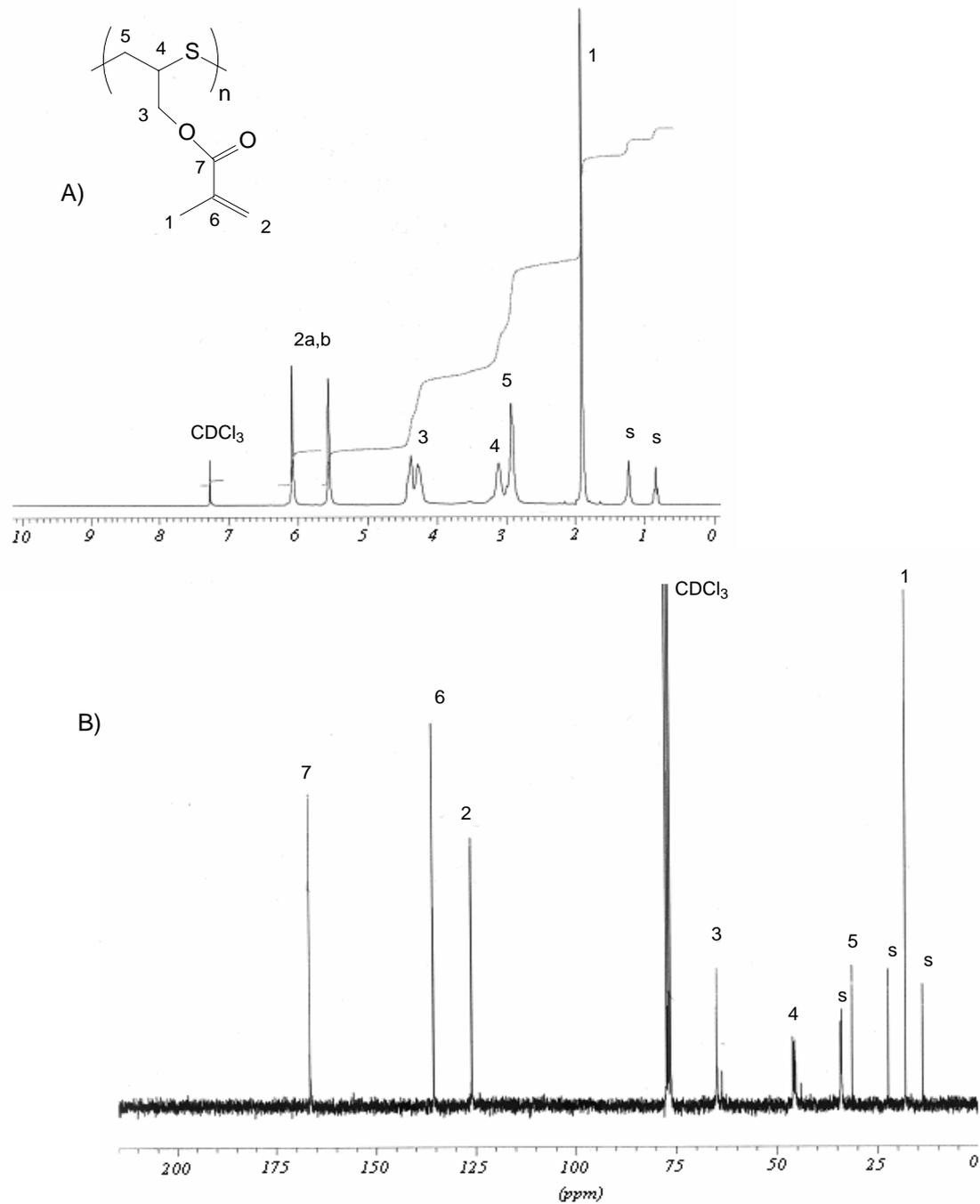
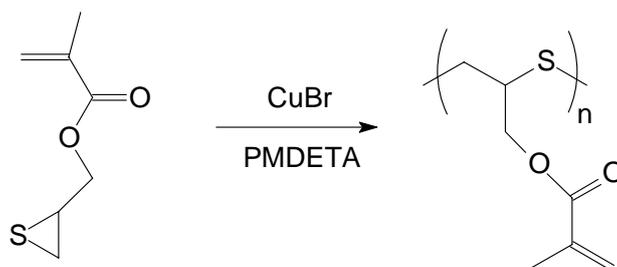


Figura 22: Espectros de RMN- H^1 (A) e C^{13} (B) do polímero obtido por polimerização por abertura de anel na presença do complexo de $CuBr/PMDETA$ (250MHz, $CDCl_3$). S= hexano

4.6. Estudos do mecanismo da polimerização por abertura de anel do ETMA.

Conforme resultados obtidos anteriormente, a polimerização via ATRP do ETMA levou à formação de polímeros reticulados devido a reações secundárias de abertura do anel episulfeto durante a polimerização causada pela presença do sistema catalítico CuBr/PMDETA (Esquema 18)



Esquema 18

Tendo isso em vista isso foi realizada uma série de experimentos da polimerização por abertura do anel em massa (bulk), utilizando diferentes sistemas catalíticos na concentração de 1 mol% em relação ao monômero. As condições reacionais são mostradas na Tabela 6

Tabela 6: Condições reacionais da polimerização por abertura de anel do ETMA .

Reação	Sistema Catalítico	T (°C)
ROP1	CuBr	60
ROP2	CuBr/PMDETA	60
ROP3	LiBr	60
ROP4	PMDETA	60
ROP5	CuBr	T.A.
ROP6	CuBr/PMDETA	T.A.
ROP7	CuBr ₂	60
ROP8	NEt ₃	60

Com exceção da reação ROP3, todos os sistemas catalíticos empregados levaram à formação do polímero em altas conversões, sem ocorrer reticulação. O fato da polimerização por abertura de anel ocorrer quando se emprega somente a PMDETA ou NEt_3 , sugere que o mecanismo seja provavelmente aniônico.

Na Tabela 7 são apresentadas a conversão e as massas molares dos polímeros obtidos.

Tabela 7: Características da polimerização por abertura de anel do ETMA.

Reação	Conversão %	Tempo (h)	M_n (g/mol) ^{a)}	M_w/M_n
ROP1	96	22	7.800	3,0
ROP2	94	10	4.000	2,0
ROP3	--	--	--	--
ROP4	100	28	9.700	1,5
ROP5	69	96	16.130	1,8
ROP6	95	94	3.760	1,7
ROP7	100	38	13.500	1,7
ROP8	100	86	nd	nd

a) determinado por SEC (THF, PS padrão)

Apesar da concentração de iniciador ter sido a mesma em todas as polimerizações, os polímeros obtidos apresentaram diferentes massas molares e inferiores ao valor teórico ($M_n = 15.000$ g/mol). As curvas de distribuição de massas molares apresentaram bimodalidade, no caso do sistema CuBr e PMDETA/CuBr, sendo mais alargadas na temperatura de 60 °C.

Na Figura 23 é apresentado o comportamento cinético $\ln [M]_0/[M]_t$ versus tempo para as reações ROP1, ROP2 e ROP4, realizadas na temperatura de 60 °C.

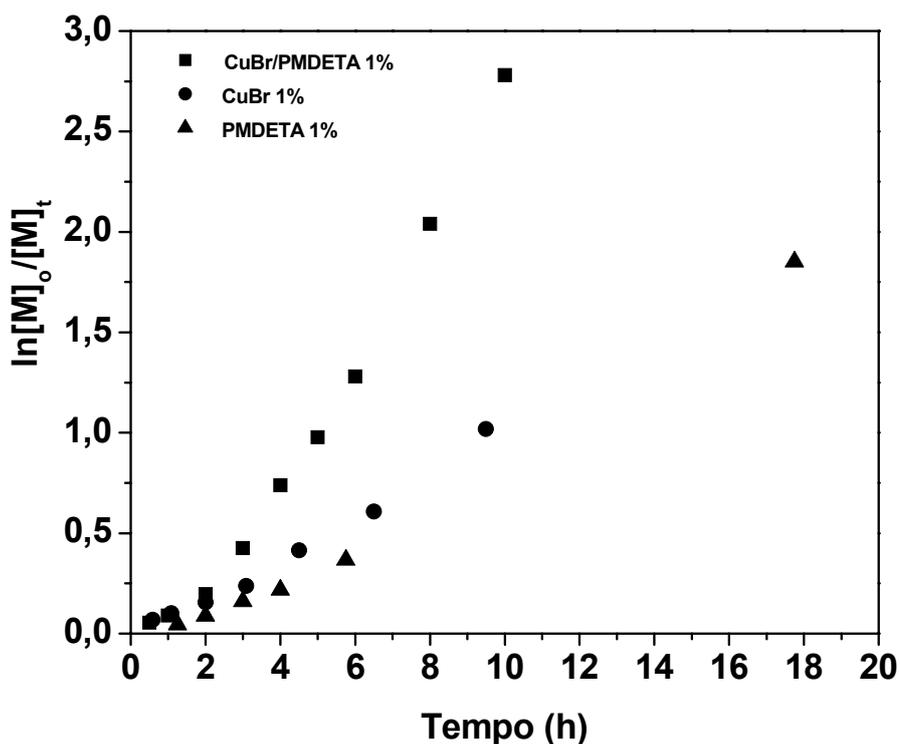
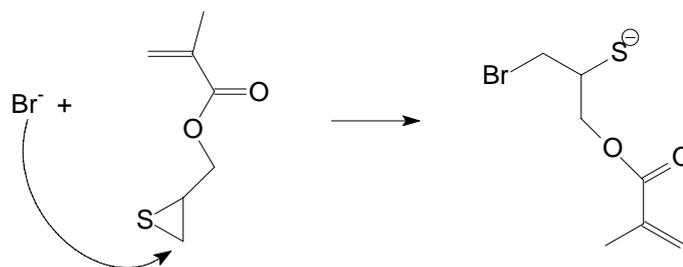


Figura 23 : Comportamento cinético das polimerizações por abertura de anel do ETMA na temperatura de 60°C com diferentes sistemas catalíticos.

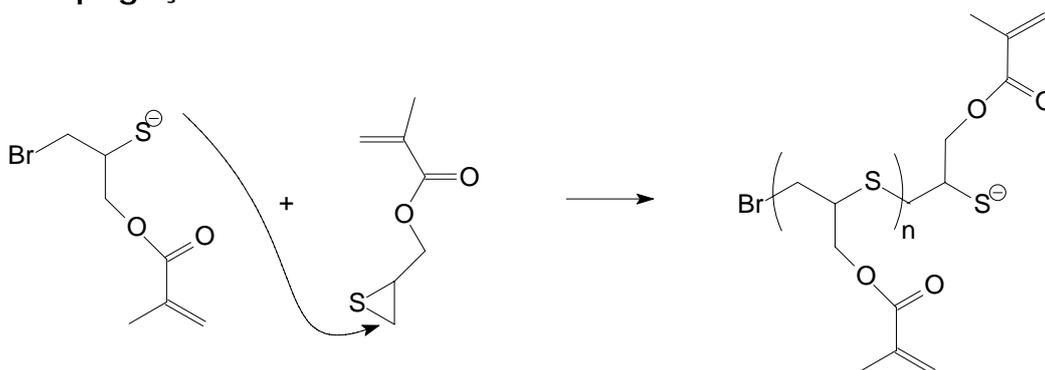
Uma menor velocidade de polimerização é observada para PMDETA, uma amina polifuncional terciária, em relação ao CuBr. Entretanto, quando se emprega a mistura 1:1 destes reagentes a velocidade da reação aumenta e 94% de conversão é obtido após 10 h de reação. Isso pode ser explicado devido a maior solubilidade do complexo no meio reacional, facilitando a dissociação do CuBr. A menor massa molar do polímero obtida nesse caso pode ser explicada devido à presença de dois tipos de iniciadores, o ânion brometo e a amina terciária (PMDETA).

Como era de se esperar as polimerizações realizadas a temperatura ambiente (ROP5 e ROP6) foram mais lentas, porém no caso do CuBr, uma massa molar próxima da teórica foi obtida, indicando que a temperatura também influencia no mecanismo de reação favorecendo reações de transferência. Com base nos resultados preliminares deste trabalho foi proposto o seguinte mecanismo de reação de polimerização aniônica do anel episulfeto.

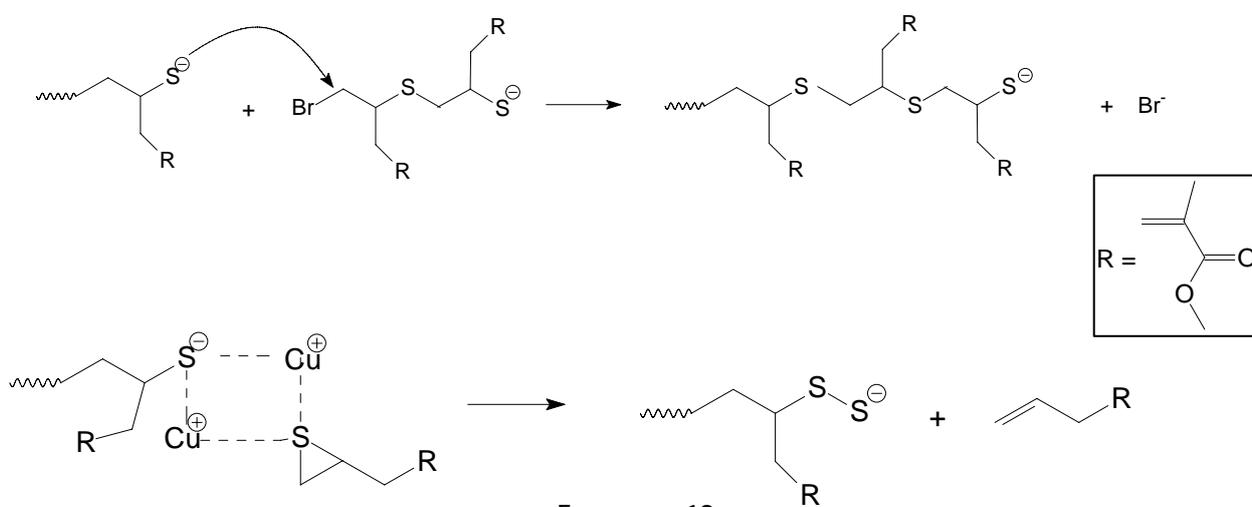
Iniciação:



Propagação



Entretanto, apesar da cinética de pseudo-primeira ordem, verificou-se que a massa molar não aumenta linearmente com a conversão, isto é, a polimerização não apresenta características de polimerização viva, o que pode ser explicado através da presença de reações de transferência como o ataque do centro ativo ao carbono ligado ao bromo e, também, de reações de dessulfurização catalisada pelo cobre[84] (Esquema 19)



Esquema 19

4.7. Obtenção de copolímeros em blocos

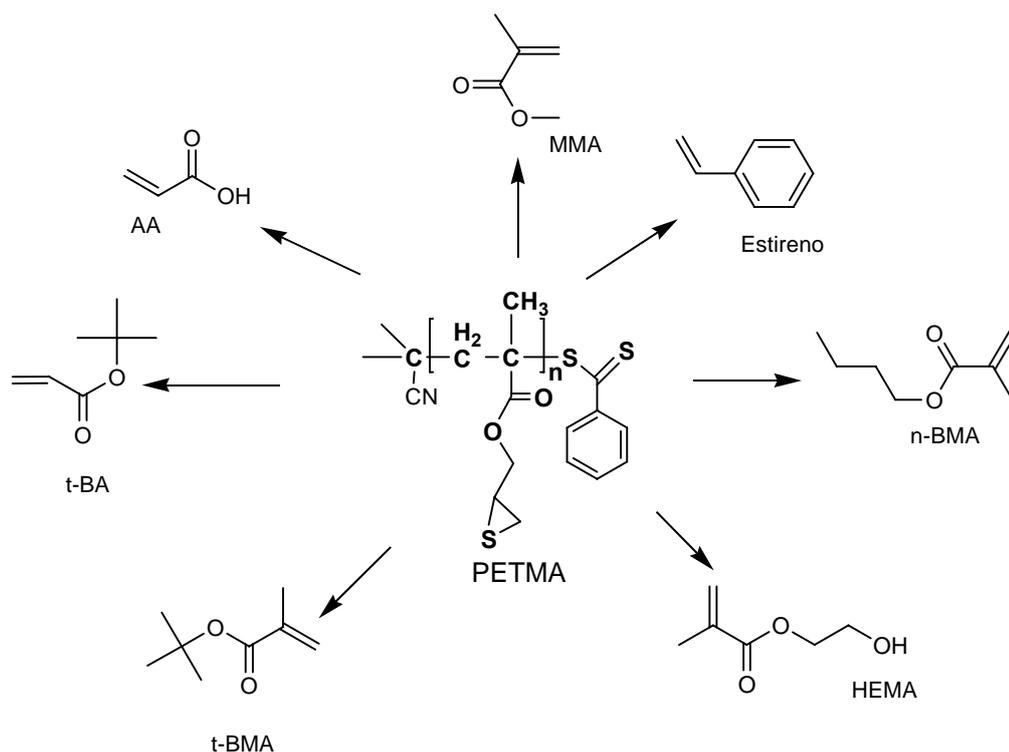
A obtenção de copolímeros em bloco do metacrilato de 2,3-epitiopropila com outros comonômeros de características diferentes foi investigada no nosso trabalho. O processo RAFT foi escolhido, já que via ATRP não foi possível obter-se o controle da polimerização.

4.7.1. Síntese do macro agente de transferência-PETMA

A característica “viva” no final das cadeias poliméricas dos homopolímeros do PETMA permite sua utilização como precursores de novas polimerizações permitindo a obtenção de diblocos com estruturas definidas. Quando comparados com o polímero original, blocos de copolímeros normalmente exibem melhores propriedades físico-químicas, tais como, melhor compatibilidade com outros polímeros, adesão em substratos metálicos e inorgânicos, etc.

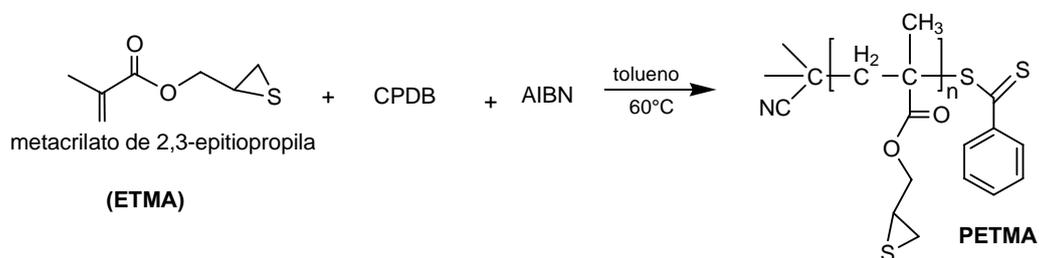
Vários copolímeros em bloco baseados no PETMA foram sintetizados via RAFT, uma vez que via ATRP não foi possível obter polímeros com características vivas, devido as reações de abertura do anel heterociclo promovidas pelos componentes do sistema catalítico no meio reacional.

O PETMA foi usado como macro agente de transferência (MAT) nessas sínteses (Esquema 20) ou adicionado como segundo bloco nas polimerizações. Esses novos materiais podem ser fixados mais facilmente em outros sistemas através da presença do ETMA quer por complexação de metais ou por abertura do anel.



Esquema 20

Para a síntese do PETMA, o CPDB foi utilizado como agente de transferência de cadeia (Esquema 21). A polimerização foi realizada a 60 °C, em solução (tolueno) numa concentração de 60% em massa e na razão: 300:1:2 : [M₀:AIBN:AT]. A Figura 24 mostra a evolução da massa molar do PETMA em diferentes conversões.



Esquema 21

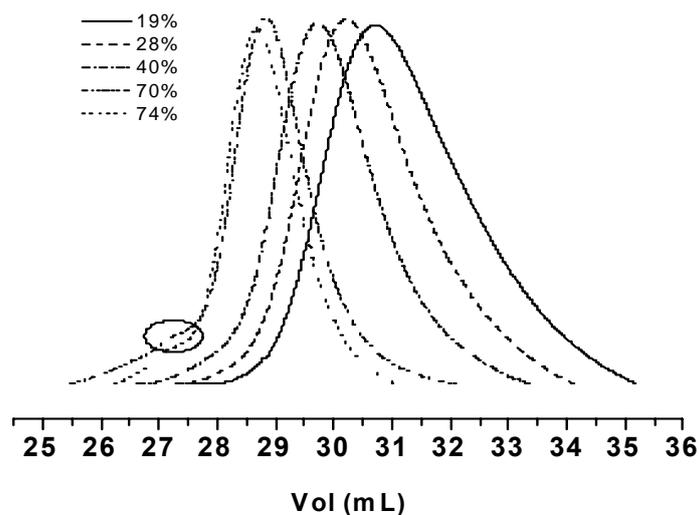


Figura 24: Cromatogramas a diferentes conversões do ETMA usando CPDB como agente transferência de cadeia

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos da polimerização RAFT do ETMA em diferentes tempos de reação.

Tabela 8: Preparação do precursor PETMA via polimerização RAFT.

Tempo (min)	Conversão %	M_n (g/mol)	M_w/M_n
220	19	7.800	1,20
250	28	10.100	1,15
300	40	12.500	1,14
450	70	19.400	1,12
500	74	20.700	1,08

a) M_n determinado por SEC (PS - padrão)

Para as duas últimas alíquotas (70 e 74% conversão) observaram-se reações de acoplamento de 4 e 6% respectivamente (ombro a menores volumes de eluição observado na Figura 22). Esses acoplamentos ocorrem pela combinação de dois radicais poliméricos levando à desativação do sítio reativo.

Em todas as reações de polimerização do ETMA realizadas nessas condições observou-se que a altas conversões ocorriam reações de acoplamento. Na tentativa de minimizar essas reações de acoplamento outras condições reacionais foram investigadas, conforme Tabela 9. A Figura 23 mostra os cromatogramas obtidos por SEC nas diferentes condições usadas na polimerização do ETMA.

Tabela 9: Polimerização RAFT do ETMA em condições otimizadas.

MAT	Razão [M ₀ :AIBN:AT].	T (°C)	Conversão %	Mn^{a)} (g/mol)	Acoplamento %
PETMA 1	300:1:2	60	68	15.600	4
PETMA 2	500:1:5	60	68	11.900	<2
PETMA 3	300:1:3	45	65	9.800	-

a) Mn determinado por SEC (PS - padrão)

Os resultados obtidos através de SEC indicaram para o PETMA 1 e PETMA 2 uma fração de polímero com massa molar correspondente a duas vezes a média das massas molares. Isto pode ser explicado devido a ocorrência de reações de terminação por acoplamento entre duas cadeias poliméricas. No entanto para o PETMA 3, quando a reação foi realizada na temperatura de 45 °C, não se observaram reações de terminação por acoplamento, indicando que quanto maior a espécie radicalar no meio reacional, maior a probabilidade de ocorrência desses acoplamentos (Figura 25).

