

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIMETACRILATOS DE  
ALQUILA ACÍCLICA CONTENDO GRUPOS 2,6-DIMETILFENILA.  
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR VERSUS TRANSFERÊNCIA DE GRUPO.

Esta Dissertação é submetida como requisito parcial  
para obtenção do grau de:

MESTRE EM QUÍMICA

por

Michele Daou

BACHAREL E LICENCIADA EM QUÍMICA

Março de 1993

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do Título de Mestre em Química, na área de polímeros, e aprovada pelo orientador e pela banca examinadora do curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR: Dr. Marco Aurélio de Araujo  
Doutor em Química  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA: Dr. Ailton S. Gomes  
Doutor em Química  
Instituto de Macromoléculas  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr<sup>a</sup> Marly Maldaner Jacobi  
Doutora em Química  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Valentim Emílio Uberti Costa  
Doutor em Química  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Valter Stefani  
Doutor em Química  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Coordenadora da Pós-Graduação  
em Química da UFRGS  
Dr<sup>a</sup> Marly Maldaner Jacobi

## AGRADECIMENTOS:

- Ao meu orientador e Mestre Prof. Marco Aurélio de Araujo o meu sincero agradecimento pela orientação, amizade, confiança e compreensão sempre presentes na realização deste trabalho.
- Aos meus pais que sempre participaram, me apoiaram e me incentivaram na realização deste trabalho.
- Aos meus familiares, amigos e colegas que de alguma forma contribuíram no desenvolvimento desta dissertação.
- Ao colega de mestrado Nilso J. Pierozan meu sincero agradecimento pela amizade, companheirismo, estímulo, e troca de idéias durante a realização deste trabalho.
- Aos alunos de iniciação científica, Antônio R.G. Lopes, pelo auxílio prestado na parte experimental, gráfica e impressão deste trabalho, e Eduardo Tavares, por colaborar e pacientemente transmitir conhecimentos de computação para elaborar este trabalho.
- Aos colegas do laboratório K-215, Ivonete O. Barcellos; Patricia Morschel e Maurício L. Britto o meu profundo agradecimento pelo apoio, amizade e ajuda que sempre me dedicaram.
- Ao curso de Pós-graduação em Química da UFRGS, e principalmente à sua coordenadora Marly Maldaner Jacobi por sua disposição e eficiência sempre que necessário.
- Aos professores e funcionários do Instituto de Química da UFRGS, em especial à Joyce C.E. Martins (técnica do IV); Edison Schwarz de Melo (técnico do RMN); Elga V.R. de Lima (secretária da pós-graduação) e Luiz Dionizio Righi (secretário geral) pela cooperação, boa vontade e eficiência sempre demonstrados.

- Ao prof. Aubrey D. Jenkins o meu agradecimento por sua participação e colaboração na realização deste trabalho.

- À CAPES pela bolsa de estudos concedida e ao British Council pelo intercâmbio com a Universidade de Sussex no projeto desta dissertação.

## OBSERVAÇÃO:

Partes deste trabalho foram apresentadas nos encontros científicos abaixo listados:

- III Salão de Iniciação Científica- Porto Alegre, UFRGS- Novembro de 1991. Apresentação do trabalho: "Síntese do Poli(metacrilato de 2,6-dimetilfenila)". Daou, M.; Lopes, A.R.G. & Araujo, M.A.de.

- 15<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)- Caxambu/MG- Maio de 1992. Apresentação do trabalho: "Determinação das Razões de Reatividade para o Metacrilato de 2,6-dimetilfenila com Metacrilatos de Alquila Acíclicos Polimerizados via Radical Livre." Daou, M.; Lopes, A.R.G.; Araujo, M.A. de & Jenkins, A.D..

- V International Macromolecular Colloquium- Gramado/RS- Setembro de 1992. Apresentação dos trabalhos: "Influence of the Catalyst on the Control of Molecular Weight of Polymethacrylates Synthesized by Group-Transfer Polymerization". Daou, M.; Araujo, M.A. de & Jenkins, A.D.. "A Comparison of the Thermal Properties of Copoly (2,6-dimethylphenyl-alkyl) Methacrylates Synthesized by Free Radical and Group-Transfer Polymerization". Daou, M.; Lopes, A.R.G.; Araujo, M.A. de & Jenkins, A.D.. "On the Synthesis of Polymethacrylates Containing Bulky Pendant Groups". Araujo, M.A. de; Daou, M.; Pierozan, N.J.; Lopes, A.R.G.; Tavares, E. & Jenkins, A.D..

- IV Salão de Iniciação Científica- Porto Alegre, UFRGS- Outubro de 1992. Apresentação do trabalho: "Determinação das Razões de Reatividade do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila com Homólogos Alifáticos". Daou, M.; Lopes, A.R.G. & Araujo, M.A. de.

LISTA DE ABREVIATURAS:

MA.....	Acrilato de metila
AN.....	Acrilonitrila
TGA.....	Análise termogravimétrica
HF <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	Ânion bifluoreto
F <sup>-</sup> .....	Ânion fluoreto
as.....	Assimétrico
AIBN.....	2,2-azoisobutironitrila
TASB.....	Benzoato de TAS
TBAB.....	Benzoato de tetrabutylamônio
TBABB.....	Bibenzoato de tetrabutylamônio
TASHF <sub>2</sub> .....	Bifluoreto de tri(dimetilamino)sulfônio
TPSF <sub>2</sub> H.....	Bifluoreto de tri(piperidino)sulfônio
TBB.....	Brometo de tetrabutylamônio
n-BuLi.....	n-Butyllítio
DSC.....	Calorimetria de varredura diferencial
C.....	Catalisador
TBC.....	Cianeto de tetrabutylamônio
λ.....	Coeficiente de adsorção preferencial
CoI.....	Coiniciador
[C].....	Concentração
[I].....	Concentração de iniciador
[M].....	Concentração de monômero
K <sub>d</sub> .....	Constante de decomposição do iniciador
k <sub>i</sub> .....	Constante de iniciação
k <sub>p</sub> .....	Constante de propagação
E <sub>s</sub> .....	Constante do substituinte estérico
k <sub>t</sub> .....	Constante de terminação
k <sub>11</sub> e k <sub>22</sub> .....	Constantes de velocidade para autopropagação
k <sub>12</sub> e k <sub>21</sub> .....	Constantes de velocidade para propagação cruzada
GTC.....	Copolimerização por transferência de grupo
GPC.....	Cromatografia de permeação em gel
HPLC.....	Cromatografia líquida de alta pressão
(Me <sub>2</sub> N) <sup>+</sup> SiMe <sub>3</sub> F <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	Difluoreto de trimetilsilil tris(dimetilamino)
.....	.....sulfônio
DMSO.....	Dimetil sulfóxido
DPM.....	Distribuição do peso molecular
f.....	Eficiência do iniciador
E.....	Energia de ativação

COSY-RMN(2D).....	Espectroscopia de correlação em duas dimensões
IV.....	Espectroscopia de infravermelho
FTIV.....	Espectroscopia de infravermelho com transformada de .....Fourier
RMN-C <sup>13</sup> .....	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de .....carbono-13
RMN-H <sup>1</sup> .....	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de .....próton
St.....	Estireno
$\sigma$ .....	Fator de rigidez
FR.....	Fineman-Ross
TBF.....	Fluoreto de tetrabutílamônio
F <sub>1</sub> .....	Fração molar do monômero 1 no copolímero
F <sub>2</sub> .....	Fração molar do monômero 2 no copolímero
f <sub>1</sub> .....	Fração molar do monômero 1 no meio reacional
f <sub>2</sub> .....	Fração molar do monômero 2 no meio reacional
IR.....	Índice de refração
I.....	Iniciador
KT.....	Kelen-Tüdös
LM.....	Lewis-Mayo
Q*	Medida da estabilização por ressonância
e.....	Medida das propriedades polares
DMA.....	Metacrilato de decila
DFEMA.....	Metacrilato de 1,1-difenilêtila
DFMMA.....	Metacrilato de difenilmetila
DMBMA.....	Metacrilato de $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzila
2,6DMFM ou MFM...	Metacrilato de 2,6-dimetilfenila
2,4DNFMA.....	Metacrilato de 2,4-dinitrofenila
2,6DNFMA.....	Metacrilato de 2,6-dinitrofenila
EMA.....	Metacrilato de etila
FMA.....	Metacrilato de fenila
o-FMA.....	Metacrilato de fenila orto-substituída
MLAU.....	Metacrilato de laurila
MMA.....	Metacrilato de metila
MDNFMA.....	Metacrilato de 2-metil-4,6-dinitrofenila
NMA.....	Metacrilato de naftila
MBU.....	Metacrilato de n-butila
nOctMA.....	Metacrilato de n-octila
nProMA.....	Metacrilato de n-propila
PMA.....	Metacrilato de picrila