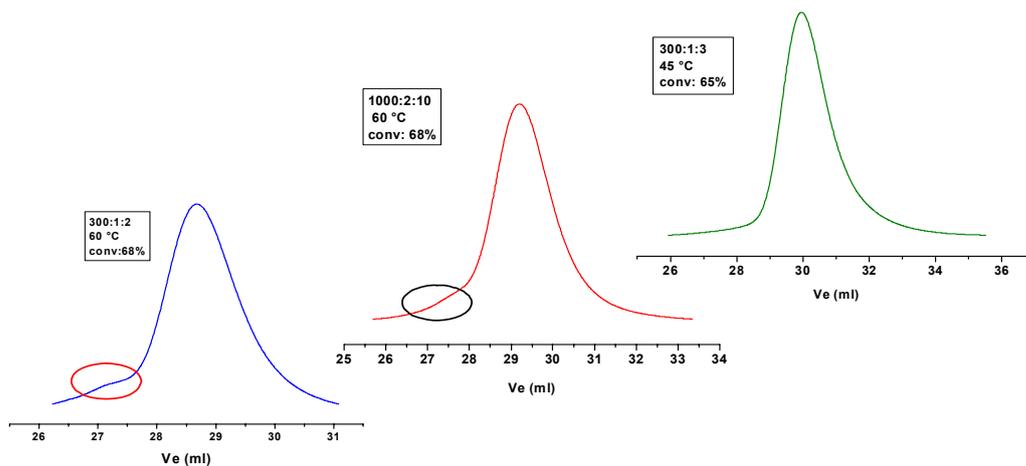
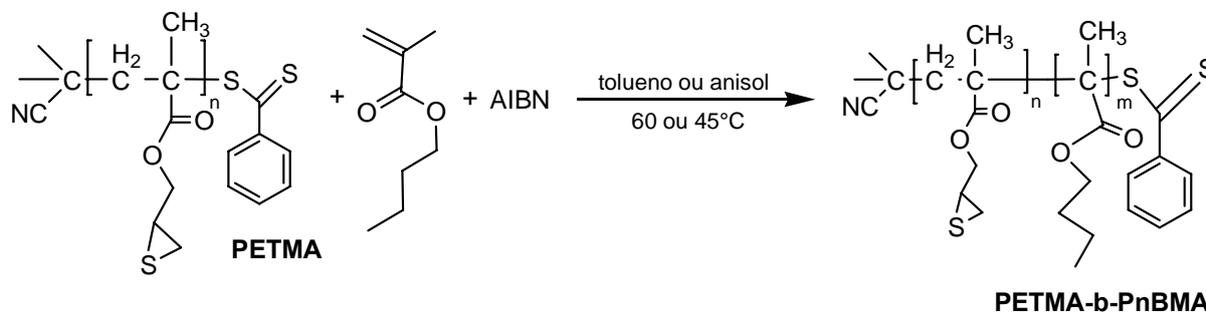


Figura 25: Cromatogramas da polimerização do ETMA em diferentes condições reacionais.

4.7.2. Síntese do dibloco PETMA-*b*-P*n*BMA

A síntese do dibloco PETMA-*b*-P*n*BMA foi realizada conforme esquema 22.



Esquema 22

As reações de copolimerização foram realizadas com os precursores PETMA (1) e PETMA (2) (Tabela 9). Por convenção, o PETMA (1) é o precursor da reação realizada a 60 °C, contendo 6% de reações de acoplamento. PETMA (2) é o polímero obtido a 45 °C, sem reações de acoplamento.

Inicialmente, a copolimerização do PETMA (1) e metacrilato de *n*-butila foi realizada em tolueno (70% em massa) a 60 °C na razão de 600:1:2

[M₀:AIBN:MAT]. PETMA, monômero, AIBN e tolueno (previamente seco) foram degaseificados sob argônio durante 20 minutos. Após o sistema foi deixado em banho de óleo a 60 °C e alíquotas foram retiradas periodicamente do meio reacional para determinar a conversão por RMN ¹H, assim como análises de SEC para acompanhamento da evolução da massa molar. A Figura 26 mostra os cromatogramas do copolímero obtido nessas condições. Pode-se observar o aumento da massa molar com a conversão (deslocamento para menores volumes de eluição) e, também, que as reações de acoplamento aumentam de 6% na primeira alíquota para 12% na última alíquota. Devido a essas reações de acoplamento a polidispersão também aumentou de 1,18 para 1,30, conforme mostra a Figura 27. A massa molar numérica média final do copolímero foi de 54.000 g/mol e a composição foi de 37 mol% de PETMA para 63 mol% de *Pn*-BMA, com rendimento praticamente quantitativo.

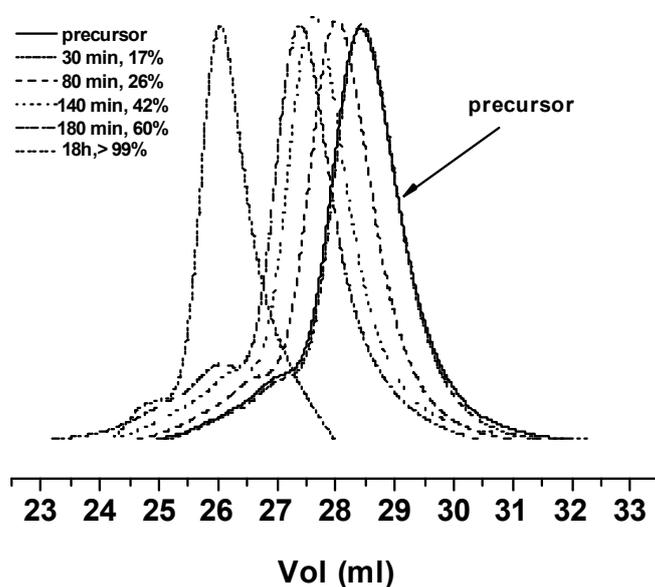


Figura 26: Cromatogramas do dibloco PETMA1-*b*-*Pn*BMA a diferentes conversões.

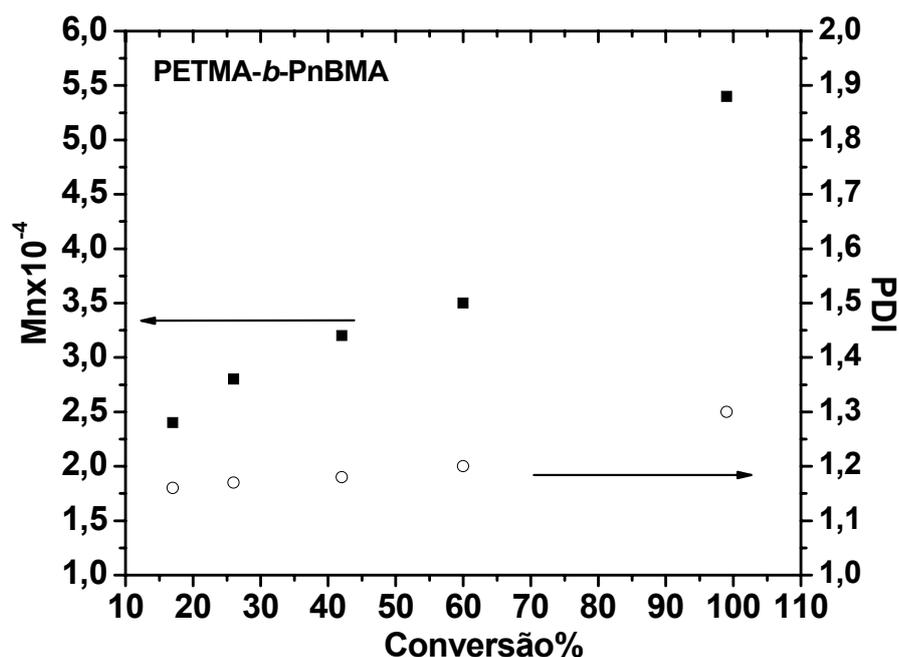


Figura 27: M_n e PDI em função da conversão para o dibloco PETMA-*b*-PnBMA usando o precursor PETMA 1

O mesmo dibloco PETMA-*b*-PnBMA foi obtido utilizando-se como precursor o PETMA (2). A polimerização do PETMA2-*b*-PnBMA foi realizada em anisol (50% p/v) a 45 °C na razão de 600:1:2 [M_o :AIBN:MAT]. Foi observado um aumento da massa molar com a conversão enquanto a polidispersão diminuiu, um comportamento de acordo com as previsões teóricas do mecanismo RAFT. Os polímeros apresentaram curvas monomodais até a conversão de 50%. No entanto, para longos tempos de reação e altas conversões observou-se um aumento na polidispersão (de 1,04 com 50% de conversão para 1,14 na alíquota de 75%), devido a reações de terminação por acoplamento (aproximadamente 7%). A Figura 28 mostra a variação da massa molar numérica média e distribuição das massas molares em função da conversão. Uma excelente concordância entre as massas teóricas e experimentais foi observada.

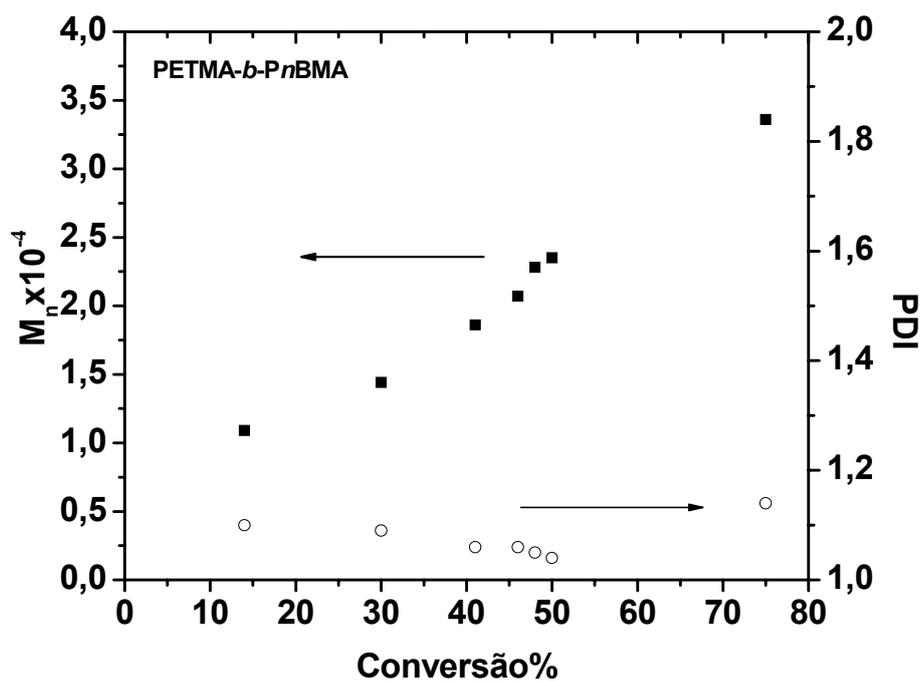


Figura 28: M_n e PDI em função da conversão para o dibloco PETMA-*b*-PnBMA usando o precursor PETMA 2

A Figura 29 mostra as curvas de SEC dos copolímeros junto com o precursor (PETMA2). A massa molar média final do copolímero foi em torno de 33.600 g/mol e a composição, determinado por RMN ^1H , foi de 30 e 70 mol% para PETMA e PnBMA, respectivamente (rendimento de 75%)

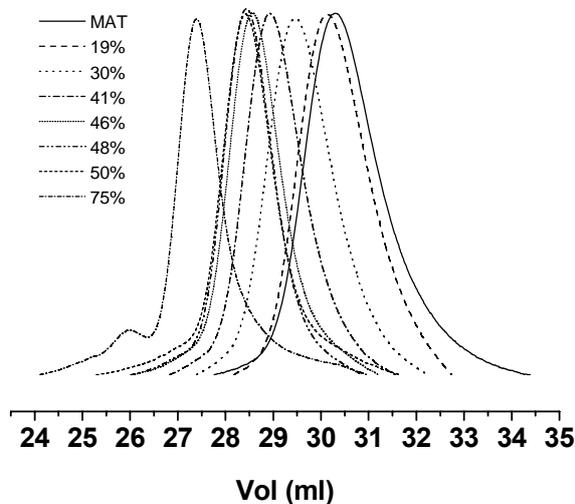


Figura 29: Cromatogramas do PETMA2-*b*-P*n*BMA a diferentes conversões

Para longos tempos de reação foi inevitável o aparecimento de reações de terminação por acoplamento, porém quando se usou o precursor completamente livre dessas reações se obteve polímeros com curvas monomodais até uma conversão de aproximadamente 50%.

As Figuras 30 e 31 mostram os cromatogramas de outras polymerizações do PETMA-*b*-P*n*BMA, os quais comprovam que nessas condições reacionais é possível obter diblocos com curvas monomodais até uma conversão de aproximadamente 50%. A reação correspondente à Figura 30 foi realizada a 45 °C, em solução (50% em anisol) na razão de 200:1:1: [M₀:AIBN:MAT]. Após 20 h de reação a conversão foi de 65%. O copolímero obtido apresentou uma massa molar numérica média (M_n) de aproximadamente 31.200 g/mol e uma polidispersão de 1,11 com uma composição final de 28 e 72 mol% (PETMA e P*n*BMA respectivamente). Observou-se que ocorreram aproximadamente 5% de reações de terminação por acoplamento. Na Figura 31 observam-se apenas traços de reações de acoplamento. Nesse caso, determinou-se através da análise de RMN ¹H uma conversão de 53% após 17 h de reação. A reação foi realizada

a 45 °C na razão de 300:1:2: [M_o:AIBN:MAT]. O copolímero obtido apresentou uma estreita polidispersão (1,04) e uma composição final de 32-68 mol% (PETMA e PnBMA respectivamente), com uma massa molar média de 28.300 g/mol.

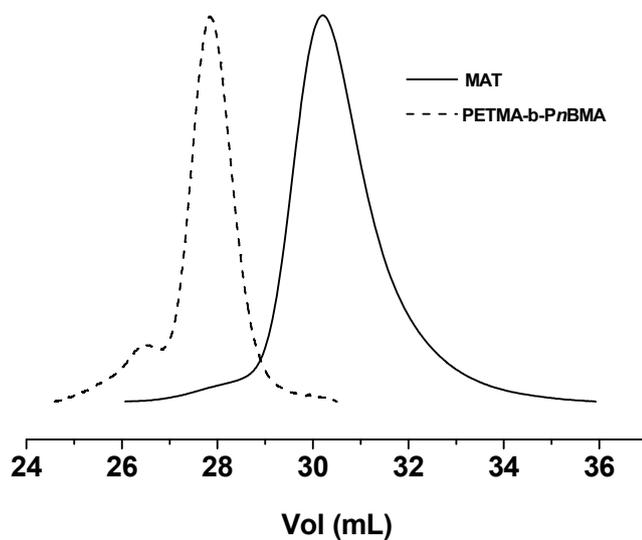


Figura 30: Cromatogramas do PETMA2 (precursor) e do dibloco PETMA-*b*-PnBMA na conversão de 65%.

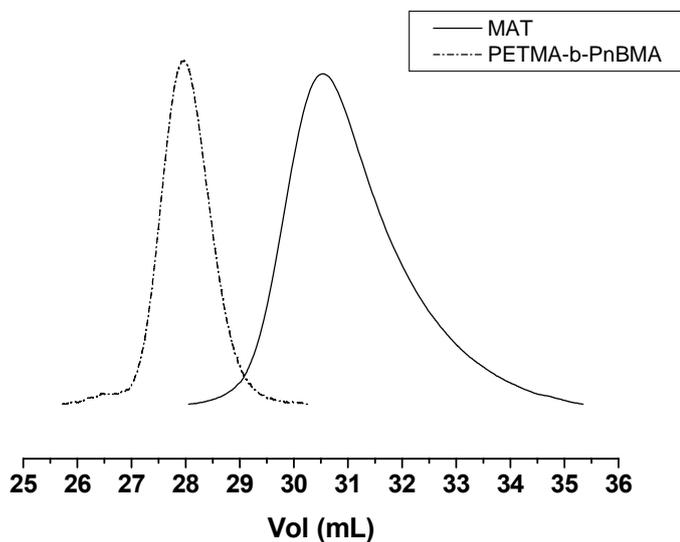


Figura 31: Cromatogramas do PETMA2 (precursor) e do dibloco PETMA-*b*-PnBMA na conversão de 53%.

A análise DSC do polímero PETMA-*b*-PnBMA apresentou apenas uma Tg em aproximadamente 50 °C. Considerando que o PETMA apresenta uma Tg de aproximadamente 80 °C e PnBMA a 20 °C pode-se inferir que o dibloco obtido apresenta miscibilidade entre seus componentes.

A Tabela 10 resume o resultado de algumas reações para o dibloco PETMA-*b*-PnBMA em diferentes condições reacionais

Tabela 10. Preparação do dibloco PETMA-*b*- P*n*BMA para a polimerização RAFT em tolueno a 60 °C.

MAT	Temp. (°C)	[M] % (p/v)	Solv.	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Razão ^{a)}	Acop ^{b)} (%)	Conv. (%)	Comp. ^{c)} (%mol ETMA)
PETMA-1 ^{d)}	60	40	tolueno	27.000	1,38	1000:1:5	12	53	58
PETMA-1	60	30	tolueno	54.000	1,30	600:1:2	12	99	37
PETMA-1	60	50	tolueno	44.000	1,25	1500:1:5	10	65	36
PETMA-2 ^{e)}	45	50	anisol	33.600	1,14	600:1:2	7	75	30
PETMA-2	45	50	anisol	35.000	1,21	300:1:2	10	60	25
PETMA-2	45	50	anisol	31.200	1,11	200:1:1	5	65	28
PETMA-2	45	50	anisol	28.300	1,04	300:1:2	-	53	32

a) M₀: AIBN :MAT

b)% de reações de acoplamento

c) composição de PETMA no bloco PETMA-*b*-P*n*BMA

d)PETMA-1 = MAT com 6% de acoplamento

e)PETMA-2 = MAT sem acoplamento

4.7.3. Síntese do dibloco PETMA-*b*-PMMA

O copolímero PETMA-*b*-PMMA foi obtido usando o PETMA (1) como macro agente de transferência a 60 °C em solução (50% em tolueno) na razão de 300:1:2 [M₀: AIBN: MAT]. Após 150 minutos a conversão foi de aproximadamente 50%. O copolímero final apresentou uma massa molar média de 31.500 g/mol, o que representa uma composição de aproximadamente 65 e 35 mol% para o PETMA e PMMA, respectivamente. A polidispersão foi em torno de 1,25. Observou-se uma fração de polímeros (em torno de 22%) de maior massa molar (aproximadamente duas vezes a massa molar média) indicando que ocorreram reações de acoplamento entre as cadeias poliméricas. A Figura 32 mostra os cromatogramas do dibloco PETMA-*b*-PMMA.

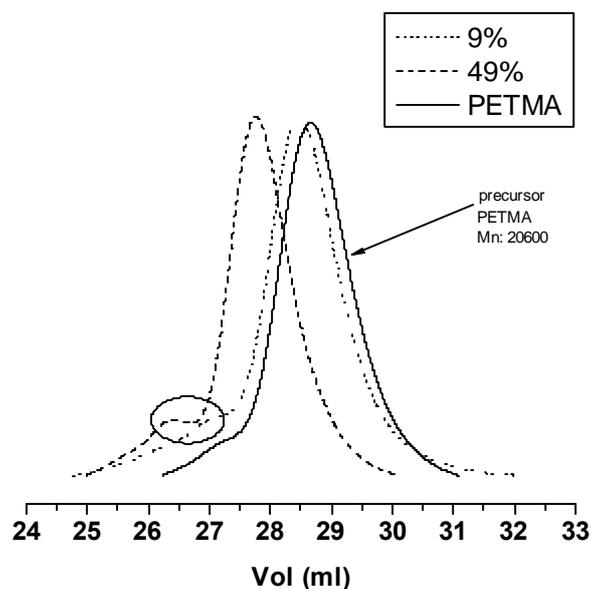


Figura 32. Cromatogramas do dibloco PETMA1-*b*-PMMA a diferentes conversões em tolueno a 60 °C

As mesmas condições anteriores foram utilizadas para a polimerização do copolímero PETMA-*b*-PMMA, isto é usando PETMA(2) como macro agente de transferência. A reação foi realizada em solução (anisol-

50%) a 45 °C, usando uma relação molar de 200:1:1: [M₀:AIBN:MAT]. Os cromatogramas estão mostrados na Figura 33. Nesse caso, observou-se apenas para a última alíquota (conversão de 68%) traços de reações de acoplamento (menos do que 2%).

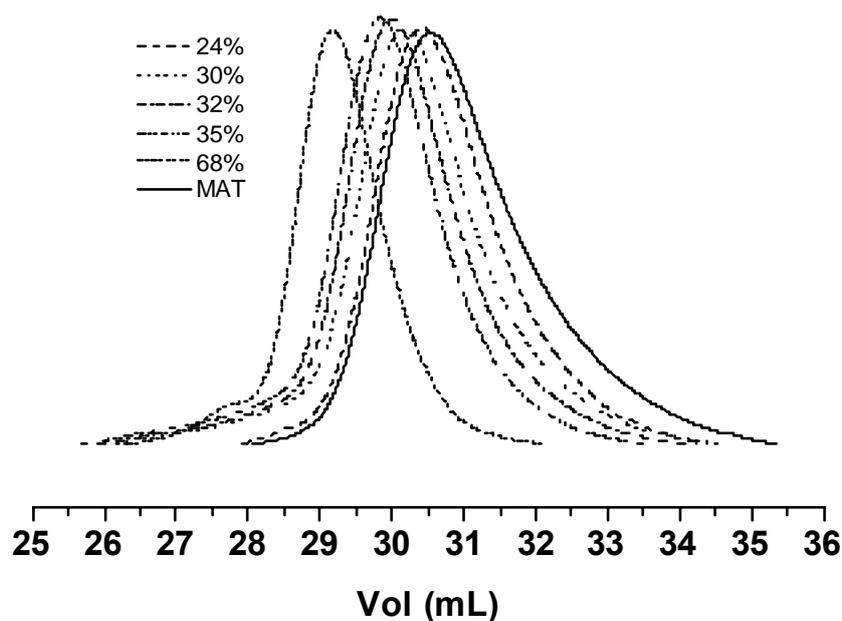


Figura 33: Cromatogramas do PETMA2 -b- PMMA a diferentes conversões nas polimerizações em anisol a 45 °C.

A Figura 34 mostra a evolução da massa molar numérica média e a distribuição das massas molares em função da conversão. A massa molar observada aumentou conforme as previsões teóricas, enquanto a polidispersão passou de 1,19 para 1,08 na última alíquota. A composição final do copolímero foi de aproximadamente 51 mol% de PETMA para 49 mol% de PMMA.

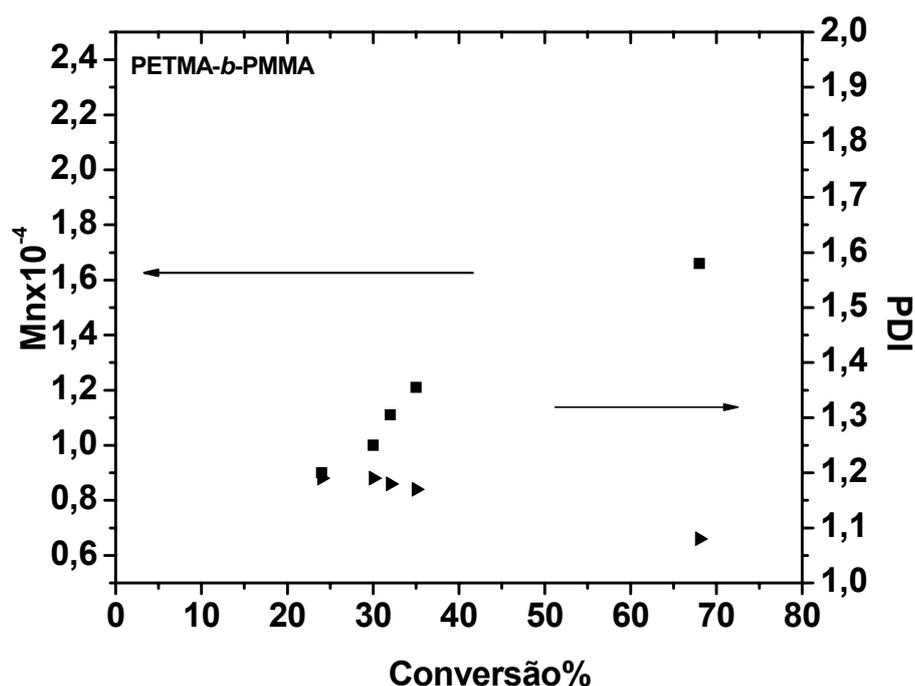
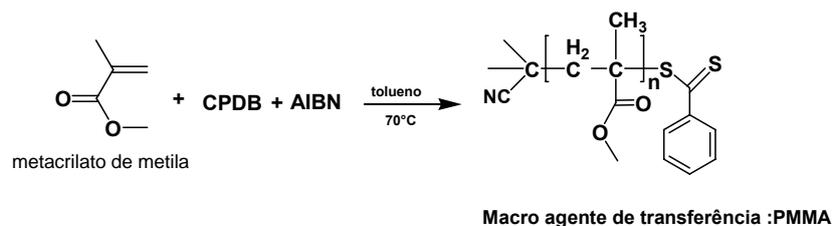


Figura 34: Massa molar numérica média e polidispersão em função da conversão do para o dibloco PETMA-*b*-PMMA.

4.7.4. Polimerização RAFT do metacrilato de metila (MMA) e sua utilização como macro agente de transferência (MAT)

A polimerização RAFT do metacrilato de metila (MMA) mediada por ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB) em massa (60 e 70 °C) e em suspensão (70°C) já foi estudada [85]. Em ambos os sistemas de polimerização, os autores obtiveram um bom controle da massa molar e de polidispersão a altas conversões, de acordo com as previsões teóricas.

Neste trabalho, o metacrilato de metila (MMA) foi sintetizado via RAFT para ser utilizado como MAT (Esquema 23). A reação foi realizada em solução (tolueno – 50%) a 70 °C na razão : 1500:1:5 [M_0 : AIBN: MAT]. Após 20 h de reação o meio reacional tornou-se completamente viscoso e a reação foi encerrada. A conversão calculada através de RMN ¹H foi de 78%.



Esquema 23

Os dados de SEC do polímero mostraram que as condições usadas na síntese resultaram um polímero com polidispersão estreita (1,03) e com uma massa molar teórica muito próxima da observada (23.600 e 24.900 g/mol, respectivamente). A Figura 35 mostra o cromatograma do PMMA.

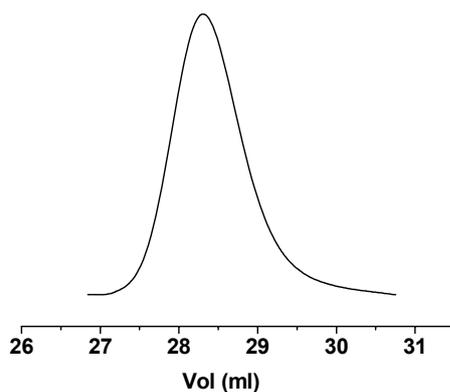
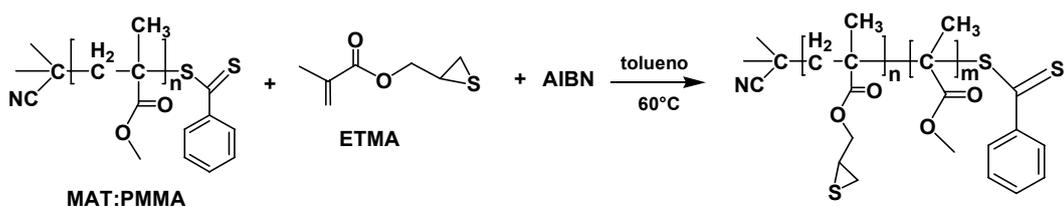


Figura 35: Cromatograma do PMMA (MAT).

4.7.5. Síntese do dibloco: PMMA-*b*-PETMA

O MAT PMMA foi utilizado para a obtenção do copolímero PMMA-*b*-PETMA (Esquema 24). A polimerização foi realizada em tolueno (70%) a 60 °C, usando uma relação molar de 1500:1:10 [M_o:AIBN:MAT:].



Esquema 24

Nas Figuras 36a e b são mostrados os gráficos de consumo do monômero em função do tempo e do aumento da massa molar numérica com a conversão. As linhas contínuas referem-se ao valor teórico. A linearidade das curvas confirma o comportamento vivo da copolimerização.

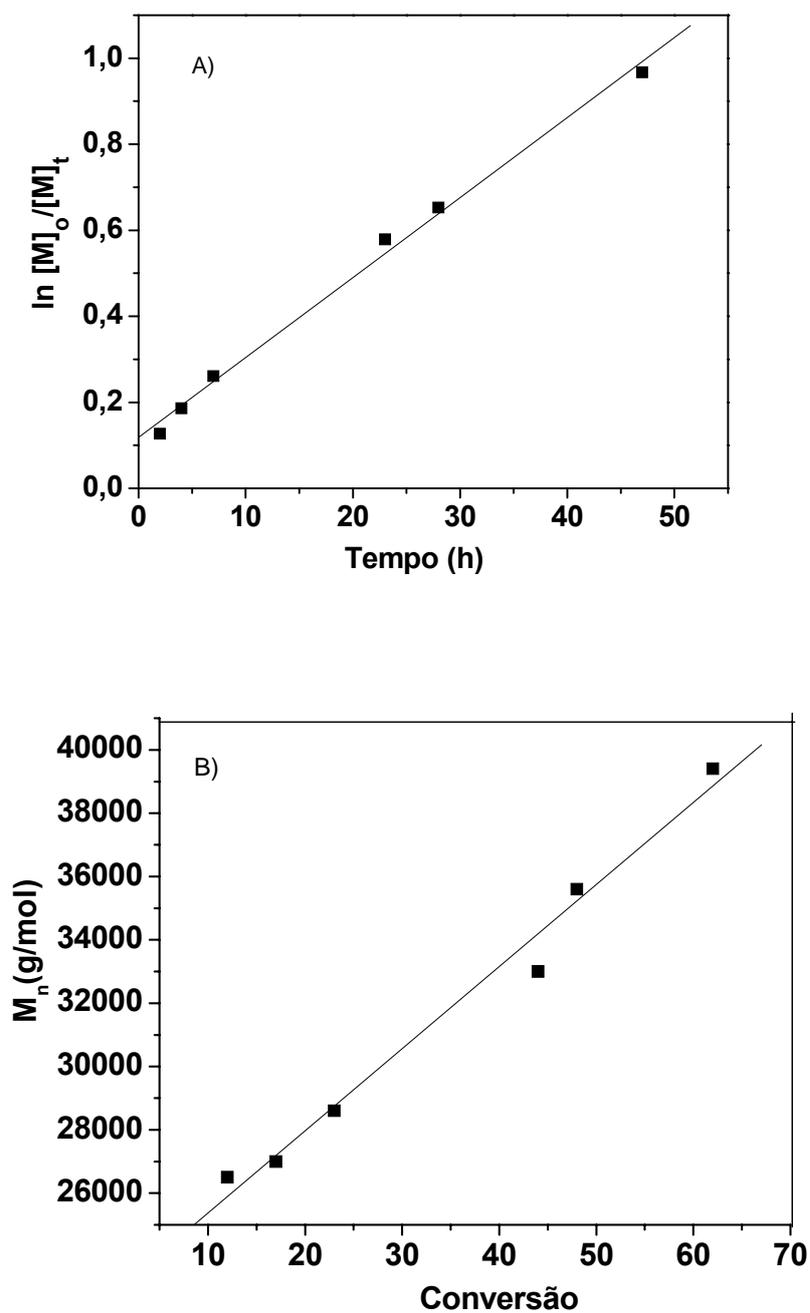


Figura 36. $\ln [M]_0/[M]_t$ em função do tempo (A) e massa molar numérica média em função da conversão (B) para o dibloco PMMA-b-PETMA em tolueno (70%) a 60 °C.

A probabilidade de formação de reações de terminação por acoplamento aumentou com a conversão do monômero, por essa razão a polidispersão também aumentou de 1,03 para a amostra com 12% de conversão para 1.34 quando a conversão foi de 62%. A composição final do copolímero foi de 44 e 56 mol% respectivamente para o PMMA e PETMA. A Figura 37 mostra os cromatogramas da reação do copolímero PMMA-*b*-PETMA a diferentes conversões.

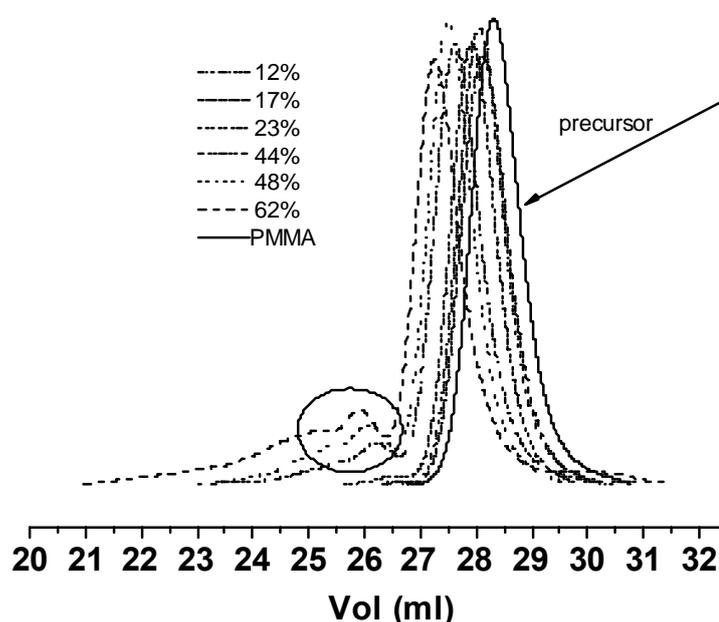


Figura 37: Cromatogramas do PMMA-*b*-PETMA obtidos com diferentes conversões em tolueno a 60 °C.

Nas condições usadas, observaram-se reações de terminação por acoplamento para conversões superiores a 23%.

Conforme investigação anterior, a diminuição das espécies radiculares no meio reacional tende a minimizar as reações de acoplamento. Por isso, outras condições reacionais para a síntese do dibloco PMMA-*b*-PETMA foram realizadas. A Figura 38 mostra os cromatogramas a diferentes conversões do dibloco PMMA-*b*-PETMA sintetizado a 45 °C em

anisol (50%) usando uma relação molar entre de 600:1:2 (M_0 : AIBN: MAT). Nessas condições observou-se que as reações de terminação por acoplamento para a última alíquota com 66% de conversão foram inferiores a 4%. A composição final do copolímero foi de aproximadamente 62 mol% de PMMA para 38 mol% de PETMA com rendimento de 66%.

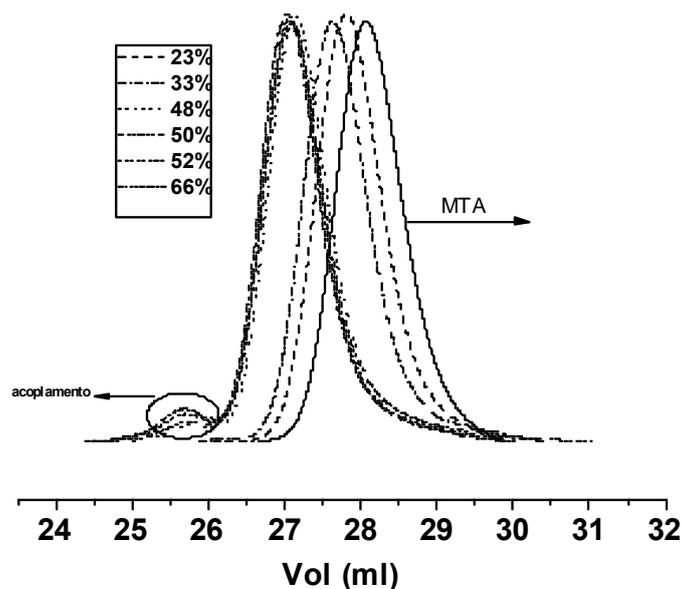


Figura 38: Cromatogramas do PMMA-b-PETMA obtidos com diferentes conversões em anisol a 45 °C.

Na Figura 39 é mostrado o gráfico da evolução da massa molar numérica média e a distribuição das massas molares em função da conversão. Observa-se que ocorreu um aumento da massa molar média com a conversão, enquanto a polidispersão diminuiu até uma conversão próxima de 50%. Nas últimas alíquotas a polidispersão aumentou devido aos polímeros com massas molares maiores formados pelas reações de terminação por acoplamento.

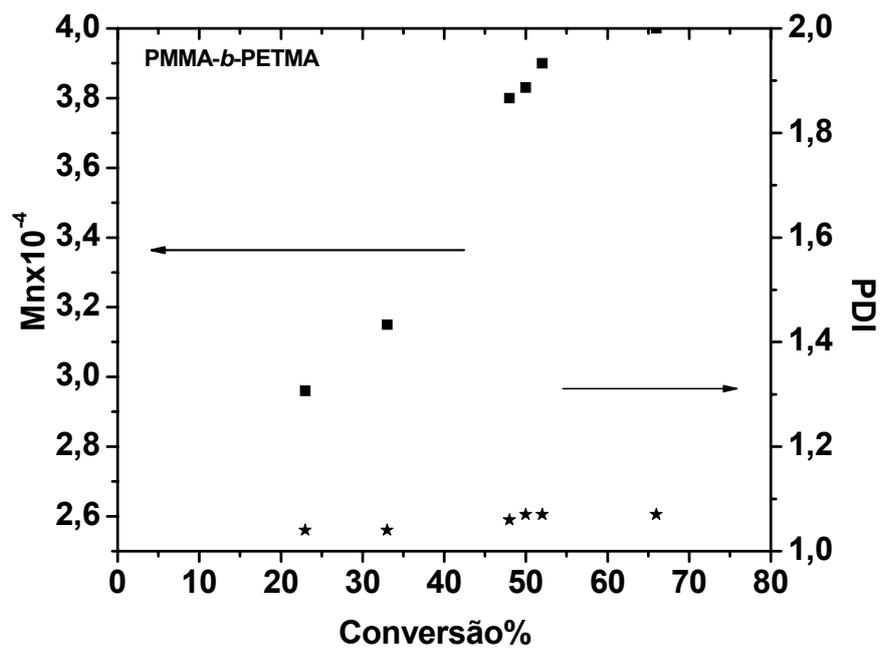


Figura 39: Massa molecular numérica média e distribuição das massas molares em função da conversão para o dibloco PMMA-*b*-PETMA.

A Tabela 11 mostra alguns resultados das reações de polimerização para o copolímero baseado em PETMA e PMMA.

Tabela 11. Preparação do dibloco baseado em PETMA e PMMA via polimerização RAFT em tolueno a 60 °C.

MAT	Temp. (°C)	Conc. % (Mon)	Solv.	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Razão ^{a)}	Acop ^{b)} (%)	Conv. (%)	Comp. ^{c)} (% ETMA)
PETMA-1 ^{d)}	60	50	tolueno	31.500	1,25	300:1:2	22	49	65
PETMA-2 ^{e)}	45	50	anisol	16.600	1,08	200:1:1	2	68	51
PMMA	45	50	anisol	40.000	1,07	600:1:2	4	66	38
PMMA	60	30	tolueno	39.400	1,32	1500:1:10	12	62	36

MAT- Macro agente de transferência - precursor

a) [M₀:AIBN:MAT]

b)% de reações de acoplamento

c)composição de PETMA no bloco PETMA-*b*-P*n*BMA

d)PETMA-1 = MAT com 6% acoplamento

e)PETMA-2 = MAT sem acoplamento

4.7.6. PETMA-*b*-PS

A reação de copolimerização do dibloco PETMA-*b*-PS foi realizada a 60°C em tolueno (50%) na razão molar 300:1:1 [M₀:AIBN:MAT]. Após 18h de reação a mistura tornou-se viscosa e a reação foi encerrada. O polímero foi dissolvido em THF e precipitado em hexano. A análise de SEC do copolímero final revelou uma curva bimodal, indicando que a formação do bloco não foi eficiente. Na Figura 40 é mostrado os cromatogramas do precursor e do copolímero final. O copolímero apresentou uma massa molar média de 19.400 g/mol para uma conversão em torno de 35% após encerrada a reação (calculada por RMN ¹H). A polidispersão observada ficou em torno de 1,3. Outras condições reacionais para o mesmo dibloco foram realizadas em diferentes temperaturas e solventes. No entanto, em todas as reações os polímeros apresentaram curvas bimodais, sendo a maior fração correspondente ao precursor. Provavelmente o radical metacroil não é reativo o suficiente para reagir com o estireno.

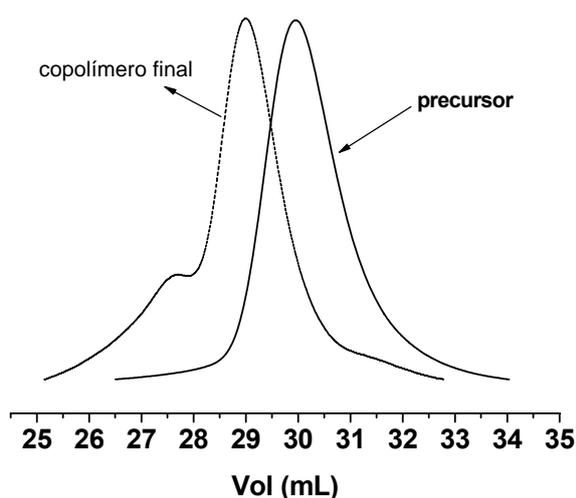
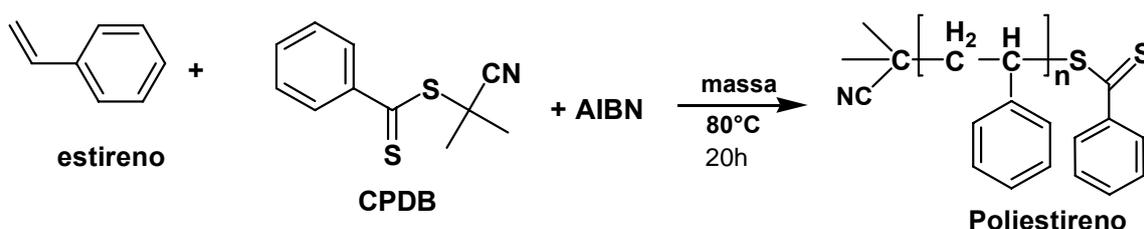


Figura 40. Cromatograma do PETMA-*b*-PS em tolueno, 60°C.

Na tentativa de obter um bloco com estrutura mais bem definida e uma polidispersão mais estreita realizou-se a reação utilizando o poliestireno como macro agente de transferência. Inicialmente, a polimerização do PS foi realizada nas condições mostradas no esquema 25. Obteve-se um polímero com massa molar numérica média em torno de 8.700 g/mol e a polidispersão em torno de 1,19.



Esquema 25: Síntese do Macro Agente de Transferência – PS

Na copolimerização do PS-b-PETMA observou-se também a formação de curvas bimodais e largas polidispersões (em torno de 1,6). Nesse caso, os radicais do ETMA devem se propagar mais rapidamente do que os radicais do poliestireno, formando homopolímeros (Figura 41). Após 3 h de reação na temperatura de 60 °C a mistura reacional tornou-se viscosa e a reação foi encerrada. A conversão observada (RMN 1H) foi de 47%.

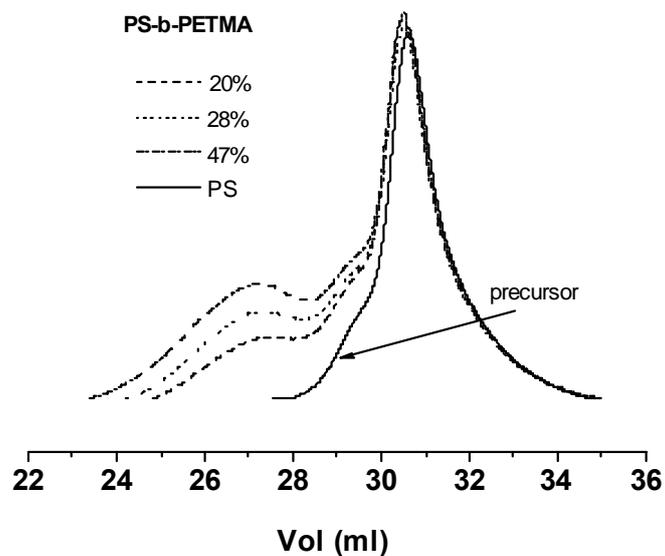


Figura 41: Cromatogramas do dibloco PS-b-PETMA obtido com diferentes conversões de reação.

O polímero final foi extraído com ciclohexano (60 °C) para a remoção do poliestireno homopolímero. O produto insolúvel foi analisado por SEC e mostrou uma larga polidispersão, característica de polimerização radicalar convencional conforme mostra a Figura 42. Através do RMN ^1H (Figura 43) observou-se os sinais do PETMA e em menor porcentagem (<10%) os sinais do PS, indicando que não ocorreu a formação do copolímero em bloco.