TBMA.....	Metacrilato de t-butila
AMS.....	$\alpha$ -metilestireno
NLS.....	Método linear dos mínimos quadrados
MTS.....	[(1-metoxi-2-metil)-1-propeniloxi]trimetilsilano
MTP.....	(1-metoxi-1-propeniloxi)trimetilsilano
M <sub>1</sub> .....	Monômero 1
M <sub>2</sub> .....	Monômero 2
$\sigma_{ij}$ .....	Parâmetro configuracional
PM.....	Peso molecular
$\bar{M}_n$ .....	Peso molecular numérico médio do polímero
$\bar{M}_w$ .....	Peso molecular ponderal médio do polímero
PAM.....	Poli(acrilato de metila)
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ .....	Polidispersão
PS.....	Poli(estireno)
GTP.....	Polimerização por transferência de grupo
PDPF.....	Poli(metacrilato de 2,6-diisopropilfenila)
2,4PDMFM.....	Poli(metacrilato de 2,4-dimetilfenila)
2,5PDMFM.....	Poli(metacrilato de 2,5-dimetilfenila)
2,6PDMFM.....	Poli(metacrilato de 2,6-dimetilfenila)
3,5PDMFM.....	Poli(metacrilato de 3,5-dimetilfenila)
2,4PDBFM.....	Poli(metacrilato de 2,4-ditercbutilfenila)
PFMA.....	Poli(metacrilato de fenila)
PMLAU.....	Poli(metacrilato de laurila)
PMMA.....	Poli(metacrilato de metila)
PMBU.....	Poli(metacrilato de n-butila)
PMPMA.....	Poli(metacrilato de o-metilfenila)
PTBMA.....	Poli(metacrilato de t-butila)
PTMSMA.....	Poli(metacrilato de trimetilsilil)
Q.....	Razão área aromática/área não aromática
$r_1$ .....	Razão de reatividade para o monômero 1
$r_2$ .....	Razão de reatividade para o monômero 2
I/C.....	Razão mol iniciador/mol catalisador
TAS <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> .....	Silicato de tri(dimetilamino) sulfônio difluor .....trimetila
s.....	Simétrico
TDi.....	Temperatura de início de degradação térmica
Tc.....	Temperatura de teto ou de depolimerização
Tg.....	Temperatura de transição vítrea
Tg( $\infty$ ).....	Temperatura de transição vítrea para peso molecular .....infinito

THF.....	Tetrahidrofurano
TAS.....	Tris(dimetilamino)sulfônio
$[\eta]$ .....	Viscosidade intrínseca
$\bar{v}_2^0$ .....	Volume específico parcial
V.....	Volume molar

## ÍNDICE:

	Página
CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	(1)
1.1- Enfoque do Trabalho.....	(1)
1.2- Objetivo do Trabalho.....	(2)
1.3- Revisão Bibliográfica.....	(3)
1.3.1- Procedimentos sintéticos gerais de metacrilatos	(3)
1.3.1.1- Reações de esterificação.....	(4)
1.3.1.2- Reações de eliminação de isobutiratos substituídos.....	(6)
1.3.1.3- Reações de transesterificação.....	(8)
1.3.1.4- Reações via reagente de Grignard.....	(8)
1.3.1.5- Reações via eletrólise.....	(8)
1.3.1.6- Reações envolvendo fenóis e cloreto de metacriloíla.....	(9)
1.3.1.7- Reações via peneira molecular.....	(9)
1.3.2- Propriedades químicas do metacrilato de 2,6-dimetilfenila.....	(10)
1.3.3- Síntese e caracterização de polimetacrilatos via radical livre, aniônica e GTP.....	(11)
1.3.3.1- Discussão entre os mecanismos de polimerização de polimetacrilatos com grupos funcionais terminais.....	(11)
1.3.3.2- Polimerização via radical livre de polimetacrilatos.....	(14)
1.3.3.3- Polimerização via aniônica de polimetacrilatos .....	(16)
1.3.3.4- Polimerização aniônica x GTP.....	(16)
1.3.3.5- Mecanismo GTP.....	(18)
1.3.3.6- Agentes de transferência na GTP.....	(20)
1.3.3.7- Iniciadores para a GTP.....	(20)
1.3.3.8- Catalisadores usados na GTP.....	(22)
1.3.3.9- Polimerização por transferência de grupo (GTP) de metacrilatos.....	(24)
1.3.3.10- Caracterização dos polimetacrilatos via aniônica, radicalar e GTP.....	(28)
1.3.3.11- Caracterização dos polimetacrilatos com grupos fenila substituídos via radical livre....	(30)

1.3.4-	Síntese e caracterização de copolímeros de metacrilatos via radical livre, aniônica e GTP.	(35)
1.3.5-	Determinação das razões de reatividade de metacrilatos.....	(40)
1.3.5.1-	Métodos Lineares.....	(42)
1.3.5.2-	Métodos Não Lineares.....	(45)
CAPÍTULO II-	PARTE EXPERIMENTAL.....	(48)
2.1-	Equipamentos Utilizados.....	(48)
2.2-	Origem dos Reagentes.....	(49)
2.3-	Síntese do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila.....	(49)
2.3.1-	Propriedades físicas dos reagentes.....	(50)
2.3.2-	Síntese do cloreto de metacrilatoila.....	(50)
2.3.3-	Síntese do metacrilato de 2,6-dimetilfenila...	(51)
2.3.4-	Purificação final e caracterização do metacrilato de 2,6-dimetilfenila.....	(51)
2.3.4.1-	Espectro de IV.....	(52)
2.3.4.2-	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> .....	(53)
2.4-	Homopolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila via Radical Livre.....	(54)
2.4.1-	Propriedades físicas dos reagentes.....	(54)
2.4.2-	Purificação dos reagentes.....	(54)
2.4.3-	Polimerização em massa do metacrilato de 2,6-dimetilfenila.....	(55)
2.4.4-	Cinética da polimerização do metacrilato de 2,6-dimetilfenila em solução.....	(55)
2.4.5-	Purificação e caracterização.....	(56)
2.4.5.1-	Espectro de IV .....	(57)
2.4.5.2-	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> .....	(58)
2.5-	Copolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila com Metacrilatos de Alquila Acíclicos via Radical Livre.....	(59)
2.5.1-	Propriedades físicas dos reagentes.....	(59)
2.5.2-	Purificação dos reagentes.....	(59)
2.5.3-	Procedimentos sintéticos.....	(60)
2.5.4-	Purificação e caracterização.....	(61)
2.6-	Homopolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila via GTP.....	(61)
2.6.1-	Propriedades físicas dos reagentes.....	(61)
2.6.2-	Cálculo teórico do peso molecular.....	(62)
2.6.3-	Purificação dos reagentes.....	(62)

2.6.4-	Estudo da razão molar iniciador/catalisador (I/C) utilizando TBF e TBB como catalisadores.....	(63)
2.6.5-	Estudo do peso molecular.....	(64)
2.6.6-	Purificação e caracterização.....	(65)
2.6.6.1-	Espectro de IV.....	(67)
2.6.6.2-	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> .....	(67)
2.7-	Copolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila com Metacrilatos de Alquila Acíclicos via GTP.....	(68)
2.7.1-	Propriedades físicas dos reagentes.....	(68)
2.7.2-	Purificação dos reagentes.....	(68)
2.7.3-	Procedimentos sintéticos.....	(69)
2.7.4-	Purificação e caracterização.....	(72)
2.8-	Homopolimerização do Metacrilato de Metila via GTP. .....	(73)
2.8.1-	Propriedades físicas dos reagentes.....	(73)
2.8.2-	Purificação dos reagentes.....	(73)
2.8.3-	Estudo da razão molar iniciador/catalisador (I/C) .....	(73)
2.8.4-	Purificação e caracterização.....	(76)
2.9-	Determinação da Razão de Reatividade dos Metacrilatos de 2,6-dimetilfenila, Metila, n-Butila e Laurila via Radical Livre e GTP.....	(76)
2.9.1-	Introdução.....	(76)
2.9.2-	Métodos utilizados.....	(77)
2.9.2.1-	Método de Lewis-Mayo.....	(78)
2.9.2.2-	Método de Fineman-Ross.....	(79)
2.9.2.3-	Método de Kelen-Tüdös.....	(80)
2.9.3-	Determinação da concentração de monômero no meio reacional (f) e no copolímero (F) a partir dos espectros de RMN-H <sup>1</sup> .....	(81)
CAPÍTULO III-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	(85)
3.1-	Homopolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila via Radical Livre.....	(85)
3.1.1-	Polimerização em massa e em solução do metacrilato de 2,6-dimetilfenila.....	(85)
3.1.2-	Cinética da polimerização do metacrilato de 2,6-dimetilfenila em solução.....	(91)
3.1.2.1-	Introdução.....	(91)
3.1.2.2-	Desenvolvimento do mecanismo cinético.....	(92)
3.1.2.3-	Resultados experimentais.....	(94)

3.2- Homopolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila via GTP.....	(100)
3.2.1- Mecanismo da GTP.....	(100)
3.2.2- Influência da razão molar iniciador /catalisador (I/C) e do catalisador.....	(105)
3.2.3- Estudo do peso molecular.....	(108)
3.3- Homopolimerização do Metacrilato de Metila via GTP .....	(110)
3.3.1- Influência da razão molar iniciador /catalisador (I/C).....	(110)
3.4- Razões de Reatividade para os Metacrilatos de 2,6-dimetilfenila, Metila, n-Butila e Laurila Sintetizados via Radical Livre e GTP.....	(112)
CAPÍTULO IV- CONCLUSÕES.....	(121)
REFERÊNCIAS.....	(125)
APÊNDICE I.....	(131)
APÊNDICE II.....	(140)
APÊNDICE III.....	(147)
APÊNDICE IV.....	(163)
APÊNDICE V.....	(173)
APÊNDICE VI.....	(176)
APÊNDICE VII.....	(206)
APÊNDICE VIII.....	(223)
APÊNDICE IX.....	(225)
APÊNDICE X.....	(229)
APÊNDICE XI.....	(235)
APÊNDICE XII.....	(241)