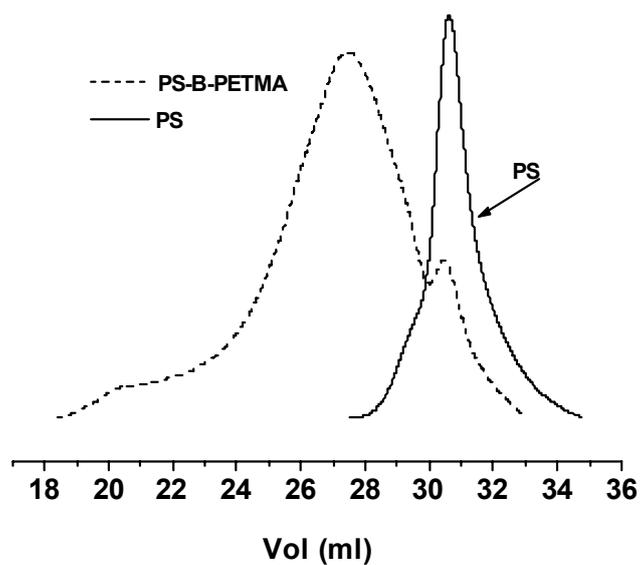


Figura 42. Cromatogramas do polímero PS-*b*-PETMA após tratamento com ciclohexano (60°C)

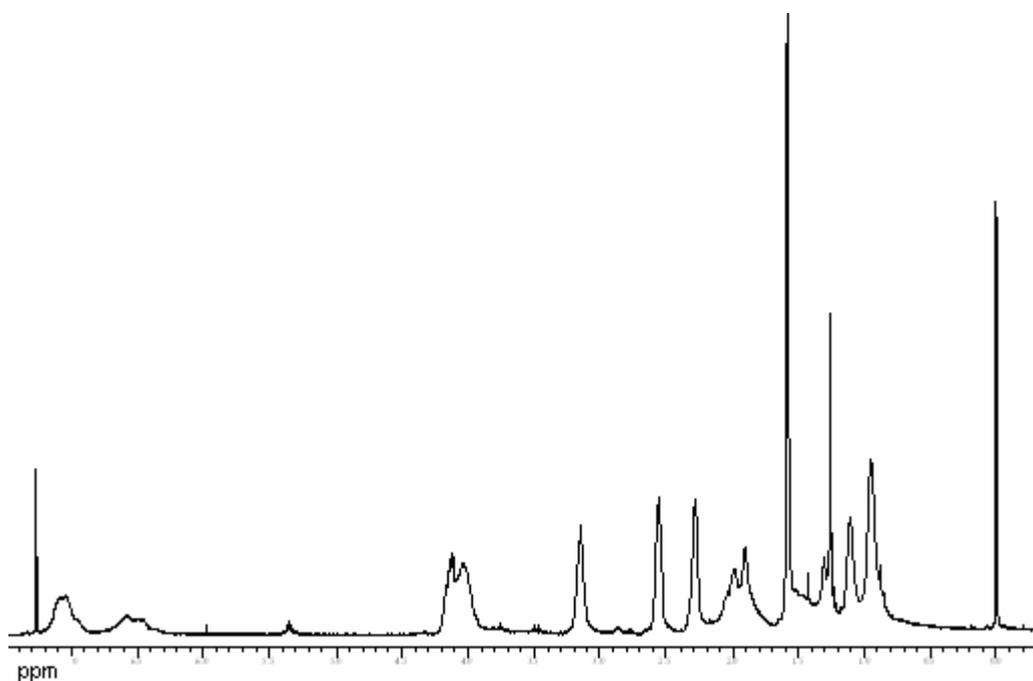


Figura 43. Espectro de RMN ¹H do PS-*b*-PETMA após tratamento com ciclohexano (60°C) (200MHz, CDCl₃).

4.7.7. Copolímeros anfifílicos

Pesquisas dirigidas para a síntese de copolímeros anfifílicos com estruturas definidas têm atraído à atenção e motivado pesquisadores do mundo inteiro na última década, devido ao grande campo de aplicações desses materiais [86].

Copolímeros em bloco contendo segmentos de ácido (met)acrílico são uma classe de compostos que reúnem características estruturais de polieletrólitos e surfactantes. Esses polímeros em solução aquosa possuem um grau de ionização dependente do pH e do comprimento iônico do bloco. Esse comportamento permite a utilização do poli(ácido acrílico) como um componente de características “inteligentes” na produção de materiais híbridos orgânicos e inorgânicos [87].

Com o objetivo de sintetizar copolímeros anfifílicos capazes de formar micelas foram realizados várias sínteses utilizando os monômeros ETMA, acrilato de *t*-butila (*t*BA), metacrilato de *t*-butila (*t*-BMA), metacrilato de 2-hidróxietila (HEMA) e ácido acrílico (AA).

4.7.7.1. Síntese do dibloco PETMA-*b*-PAA

A síntese do dibloco PETMA-*b*-PAA foi realizada a 45 °C em 1,4-dioxano (50% p/v) na razão molar 200:1:1: [M₀/MAT/AIBN]. Após 14h de reação a conversão observada por RMN ¹H foi > 90%. O polímero foi então dissolvido em THF e precipitado em éter etílico. Os polímeros obtidos após a precipitação tornaram-se insolúveis em solventes como CHCl₃, THF, MeOH, H₂O, dificultando a caracterização, provavelmente devido às fortes interações via ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos (-COOH) ou devido a reticulação do material (reação entre o grupo carboxílico e episulfeto). A composição final (teórica) do dibloco foi em torno de 50 mol% para cada bloco.

4.7.7.2. Síntese do dibloco PETMA-*b*-P*t*BA

Devido a dificuldade de caracterização do polímero PETMA-*b*-PAA foram utilizados monômeros acrílicos e metacrílicos protegidos com o grupo *t*-butila nas copolimerizações como uma estratégia interessante para a obtenção de copolímeros com o grupo ácido acrílico.

O acrilato de *t*-butila foi utilizado como comonômero na obtenção do dibloco PETMA-*b*-*t*BA. A reação foi realizada a 50 °C, na razão de 200:1:1 [M₀:AIBN:MAT] e concentração de 50% em anisol. A Figura 44 mostra os cromatogramas do precursor e do copolímero obtido. Após 23 h de reação, a conversão calculada através de RMN ¹H foi de 55%. No cromatograma do copolímero observam-se sinais de reações de acoplamento (aproximadamente 6%). A polidispersão foi de 1,14, enquanto a composição final do dibloco foi de 33-67mol% (PETMA-*b*-P*t*BA, respectivamente). A massa molar média do copolímero obtido foi de aproximadamente 27.440 g/mol.

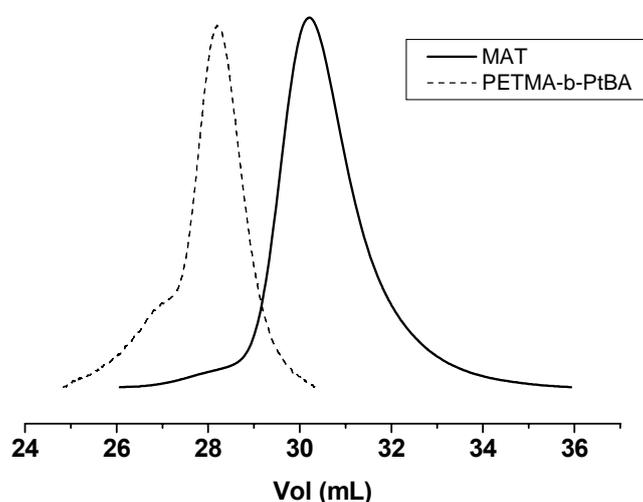


Figura 44: Cromatogramas do PETMA (precursor) e do dibloco PETMA-*b*-P*t*BA na conversão de 55%.

O dibloco PETMA-*b*-P*t*BA foi hidrolisado com ácido trifluoroacético (CF₃COOH) seguindo procedimento descrito na literatura [87]. Após a hidrólise o material tornou-se insolúvel. Provavelmente ocorreu abertura do

anel heterociclo em meio ácido, o que levou à reticulação do material polimérico.

4.7.7.3. Síntese do dibloco PETMA-*b*-P*t*BMA

O monômero metacrilato de *t*-butila (*t*-BMA) também foi utilizado com o objetivo de obter um dibloco anfifílico PETMA-*b*-PAA. A reação foi realizada a 45 °C, na razão de 400:1:2 [M₀:AIBN:MAT] e concentração de 50% em anisol. A Figura 45 mostra os cromatogramas do precursor e do copolímero obtido. Após 5,5 h de reação, a conversão calculada através de RMN ¹H foi de 55%. A polidispersão foi de 1,08, enquanto a composição final do dibloco foi de 48 e 52 mol% (PETMA-*b*-P*t*BMA, respectivamente). A massa molar média observada do copolímero obtido foi de 23.400g/mol, valor muito próximo do teórico (24.800).

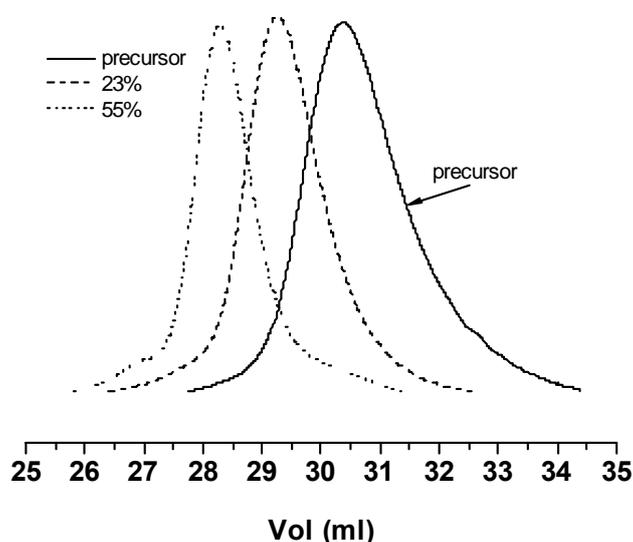


Figura 45: Cromatogramas do dibloco PETMA-*b*-P*t*BMA e do PETMA (precursor :M_n = 9800).

O resultado da análise térmica do copolímero PETMA-*b*-P*t*BMA, apresentou apenas uma T_g em torno de 109 °C indicando que os componentes apresentam miscibilidade.

Com o objetivo de se obter copolímeros com o grupamento ácido nas cadeias foi realizado a hidrólise dos grupos t-butila. A hidrólise foi realizada com excesso de ácido trifluoracético [88]. O material hidrolisado tornou-se insolúvel em solventes comuns como: THF, CHCl₃ e MeOH. É provável que devido às fortes interações via ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos (-COOH) tornaram o material polimérico insolúvel dificultando a caracterização.

4.7.7.4: Síntese do dibloco PETMA-*b*-PHEMA

O monômero HEMA também foi testado para a obtenção de copolímeros anfífilicos. O PETMA foi utilizado como MAT e o HEMA como comonômero. A reação foi realizada a 45 °C em solução (anisol-50%) na razão molar de 300:1:1[M₀:AIBN:MAT]. Alíquotas foram retiradas periodicamente para análise da conversão por RMN ¹H. Após 2,5h a conversão foi de 73%. A mistura tornou-se viscosa e a reação foi encerrada. O polímero precipitado em hexano tornou-se insolúvel em THF, MeOH, CHCl₃. As análises de SEC foram realizadas em N-metil-2-pirrolidona(NMP) (Figura 46). Obteve-se um polímero com massa molar numérica média de 39.000 g/mol e a polidispersão em torno de 1,30.

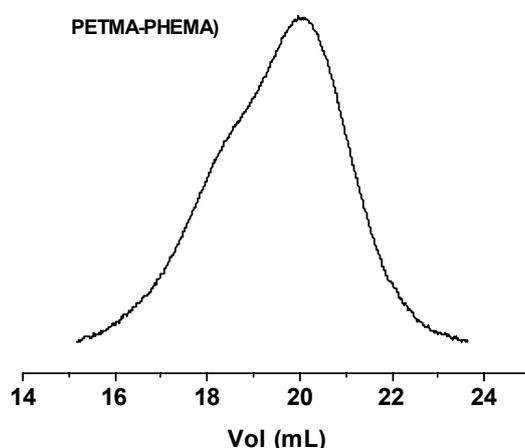


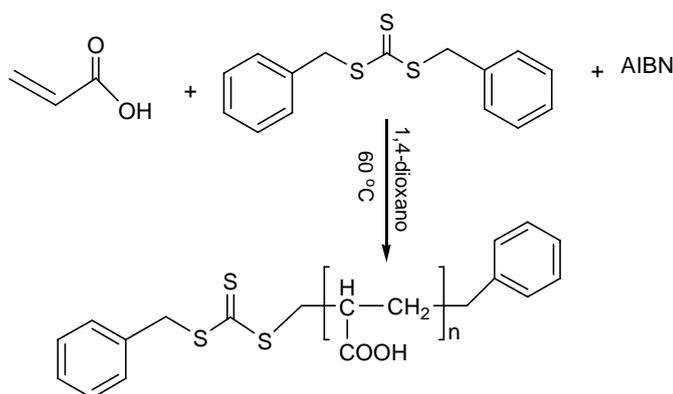
Figura 46. Cromatograma do dibloco PETMA-*b*-PHEMA.

Nas condições utilizadas, não foi possível obter copolímeros anfífilos com o monômero ETMA via RAFT. Outras condições deverão ser testadas já que estes materiais apresentam possibilidades de aplicações interessantes na área de nanobiotecnologia.

4.7.7.5. Síntese do PAA

Tendo em vista a obtenção de polímeros capazes de formar micelas para aplicação em nanotecnologia optou-se em sintetizar o PAA para ser utilizado como MAT em copolimerizações com acrilatos, uma vez que os testes reacionais com todos os metacrilatos testados resultaram em polímeros insolúveis.

A polimerização do AA foi realizada a 50 °C, em 1,4-dioxano (50%-v.v) usando o tritiocarbonato dibenzílico (DBTTC) como agente de transferência na razão molar de 1500:1:5 [M₀:AIBN:AT]. O agente de transferência DBTTC já se encontra disponível no comércio (fornecido pela Arkema) e é altamente eficiente para sua utilização como agente de transferência nas polimerizações de acrilatos [89]. A reação ocorreu conforme mostra o Esquema 26.



Esquema 26

O PAA foi purificado por dissolução em THF do produto reacional e precipitado em tolueno. O material obtido é insolúvel em THF e CHCl₃ após a

secagem. O polímero foi então dissolvido em água e caracterizado por SEC. Obteve-se polímeros de massa molar média (M_n) de 21.000 g/mol uma polidispersão de 1,19. A conversão calculada por RMN ^1H foi > 95%. A Figura 47 mostra o cromatograma do PAA.

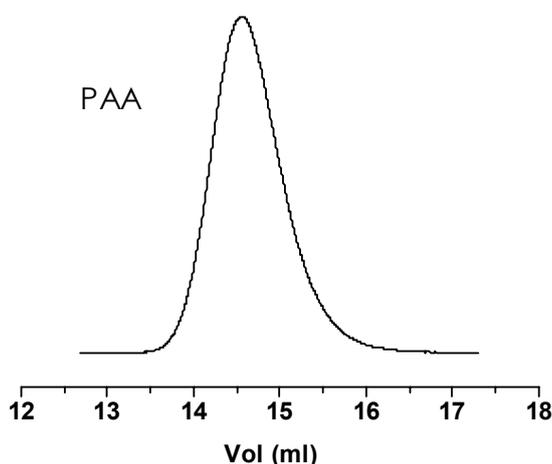


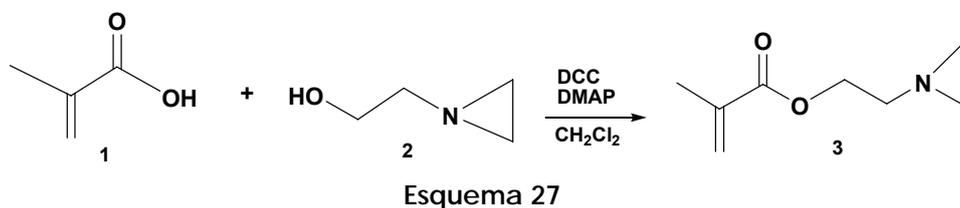
Figura 47: Cromatograma da polimerização RAFT do PAA em H_2O (0,1M de NaN_3 ; 0,01 M de NaH_2PO_4)

4.8. Síntese e polimerização de monômeros aziridínicos

Semelhante ao metacrilato de glicidila (GMA) e ao metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA), o metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA) é outro monômero bifuncional, que possui dois sítios polimerizáveis independentes; a ligação dupla do grupo metacrilato e o anel aziridínico. Esse composto pode sofrer polimerizações via radical livre ou aniônica, através da ligação dupla, assim como com espécies catiônicas através da abertura do anel. Os polímeros funcionalizados assim obtidos são de grande interesse como precursores sintéticos de copolímeros grafitizados, polímeros hidrofílicos, polieletrólitos, micelas, géis, e ainda podem ser usados como materiais, incluindo adesivos, revestimentos e resinas [43].

4.8.1. Síntese do metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA)

A síntese do monômero metacrilato de 2-aziridinil-1-etila foi realizada a partir de métodos convencionais de esterificação usando ácido metacrílico e 1-aziridinoetanol na presença de dicitclohexilcarbodiimida (DCC), DMAP em diclorometano [53-55], conforme mostra o esquema 27. O produto metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (3) foi obtido com rendimento de 55%.



A Figura 48 mostra o espectro de RMN ^1H do AZMA com os respectivos assinalamentos dos hidrogênios.

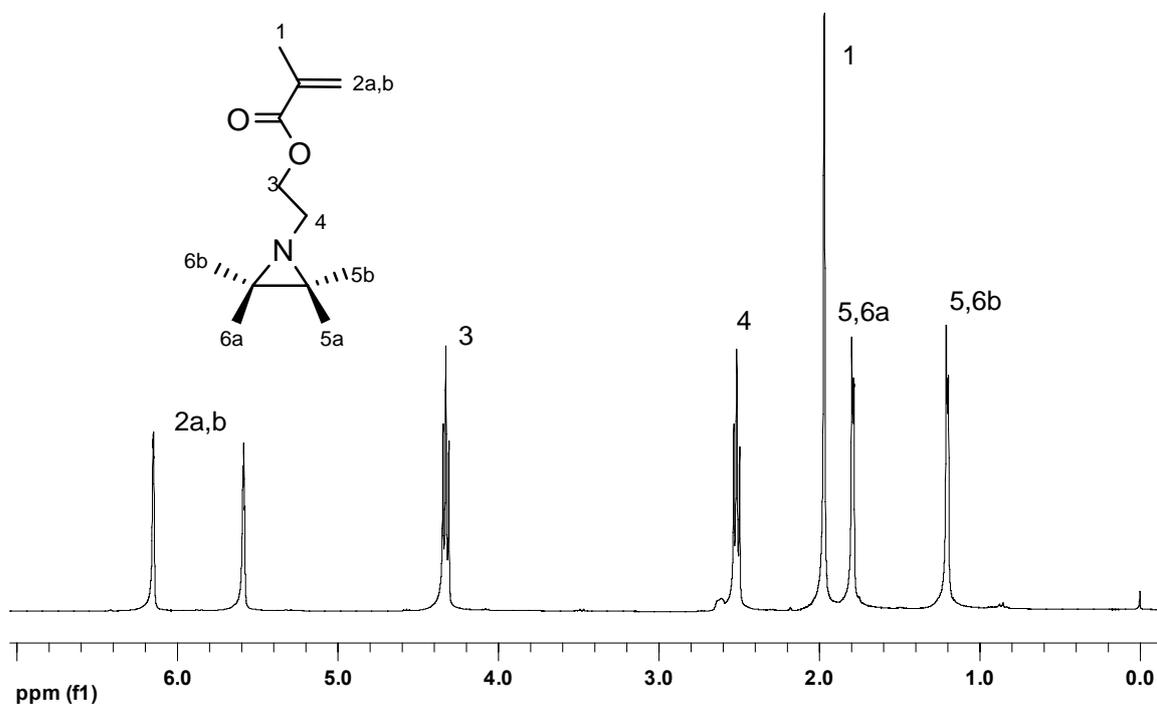


Figura 48: Espectro de RMN ^1H do AZMA (300MHz, CDCl_3)

4.8.2. Polimerização radicalar convencional do 2-aziridinil-1-etila (AZMA)

A polimerização radicalar em solução do metacrilato de 2-aziridinil-1-etila foi realizada entre 60-70 °C durante 24 horas, usando AIBN como iniciador e benzeno como solvente. A tabela 10 mostra os resultados obtidos na polimerização do AZMA. O rendimento da reação de polimerização variou de 55 a 80%. Entretanto, somente o polímero 2 apresentou solubilidade em solventes orgânicos permitindo a sua caracterização através de SEC e RMN.

Observou-se que os polímeros, logo após a polimerização apresentavam solubilidade em diferentes solventes, o que não foi constatado após algum tempo de armazenamento, dificultando a caracterização dos mesmos. Este fato foi relacionado com uma possível reticulação do material, através da abertura do anel aziridínico da cadeia polimérica.

Tabela 12: Polimerização radicalar do monômero AZMA

Polímero	[I]/[M]	Mn ^{a)} teórico (g/mol)	Rendimento (%)	M _n (g/mol)
1	0,0286	8.750	80	--- b)
2	0,0152	16.500	77	32000 (1,60)
3	0,0085	29.500	55	---b)

a) calculado a partir da expressão: $([M] / 2[I]) \cdot MM$. Considerando que a eficiência do iniciador radicalar é 1.

b) não pode ser determinado experimentalmente.

Na Figura 49 é mostrado o espectro de RMN-1H do polímero com os respectivos assinalamentos.