LISTA DE FIGURAS:

	Página
FIGURA 1: Espectro de IV do 2,6DMFM, em filme.....	(52)
FIGURA 2: Espectro de RMN-H <sup>1</sup> do 2,6DMFM, em CCl <sub>3</sub> .....	(53)
FIGURA 3: Espectro de IV do 2,6PDMFM sintetizado via radical livre, em filme com CHCl <sub>3</sub> .....	(57)
FIGURA 4: Espectro de RMN-H <sup>1</sup> do 2,6PDMFM sintetizado via radical livre, em CCl <sub>3</sub> .....	(58)
FIGURA 5: Espectro de IV do 2,6PDMFM sintetizado via GTP, em filme com CHCl <sub>3</sub> .....	(67)
FIGURA 6: Espectro de RMN-H <sup>1</sup> do 2,6PDMFM sintetizado via GTP, em CCl <sub>3</sub> .....	(67)
FIGURA 7: Gráfico conversão (%) em função do tempo (h) para o 2,6DMFM em massa a 70°C e com AIBN como iniciador.....	(86)
FIGURA 8: Gráfico conversão (%) em função do tempo (h) para o 2,6DMFM em massa e em éter de petróleo a 70°C e 80°C respectivamente e com AIBN como iniciador.....	(87)
FIGURA 9: Gráfico log(1-z) em função do tempo (h) para o AIBN a 80°C.....	(96)
FIGURA 10: Gráfico $\chi_t$ em função do tempo (h) para o 2,6DMFM em éter de petróleo a 80°C e com AIBN como iniciador.....	(97)
FIGURA 11: Descrição esquemática do impedimento estérico causado pelo orto-substituinte do metacrilato de fenila frente à aproximação do radical polimérico <sup>26</sup> .....	(98)
FIGURA 12: (a) Curvas de TGA para o 2,6PDMFM (—) e PMMA (---) <sup>25</sup> .....	(99)
(b) Curvas de TGA para o PMMA (—), PFMA (---), PMPMA (— —) e 2,6PDMFM (— — —) <sup>23</sup> .....	(99)
FIGURA 13: Mecanismo Associativo para a GTP do MMA com MTS como iniciador e HF <sub>2</sub> <sup>-</sup> como catalisador <sup>32, 38</sup> .....	(102)
FIGURA 14: Reação de terminação para a GTP do MMA com MTS como iniciador <sup>33</sup> .....	(102)
FIGURA 15: Mecanismo Dissociativo para a GTP do MMA com acetal sililcetena como iniciador e o F <sup>-</sup> como catalisador <sup>39</sup> . (103)	(103)
FIGURA 16: Transferência intramolecular para o mecanismo associativo da GTP do MMA com MTS como iniciador <sup>37</sup> .....	(104)
FIGURA 17: Esquema em duas etapas para adição do monômero na GTP <sup>32</sup> .....	(107)

FIGURA 18: Gráfico $f_1 \times F_1$ para os diferentes tipos de polimerização <sup>72</sup> .....	(114)
FIGURA 19: (a) e (b) Curvas de DSC para o 2,6PDMFM em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 20 °C/min .....	(131-132)
FIGURA 20: Curvas de DSC para o 2,6PDMFM em éter de petróleo via radical livre, com taxa de aquecimento de 20 °C/min....	(133)
FIGURA 21: (a), (b) e (c) Curvas de TGA para o 2,6PDMFM em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10 °C/min .....	(134-135)
FIGURA 22: (a), (b) e (c) Curvas de TGA para o 2,6PDMFM em éter de petróleo via radical livre, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	(137-139)
FIGURA 23: (a), (b) e (c) Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM em massa via radical livre.....	(140-142)
FIGURA 24: (a), (b), (c) e (d) Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM em éter de petróleo via radical livre .....	(143-146)
FIGURA 25: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6PDMFM em massa via radical livre.....	(147)
FIGURA 26: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o PMMA em massa via radical livre.....	(148)
FIGURA 27: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o PMBU em massa via radical livre.....	(149)
FIGURA 28: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o PMLAU em massa via radical livre.....	(150)
FIGURA 29: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre (80% 2,6DMFM).....	(151)
FIGURA 30: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre (60% 2,6DMFM).....	(152)
FIGURA 31: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre (40% 2,6DMFM).....	(153)
FIGURA 32: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre (30% 2,6DMFM).....	(154)
FIGURA 33: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre (20% 2,6DMFM).....	(155)
FIGURA 34: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical live (40% 2,6DMFM).....	(156)
FIGURA 35: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre (60% 2,6DMFM).....	(157)

FIGURA 36:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre (70% 2,6DMFM).....	(158)
FIGURA 37:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> e CDCl <sub>3</sub> para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre (20% 2,6DMFM).....	(159)
FIGURA 38:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre (40% 2,6DMFM).....	(160)
FIGURA 39:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre (60% 2,6DMFM).....	(161)
FIGURA 40:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre (70% 2,6DMFM).....	(162)
FIGURA 41:	Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 20°C/min.....	(163)
FIGURA 42:	Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 20°C/min.....	(164)
FIGURA 43:	(a), (b), (c), (d), e (e) Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre.....	(165-168)
FIGURA 44:	Curvas de TGA para o 2,6PDMFM, PMMA, PMBU e PMLAU em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	(169)
FIGURA 45:	Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	(170)
FIGURA 46:	Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	(171)
FIGURA 47:	Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	(172)
FIGURA 48:	Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM via GTP com diferentes I/C na presença de TBF.....	(173)
FIGURA 49:	Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM via GTP com diferentes I/C na presença de TBB.....	(174)
FIGURA 50:	Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM via GTP com diferentes pesos moleculares na presença de TBF.....	(175)
FIGURA 51:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o 2,6PDMFM via GTP..	(176)
FIGURA 52:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o PMMA via GTP.....	(177)
FIGURA 53:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o PMBU via GTP.....	(178)
FIGURA 54:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o PMLAU via GTP.....	(179)
FIGURA 55:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (25% 2,6DMFM).....	(180)
FIGURA 56:	Espectro de RMN-H <sup>1</sup> em CDCl <sub>3</sub> para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (40% 2,6DMFM).....	(181)

FIGURA 57:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (60% 2,6DMFM).....	(182)
FIGURA 58:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (75% 2,6DMFM).....	(183)
FIGURA 59:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (25% 2,6DMFM).....	(184)
FIGURA 60:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (40% 2,6DMFM).....	(185)
FIGURA 61:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (60% 2,6DMFM).....	(186)
FIGURA 62:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (75% 2,6DMFM).....	(187)
FIGURA 63:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (25% 2,6DMFM).....	(188)
FIGURA 64:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (40% 2,6DMFM).....	(189)
FIGURA 65:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (60% 2,6DMFM).....	(190)
FIGURA 66:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (75% 2,6DMFM).....	(191)
FIGURA 67:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (5% 2,6DMFM).....	(192)
FIGURA 68:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (9% 2,6DMFM).....	(193)
FIGURA 69:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (13% 2,6DMFM).....	(194)
FIGURA 70:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (17% 2,6DMFM).....	(195)
FIGURA 71:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (25% 2,6DMFM).....	(196)
FIGURA 72:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (40% 2,6DMFM).....	(197)
FIGURA 73:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (5% 2,6DMFM).....	(198)
FIGURA 74:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (9% 2,6DMFM).....	(199)
FIGURA 75:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (13% 2,6DMFM).....	(200)
FIGURA 76:	Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (17% 2,6DMFM).....	(201)

FIGURA 77: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (5% 2,6DMFM).....	(202)
FIGURA 78: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (9% 2,6DMFM).....	(203)
FIGURA 79: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (13% 2,6DMFM).....	(204)
FIGURA 80: Espectro de RMN- $H^1$ em $CDCl_3$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (17% 2,6DMFM).....	(205)
FIGURA 81: Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$ .....	(206)
FIGURA 82: Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB, com uma taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$ .....	(207)
FIGURA 83: Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF, com taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$ .....	(208)
FIGURA 84: (a), (b), (c), (d), (e) e (f) Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB.....	(209-212)
FIGURA 85: (a), (b), (c), (d), (e) Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF.....	(213-215)
FIGURA 86: (a), (b), (c) e (d) Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB.....	(216-218)
FIGURA 87: Curvas de TGA para o 2,6DMFM, PMMA, PMBU e PMLAU via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ .....	(219)
FIGURA 88: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ .....	(220)
FIGURA 89: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ .....	(221)
FIGURA 90: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ .....	(222)
FIGURA 91: (a) e (b) Curvas de GPC em THF e IR para o PMMA via GTP com diferentes I/C na presença de TBB.....	(223-224)
FIGURA 92: Modelo CPK para o 2,6DMFM na presença de $F^-$ .....	(225)
FIGURA 93: Modelo CPK para o 2,6DMFM na presença de $Br^-$ .....	(227)
FIGURA 94: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MMA via radical livre.	(229)
FIGURA 95: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MMA via radical livre (LM).....	(229)
FIGURA 96: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MMA via radical livre (FR).....	(230)
FIGURA 97: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MMA via radical livre (KT).....	(230)
FIGURA 98: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MBU via radical livre.	(231)

FIGURA 99: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MBU via radical livre (LM)	(231)
FIGURA 100: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MBU via radical livre (FR)	(232)
FIGURA 101: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MBU via radical livre (KT)	(232)
FIGURA 102: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MLAU via radical livre	(233)
FIGURA 103: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MLAU via radical livre (LM)	(233)
FIGURA 104: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MLAU via radical livre (FR)	(234)
FIGURA 105: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MLAU via radical livre (KT)	(234)
FIGURA 106: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF..	(235)
FIGURA 107: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (LM)	(235)
FIGURA 108: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (FR)	(236)
FIGURA 109: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (KT)	(236)
FIGURA 110: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF..	(237)
FIGURA 111: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (LM)	(237)
FIGURA 112: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (FR)	(238)
FIGURA 113: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (KT)	(238)
FIGURA 114: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF.	(239)
FIGURA 115: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (LM)	(239)
FIGURA 116: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (FR)	(240)
FIGURA 117: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (KT)	(240)
FIGURA 118: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB..	(241)
FIGURA 119: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (LM)	(241)
FIGURA 120: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (FR)	(242)

FIGURA 121: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (KT)	(242)
FIGURA 122: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB..	(243)
FIGURA 123: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (LM)	(243)
FIGURA 124: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (FR)	(244)
FIGURA 125: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (KT)	(244)
FIGURA 126: Gráfico $F_1$ x $f_1$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB.	(245)
FIGURA 127: Gráfico $r_1$ x $r_2$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (LM)	(245)
FIGURA 128: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (FR)	(246)
FIGURA 129: Gráfico $\eta$ x $\xi$ para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (KT)	(246)

LISTA DE TABELAS:

	Página
TABELA 1: Conversão (%) x tempo (h) para a polimerização do 2,6DMFM em massa.....	(86)
TABELA 2: Conversão (%) x tempo (h) para a polimerização do 2,6DMFM em solução.....	(87)
TABELA 3: Resultados de GPC para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.....	(89 e 142)
TABELA 4: Resultados de GPC para a polimerização em solução via radical livre do 2,6DMFM.....	(89 e 146)
TABELA 5: Resultados de TGA para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.....	(90 e 136)
TABELA 6: Resultados de TGA para a polimerização em solução via radical livre do 2,6DMFM.....	(90 e 139)
TABELA 7: Resultados de DSC para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.....	(90 e 132)
TABELA 8: Resultados de DSC para a polimerização em solução via radical livre do 2,6DMFM.....	(90 e 133)
TABELA 9: Concentrações de AIBN e 2,6DMFM em função do tempo para o estudo cinético.....	(95)
TABELA 10: Resultados dos parâmetros cinéticos para o 2,6DMFM...	(95)
TABELA 11: Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBF e TBB .....	(106)
TABELA 12: Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBF....	(108)
TABELA 13: Resultados de GPC para o PMMA via GTP.....	(111)
TABELA 14: Valores de $r_1$ e $r_2$ para os copolímeros via radical livre .....	(114)
TABELA 15: Valores de $r_1$ e $r_2$ para os copolímeros via GTP com TBF.....	(116)
TABELA 16: Valores de $r_1$ e $r_2$ para os copolímeros via GTP com TBB .....	(119)
TABELA 17: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre.....	(163)
TABELA 18: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre.....	(164)
TABELA 19: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre.....	(168)

TABELA 20:	Valores de TDi (°C) para o 2,6PDMFM, PMMA, PMBU e PMLAU em massa via radical livre.....	(169)
TABELA 21:	Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre.....	(170)
TABELA 22:	Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre.....	(171)
TABELA 23:	Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre.....	(172)
TABELA 24:	Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBF em diferentes I/C.....	(173)
TABELA 25:	Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBB em diferentes I/C.....	(174)
TABELA 26:	Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBF em diferentes pesos moleculares.....	(175)
TABELA 27:	Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF. .....	(206)
TABELA 28:	Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB. .....	(207)
TABELA 29:	Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF. .....	(208)
TABELA 30:	Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB. .....	(212)
TABELA 31:	Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF .....	(215)
TABELA 32:	Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB .....	(218)
TABELA 33:	Valores de TDi (°C) para o 2,6PDMFM, PMMA, PMBU e PMLAU via GTP com TBF.....	(219)
TABELA 34:	Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF .....	(220)
TABELA 35:	Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF .....	(221)
TABELA 36:	Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF .....	(222)
TABELA 37:	Resultados de GPC para o PMMA via GTP com TBB em diferentes I/C.....	(224)

## RESUMO:

A síntese de polimetacrilatos que apresentam um bom controle do peso molecular e baixos valores de polidispersão é um dos principais objetivos deste trabalho, considerando-se as já conhecidas boas características de transparência ótica, grande resistência ao impacto, estabilidade, dureza e rigidez que estes polímeros apresentam.

Para realizá-la, utilizou-se o metacrilato de 2,6-dimetilfenila (2,6DMFM) que apresenta um anel aromático rico em elétrons capaz de realizar uma substituição eletrofílica aromática com grupos triazolinadionas; além de metacrilatos de alquila acíclicos (MMA, MBU e MLAU) que permitem, através de suas reações de copolimerização com o 2,6DMFM, a obtenção de materiais termoplásticos e elastoméricos dependendo da composição dos monômeros incorporados no copolímero. Os mecanismos de polimerização por transferência de grupo (GTP) e via radical livre foram investigados para tal finalidade.

Entretanto, a obtenção de copolímeros com uma estrutura química planejada e conhecida, independentemente do mecanismo empregado, só será possível após a caracterização dos monômeros a serem utilizados, que são neste caso, os metacrilatos anteriormente citados.

A caracterização específica do 2,6DMFM até o momento não foi muito investigada, mas os trabalhos publicados na literatura revelam para seu homopolímero uma menor estabilidade térmica, menores valores de T<sub>c</sub> (ceiling temperature) e altos valores de T<sub>g</sub>, comparados ao poli(metacrilato de fenila), devido ao impedimento estérico causado pelas metilas orto-substituintes do anel aromático que estão próximas à ligação dupla reativa do monômero e com isso dificultam a rotação interna da macromolécula, formando segmentos poliméricos mais volumosos e rígidos.

A homopolimerização do 2,6DMFM desenvolvida via radical livre neste trabalho revelou, tanto em massa quanto em solução, uma lenta velocidade de propagação combinada a uma acelerada velocidade de terminação, provavelmente por causa da proximidade das metilas nas posições 2 e 6 à ligação vinílica reativa, o que permite facilmente a migração de um de seus H, formando assim cadeias ramificadas, radicais menos reativos e homopolímeros com conversões inferiores a

100%.

Por outro lado, a GTP do 2,6DMFM revelou uma rápida propagação com 100% de conversão quando na presença de TBF como catalisador e uma lenta velocidade de polimerização quando na presença de TBB, devido ao tamanho do grupo aromático substituído. Acredita-se que o íon fluoreto, por ser menor que o brometo e apresentar um caráter básico mais forte, favoreça a GTP do 2,6DMFM permitindo uma interação da nuvem  $\pi$  do anel aromático na ativação do iniciador.

Entretanto, quando utiliza-se um monômero sem impedimento estérico, como é o caso do MMA, observa-se uma rápida velocidade de polimerização com alta conversão para o TBB como catalisador.

O controle do peso molecular e os valores de polidispersão encontrados para os polímeros sintetizados via GTP foram significativamente melhores que os obtidos para os mesmos polímeros radicalares, além da reação de GTP ocorrer rapidamente e a temperatura ambiente.

Conhecendo-se agora um pouco mais o comportamento químico do 2,6DMFM, calculou-se as razões de reatividade para os pares de monômero 2,6DMFM com MMA, MBU e MLAU via radical livre e GTP, com a finalidade de encontrar-se o melhor método para a síntese destes copolímeros com estruturas bem conhecidas.

Os métodos Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös, empregados no cálculo das razões de reatividade, revelaram valores de  $r_1$  e  $r_2$  muito próximos à unidade para os copolímeros sintetizados via radical livre, caracterizando-os como aleatórios sem a preferência de incorporação por um dos monômeros. Os resultados de DSC e TGA concretizaram este fato por apresentarem valores intermediários de  $T_g$  e  $T_{Di}$  para estes copolímeros, em relação aos seus homopolímeros.

Porém, o 2,6DMFM mostrou-se bem mais reativo que os metacrilatos de alquila acíclicos para os mesmos copolímeros agora sintetizados via GTP com TBF e muito pouco reativo quando com TBB, como era de se esperar, devido ao tamanho do íon  $Br^-$  e seu caráter básico mais fraco. Os termogramas de DSC e TGA confirmaram estes resultados apresentando valores de  $T_g$  e  $T_{Di}$  praticamente iguais aos do 2,6PDMFM para os copolímeros com TBF e valores muito próximos aos dos respectivos homopolímeros dos metacrilatos de alquila acíclicos para o TBB.

A partir destes dados obtidos, pode-se prever com sucesso a síntese destes mesmos copolímeros em bloco via GTP na presença de

TBF, com um ótimo controle do peso molecular, baixas polidispersões e propriedades físico-químicas pré-determinadas.

## ABSTRACT:

The synthesis of polymethacrylates with controlled molecular weight and low polydispersities is one of the main objective of this work due to their good characteristics of optical transparence, high resistance to impact, stability, hardness and rigidity already known.

For this purpose it was used 2,6-dimethylphenyl methacrylate (2,6DMFM), because of its aromatic ring rich in electrons that it is capable to undergo aromatic eletrophilic substitution with triazolinediones; and other alkyl acyclic methacrylates (MMA, MBU and MLAU) that allow us, by their copolymerization with 2,6DMFM, to obtain thermoplastic and elastomeric materials depending on the copolymer composition. The mechanisms of free radical and group-transfer polymerization (GTP) were investigated in this case.