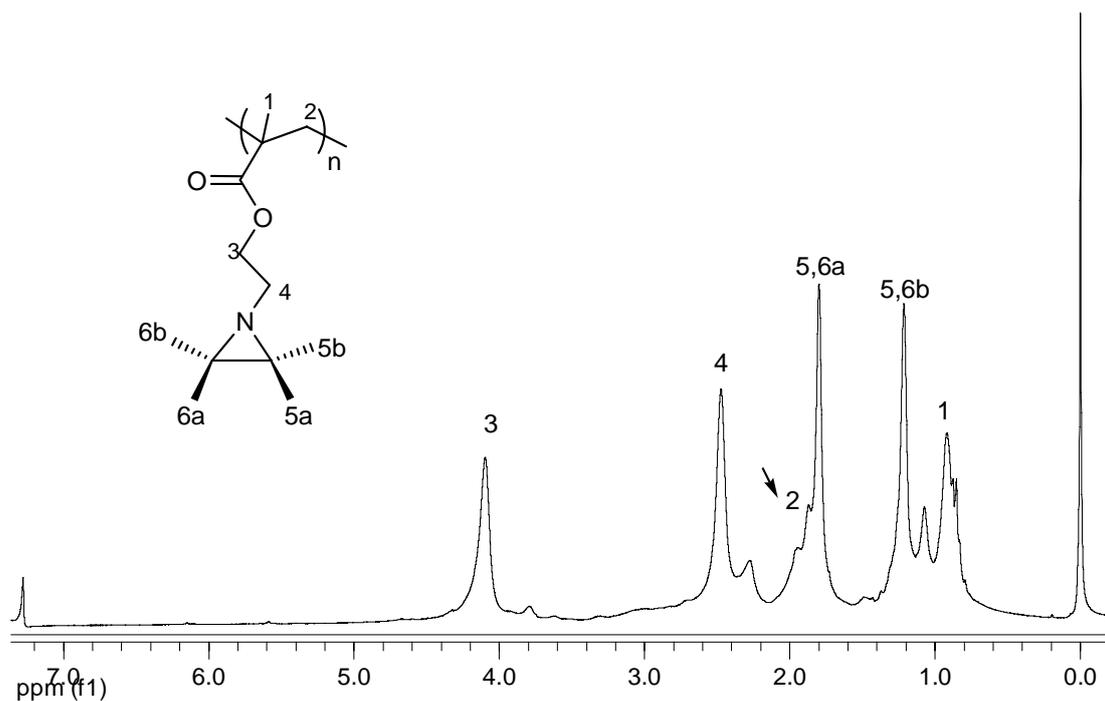


Figura 49: Espectro de RMN-¹H do P(AZMA)- (200MHz, CDCl₃)

O sinal a 4,1 ppm é referente aos hidrogênios metilênicos do carbono ligado ao oxigênio e o sinal a 2,5 ppm aos hidrogênios metilênicos do carbono ligado ao nitrogênio. Na região entre 1–2 ppm aparecem os sinais relativos aos demais hidrogênios, entretanto os valores de integração das áreas indicam a ocorrência de reações de abertura do anel, o que pode ser também comprovado através do espectro de infravermelho pelo aparecimento de uma banda em 3500 cm⁻¹ característica do estiramento axial N-H (Figura 50).

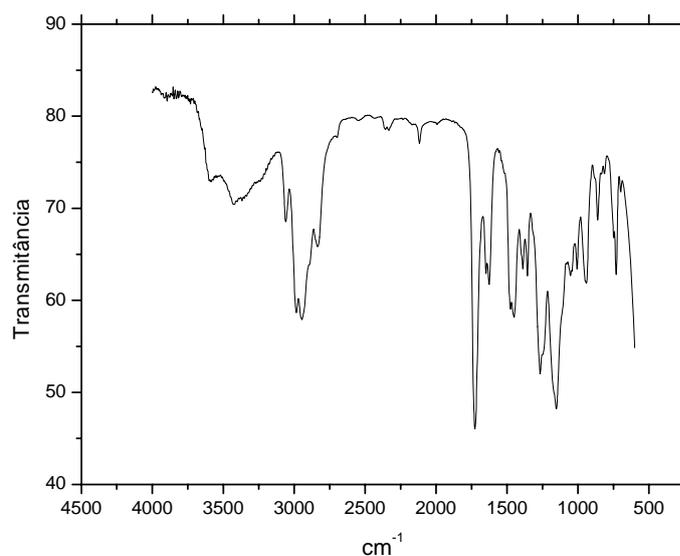


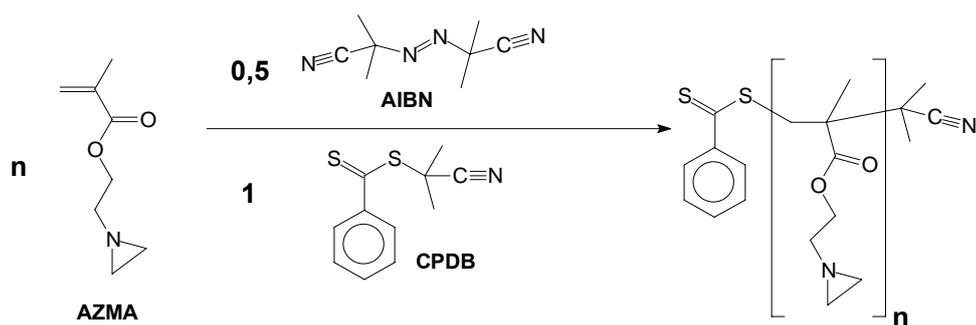
Figura 50: Espectro de IV do poli (metacrilato de 2 aziridinil-1-etila) (filme) sobre NaCl.

4.8.3. Polimerização radicalar controlada do AZMA

A partir desses resultados foram realizados estudos para a obtenção de polímeros através das técnicas de polimerização radicalar controlada.

A polimerização ATRP do monômero AZMA foi realizada a temperatura ambiente e 60 °C na razão molar: 100:1:1:1 [M₀/CuBr/PMDETA/EBiB]. Em ambos os casos obtiveram-se polímeros reticulados em menos de 1h de reação. Isto pode ser explicado devido ao caráter ácido do complexo de cobre, o qual provavelmente promove a abertura do anel aziridínico, num processo semelhante ao observado para o ETMA [90]

No entanto, via polimerização RAFT polímeros solúveis em solventes comuns como THF e CHCl₃ foram obtidos. As reações foram realizadas a 50 e 70 °C, em tolueno (50%p/v), em diferentes razões molares, usando CPDB como agente de transferência de cadeia (Esquema 28).



Esquema 28

A Tabela 13 mostra os resultados da polimerização RAFT do AZMA em diferentes condições. As massas molares foram calculadas por RMN-¹H e uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais foi obtida. Sob essas condições não foi observado nenhuma reticulação durante a polimerização.

Um período de inibição foi observado em todas as polimerizações, mas é mais pronunciado na reação R1, devido a maior concentração do agente de transferência (CPDB) associada com a baixa temperatura utilizada na reação (50 °C), que pode ser observado no gráfico da cinética do consumo do monômero em função do tempo (Figura 51). Esse período inicial sem nenhuma polimerização (em torno de 2h) é comum em RAFT [72] devido à ocorrência de combinações de radicais tiocarbonílicos no estágio inicial da polimerização. Esses radicais são formados por reações entre o agente de transferência e espécies produzidas a partir do AIBN.

Como esperado, a reação conduzida a temperatura mais alta (70°C - R3) e mesma relação molar de M_0/AT , foi mais rápida do que a R2.

Tabela 13: Polimerização RAFT do AZMA em diferentes temperaturas e concentrações de CPDB.

[M]/[CPDB]/[AIBN]	T (h)	Rend ^{a)} %	M _n ^{a)} (g/mol)	M _n teor. (g/mol)
R1 100:1:2 T=50 °C	2,5	1	260	80
	3,5	4	500	319
	7	15	1.120	1.196
	8	18	1.380	1.435
	9	23	1.680	1.833
	24	84	5.720	6.695
R2 600:1:2 T=50 °C	1	2	1.275	934
	3	11	6.450	5.139
	4	15	6.330	7.008
	5	24	9.460	11.213
	6	33	15.300	15.418
	7	41	21.690	19.156
	9,5	43	22.230	20.090
R3 600:1:2 T=70 °C	1	4	200	1.869
	2,5	15	7.400	7.008
	3,5	26	10.400	12.148
	4,5	43	16.800	20.090
	5,5	58	29.300	27.098
	7	72	32.200	33.639

a) determinado por RMN-¹H

O caráter vivo da reação pode ser observado na Figura 52, a qual mostra a evolução da massa molar em relação a conversão. Observou-se um aumento linear da massa molar numérica média com a conversão, comportamento de acordo com o mecanismo da polimerização radicalar viva.

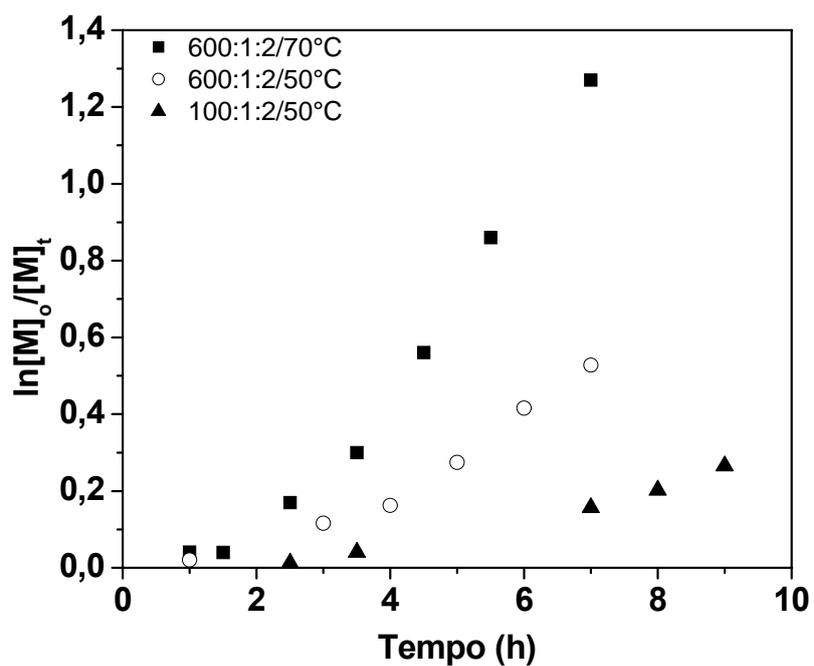


Figura 51. Polimerização RAFT do AZMA em diferentes temperaturas e razões molares.

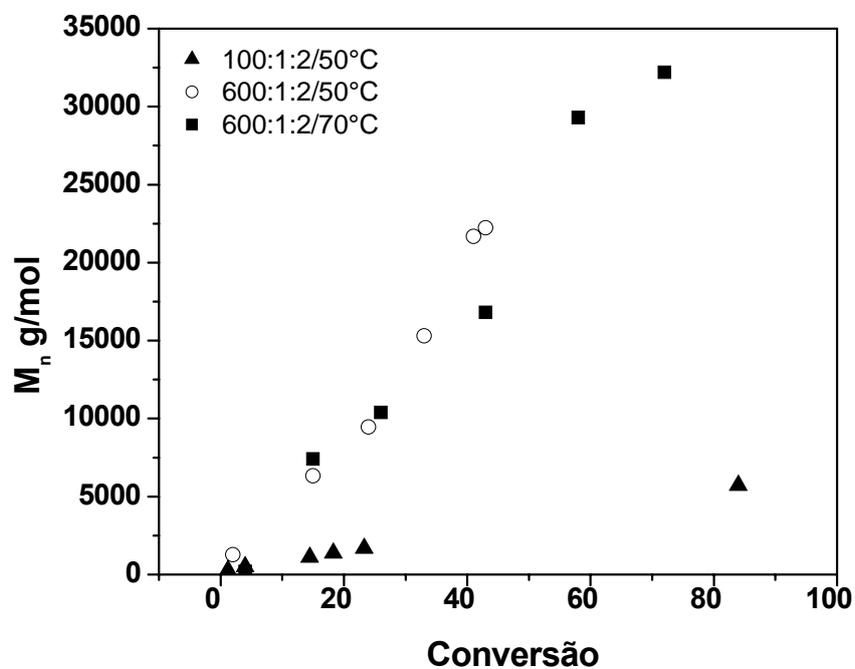
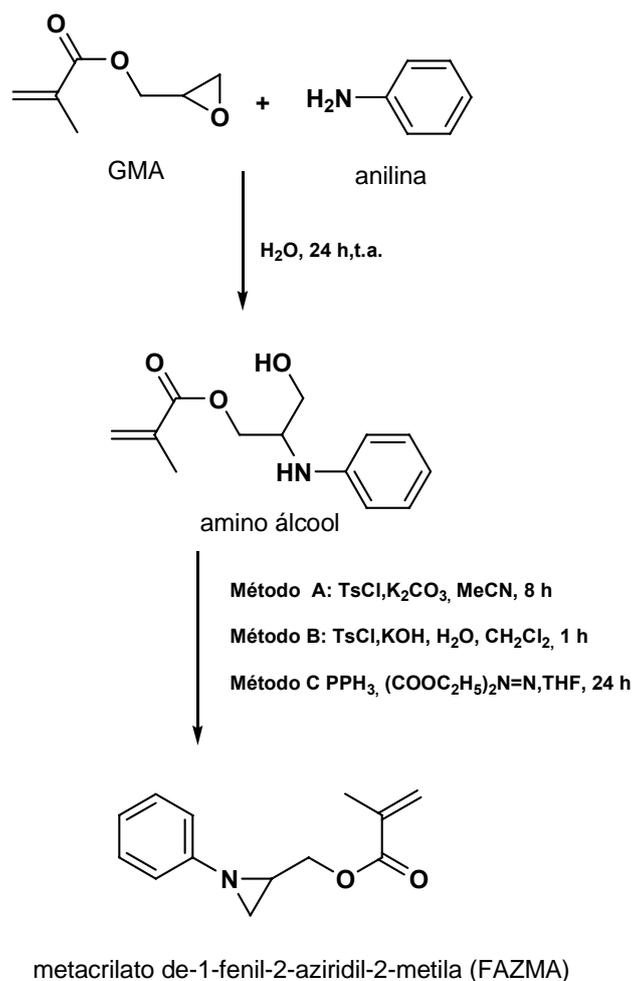


Figura 52: Evolução da massa molar (calculada por RMN 1H) em relação a conversão para a polimerização RAFT do AZMA.

4.8.4. Síntese do metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA)

O metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA) foi sintetizado com o objetivo de obter um monômero aziridínico de maior estabilidade para a preparação de materiais poliméricos. O composto é inédito na literatura e foi obtido a partir do metacrilato de glicidila (Esquema 29). A síntese ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa ocorreu a abertura do anel epóxido na presença de anilina e água levando à formação do amino álcool com rendimento quantitativo. Na segunda etapa ocorreu a aziridinação do amino álcool. Para as reações de fechamento de anel foram empregados três métodos. Os métodos A e B foram realizados na temperatura ambiente usando cloreto de tosila (TsCl) em meio básico (K_2CO_3 ou KOH). Essas reações levaram a vários subprodutos de polaridades semelhantes, os quais dificultaram a purificação. Ambos procedimentos resultaram no monômero aziridínico FAZMA com rendimentos de aproximadamente 30%. Na presença de KOH é possível que tenha ocorrido reações de saponificação do grupo éster, devido ao meio fortemente básico. Os melhores rendimentos foram obtidos quando a aziridinação foi realizada utilizando como reagentes trifenilfosfina (PPh_3) e dietilazocarboxilato (DEAD) de acordo com o procedimento descrito na literatura [90-92]. O produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica-gel usando hexano/acetato de etila (90:10) como solventes. Obteve-se um rendimento de 50%.



Esquema 29

O produto obtido manteve-se estável durante o armazenamento, não sendo observado abertura do anel aziridínico. A estrutura química do monômero resultante foi caracterizada por RMN ^1H e ^{13}C . As Figuras 53a-b mostram os espectros de RMN ^1H e ^{13}C , respectivamente, do monômero com os respectivos assinalamentos.

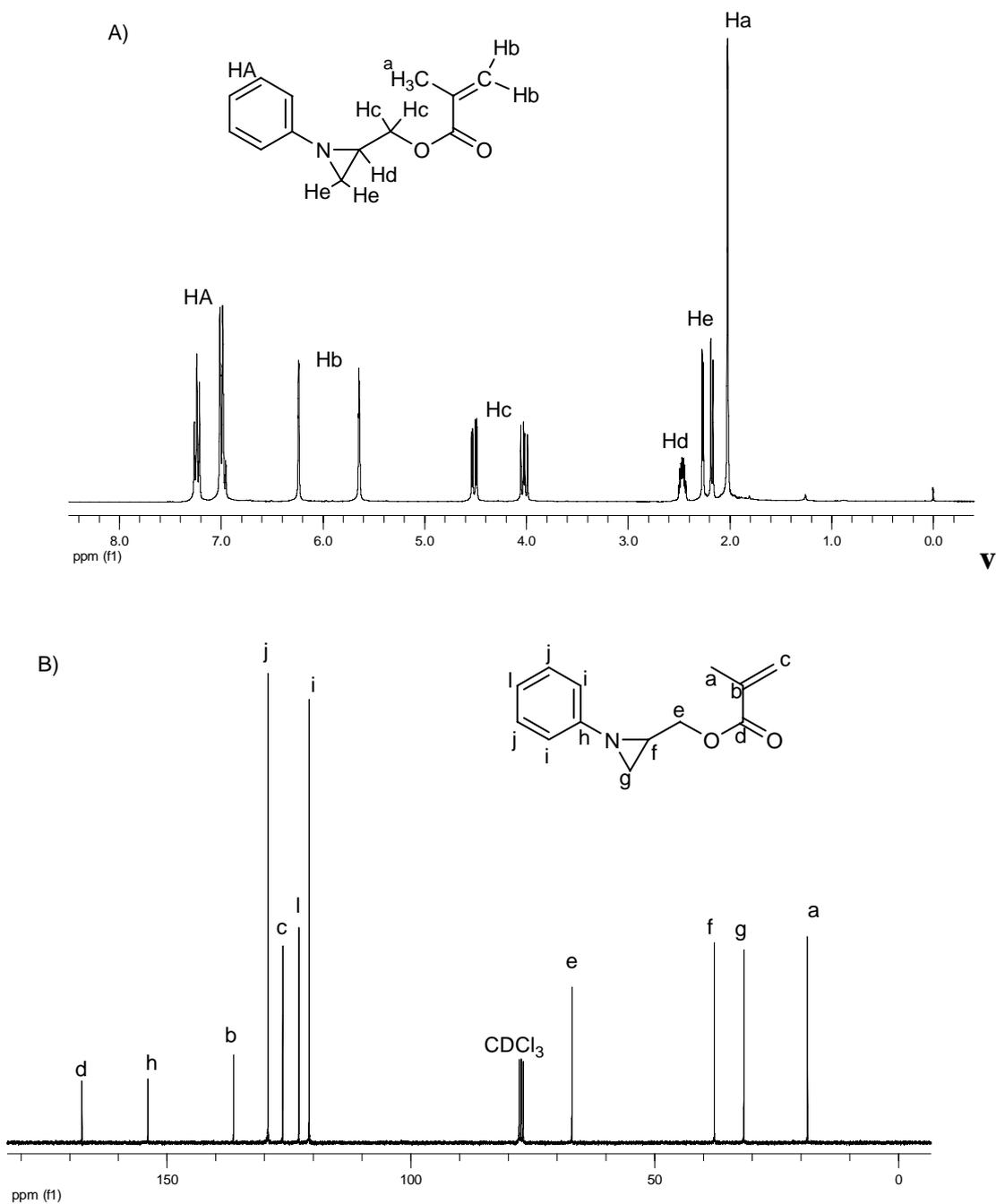


Figura 53: Espectros de RMN ^1H (A) e ^{13}C (B) do metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA) (75,4MHz, CDCl_3)

A síntese de aziridinas a partir de amino álcoois relatadas na literatura também mostra rendimentos moderados. Subprodutos (carbamatos) são formados em quantidades consideráveis devido à reação entre o amino álcool e o DEAD. Na purificação, normalmente, são necessárias repetidas colunas cromatográficas para remover o óxido de

trifenilfosfina, o qual diminui consideravelmente o rendimento [93]. Por causa disso, tentou-se substituir o composto azo DEAD por DIAD (diisopropilazodicarboxilato), o qual poderia diminuir a formação do óxido de trifenilfosfina. Infelizmente, não foi observada significativa melhora no rendimento da reação.

4.8.5. Polimerização radicalar do metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA)

A polimerização radicalar do FAZMA foi realizada através de métodos convencionais em tolueno e atmosfera inerte, utilizando AIBN como iniciador na temperatura de 65 °C durante 20h. As distribuições das massas molares foram de 1,8 e rendimentos em torno 75% foram obtidos (Tabela 14).

Tabela 14: Polimerização radicalar do FAZMA

AIBN (mg/mL)	Rendimento (%)	Mn ^{a)} (g/mol)	Mw/Mn
0,075	73	28.800	1,8
0,25	75	12.600	1,8

a) Mn determinado por GPC (PS_padrão)

Os polímeros foram caracterizados por RMN ¹H, ¹³C e SEC. O produto obtido apresentou excelente solubilidade em diversos solventes tais como tolueno, clorofórmio e tetraidrofurano; e manteve-se estável durante o armazenamento. Estes resultados indicam que a introdução do grupo aromático tende a diminuir a reatividade do anel aziridínico, evitando reações de abertura do anel e formação de produtos indesejáveis. A Figura 54 mostra o espectro de RMN ¹H., os sinais correspondentes à ligação dupla do metacrilato em 5,6 e 6,2 ppm não foram observados, enquanto os sinais entre 1,9 e 2,5 ppm foram preservados. Isto indica que a polimerização ocorreu apenas através da ligação dupla, sem abertura do anel aziridínico.

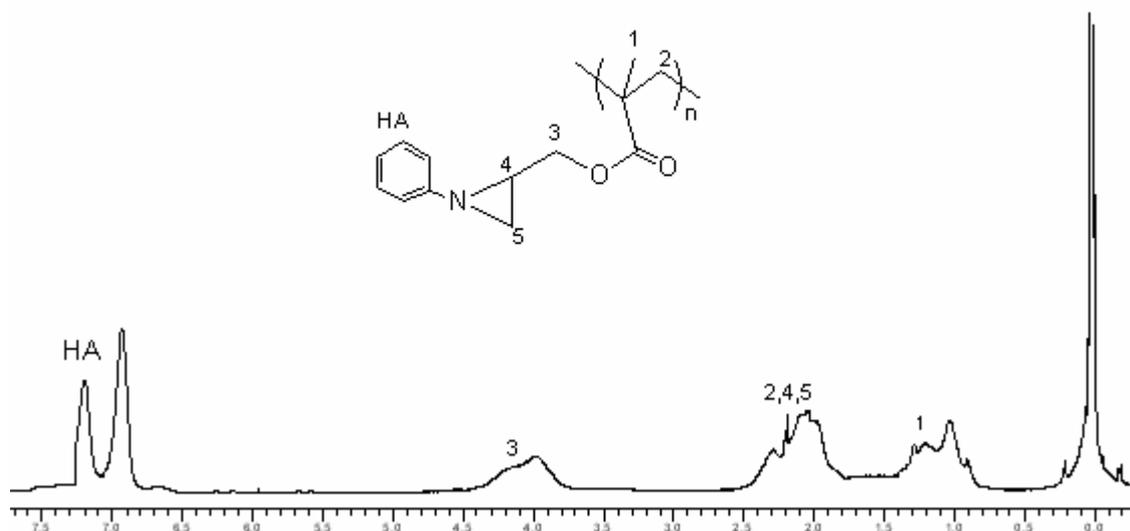


Figura 54: Espectro de RMN ¹H do PFAZMA (300MHz, CDCl₃).