However, it will only be possible to obtain copolymers with a well-known chemical structure after a good characterization of the monomers that are to be used; no matter the mechanisms involved.

2,6DMFM has not been widely characterized until now, but from literature it was found lower values of  $T_c$ , lower thermal stability and higher values of  $T_g$  to its homopolymer compared to the parent, because of the bulkiness of the ortho-methyl-substitution in the aromatic ring

In this work, the homopolymerization by free radical of 2,6DMFM developed in bulk and in solution, exhibited a slow rate of propagation with a high rate of termination due to the methyl groups in the positions 2 and 6 of the aromatic ring, that possibly allow a migration of one of its H producing less reactive radicals (benzyl type), and branched polymers leading to conversions below 100%.

On the other hand, the GTP of 2,6DMFM showed a rapid rate of propagation with 100% of conversion when catalyzed by TBF and a slow rate of polymerization for TBB as catalyst. This difference can be accounted to the small size of the fluoride ion and its high basicity, compared to the bromide ion, allowing, as we presume, an interaction of the  $\pi$  electrons from the aromatic ring in the activation of the silylacetalketeneinitiator. However, the use of monomers without bulky side groups as MMA, present a rapid rate of

polymerization with TBB.

The control of molecular weight distribution and the polydispersities values found for the polymers synthesized by GTP were much better than to the same polymers obtained by free radical, besides that GTP reaction occurs quickly and at room temperature.

In a second step, it was determined the reactivity ratios for 2,6DMFM with MMA, MBU and MLAU synthesized by free radical and GTP to find the best mechanism and technique for the synthesis of these copolymers with a well-known structure.

The Lewis-Mayo, Fineman-Ross and Kelen-Tüdös methods used for the determination of the reactivity ratios, showed values of  $r_1$  and  $r_2$  close to unity for the copolymers obtained by free radical, characterizing them as random polymers. From DSC and TGA results it was possible to confirm the same preference of incorporation by the monomers from the intermediary values of  $T_g$  and  $T_{Di}$  found to these copolymers compared to its homopolymers.

GTP results showed that for the same pairs of monomers studied, a higher reactivity for 2,6DMFM in the presence of TBF and also a lower reactivity for it when TBB was the catalyst, as it was expected because of the bigger size and lower basicity of  $Br^-$  ion compared to  $F^-$  ion. DSC and TGA results confirmed these findings by showing values of  $T_g$  and  $T_{Di}$  close to those of 2,6DMFM for the copolymers obtained with TBF, and close to those of alkyl acyclic methacrylates homopolymers for the same copolymers synthesized with TBB.

Concluding from these results we can expect with success the synthesis of the same copolymers in block by GTP, in the presence of TBF with a good control of molecular weight, low polydispersities and pre-determined physic and chemical properties.

## CAPÍTULO I:

### INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA:

#### 1.1- ENFOQUE DO TRABALHO:

Analisando-se os diferentes estudos sobre os polimetacrilatos de fenila orto substituídos citados a seguir na revisão bibliográfica, observou-se que todos os polimetacrilatos de dimetilfenila apresentaram uma menor estabilidade térmica quando comparados ao polimetacrilato de fenila e altos valores de temperaturas de transição vítrea (Tg). Estas características foram atribuídas ao impedimento estérico causado pelas metilas substituintes, principalmente na posição orto ao anel aromático onde as mesmas encontram-se conformacionalmente muito próximas à reativa ligação dupla C=C do monômero ou ao carbono do radical com elétron desemparelhado, dificultando a rotação interna da macromolécula e formando segmentos poliméricos mais rígidos e volumosos, responsáveis pelos altos valores de Tg e pelos radicais menos reativos formados.

Além disso, os orto substituintes do polimetacrilato de fenila diminuem os valores da temperatura de teto (Tc), a habilidade para homopolimerização, as razões de reatividade e o conteúdo de polímero sindiotático.

Portanto, pode-se concluir que o volume molar, a rigidez e o impedimento estérico dos grupos laterais dos polimetacrilatos de fenila substituídos são os fatores determinantes no comportamento químico e físico e nas características destes polímeros.

Assim sendo, pode-se resumidamente indicar pela tabela abaixo algumas constantes químicas e físicas para o polimetacrilato de 2,6 dimetilfenila (2,6PDMFM) em especial, sintetizado via radical livre, publicadas nos artigos citados neste trabalho:

	2,6PDMFM ( $M_1$ )
$T_c$ (°C)*	73
$T_g(\infty)$ (°C)	189
$T_{Di}$ (°C)**	233 e 290
$r_1$	0,22
$r_2$ ***	0,46
$r_1$	1,33
$r_2$ ****	0,86

\* Para concentração de 0,64 mol/l de polímero.

\*\* Temperatura inicial de decomposição.

\*\*\* Considerando-se  $M_2$  como ST.

\*\*\*\* Considerando-se  $M_2$  como MMA.

Considerando-se também as boas características de transparência ótica, grande resistência ao impacto, estabilidade, dureza e rigidez dos polimetacrilatos em geral, aliado aos grupos ricos em elétrons do grupo fenila do 2,6PDMFM que permitem a substituição eletrofílica aromática, pode-se formar com outros metacrilatos de alquila acíclicos copolímeros via radical livre com diferentes propriedades físico-químicas e aplicações, além de polímeros reticulados.

Levando-se ainda em conta o mecanismo da GTP que depende de fatores estéricos e eletrônicos e permite a síntese de polímeros metacrilícos com uma distribuição de peso molecular controlada e bem definida, além de baixas polidispersões, pode-se aprimorar a síntese radicalar já conhecida e desenvolvida para estes polímeros, com a construção, por exemplo, de copolímeros em bloco com estruturas pré-determinadas. Desta maneira obtém-se materiais poliméricos com estruturas bem definidas e previamente estipuladas, que apresentam diferentes propriedades físico-químicas relacionadas diretamente com as aplicações desejadas para este material, nas mais diversas áreas.

## 1.2- OBJETIVO DO TRABALHO:

Temos por objetivo específico a síntese de homo e copolímeros de metacrilatos envolvendo dois tipos diferenciados de grupos pendentes: (a) alquila alicíclica e (b) anel aromático rico em elétrons.

Para esta finalidade, usou-se o metacrilato de 2,6-dimetilfenila (2,6DMFM), constituído de um anel rico em elétrons, e metacrilatos de alquila acíclicos, entre eles o de metila (C<sub>1</sub>), n-butila (C<sub>4</sub>) e laurila (C<sub>12</sub>).

Os homopolímeros e copolímeros serão sintetizados por iniciação radicalar e por iniciação com acetal sililcetenas, e caracterizados por IV, GPC, RMN-H<sup>1</sup>, DSC e TGA.

As razões de reatividade dos monômeros metacrílicos em estudo serão determinadas através dos resultados espectroscópicos de RMN-H<sup>1</sup>, aplicados aos Métodos Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös.

A síntese destes copolímeros poderá nos levar à obtenção de materiais termoplásticos e elastoméricos que apresentam um grupo pendente, o grupo 2,6DMF, capaz de ser utilizado como funcionalidade latente, na presença de agentes reticulantes da família das triazolinadionas. A inserção de um grupo cíclico em cadeias constituídas de grupos alifáticos poderá também levar a uma melhoria do comportamento térmico, no que diz respeito à elevação da temperatura de transição vítrea e da estabilidade térmica.

### 1.3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

#### 1.3.1- Procedimentos sintéticos gerais de metacrilatos:

Desde 1873 Caspary e Tollens já conheciam os acrilatos de alila, etila e metila, mas o primeiro éster metacrílico só foi reportado em 1891 por Auwers e Köbner<sup>1</sup>. A partir deste momento, um grande número de ésteres foi relatado, principalmente devido ao desenvolvimento da produção comercial de metacrilatos monoméricos e poliméricos em 1936 pela Röhm & Haas Company, Imperial Chemical Industries Ltda., e E.I. du Pont de Nemours & Company<sup>2</sup>.

Corley<sup>3</sup> descreveu uma série de metodologias para a síntese dos metacrilatos, dividida em reações de esterificação e de eliminação dos isobutiratos substituídos.

### 1.3.1.1- Reações de esterificação:

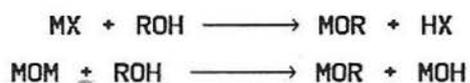
- a) Acoplamento de um sal de ácido metacrílico com um haleto de alquila:



onde:  $\text{M} = \text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CO}-$  (radical metacrilóila)  
Met = metal monovalente  
R = radical orgânico  
X = halogênio

O único exemplo é a primeira síntese do metacrilato de etila feito por Auwers e Köbner<sup>1</sup>, onde o material de partida era o metacrilato de cálcio que era convertido ao sal de prata menos solúvel. Este era, então, refluxado com excesso de iodeto de etila em éter. A solução etérea era separada do iodeto de prata, o éter evaporado, e o óleo residual destilado duas vezes. O produto era obtido com 20% de rendimento na forma de um líquido incolor com odor característico.

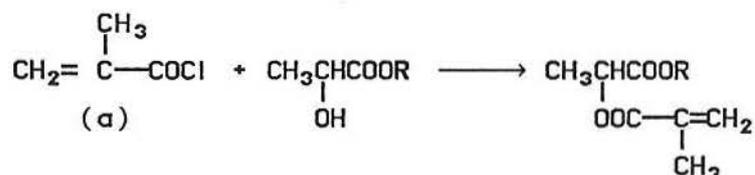
- b) Reação do haleto de metacrilato ou anidrido metacrílico com um álcool:



onde: MX = haleto de metacrilóila  
ROH = álcoois ou fenóis  
MOR = éster metacrílico  
HX = ácido halogenídrico  
MOM = anidrido metacrílico  
MOH = ácido metacrílico

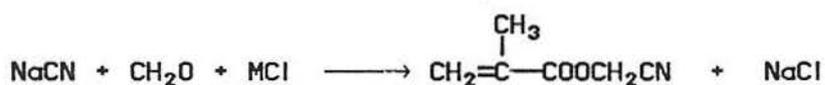
Normalmente uma base é usada na modificação feita por Schotten-Baumann para neutralizar o produto ácido e favorecer a reação no sentido do produto.

Rehberg, Dixon e Fisher<sup>4</sup> prepararam através deste método ésteres metacrílicos de vários lactatos de alquila, entre eles os de metila, n-butila, isobutila, etila, isopropila e α-metilalila, com rendimentos entre 40-60%. Neste caso as reações mostraram-se lentas e incompletas, mesmo após um longo aquecimento:



ou ao invés de (a) pode-se usar  $(\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO})_2\text{O}$

Da mesma maneira Mowry<sup>5</sup> preparou o metacrilato de cianometila com um rendimento de 58%. A reação foi mais rápida que a anterior e completa:

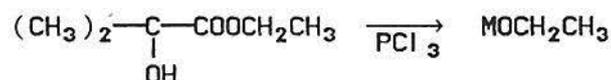


Treadway e Yanovsky<sup>6</sup> também prepararam por este método derivados de multi-metacrilato de vários carboidratos, pentametacrilato de glicose, octametacrilato de maltose, trimetacrilato de dextrina e trimetacrilato de amido. As reações ocorreram entre 3,5h e 6h a 65°C e 95°C, e todos os produtos polimerizaram facilmente com um leve aquecimento ou até mesmo a temperatura ambiente dando polímeros cruzados. Outros ésteres de carboidratos também foram sintetizados por Haworth, Gregory e Wiggins<sup>7</sup>, através da lenta adição de um pequeno excesso de cloreto de metacrilato ao derivado do carboidrato, na presença de uma solução básica. Os rendimentos ficaram na faixa de 33-65%.

1.3.1.2- Reações de eliminação de isobutiratos substituídos:

a) Eliminação da água:

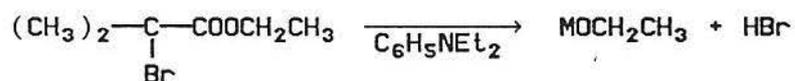
Schryver<sup>8</sup> preparou o metacrilato de etila pela reação do  $\alpha$ -hidroxiisobutirato de etila com um excesso duplo de tricloreto de fósforo:



O  $\text{PCl}_3$  é adicionado gota a gota ao éster e a reação é aquecida lentamente até ficar turva devido a separação dos compostos de fósforo. O produto final é destilado duas vezes após extração dos traços finais de compostos de fósforo com carbonato de potássio.

b) Eliminação do haleto de hidrogênio:

Blaise, Courtot e Luttringer<sup>9,10</sup> prepararam o metacrilato de etila pela eliminação do brometo de hidrogênio do  $\alpha$ -bromoisobutirato de etila:

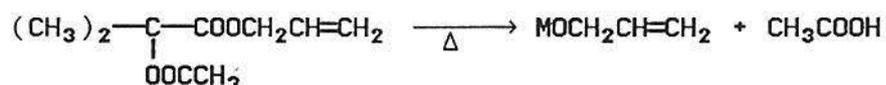


Da mesma maneira Walden<sup>11</sup> preparou o metacrilato de 1,2-metilbutanol, pelo aquecimento do correspondente  $\alpha$ -bromoisobutirato com dietilanilina por 5 horas na temperatura de seu ponto de ebulição. O produto da reação foi lavado com ácido clorídrico diluído, seco e destilado.

Hope e Perkin<sup>12</sup> também prepararam por este mecanismo o metacrilato de etila, aquecendo o  $\alpha$ -bromoisobutirato de etila com quinolina até uma decomposição violenta, destilando a seguir o éster de etila em 10 minutos. O rendimento da reação fica em torno de 30-35%. Ruzicka<sup>13</sup> preparou o metacrilato de etila da mesma maneira, mas a reação ocorreu sem violência na presença de hidrogênio.

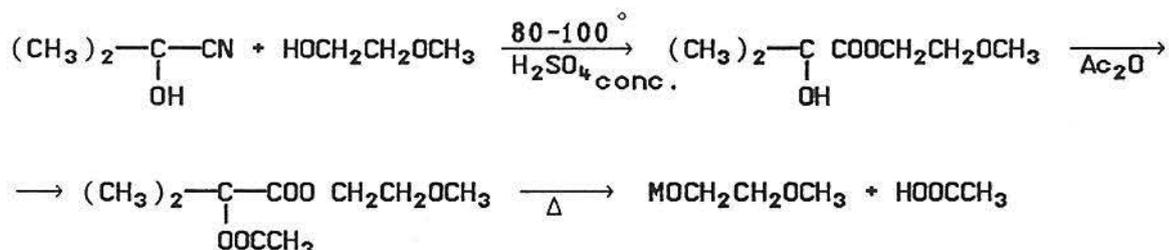
c) Eliminação do ácido acético:

Rehberg, Fisher e Smith<sup>14</sup> investigaram a pirólise do  $\alpha$ -acetoxiisobutirato de alila pela passagem dos vapores por um tubo de vidro pyrex a 475°, em um fluxo de 60 gotas por minuto, dando o metacrilato de alila em 75% de rendimento:



A pirólise do correspondente éster de 2-metilalila a 500° também formou o metacrilato de 2-metilalila com 73% de rendimento.

Burns, Jones e Ritchie<sup>15</sup> prepararam o metacrilato de  $\beta$ -metoxietila a partir da cianohidrina acetona e  $\beta$ -metoxietanol:



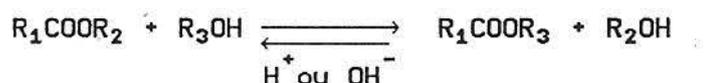
O rendimento da 1ª e 2ª etapas foi de 42% enquanto que para a etapa de pirólise, que ocorreu a 450°, o rendimento foi de 76%. O metacrilato de  $\beta$ -fenoxietila foi preparado da mesma maneira com os rendimentos de 45% e 51% respectivamente.

d) Eliminação de amônia:

Barker e Skinner<sup>16</sup>, a partir da eliminação de amônia do  $\alpha$ -amino éster, obtiveram o metacrilato de etila em baixo rendimento (14%), através de uma lenta reação entre o hidrocloreto de  $\alpha$ -aminoisobutirato de etila com nitrato de sódio em 10% de excesso.

### 1.3.1.3- Reações de transesterificação:

O interesse na obtenção de ésteres superiores com grupamentos maiores tornou, mais adiante, as reações de transesterificação um novo método muito importante, mesmo para os casos em que os rendimentos de reação eram baixos. Trata-se de uma reação de equilíbrio e catálise ácido-base similar à esterificação direta:



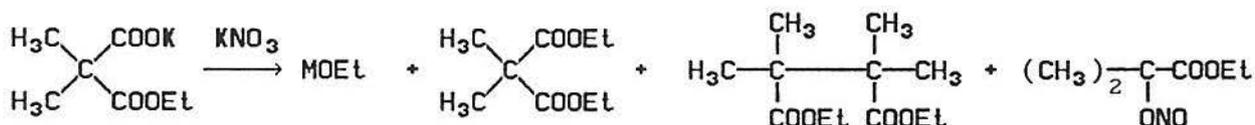
White<sup>17</sup> reportou a preparação do metacrilato de n-hexila e dimetacrilato de etileno glicol através deste mecanismo de transesterificação, obtendo 83% e 46% de rendimento, respectivamente.

### 1.3.1.4- Reações via reagente de Grignard:

O método de Stadnikoff<sup>18</sup> envolvendo a catálise através de um reagente de Grignard foi usado para a preparação dos metacrilatos de n-butila e sec-butila com 65% e 71% de rendimento, respectivamente. A reação refluxou por 12 horas e o reagente de Grignard usado foi o etilbrometo de magnésio.

### 1.3.1.5- Reações via eletrólise:

Fichter e Steinbuch<sup>19</sup> pela eletrólise do éster monoetila ácido dimetilmalônico de potássio na presença de nitrato de potássio obtiveram o metacrilato de etila, dimetilmalonato de dietila, tetrametilsuccinato de dietila e nitrito  $\alpha$ -hidroxiisobutirato de etila:



A partir destes métodos descritos muitos metacrilatos foram preparados, como mostra o grande número de patentes publicadas. Como no nosso trabalho iremos sintetizar o metacrilato de 2,6-dimetilfenila (2,6DMFM) procuramos dar ênfase aos métodos de síntese de metacrilatos similares.

#### 1.3.1.6- Reações envolvendo fenóis e cloreto de metacrilato:

Podemos citar a patente da Dupont<sup>20</sup> que descreve a preparação dos ésteres fenólicos do ácido metacrílico como os metacrilatos de fenila, o-cresila, p-ciclohexilfenila e dimetacrilato de resorcinol. Estes metacrilatos foram preparados a partir do aquecimento do fenol correspondente com o cloreto de metacrilato. Nenhuma base foi adicionada para absorver o ácido clorídrico liberado e os próprios fenóis foram usados como inibidores de polimerização.