O sinal alargado em torno de 4 ppm é referente aos hidrogênios metilênicos do carbono ligado ao oxigênio. Entre 1 e 1,5 ppm aparecem os sinais relativos aos hidrogênios da metila da cadeia polimérica. Na região entre 7-8 ppm aparecem os sinais correspondentes aos hidrogênios do anel aromático. Os sinais entre 2 e 2,5 ppm correspondem aos hidrogênios do carbono do anel aziridínico e aos hidrogênios do carbono 2.

A Figura 55 mostra o espectro de RMN ¹³C do poli(FAZMA) com seus correspondentes sinais.

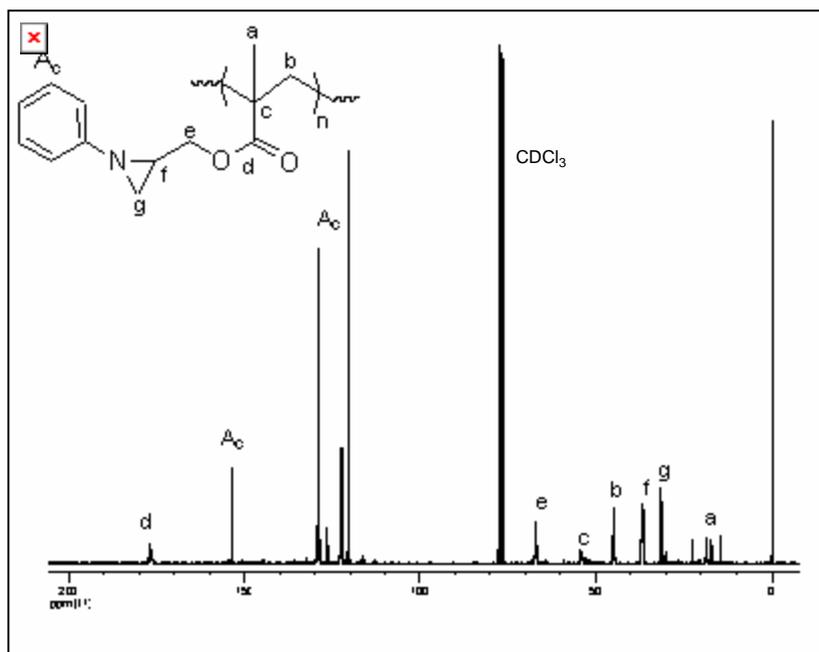


Figura 55. Espectro de RMN ^{13}C do PFAZMA (75,4MHz, CDCl_3).

A análise de DSC mostrou somente uma transição vítrea em torno de $69\text{ }^\circ\text{C}$, isto é, trata-se de um polímero vítreo amorfo na temperatura ambiente.

Com base nesses resultados preliminares, concluiu-se que a introdução do grupo aromático diminui a reatividade do anel aziridínico, tornando possível a obtenção de polímeros aziridínicos com melhor estabilidade.

4.8.6. Polimerização radicalar controlada - RAFT do FAZMA

Com o objetivo de obter polímeros com massa molar definida e a possibilidade de obtenção de copolímeros em bloco, a polimerização RAFT foi investigada para o monômero FAZMA.

A polimerização foi realizada em solução (benzeno-60% p/v) e em massa na temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o CPDB como agente de transferência de cadeia e AIBN como iniciador na razão de 200:1:2 $[\text{M}_0:\text{AIBN}:\text{AT}]$. A Figura 56 mostra o gráfico cinético do $\ln[\text{M}]_0/[\text{M}]_t$ em relação

ao tempo. Como esperado a velocidade de polimerização é maior em massa do que em solução. Em ambos os casos um comportamento de acordo com o mecanismo RAFT foi observado [4]. Polímeros com distribuição de massas molares estreitas ($M_w/M_n < 1,2$) foram obtidos. Entretanto, longos tempos de reação levam ao aparecimento de um ombro e, conseqüentemente, de uma fração de maior massa molar, o que provoca um alargamento da curva de distribuição, mesmo quando a polimerização é realizada em solução (Figura 57). Isto indica a ocorrência de reações de terminação por combinação. O mesmo comportamento foi obtido usando anisol ou tolueno como solvente.

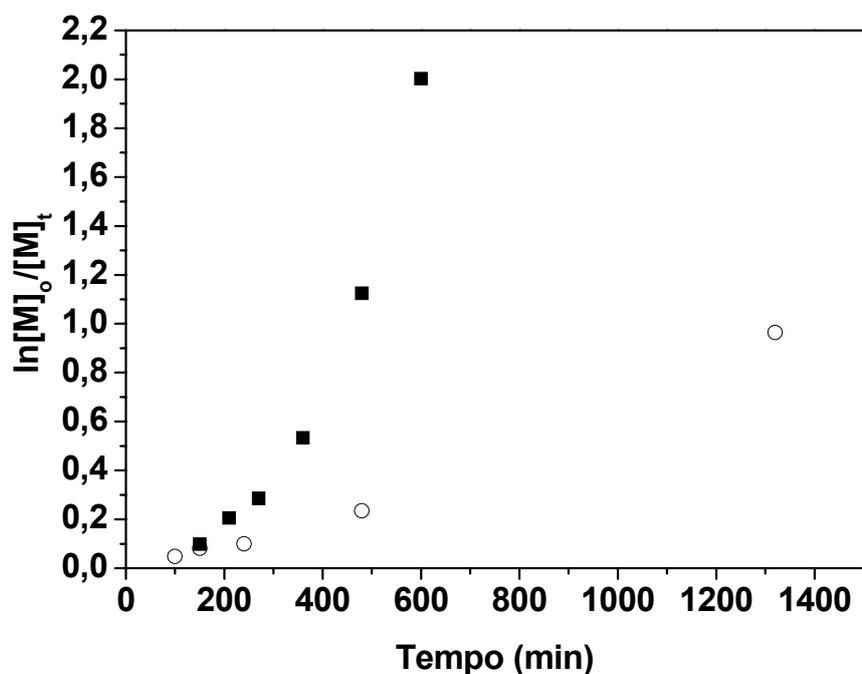


Figura 56. $\ln [M_0]/[M]_t$ em função do tempo para a polimerização-RAFT do FAZMA a 60 °C, em massa (■) e em solução de benzeno (◻) usando CPDB com agente de transferência de cadeia.

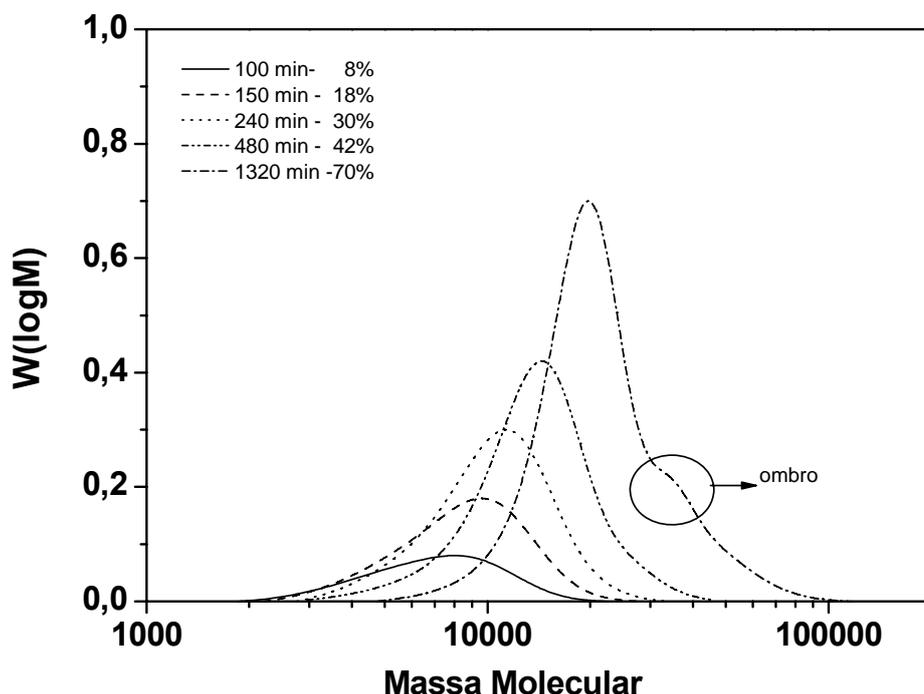


Figura 57: Evolução das massas molares do PFAZMA obtidos na concentração de 60% p/v (benzeno) em diferentes tempos de reação na razão molar de $[FAZMA]/[AIBN]/[AT] = 200/1/2$, a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a polimerização-RAFT.

4.8.7. Polimerização radicalar controlada - ATRP do FAZMA

A polimerização ATRP também foi investigada para o monômero FAZMA. As reações foram realizadas em acetona (50% p/v) a temperatura ambiente e a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando $\text{CuBr}/\text{HMTETA}$ como sistema catalítico e 2-bromopropionitrila como iniciador. Sob essas condições a polimerização é muito rápida e um rendimento quantitativo foi obtido em tempo de reação inferior a 60 minutos. Não foi observado a reticulação do polímero mesmo após longo tempo de armazenamento.

A linearidade no gráfico de $\ln [M]_0 / [M]_t$ vs. tempo para a reação em solução, indica que a concentração de espécies reativas (radicais) permanece constante durante a polimerização (Figura 58). Entretanto, não foi observado um aumento da massa molar numérica média com a

conversão (Fig. 60). Este comportamento é típico da presença de reações de transferência. Como mostra a Figura 59 as curvas de distribuição de massas molares apresentam-se largas e multimodais no início da polimerização, indicando a presença de tipos diferentes de centros de propagação. No decorrer da polimerização as curvas de distribuição tornaram-se estreitas e monomodais. Uma explicação para este fato seria devido à complexação do monômero FAZMA com o cobre gerando na reação diferentes espécies dormentes facilitando as reações de transferência. Novos estudos estão sendo realizados para esclarecer estes resultados.

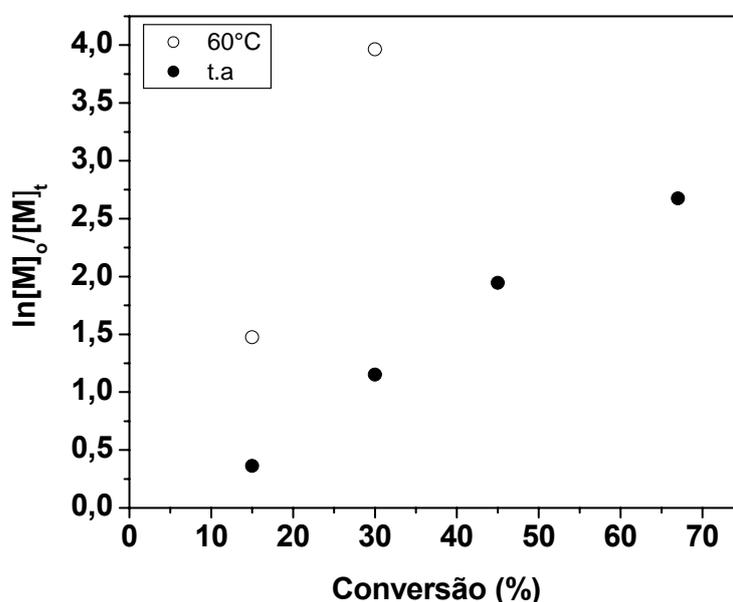


Figura 58: $\ln [M]_0/[M]_t$ em função do tempo para a polimerização-ATRP do FAZMA a 60 °C e T.A. em acetona (50% p/v)) utilizando CuBr/HMTETA como sistema catalítico e EBiB como iniciador.

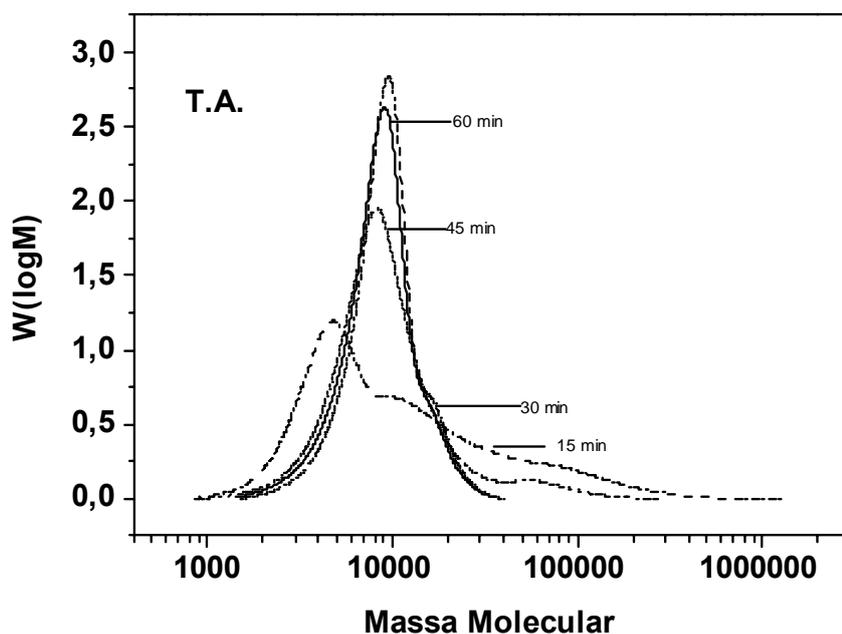


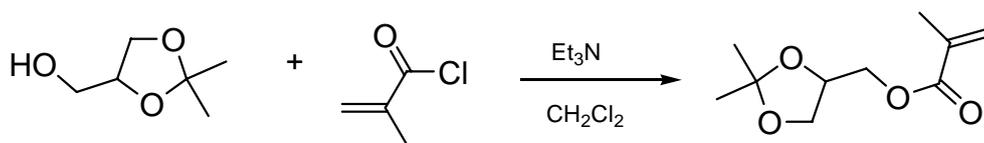
Figura 59: Evolução das curvas de distribuição das massas molares do PFAZMA para a polimerização ATRP em acetona (50% p/v)) a T.A.

4.9. Síntese e polimerização do metacrilato de solketila (SMA)

A síntese e polimerização do monômero metacrilato de solketila (SMA), também são descritas na literatura [36-37]. Neste trabalho objetivou-se investigar, especialmente, as polimerizações radiculares controladas (RAFT e ATRP) para o SMA.

4.9.1. Síntese do metacrilato de solketila (SMA)

O SMA foi sintetizado conforme descrito na literatura [37] através da reação do solketal com o cloreto de metacrilóila em diclorometano na presença de excesso de trietilamina (Esquema 30). O monômero foi obtido com rendimento de 80% e purificado por destilação à pressão reduzida.



Esquema 30

A Figura 60 mostra o espectro de RMN ^1H do monômero SMA com os respectivos hidrogênios assinalados.

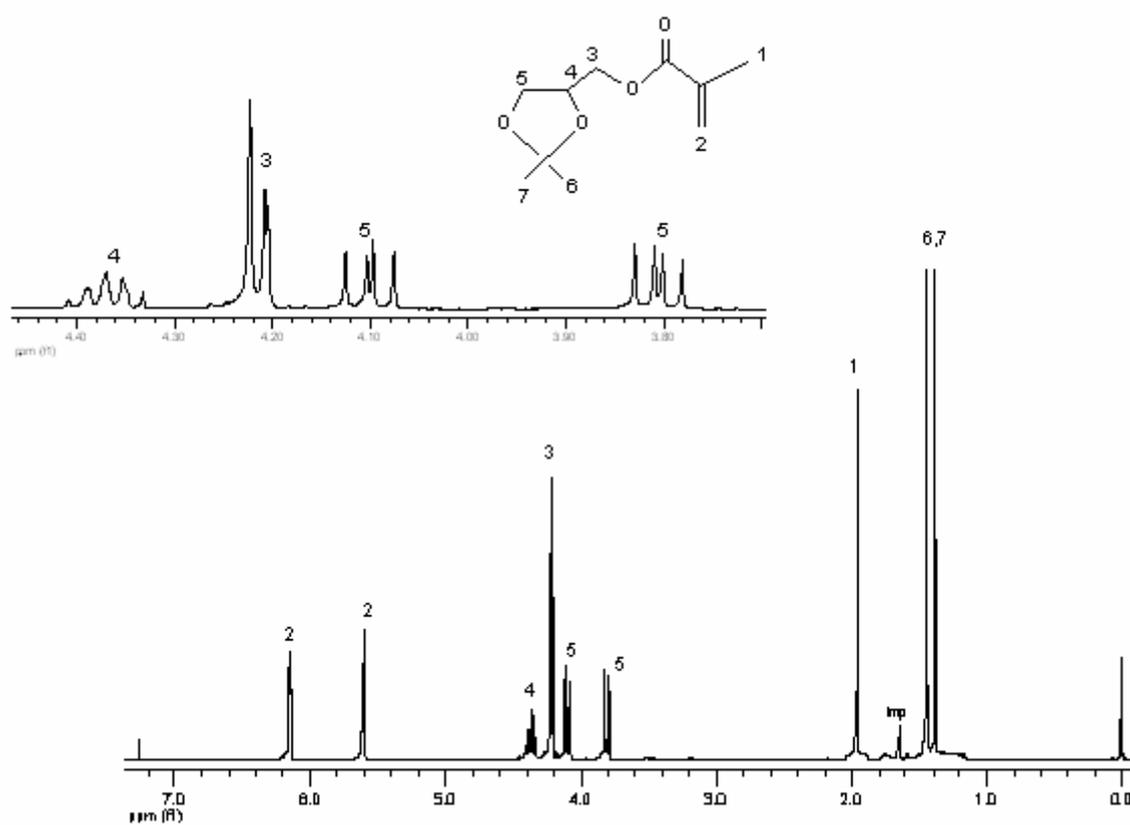


Figura 60: Espectro de RMN ^1H do SMA normal e ampliado na região de 3.7 a 4.5 ppm (75,4MHz, CDCl_3).

4.9.2. Polimerização radicalar do SMA

A polimerização radicalar do SMA foi realizada em tolueno a 60 °C usando AIBN como iniciador. Os resultados estão apresentados na tabela 15. Foram obtidos polímeros com massas molares proporcionais a quantidade de iniciador, ou seja, quanto maior a quantidade de iniciador menor a massa molar. A polidispersão e o rendimento obtido estão dentro do esperado para uma polimerização radicalar convencional.

Tabela 15: Polimerização radicalar do SMA.

AIBN (mg/mL)	Rend (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
0,075	60	72.700	3,4
0,25	76	27.300	2,5

Os polímeros obtidos foram caracterizados por RMN H¹, SEC, IV e DSC. A Figura 61 mostra o espectro de RMN H¹ para o PSMA com os assinalamentos dos respectivos hidrogênios.

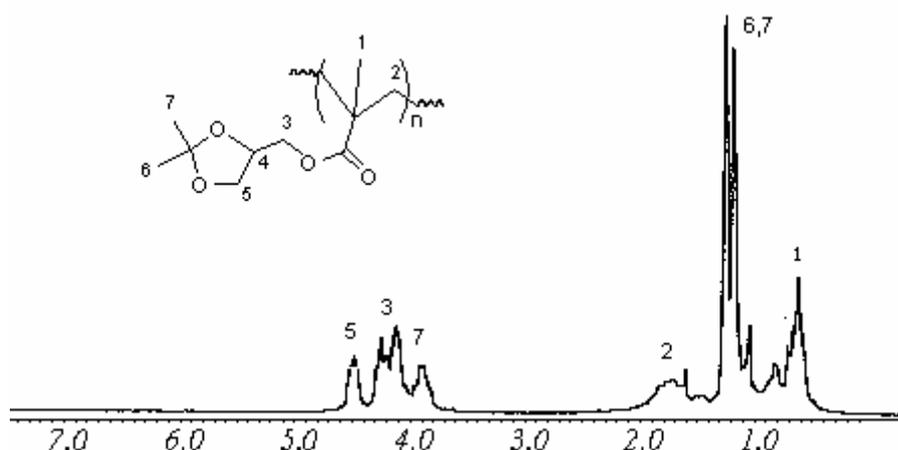


Figura 61. Espectro de RMN H¹ do PSMA (200MHz, CDCl₃).

Na polimerização radicalar do metacrilato de solketa não se observa a abertura do anel dioxolano comprovado pela presença dos sinais dos hidrogênios do anel entre 4 e 5 ppm (Figura 61).

Na análise de DSC observou-se uma temperatura de transição vítrea (T_g) a aproximadamente 50 °C

4.9.3. Polimerização radicalar controlada via RAFT do SMA

A polimerização RAFT foi realizada a 60 °C, usando uma relação molar entre monômero (SMA), AIBN e CPDB de 300:1:2. Nas Figuras 62 e 63 são apresentados os resultados da cinética de polimerização em massa e em benzeno (50% p/v) e a relação da conversão do monômero com o aumento da massa molar, respectivamente. Observa-se um desvio da linearidade no gráfico de $\ln [M]_0/[M]_t \times \text{tempo}$, indicando a presença de reações de terminação, o que pode ser comprovado pela baixa conversão obtida (em torno de 30%) a longos tempos de reação. No gráfico da massa molar em função da conversão observam-se valores maiores que o teórico e em torno de 30% de conversão essa diferença é maior, corroborando com um comportamento radicalar típico. Esse mesmo resultado também é comprovado pelo aumento da polidispersão com a conversão, onde os polímeros formados apresentaram curvas de distribuição relativamente largas entre 1,5-1,7 tanto para a polimerização em massa como em solução.

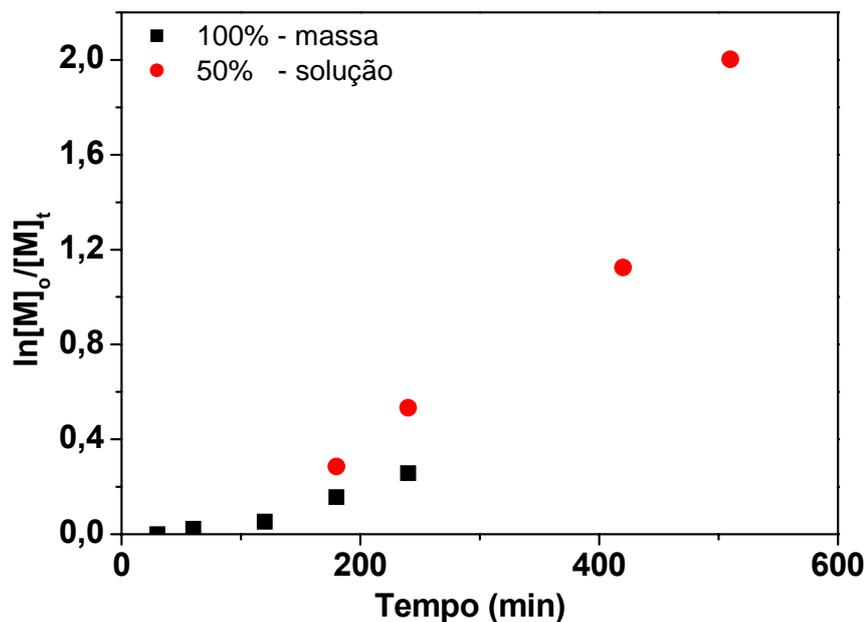


Figura 62: $\ln [M]_0/[M]_t$ em função do tempo para a polimerização-RAFT em massa e em benzeno (50%) do SMA a 60°C usando CPDB como agente de transferência de cadeia.

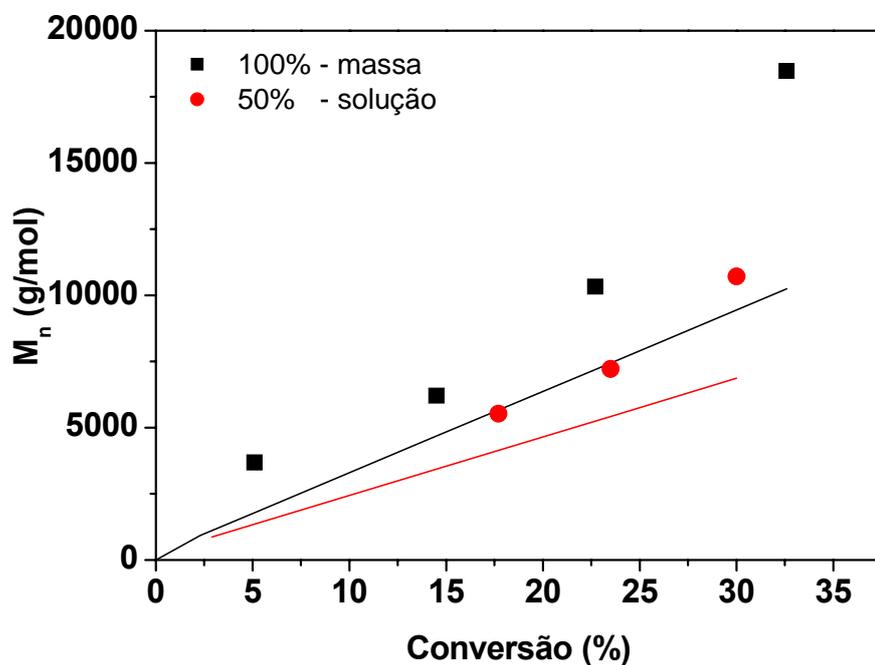


Figura 63: M_n do PSMA em função da conversão para a polimerização-RAFT em massa e em benzeno (50%) a 60 °C usando CPDB como AT. As linhas contínuas referem-se ao valor teórico.

Com base nesses resultados pode-se concluir que a polimerização RAFT nas condições estudadas não apresentou resultados satisfatórios em relação ao controle da polimerização radicalar.

4.9.4. Polimerização radicalar controlada via ATRP do SMA

A polimerização ATRP em massa do SMA foi investigada usando EBiB como iniciador, CuBr como catalisador na temperatura de 60 °C, na razão molar de 100:1:1:1(M:I:CuBr:Lig). Como ligantes foram empregados terpiridina, bipyridina, PMDETA e HMTETA. Com os ligantes PMDETA e HMTETA não ocorreu polimerização, provavelmente devido à baixa solubilidade do complexo de cobre no monômero. Na presença de bipyridina, polímeros com distribuição de massas molares maiores que 1,6 e rendimentos em torno de 30% foram obtidos. Com o ligante terpiridina, não foi obtido o controle da polimerização. Polímeros com distribuição de massas molares menores que 1,2 foram sintetizados, porém com rendimentos menores que 20%, mesmo em tempos longos de reação (Tabela 16).

Tabela 16: Polimerização ATRP do monômero SMA.

Ligante	Tempo (h)	Rend (%)	M _{nteor} (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
Bpy ^{a)}	0,5	3,1	450	-	-
	1	15,1	1430	16400	1,48
	1,5	30,2	2670	24200	1,66
Terpy	0,5	2,1	370	-	-
	1,5	10,9	1720	6800	1,19
	3	14,1	2170	8316	1,25
	6	18,0	2720	12000	1,13

a) razão utilizada foi de 100:1:1:2 (M:I:CuBr:Lig)

A polimerização com PMDETA e HMTETA foi também realizada em solventes polares (acetona e THF) a fim de melhorar a solubilidade do complexo mantendo as mesmas condições anteriores. Na polimerização com HMTETA foi utilizado como iniciador o 2-bromopropionitrila. Na Figura 64 são mostrados os gráficos de conversão de monômero em função do tempo na concentração de 50% nos diferentes solventes. Observa-se a não linearidade do gráfico indicando novamente a presença de reações de terminação. As conversões foram inferiores a 30% e a polidispersão aumentou com a conversão. Todos esses resultados comprovam que a polimerização ATRP do SMA nas condições estudadas não apresentou as características de uma polimerização viva.

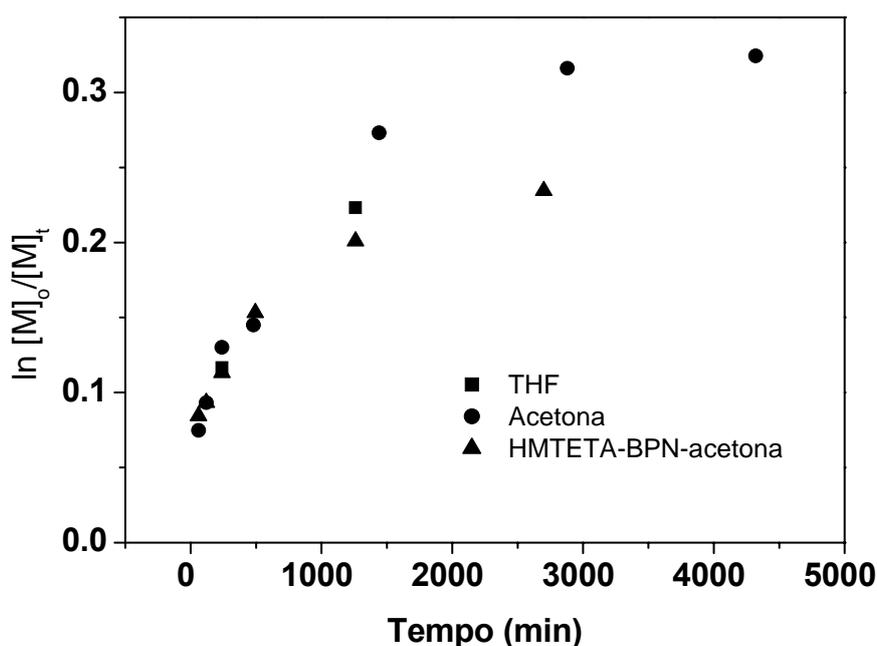


Figura 64: $\ln[M]_0/[M]_t$ em função do tempo para a Polimerização-ATRP em solução do SMA a 60 °C. Na polimerização com HMTETA foi utilizado como iniciador o BPN.

Resultados semelhantes já haviam sido descritos por Narrainen A.P. e colab. [37]. Os autores estudaram a polimerização radicalar controlada (ATRP) do SMA e posterior copolimerização com metacrilato de metila (MMA) usando um sistema com $[SMA]/[iniciador]/[CuBr]/[ligante] = 230/1/2/4$

(iniciador = poli(metacrilato de n-butila) e ligante = N-(n-propil)- 2-piridilmetanimina). Eles sugeriram que esse comportamento pode ser devido a uma baixa razão de troca entre as espécies ativas e dormentes na terminação reversível.

5. Conclusões

Os monômeros metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA), metacrilato de solketila (SMA) e metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA) foram sintetizados através de rotas sintéticas descritas na literatura. Para o ETMA foi realizada a otimização da síntese, a qual foi bem sucedida obtendo-se rendimentos superiores a 90%.

O monômero aziridínico metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA), inédito na literatura, foi sintetizado com bons rendimentos e deverá ser avaliado quanto as suas aplicações.

Estes monômeros foram polimerizados termicamente via radicalar usando AIBN como iniciador. Os resultados obtidos foram característicos da polimerização radicalar convencional. Para os polímeros obtidos com AZMA foram observadas reações de abertura do anel heterociclo na presença de atmosfera ou temperatura superior a 70 °C, enquanto o PFAZMA apresentou maior estabilidade.

As técnicas de polimerização radicalar controlada RAFT e ATRP foram investigadas para todos os monômeros. No entanto, apenas quando se utilizou a técnica RAFT foram obtidos polímeros com controle de massa molar e estreita polidispersão.

Para a técnica RAFT foram investigados os agentes de transferência CDB, BPCD e CPDB. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou CPDB como agente de transferência de cadeia, indicando que a estrutura desse agente RAFT é apropriada para polimerizações de monômeros metacrilatos.

Foram preparados copolímeros em blocos de ETMA via RAFT empregando comonômeros de diferentes polaridades: estireno, metacrilatos de metila, butila, t-butila, 2-hidróxietila e ácido acrílico. A copolimerização ocorreu com características vivas (evolução linear da

massa molecular com a conversão, estreita polidispersão) para os comonômeros MMA, n-BMA e t-BMA.

Para longos tempos de reação foram observadas reações de terminação por acoplamento. No entanto foi possível minimizar a ocorrência dessas reações diminuindo a espécie radicalar no meio reacional (menor concentração de AIBN e temperatura).

Para os monômeros ETMA e AZMA observou-se a abertura do anel episulfeto e aziridínico durante a polimerização ATRP, levando a reticulação do polímero na presença do complexo catalítico CuBr/ligante. Para o FAZMA e SMA ocorreu a polimerização ATRP, porém sem controle da massa molar dos polímeros obtidos.

A polimerização por abertura de anel do ETMA na presença de nucleófilos levou à formação de polímeros contendo o átomo de enxofre na cadeia polimérica e o grupo metacrilato como substituinte, porém sem características vivas.

A partir desta pesquisa abriu-se uma nova rota sintética para obtenção de novos materiais poliméricos com arquiteturas controladas e que podem ser facilmente modificados ou fixados sobre diferentes substratos devido a presença do substituinte heterocíclico através da complexação com metais ou por reação de abertura do anel.

6. Parte Experimental:

6.1. Materiais

- Acetona P.A. (Nuclear) – destilada com carbonato de potássio anidro, e armazenada sob atmosfera inerte.
- Acetato de etila P.A. (Nuclear) – utilizado como recebido.
- Acetonitrila P.A. – 99,5% (Acros)- utilizado como recebido.
- Ácido metacrílico P.A. (Merck) – utilizado como recebido, armazenado a uma temperatura de -5°C.
- Ácido acrílico P.A. –(Merck)- Destilado e estocado a -15 °C
- Acrilato de *t*-butila - (Merck)- Destilado e estocado a -15 °C
- AIBN (Aldrich) – recristalizado em metanol, seco sob vácuo, e armazenado a uma temperatura de -15°C.
- Álcool etílico P.A. (Nuclear) – refluxado com CuSO₄ anidro, destilado e armazenado sob atmosfera inerte.
- Alumina (óxido de alumínio) (Merck) – 90 ativo básico (0,063-0,200 mm), grau de atividade 1, para cromatografia em coluna.
- Anisol P.A. -(Merck)- utilizado conforme recebido.
- Argônio (White Martins) 5.0 analítico (ultra-puro).
- Benzeno P.A. (Merck) – refluxado com CaH₂, destilado e armazenado sob atmosfera inerte.
- Brometo de cobre(I) 98% (Aldrich) – purificado para eliminar resíduos de cobre (II), da seguinte forma: 10 g de CuBr foram lavados com cinco vezes de 25 mL de ácido acético, três vezes de 30 mL de álcool etílico absoluto, e seis vezes de 15 mL de éter etílico destilado. Após, foi seco sob vácuo.
- 2-bromoisobutirato de etila (EBiB) 98% (Aldrich) – utilizado como recebido.
- 2-bromoisopropionato de etila (EBP) 98% (Aldrich) – utilizado como recebido.

- Cloreto de cobre (I) – 99% (Aldrich)-utilizado conforme recebido.
- Cloreto de rutênio (III) P.A. – (Aldrich) -utilizado como recebido.
- Cloreto de tosila -(Aldrich) -utilizado como recebido.
- Clorofórmio P.A. (Merck) – utilizado como recebido.
- Clorofórmio deuterado –99,9 (Aldrich) utilizado como recebido.
- Diclorometano P.A. (Merck) – utilizado como recebido.
- Diccloexilcarbodiimida 99% (DCC) (Aldrich) – utilizado como recebido.
- Dietilazodicarboxilato - 99% (Aldrich) utilizado como recebido.
- N,N – dimetilaminopiridina 99% (DMAP) (Acros) – utilizado como recebido.
- Éter etílico P.A. (Nuclear) – refluxado com KOH, destilado e armazenado sob atmosfera inerte.
- Estireno –99%- (Aldrich)-Destilado sob CaH₂ e estocado a -15 °C.
- Hexano P.A. (Nuclear) - utilizado como recebido.
- Hexametiltrietilenotetramina –(Aldrich)-utilizado como recebido.
- *i*-propanol P.A.99,5% – (Synth) – utilizado conforme recebido.
- Metanol P.A. (Nuclear) – utilizado como recebido.
- Metacrilato de glicidila – P.A.(Merck) Destilado sob CaH₂ e estocado a -15 °C.
- Metacrilato de *n*-butila – P.A.(Merck) Destilado sob CaH₂ e estocado a -15 °C.
- Metacrilato de *t*-butila - P.A.(Merck) Destilado sob CaH₂ e estocado a -15 °C.
- Metacrilato de metila – P.A.(Merck) Destilado sob CaH₂ e estocado a -15 °C.
- Nitrato de cério IV e amônio–P.A. (Vetec) utilizado como recebido.
- N-alkil-2-piridilmetanimina – 99% (Aldrich) - utilizado como recebido.
- N, N, N', N'', N''' – pentametildietilenotriamina (PMDETA) 99 % (Aldrich) – destilado e estocado sob atmosfera inerte a -15 °C.
- Sílica gel 60 (Merck) 70-230 mesh
- Terpiridina – 99% (Aldrich)- utilizado como recebido.

- Tetrahidrofurano P.A. (Merck) – refluxado com KOH, destilado, e redistilado com Na °.
- Tiocianato de amônio (Nuclear) – Usado como recebido
- Tolueno P.A. (Merck) – destilado com CaH₂ e estocado sob atmosfera inerte.
- Trifenilfosfina 99% (Aldrich) – utilizado como recebido.

6.2. Caracterização

As análises dos produtos obtidos neste trabalho foram realizadas com equipamentos da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS e com equipamentos da Universidade de Bayreuth (Alemanha).

6.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As análises de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear dos monômeros das alíquotas das reações de polimerização foram analisadas em equipamentos: Espectrômetros Varian modelo VXR 200 ($B_0 = 4,7$ T), 200 MHz para os espectros de hidrogênio, 50,2 MHz para carbono e num Varian modelo YH 300 ($B_0 = 7,0$ T), 300 MHz para hidrogênio, 75,4 MHz para carbono. As análises de ¹H e ¹³C foram preparadas dissolvendo-se em torno de 10 e 30 mg de material respectivamente em 1mL de CDCl₃. Nos espectros, a posição de um certo deslocamento químico (δ) é expressa em partes por milhão (ppm), e foi medida com referência ao pico do tetrametilsilano (TMS), usado como padrão interno nas análises

6.2.2. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

O cromatógrafo utilizado foi um aparelho de cromatografia de permeação em gel (GPC) Waters 510, equipado com quatro colunas empacotadas com PS/DVB (Styragel de Waters Milipore com porosidades 100, 10³, 10⁴ Å e uma mista) e detector de índice de refração Waters 410. As amostras, aproximadamente 10 mg de material, foram solubilizadas em 4 mL

de THF destilado e degaseificado. As medidas foram realizadas tendo como eluente o THF, na vazão de 1 mL /min, a 45°C de temperatura interna. Para calibração utilizaram-se amostras padrão de poliestireno monodisperso.

6.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas num calorímetro DSC TA2910. Para a análise foram pesadas no máximo 10 mg de amostra em cápsulas de alumínio apropriadas. Foram realizados ciclos de aquecimento de -120 a 250°C, para copolímeros. Todos os ciclos tiveram uma velocidade de aquecimento de 40°C/min. As determinações das T_g foram realizadas no segundo aquecimento.

6.2.4. Análise termogravimétrica (TGA),

As amostras foram analisadas num equipamento "METTLER TOLEDO STAR" da Universidade de Bayreuth (Alemanha). As análises foram realizadas em atmosfera inerte, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C /min.

6.2.5. Cromatografia gasosa (CG)

O grau de pureza dos monômeros foi analisada por cromatografia gasosa, num equipamento Shimadzu GC 17A, com detector FID (ionização de chama).

6.2.6. Espectroscopia de infravermelho

O equipamento utilizado de IV é o FTIR 8300 Shimadzu, e as análises foram realizadas em filmes sobre NaCl.

6.3. Síntese dos Monômeros

6.3.1. Metacrilato de 2,3 - epitiopropila (ETMA)

Num balão tribulado de 250 mL acoplado com um condensador de refluxo foi dissolvido 10 g de glicidil metacrilato de metila (0,07 mol) em 80 ml de éter etílico e 20 mL de *i*-propanol. A essa mistura foi adicionado 5,9 g (0,078 mol) de NH_4SCN e 0,5 g de nitrato cérico de amônio - CAN ($1,04 \cdot 10^{-3}$ mol). O sistema foi deixado sob agitação magnética em temperatura ambiente. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) ou cromatografia gasosa (CG). Após aproximadamente 6 h de reação foi observada a conversão total do produto de partida. Então, fez-se o tratamento da mistura reacional. Inicialmente, filtrou-se em filtro comum para a retirada do material sólido e após retirou-se o solvente no rota evaporador. A mistura foi então submetida a uma filtração a vácuo e o produto obtido foi caracterizado por IV, RMN H^1 e C^{13} . Obteve-se 9,8 g do monômero metacrilato de 2,3 - epitiopropila. Rendimento 90%. RMN H^1 (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1,9 (s.3H), 2,2 (d. 1H), 2,4 (d. 1H), 3,1 (q. 1H), 4,2 (m. 2H), 5,5 (s. 1H), 6,1 (s. 1H). RMN ^{13}C (75,4 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 18,7 (CH_3), 24,2 (CH_2), 31,3 (CH), 68,9 (CH_2), 126,5 (C=C), 136,3 (C), 167,3 (C=O).

6.3.2. Metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA)

Em um balão de 2 L, equipado com um funil de adição de 100 mL, agitador mecânico e sob atmosfera de nitrogênio, adicionou-se 900 mL de diclorometano anidro (destilado sob hidreto de cálcio). Resfriou-se esse sistema a 0°C com banho de gelo. A seguir, adicionou-se 17,93 g (0,208 mol) de ácido metacrílico. Deixou-se esta solução sob agitação por 10 minutos e então se adicionou através do funil de adição 2,5 g (0,0204 mol) de dimetilaminopiridina (DMAP). Deixou-se a mistura por aproximadamente 15 minutos nessas condições e, então se adicionou gota a gota através do funil de adição uma solução contendo 18,18 g (0,209 mol) de 1-aziridinaetanol

em 50 mL de diclorometano anidro. Após alguns minutos do término dessa adição, adicionou-se gota a gota uma solução de 43 g (0,208 mol) de dicitclohexilcarbodiimida (DCC) dissolvido em 50 mL de diclorometano anidro. Retirou-se o banho de gelo e deixou-se o sistema reacional à temperatura ambiente por 20 horas. Deixou-se a mistura reacional em repouso na geladeira durante 1 h. Após removeu-se o precipitado através de uma filtração comum e, evaporou-se o diclorometano no rota evaporador. Diluiu-se a pasta residual em 300 mL de hexano e deixou-se novamente sob resfriamento na geladeira. Filtrou-se novamente para a retirada do precipitado e removeu-se o hexano no rota evaporador. O material resultante foi submetido à filtração sob vácuo. Obteve-se 19,4 g do monômero metacrilato de 2-aziridinil-1-etila, o qual foi caracterizado por IV, RMN ^1H e ^{13}C . Rendimento 55%. RMN ^1H (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1,2 (t.2H), 1,8 (t. 2H), 2,0 (s. 3H), 2,55 (t. 2H), 4,35 (t. 2H), 5,6 (s. 1H), 6,18 (s. 1H). RMN ^{13}C (75,4 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 18,2 (CH_3) 27,0 (2CH_2), 59,6 (CH_2), 64,3 (CH_2), 125,5 (CH_2), 136 (C), 167,1 (C=O).

6.3.3. Metacrilato de-1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA)

Num balão monotubulado pesou-se 3 g de GMA (0,021 mol), 2 g de anilina (0,022 mol) e 0,4 g de água destilada. O sistema foi deixado sob agitação magnética em temperatura ambiente durante 48 horas, completamente fechado. Após esse período foi retirada uma alíquota do meio reacional e analisada em cromatografia gasosa. Observou-se que o material de partida (GMA) havia se consumido em sua totalidade. O produto obtido foi o amino álcool correspondente, comprovado por análise de RMN ^1H e ^{13}C .

Para a obtenção da aziridina utilizou-se um balão bitubulado com entrada para N_2 e acoplado num funil de adição. Fez-se uma solução com 0,5 g do amino álcool (0,002 mol), 0,83 g de trifenilfosfina (0,003 mol) e 20 mL de tetrahidrofurano (previamente seco e destilado sob Na°). Essa solução foi deixada sob agitação magnética em banho de gelo e atmosfera inerte. A

essa mistura adicionou-se (gota a gota) 0,506 ml de dietilazodicarboxilato.

Após a adição desse reagente foi retirado o banho de gelo e a reação foi deixada em temperatura ambiente durante 48 h. A reação foi encerrada após a análise de uma alíquota da mistura reacional, onde se observou que o amino álcool de partida havia sido consumido.