A síntese específica para o metacrilato de 2,6-dimetilfenila foi reportada por Gargallo, Hamidi e Radic<sup>21,22</sup> e Otsu, Yamada, Sugiyama e Mori<sup>23</sup> em seus respectivos trabalhos. Baseava-se na reação do cloreto de metacrilato com o respectivo 2,6-dimetilfenol na presença de trietilamina e benzeno como solvente. O produto reacional é então purificado passando-se numa coluna de alumina para remover o fenol não reagido e destilando-se posteriormente à pressão reduzida.

#### 1.3.1.7- Reações via peneira molecular:

Banks, Fibiger e Jones<sup>24</sup> investigaram um método novo para a síntese de metacrilatos, utilizando a peneira molecular de 3Å como agente secante e de absorção do ácido clorídrico liberado durante a reação do cloreto de metacrilato e do álcool, favorecendo assim, a formação do éster e evitando uma reação de polimerização. Os solventes escolhidos foram o CCl<sub>4</sub> para os álcoois comuns e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl ou CH<sub>3</sub>CN para os álcoois insolúveis em CCl<sub>4</sub>. Este método requer maiores tempos de reação, mas proporciona altos rendimentos finais após uma

purificação por destilação à vácuo. Os resultados publicados mostraram que os fenóis e os álcoois terciários ou aqueles com alto impedimento estérico necessitam de tempos superiores de reação ( $\pm 60$ h de refluxo), em comparação aos álcoois primários, secundários e benzílicos.

### 1.3.2- Propriedades químicas do metacrilato de 2,6 dimetilfenila:

Sendo de nosso interesse sintetizar copolímeros com grupos pendentes aromáticos substituídos, mais especificamente o grupo 2,6DMFM, vamos rever nesta seção a reatividade química dos metacrilatos de fenila orto-substituídos frente à iniciação radicalar.

Portanto, para a melhor aplicação e uso do 2,6DMFM e de outros metacrilatos é importante caracterizá-los bem através da formação de seus respectivos polímeros. Assim, Yamada, Sugiyama, Mori e Otsu<sup>25</sup> determinaram a temperatura de depolimerização ( $T_c$ ) do metacrilato de 2,6-dimetilfenila (2,6DMFM) em uma polimerização via radical livre, com diferentes iniciadores em diferentes faixas de temperatura. De 40 a 75°C foi usado o 2,2-azobisisobutironitrila, de 80 a 95°C o 1,1-azobis-1-ciclohexanocarbonitrila e de 100 a 135°C o peróxido de t-butila. Esta determinação foi feita através do estudo cinético da reação, com os valores das constantes cinéticas de propagação ( $k_p$ ) e terminação ( $k_t$ ) em função da temperatura e concentração do monômero, determinadas a partir de equações matemáticas que relacionam a velocidade de consumo do monômero com o tempo. Os valores encontrados para a  $T_c$  do 2,6DMFM foram para  $[M]=3,19; 1,00$  e  $0,64$  mol/l de 122; 81 e 73°C respectivamente, enquanto que para o metacrilato de metila (MMA), a  $T_c$  encontrada para  $[M]=0,64$  mol/l foi de 140°C. O abaixamento do valor da  $T_c$ , causado pela introdução dos grupos metila como orto-substituintes, foi explicado pelo impedimento estérico na reação de propagação.

Yamada, Tanaka e Otsu<sup>26</sup> prepararam vários metacrilatos de fenila orto-substituídas (o-FMA) para determinar suas temperaturas de depolimerização ( $T_c$ ) e razões de reatividade através do radical poliestireno, em relação ao efeito estérico dos substituintes. Os

valores de  $T_c$  encontrados correlacionam-se linearmente com a constante do substituinte estérico  $E_s$  mostrando que o decréscimo na  $T_c$  com o volume do substituinte ocorre devido a um aumento na estabilidade do monômero ou decréscimo na estabilidade do polímero pela interação estérica da cadeia principal com os substituintes. A fácil degradação térmica dos poli(o-FMA)s também indica a desestabilização dos polímeros. O decréscimo nas razões de reatividade pela orto-substituição é devido ao impedimento estérico do radical polimérico para aproximar-se da liga dupla reativa C-C. Por outro lado, para os poliacrilatos, a substituição do grupo fenila pelo grupo 2,6-dimetilfenila não reduz a  $T_c$  nem a reatividade do monômero, devido à ausência do grupo  $\alpha$ -metila, que torna o estado de transição menos impedido estericamente.

A partir destes resultados reportados na literatura, pode-se concluir que a presença dos grupos metila nas posições 2 e 6 do anel aromático do 2,6DMFM apresenta uma grande influência na reatividade da liga dupla vinílica, refletindo-se no abaixamento do valor da  $T_c$  e na degradação térmica em temperaturas inferiores, devido à maior estabilidade do monômero como consequência da interação destes grupos metila com a cadeia polimérica.

### 1.3.3- Síntese e caracterização de polimetacrilatos via radical livre, aniônica e GTP:

#### 1.3.3.1- Discussão entre os mecanismos de polimerização de polimetacrilatos com grupos funcionais:

As polimerizações por adição que incluem, como se sabe<sup>72</sup>, as polimerizações via radical livre e iônica, permitem a formação de polímeros com longas cadeias a partir de monômeros vinílicos que apresentam a estrutura geral  $CH_2=CR_1R_2$ .

Os elétrons  $\pi$  desta ligação dupla C-C permitem diferentes rearranjos para esta estrutura geral dependendo do tipo de ativação que nela ocorre, podendo ser através de um radical livre ou de um iniciador iônico.

Uma vez formado este centro ativo, a reação se propaga formando uma macromolécula que somente irá cessar o seu crescimento

quando ocorrer a neutralização deste centro ativo através de reações de terminação.

Vários são os iniciadores disponíveis para as polimerizações por adição, entre eles os radicais livres, os catiônicos e os aniônicos.

Entretanto, a escolha do iniciador dependerá dos grupos  $R_1$  e  $R_2$  do monômero vinílico e dos seus efeitos eletrônicos na ligação dupla reativa C=C, através da estabilização por ressonância.

No caso específico dos metacrilatos, cujo grupo  $R_1$  é uma metila ( $CH_3$ ) e o grupo  $R_2$  um éster (COOR), a propagação da reação é favorecida por espécies aniônicas, uma vez que o grupamento éster reduz a densidade eletrônica na liga dupla por ser um grupo retirador de elétrons. Ao contrário, os grupos doadores de elétrons, como por exemplo o grupo fenila, aumentam a densidade eletrônica da liga dupla, tendo portanto, sua reação de propagação favorecida por espécies catiônicas.

Devido a sua neutralidade eletrônica, o radical livre é uma espécie iniciadora menos seletiva e geralmente mais utilizada, já que a maior parte dos substituintes podem proporcionar uma estabilização por ressonância para estas espécies propagantes.

Portanto, como o nosso interesse concentra-se nos monômeros metacrílicos, daremos uma maior ênfase aos mecanismos via radical livre e aniônico, incluindo-se a GTP que caracteriza-se, como veremos mais adiante, como um mecanismo aniônico vivo.

O mecanismo via radical livre permite a obtenção de polímeros com alto peso molecular, pois o crescimento da cadeia ocorre rapidamente enquanto houver monômero, mas pelo fato dos radicais livres serem espécies muito reativas, as reações de terminação por desproporção ou combinação de radicais livres, além das reações de transferência de cadeia, são muito comuns de ocorrerem, impedindo o consumo total dos monômeros na propagação<sup>72A</sup>.

Com isto, os polímeros radicalares normalmente apresentam ramificações, altos valores de polidispersão e difícil controle do peso molecular devido aos radicais menos reativos formados que geram cadeias poliméricas com diferentes tamanhos, como consequência destas reações de terminação e de transferência de cadeia<sup>72A</sup>.

Enquanto as polimerizações radicalares são geralmente não específicas, as polimerizações iônicas, devido a estabilização do

ion carbânion, dependem muito da natureza do grupo substituinte R do monômero vinílico, como vimos anteriormente.

As polimerizações aniônicas em geral ocorrem rapidamente a baixas temperaturas e são muito sensíveis a traços de impurezas capazes de neutralizar rapidamente o carbânion ativo, mesmo em pequenas concentrações, terminando a reação de polimerização.

Por outro lado, um sistema aniônico rigorosamente livre de impurezas permite que a propagação da polimerização ocorra até o consumo total do monômero, mantendo o carbânion intacto e ativo, o que significa que se for adicionado mais monômero ao meio reacional, este terminal ativo continuará a proporcionar o crescimento das cadeias poliméricas. Estes polícarbânions ativos são conhecidos como polímeros vivos, e é através deles que se pode obter copolímeros em bloco com uma distribuição de peso molecular controlada e com baixas polidispersões, desde que o sistema esteja rigorosamente livre de impurezas para garantir o caráter vivo do terminal aniônico.