Para o tratamento da mistura reacional, inicialmente retirou-se o solvente no rota evaporador. O produto desejado foi purificado através de coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando como eluentes éter etílico e hexano (5:95). Obteve-se 230 mg do produto, com rendimento de 50%, o qual foi caracterizado por IV, RMN H^1 e C^{13} . RMN H^1 (200MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 2 (s.3H), 2,19 (d. 1H), 2,25 (d. 1H), 2,45 (m. 1H), 4,0 (d.d. 1H), 4,5 (d.d 1H), 5,65 (s. 1H), 6,25 (s. 1H), 7,0 (sobrepostos: d e t 3 H) e 7,25 (t. 2H). RMN ^{13}C (75,4 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 18,2 (CH_3), 31,2 (CH_2), 37,3 (CH), 66,5 (CH_2), 120,4 (2CH), 122,5 (CH), 125,8 (CH_2), 128,8 (2CH), 135,9 (C), 153,5 (C), 167 (C=O).

6.3.4. Metacrilato de solketila (SMA)

Num balão bitubulado de 250 mL acoplado com um funil de adição foi dissolvido 4 g de solketal (0,029 mmol) em 150 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). A essa mistura foi adicionado 4,67 mL de trietilamina (0,033 mol). O sistema foi deixado sob agitação magnética em banho de gelo. No funil de adição foi colocado 3,33 mL de cloreto de metacroíla (0,033 mol) dissolvido em 50 ml de CH_2Cl_2 e adicionado gota a gota na mistura reacional. Após o término da adição retirou-se o banho e adicionou-se DMAP em quantidade catalítica. O sistema foi deixado em temperatura ambiente sob agitação magnética. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia gasosa (CG).

Após aproximadamente 30 h de reação foi observado a conversão total do produto de partida. Para o tratamento da mistura reacional, inicialmente, retirou-se o solvente no rota evaporador e diluiu-se o resíduo em 30 mL de éter etílico e lavou-se a fase orgânica em 30 mL de água destilada e após em 30 mL de solução molar de $NaHCO_3$. O éter etílico foi retirado no

rota evaporador e o material resultante foi destilado sob vácuo. Obteve-se 3,8 g do monômero que corresponde a um rendimento de 64%. O produto foi caracterizado por IV, RMN H^1 e C^{13} . RMN H^1 (75,4 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 1,5 (s.3H), 1,6 (s. 3H), 2,1 (s. 3H), 3,9 e 4,2 (2 dd. 2H), 4,4 (d. 2H), 4,5 (m. 1H), 5,7 e 6,3 (2s. 2H). RMN ^{13}C (75,4 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 18,4 (CH_3), 25,5, (CH_3), 26,7 (CH_3), 64,8 (CH_2), 73,7 (CH), 109,8, (C), 126,2 (CH_2), 136,0 (C), 167,3 (C=O).

6.4. Polimerizações

Os monômeros sintetizados foram armazenados resfriados a uma temperatura em torno de $-15^\circ C$, para retardar o efeito de radicais que poderiam deteriorá-lo, polimerizando-o antes da reação.

6.4.1. Polimerização radicalar convencional do ETMA

Num balão de 50 mL foram misturados 10 mL de tolueno previamente destilado sob CaH_2 , 1g do monômero 2 e 0,5 mg de 2,2'-azobis(isobutironitrila)– AIBN. A mistura (monômero, iniciador, solvente) foi desgaseificada em linha de alto vácuo, com três ciclos de congelamento e vácuo, e após, sob gás inerte grau analítico (Argônio), o sistema foi submetido a um aquecimento entre 60 a $65^\circ C$ durante 24 h. Posteriormente, o polímero foi precipitado em hexano, seco sob vácuo, armazenado a temperatura em torno de $-15^\circ C$ e caracterizado através de RMN, IV, GPC. Obteve-se 0,88 g do polímero. Rendimento 88%. RMN H^1 (200MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0,9-1,3 (2s. 3H), 1,9-2,2 (2H), 2,2-2,4 (d. 2H), 3,1 (1H), 4,2 (2H). RMN ^{13}C (75,4 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 17-19 (CH_3), 24 (CH_2), 31 (CH), 45 (CH_2), 47(C), 69(CH_2), 168 (C=O).

6.4.2. Polimerização radicalar convencional do AZMA

Num balão de 50 mL foram misturados 10 mL de tolueno previamente destilado sob CaH_2 , 0,5 g do monômero e 3 mg de 2,2'-

azobis(isobutironitrila)– AIBN. A mistura (monômero, iniciador, solvente) foi degaseificada sob alto vácuo com três ciclos de congelamento e vácuo, e após, sob gás inerte grau analítico (Argônio), o sistema foi submetido a um aquecimento em torno de 60 °C durante 24 h. Posteriormente, o polímero foi precipitado em hexano, seco sob vácuo, armazenado a temperatura em torno de -15 °C e caracterizado por IV, RMN H¹ e C¹³. Obteve-se 0,38 g do polímero. Rendimento 77%. RMN H¹(200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,9-1,3 (6H. 3CH₂), 1,85 (s. 3H), 2,5 (2H), 4,15 (2H).

6.4.3. Polimerização radicalar convencional do FAZMA

Num balão de 50 mL foram misturados 10 mL de tolueno previamente destilado sob CaH₂, 1g do monômero 5 mg de 2,2'-azobis(isobutironitrila) – AIBN. A mistura (monômero, iniciador, solvente) foi degaseificada sob alto vácuo com três ciclos de congelamento e vácuo, e após, sob gás inerte grau analítico (Argônio), o sistema foi submetido a um aquecimento em torno de 65 °C durante 24 h. Posteriormente, o polímero foi precipitado em hexano, seco sob vácuo, caracterizado por IV, RMN H¹ e C¹³ e armazenado a temperatura em torno de -15 °C. Obteve-se 0,75 g do polímero. Rendimento 75%. RMN H¹(200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1 e 2 (3H. CH₃), 2 e 3 (5H), 4 (2H) e 7 (5H).

6.4.4. Polimerização radicalar convencional do SMA

Num balão de 50 mL foram misturados 10 mL de tolueno previamente destilado sob CaH₂, 1g do monômero e 5 mg de 2,2'-azobis(isobutironitrila) – AIBN. A mistura (monômero, iniciador, solvente) foi degaseificada sob alto vácuo com três ciclos de congelamento e vácuo, e após, sob gás inerte grau analítico (Argônio), o sistema foi submetido a um aquecimento em torno de 60 °C durante 24 h. Posteriormente, o polímero foi precipitado em hexano, seco sob vácuo, caracterizado por IV, RMN H¹ e C¹³ e armazenado a temperatura em torno de -15 °C. Obteve-se 0,76 g do polímero. Rendimento 76%. RMN H¹(200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,9-1,3 (3H), 1,5

(2s. 6H), 1,9 (2H), 3,7 a 4,4 (5H). RMN ¹³C (75,4 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 16,5 (CH₃), 25,5, (CH₃), 27,0 (CH₃), 45 (CH₂), 66,6 (CH₂), 65,6 (C), 73,2 (CH), 110,0 (CH₂), 136,0 (C), 167,3 (C=O).

6.4.5. Polimerização radicalar controlada - RAFT

Procedimento geral

A polimerização RAFT foi realizada num sistema reacional contendo um balão com septo para facilitar a desgaseificação da mistura e a retirada de alíquotas reacionais.

Inicialmente, pesou-se no balão o agente de transferência, e após o monômero e o solvente (para o caso de reações que não foram realizadas em massa). Por último adicionou-se o AIBN pesado separadamente num papel de pesagem. A razão molar: monômero: AIBN: agente de transferência foi calculada conforme o número de unidades monoméricas desejado. O balão contendo a mistura reacional foi fechado e deixado sob gás inerte (Argônio) grau analítico para desgaseificação durante aproximadamente 20 minutos. Após o sistema foi deixado reagir na temperatura pré-determinada e alíquotas foram retiradas sistematicamente para análise do grau de conversão e controle da massa molecular. Os polímeros foram precipitados em hexano (pentano) ou tolueno (no caso do PAA), secos a vácuo a temperaturas abaixo de 60 °C e caracterizados após.

6.4.5.1. Síntese do agente de transferência ditiobenzoato de 2-cianopropila (CPDB)

12,6 g de cloreto de benzila foram adicionados gota a gota (durante uma hora) através de um funil de adição para um balão de 500 mL contendo 6,4 g de enxofre e 40 g de uma solução de metóxido de sódio

(25%). A resultante solução marrom escura foi deixada em refluxo a 80 °C durante a noite. Após resfriada a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada para a remoção do sólido branco (cloreto de sódio). O metanol foi removido no rota evaporador e o resultante sólido escuro foi redissolvido em água destilado (100 mL) e lavado com éter etílico (3x50 mL). À última camada de éter (50 mL) foi deixada na solução e a mistura foi acidificada com HCl (32%) até a fase aquosa perder a característica marrom e a fase orgânica tornar-se púrpura. A fase orgânica foi separada e lavada com 50 mL de água destilada para a extração do ácido ditiobenzóico. 100 mL de NaOH (1M) foram adicionados à fase orgânica para resultar o ditiobenzoato de sódio na fase aquosa. A fase aquosa foi lavada com éter etílico (2x30 mL). A solução de ditiobenzoato de sódio foi transferida para um balão equipado com agitador magnético. Uma solução de 13,17 g (0,04 mol) de ferricianeto de potássio dissolvida em 200 mL de água deionizada foi adicionada gota a gota para a solução de ditiobenzoato de sódio via funil de adição durante um período de aproximadamente 1 h com vigorosa agitação.

O precipitado vermelho foi filtrado e lavado com água deionizada. O sólido foi secado em vácuo na temperatura ambiente durante a noite. O produto foi recristalizado em etanol.

Para 4,25 g (0,014 mol) de dissulfeto de bis(tiobenzoíla) foram adicionados 80 mL de acetato de etila e 5,84 g de AIBN (0,021 mol). A solução foi deixada em refluxo a 80 °C durante 18 h. após, o solvente foi removido e o produto purificado em coluna cromatográfica de sílica gel usando como eluentes hexano:acetato de etila (3:2). O produto foi analisado por RMN ¹H. Obteve-se 0,3 g de CPDB, o que corresponde a um rendimento de 25%.

6.4.5.2. Síntese do agente de transferência ditiobenzoato de cumila (CDB)

1ª etapa: Obtenção do ácido ditiobenzóico (DTBA)

O reagente de Grignard brometo de fenil magnésio (3g-16,6 mmol) foi reagido com dissulfeto de carbono (1,38g – 18,2 mmol) em 20 mL de THF seco a -5 °C durante 2h.

A mistura foi decomposta com 100 mL de uma solução diluída de ácido clorídrico gelado e extraída com éter etílico (3x30 mL). A fase orgânica foi separada e extraída (3x 30 mL) com uma solução gelada de hidróxido de sódio (10%). A solução alcalina foi lavada com éter etílico (3x30 mL) e acidificada com uma solução gelada de ácido clorídrico (10%) e finalmente extraída com éter etílico. Após a evaporação do solvente o DTBA foi obtido com 50% de rendimento.

2ª etapa: Obtenção do ditiobenzoato de cumila (CDB)

Uma mistura de DTBA (1,2g – 7,8 mmólis), alfa – metil estireno (1,01g – 8,58 mmol) e 20 mL de tetracloreto de carbono foram aquecidos a 70 °c durante 5 horas. Após, o solvente foi removido e o óleo resultante foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel usando n-hexano como eluente. O CDB foi analisado por RMN ¹H. O rendimento foi de 25%.

6. 4.6. Polimerização radicalar controlada – ATRP –

Procedimento Geral

As polimerizações ATRP foram realizadas utilizando-se CuBr, iniciador e ligante numa relação molar de 1:1:1 e quantidade de monômero conforme a massa molecular desejada.

Num balão adaptado com septo de borracha e desgaseificado sob argônio durante 15 minutos coloca-se quantidade suficiente de CuBr. Num 2º balão coloca-se ligante, monômero, iniciador e solvente (no caso das reações não serem realizadas em massa). O 2º balão é deixado sob argônio durante aproximadamente 15 minutos para desgaseificação. Após, a mistura do 2º balão é transferida para o balão 1 com contra fluxo de argônio. O sistema é deixado na temperatura desejada e alíquotas são

retiradas sistematicamente para análise da conversão (RMN ^1H) e controle da massa molecular (GPC)

6. 4.7. Síntese de copolímeros em bloco via RAFT

O procedimento para a síntese de copolímeros em bloco foi semelhante às homopolimerizações RAFT (item 6.4.5). Neste caso, os homopolímeros foram usados como macro agentes de transferência.

6.4.7.1 Procedimento de hidrólise

O material polimérico foi dissolvido em diclorometano (CH_2Cl_2) e adicionado excesso de ácido trifluoracético (CF_3COOH)(5 equivalente em mol com respeito à quantidade de grupos t-butila). A reação foi deixada sob agitação magnética durante 24 h em T.A. Após esse período, o CH_2Cl_2 e o CF_3COOH foram removidos no rota evaporador. Os polímeros foram deixados sob vácuo em T.A. durante a noite para remoção de traços de CF_3COOH .

7. Referências:

1. Costa, M. L.; Rezende, C. M.; Pardini, L. C. *Quím. Nova*, **2000**, 23(3), 320-325.
2. Fortuny, M.; Nele, M.; Melo, A. P.; Pinto, C. J. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2004**, 14 (3), 194-200.
3. Moreira, J. C.; Wang, H.S. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2004**, 14(3), 171-175.
4. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 378-410.
5. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
6. Lutz, J.F.; Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 486-492.
7. Vosloo, J. J.; Wet-Roos, D.; Tonge, M. P.; Sanderson, R.D. *Macromolecules*, **2002**, 35, 4894-4902.
8. Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, 31, 4710-4717.
9. Baum, M.; Brittain, J. *Macromolecules* **2002**, 35, 610-615.
10. Chu, J.; Chen, J.; Zhang, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 1963-1969.
11. Silva, E. O.; "Polimerização Radicalar controlada de monômeros obtidos pela modificação de óleos naturais" *Dissertação de Mestrado*, UFRGS, **2005**
12. Xu, X.; Huang, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem* **2004**, 42, 5523-5529
13. Higaki, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A.; *Polymer* **2006**, 47, 3784-379.
14. Sant, V. P.; Smith, D.; Lereux, J. C. *J. Control. Rel* **2004**, 97, 301-312.
15. Schilli, C. M. ; Zhang, M.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; Chong, Y. K. ; Edwards, K. Karlsson, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules*, **2004**, 37, 781-7866.
16. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, 32, 6977-6980.
17. Taton, D.; Wilczewska, A. Z; Destarac, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1497.
18. Brouwer, H.; Tsavalas, J.G.; Schork, F. J. Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 9239.
19. Le, P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Int. Pat.* 9801478 [Chem. Abst. **1998**, 128, 115390f]
20. Moad, G.; Mayadunne, T.A.; Skidmore, M.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2003**, 192, 1-12.
21. Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Westwood, J.; Lewis, D. M. *Macromolecules* **2004**, 37, 2709-2717.

22. Theis, A.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Coote, M. L.; Kowollik-Barner, C. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 437-441.
23. Severac, R.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Polym Int*, **2002**, *51*, 1117-1122.
24. Fürmeier, S.; Metzger, J. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 649-659
25. Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci* **2005**, *30*, 858-875.
26. Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* **2006**, 155-164.
27. Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825-3830.
28. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139-4146.
29. Ishizone, T.; Takata, T.; Kobayashi, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem* **2003**, *41*, 1335-1340.
30. Shiho, H.; De Simone, J. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1198-1203.
31. Zhang, M. C.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Langmuir* **2000**, *16*, 9666-9672.
32. Zhu, J.; Zhou, D.; Zhu, X.; Chen, G. *J. Polym. Sci.* **2004**, *42*, 2558-2565.
33. Cañamero, P. F.; Fuente, J. L.; Madruga, E. L.; García, M. F.; *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2221-2228.
34. Krishnan, R.; Srinivasan, K. S. V. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3614-3622.
35. Adams, D. R.; Barnard, S.T.; Brosius, K. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 358-361.
36. Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1994**, *27*, 35-39.
37. Narrainen, A. P.; Pascual, S.; Haddleton, D. M. *Polym. Prep.* **2001**, *42* (1), 500-501.
38. Kaboudin, B.; Norouzi, H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1283-1285.
39. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, C.S.; Rajasekhar, K. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2525-2527.
40. Odian, G.; *Principles of Polymerization (Ring-Opening Polymerization)*, Fourth Edition **2004**, *7*, 588-589.
41. Nonaka, T.; Noda, E.; Kurihara, S. *J. Appl. Polym. Sci* **2000**, *77*, 1077-1086.
42. Maeda, H.; Egawa, H. *Analyt. Chim. Acta* **1984**, *162*, 339-346.
43. Oglari, F. A.; Sordi, M. L. T.; Ceschi, M. A.; Petzhold, C. L.; Demarco, F. F.; Piva, E. *J. Dent.* **2006**, *34*, 472.
44. Hérault, D.; Saluzzo, C.; Lemaire, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1944-1951.
45. J. B. Sweeney *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 247-258.
46. Jain, S. L.; Sharma, V. B.; Sain, B. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8731-8732.
47. Mohr, F.; Binfield, S. A.; Fetfenger, J. C.; Vedernikov, A. N. *J. Org. Chem.* **2005** Pg. a-g.

48. Miller, P.; Baud, C.; Jacquier, Y. *Tetrahedron* **1996**, 52 (5), 1543-1548.
49. Atkinson, R. S. *Tetrahedron* **1999**, 55 (3), 1519.
50. Keaney, G. F.; Wood, J. L. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4031-4034.
51. Pfister, R. J. *Synthesis* **1984**, 969-970.
52. Somfai, P.; Ahman, J. *Italian Society of Chemistry* **1999**, 341-367.
53. Tanner, D. *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **1994**, 6, 599-619.
54. Olofsson, B.; Wijmans, R.; Somfai, P. *Tetrahedron* **2002**, 58, 5979-5982.
55. Taylor, J.W.; Collins, M.J.; Basset, D.R. *Prog. Org. Coat.* **1999**, 35, 215-221.
56. Barner-Kowollik, C.; Coote, M. L.; Davis, T. P.; Vana, P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 2828.
57. Kirci, B.; Lutz, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2002**, 35, 2448-2451.
58. Moreira, J. C.; Wang, S. H. *Polimeros: Ciência e Tecnologia* **2004**, 14 (3), 171-175.
59. Novack, K. M.; Stellet, C. A.; Gomes, A. S. *Polimeros: Ciência e Tecnologia - Out/Dez - 1999*, 17-22.
60. Krasia, T. C.; Patrickios, C.S.; *Macromolecules* **2006**, 39, 2467-2473.
61. Pergushov, D.V.; Remizova, E. V.; Gradzielski, M.; Lindner, P.; Feldthusen, J.; Zezin, A. B.; Müller, A.H.E.; Kabanov, V.A. *Polymer* **2004**, 45, 367-378.
62. Hermite, L.; Thomas, F.; Bougaran, R.; Martelet, C.; *J. Col. Interf. Sci.* **2004**, 272, 82-89.
63. Schlaad, H.; Schmitt, B.; Müller, A.H.E.; *Angew. Chem. Int.* **1998**, 37(10), 1389-1391.
64. Chong, (Bill) Y. K.; Le, T. P. T.; Graeme Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, 32, 2071-2074.
65. Chung, J.E.; Yokoyama, M.; Yamato, M.; Aoyagi, T.; Sakurai, Y.; Okano T. *J. Control. Rel.* **1999**, 62, 115-127
66. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, C. S.; Rajasekhar, K. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2525-2527.
67. Iranpoor, N.; Kazemi, F. *Synthesis* **1996**, 821.
68. Tamami, B.; Kiasat, A. R. *Synth. Commun.* **1996**, 26, 3953.
69. Jankowski, K.; Harvey, R. *Synthesis* **1972**, 627.
70. Doyle, F. P.; Holland, D. O.; Hunter, W. H.; Mayer, J. H. C.; Queen, A. J. *J. Chem. Soc.* **1960**, 266.
71. Iranpoor, N.; Kazemi, F. *Tetrahedron* **1997**, 53 (33), 11337-11382.
72. Rogers, F. E. J. *Polym. Sci. Part A: Gen. Pap.* **1965**, 3 (7), 2701-2703.
73. Iranpoor, N.; Zeynizadeh, B. *Synt. Commun.* **1998**, 28 (21), 3913-3918

74. Egawa, H.; Ishikawa, M.; Tsunooka, M.; Ueda, T.; Tanaka, M. *J. Polym.Sci.* **1983**, 21, 479-486
75. Egawa, H., Nonaka,T. *J. Apl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 1677-1685.
76. Nonaka,T.; Noda, E.; Kurihara, S. *J. Apl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 1077-1086.
77. Cha, Y.; Kawasaki, M.; Tsunooka, M.; Tanaka, M. *J. Apl. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* **1986**, 24, 2927-2936.
78. Maeda, H.; Egawa, H. *Analyt. Chim. Acta* **1984**, 162, 339-346.
79. Tsunooka, M.; Tanaka, S.; Tanaka, M. *J. Polym Sci.* **1985**, 23 (9), 2495-2505.
80. Bai, Ru-ke.; You, Ye-Zi.; Pan, C.Y. *Polym. Int.* **2000**, 49(8), 898-902.
81. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, 2256.
82. Arita, T.; Buback, M.; Vana, P. *Macromolecules* **2005**, 38, 7935-7943.
83. Barner-Kowollik, C.; Coote, M. L.; Davis, T. P.; Vana, P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 2828.
84. Sigwalt, P.; Spasski, N. *Ring Opening Polymerization vol. 2*, Eds. Ivin, K.J. Saegusa, T., pg. 603 Elsevier, **1984**
85. Biasuttii, J. D.; Davis, T. P.; Lucien, F. P.; Heuts, J. P. A. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 2001–2012.
86. Jin, L.; Liu, P.; Hu, J.; Wang, C. *Polym. Int.*, **2004**, 53,142–148.
87. Mori, H.; Müller, A.H.E.*Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1403–1439.
88. Burguiere, C.; Pascual, S.; Bui, C.; Vairon, J. P.; Charleux, B. *Macromolecules*, **2001**, 34, 4439-4450.
89. Callais, P.; Schmidt, S.; Conturier, J. I.; Arkema-Centre de Recherche Rhône Alpes – BP 63 – 69493 Pierre Bénite – France
90. Sordi, M.L.T.; Ceschi, M.A.; Petzhold, C.L.; Müller, A.H.E. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28,63-71.
91. Petzhold, C. L.; Ceschi, M .A.; Rossi, D. Síntese e polimerização do metacrilato de 2-azirid-1-il-etila, In: 25ª Reunião Anual da SBQ, **2002**, Poços de Caldas, Anais da 25 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
92. Bieber, W. L.; Araújo, M. C. F. *Molecules* **2002**, 7, 902-906.
93. Braga, A. L.; Milani, P.; Paixão, M.W.; Zeni, G.; Rodrigues, O. E. D.; Alves, E. F. *Chem. Commun.* **2004**, 2488-2489.