Nas duas últimas décadas, entretanto, o uso de copolímeros em bloco e enxertados a partir de monômeros vinílicos como elastômeros, agentes de compatibilização e adesivos cresceu muito e, com isso, o interesse em novos métodos sintéticos para a preparação de blocos bem caracterizados com grupos funcionais e reativos, utilizados na construção de blocos com arquitetura pré-determinada, desenvolveu-se bastante como descreve Boettcher<sup>27</sup> e Webster, Hertler e Sogah<sup>28</sup>. A polimerização via radical livre, como foi visto, é totalmente indesejável neste caso porque as reações de terminação aleatória e de transferência de cadeia não permitem o controle da identidade do terminal da cadeia. As polimerizações iônicas vivas, entretanto, servem unicamente para a preparação de blocos funcionais, onde as reações de terminação e transferência de cadeia não estão presentes e os polímeros formados apresentam peso molecular controlado, polidispersão próxima de 1 e grupos terminais bem definidos.

As polimerizações catiônica e aniônica, como descrevemos, são exemplos de polimerizações com caráter vivo, entretanto, para os metacrilatos a polimerização aniônica não é praticável, devido às reações laterais como as de terminação pela protonação ou ciclização termicamente induzida dos terminais em crescimento, e as de

destruição do iniciador pela sua reação com o grupo éster. Neste caso, para a preparação de polímeros mono e difuncionais usavam-se iniciadores funcionalizados protegidos ou eletrófilos para proteger o ânion em crescimento. Portanto, a instabilidade do terminal em crescimento na polimerização aniônica dos metacrilatos limita sua aplicação.

Sendo assim, o novo método recentemente descoberto pelo grupo Du Pont<sup>34-37</sup>, a polimerização por transferência de grupo (GTP), devido a sua alta estabilidade e reatividade seletiva do terminal vivo propagante, como veremos mais adiante, oferece muitas vantagens sobre a polimerização aniônica como um método para a síntese de metacrilatos funcionais, principalmente por realizar-se a temperatura ambiente ou acima dela.

#### 1.3.3.2- Reatividade dos metacrilatos aromáticos substituídos na polimerização radicalar. Influência dos grupos substituintes:

Como o interesse do nosso trabalho está voltado para o 2,6DMFM, que apresenta um anel aromático rico em elétrons e orto-substituído por duas CH<sub>3</sub>, é importante conhecer-se bem a influência deste grupo na sua reatividade quando submetido a uma polimerização via radical livre.

Para tal finalidade, os trabalhos a seguir reportados revelaram respectivamente a influência dos grupos nitro polares substituintes de metacrilatos aromáticos e a influência dos grupos o-alquilfenila pouco polares de outros metacrilatos nas reações de homopolimerização e copolimerização.

Kadoma, Toida, Takeda, Uno e Iwakura<sup>29</sup> reportaram a homopolimerização do metacrilato de picrila (PMA) e sua copolimerização com o metacrilato de 2-naftila (NMA), além da homopolimerização de uma série de metacrilatos de nitrofenila via radical livre em benzeno e com AIBN como iniciador a 60°C.

Os compostos nitro aromáticos são retardadores efetivos ou inibidores da polimerização radicalar dos monômeros de vinila e este efeito está diretamente relacionado ao número de grupos nitro.

Os resultados mostram que o PMA com o grupo trinitrofenila não sofre homopolimerização em benzeno a 60°C com AIBN como

iniciador. Da mesma maneira, o 2,6DNFMA (metacrilato de 2,6-dinitrofenila) e o MDNFMA (metacrilato de 2-metil-4,6-dinitrofenila) não sofrem homopolimerização radicalar, enquanto o 2,4 DNFMA (metacrilato de 2,4-dinitrofenila) sofre.

Existem quatro possíveis efeitos para explicar as diferenças de reatividade de polimerização destes monômeros: fatores polares e de ressonância; efeito estérico dos substituintes nas posições 2 e 6 do grupo fenila; efeito inibidor intermolecular dos grupos nitro e o efeito inibidor intramolecular dos grupos nitro nas posições 2 e 6.

Os resultados de Inamoto e Simamura<sup>30</sup> indicam que um grupo nitro em um composto aromático revela uma forte retardação na polimerização e que este efeito é mais forte na presença de dois grupos nitro.

Portanto, a posição dos grupos nitro no benzeno afetam pronunciadamente a homopolimerizabilidade destes monômeros. O efeito inibidor intramolecular é mais importante que o intermolecular já que a concentração de monômero no sistema é baixa. Quando a posição 6 do grupo fenila estiver ocupada por um grupo volumoso tipo metila ou nitro, a interação estérica faz com que o radical em crescimento aproxime-se do grupo nitro na posição 2 do grupo fenila terminal, e assim o primeiro ataca o oxigênio do último resultando na terminação da cadeia. Entretanto, o PMA copolimeriza com o NMA através de um complexo por transferência de carga na proporção de 1:1, uma vez que a interação entre os grupos ésteres aumenta a densidade eletrônica do anel benzênico e o efeito será transferido para o grupo vinila.

Da mesma maneira Otsu, Yamada, Sugiyama e Mori<sup>23,23A</sup> através da homopolimerização e copolimerização radicalar de alguns metacrilatos de o-alquilfenila (2,6DMFM e o-FMA) estudaram o efeito dos substituintes orto na habilidade para homopolimerização, nas reatividades dos monômeros, nas temperaturas de depolimerização, na taticidade e na estabilidade térmica dos polímeros formados. A introdução dos substituintes em orto diminui a habilidade para a homopolimerização e as razões de reatividade dos monômeros de uma forma geral. As polimerizações e copolimerizações estudadas foram feitas na presença de AIBN como iniciador em tubos selados a 60°C e benzeno como solvente quando necessário. As polimerizações em temperaturas mais altas usaram p-xileno como solvente e

$\alpha$ - $\alpha'$ -azobisciclohexanocarbonitrila ou peróxido de t-butila como iniciadores.

Pode-se observar que independentemente da polaridade do grupo substituinte do anel aromático, o efeito retardador é bastante pronunciado na reação de polimerização, principalmente para a substituição em orto, diminuindo a reatividade dos respectivos monômeros.

#### 1.3.3.3- Polimerização aniônica de polimetacrilatos:

Algumas novas propostas de polimerização viva aniônica controlada para a síntese de ésteres acrílicos e metacrílicos de importância industrial foram apresentadas por Teyssié, Fayt, Jacobs, Jérôme, Leemans e Varshney<sup>31</sup>. Os autores concluíram que tanto a GTP como a polimerização aniônica controlada de metacrilatos e acrilatos abriram o caminho para a engenharia molecular de novos produtos que permitirá o desenvolvimento desta classe de monômeros tão valiosa.

#### 1.3.3.4- Polimerização aniônica x GTP:

Sendo de grande interesse para o nosso trabalho a síntese de copolímeros em bloco que apresentem um bom controle do peso molecular e baixas polidispersões a partir de monômeros metacrílicos, ficamos limitados aos mecanismos aniônico e GTP, capazes de realizar este objetivo, como discutimos no item 1.3.3.1.

Os trabalhos a seguir visam comparar as polimerizações aniônica e GTP, principalmente pelo estudo cinético destas reações, com a finalidade de explorar um pouco mais o mecanismo tão recente da GTP que será muito usado no nosso trabalho.

Müller<sup>32</sup> investigou o mecanismo da polimerização por transferência de grupo (GTP) de metacrilatos em THF, usando dados cinéticos da homo e copolimerização, microestrutura do polímero e distribuição do peso molecular, e comparou com os resultados da polimerização aniônica. Esta comparação permitiu concluir-se que os mecanismos de adição do monômero ao terminal ativo da cadeia são muito similares para a polimerização aniônica e GTP, o que caracteriza a GTP como um mecanismo iônico. A cinética de primeira ordem para a polimerização e a dependência linear do peso molecular com a

conversão do monômero mostram que a GTP é uma polimerização "viva".

Experimentos de labilidade dupla provaram que o centro ativo na GTP, pelo menos para o catalisador TASHF<sub>2</sub>, não é um enolato. A lenta iniciação e as reações de terminação também são similares na GTP e na polimerização aniônica. A diferença principal entre estes dois mecanismos é a existência de um equilíbrio de troca catalítica entre os terminais da cadeia polimérica para a GTP, responsável pela determinação da constante de velocidade da polimerização. A constante  $K^*$  deste equilíbrio determina a concentração de centros ativos e, conseqüentemente, a constante de velocidade da propagação, influenciando a distribuição do peso molecular.

Doherty, Gores, Mai e Müller<sup>33</sup> investigaram a cinética, taticidade e DPM's da GTP do metacrilato de metila (MMA) e t-butila (TBMA) em THF usando o MTS como iniciador e o bifluoreto de tri(dimetilamino)sulfônio (TASHF<sub>2</sub>), bibenzoato de tetrabutílamônio (TBABB) e benzoato de TAS (TASB) como catalisadores.

Os experimentos do MMA com TASHF<sub>2</sub> mostraram uma cinética de 1<sup>a</sup> ordem para a conversão do monômero com o tempo e um período de indução para baixas temperaturas. As altas conversões promovem o decréscimo da velocidade de polimerização. A reação de propagação mostrou-se de 1<sup>a</sup> ordem em relação às concentrações de catalisador e monômero iniciais e de ordem zero em relação à concentração do iniciador. Os parâmetros de ativação e taticidade mostraram-se bem similares aos da polimerização aniônica.

A GTP do TBMA é muito similar a do MMA, apesar de ser mais lenta e apresentar períodos de indução em temperaturas muito baixas. O gráfico conversão x tempo de primeira ordem desviou da linearidade neste caso, mostrando que conforme a concentração de catalisador, a conversão pode ser incompleta.

A GTP do MMA catalisada por oxianions é bastante perturbada pela terminação e apresenta períodos de indução bem pronunciados. A polimerização é de 1<sup>a</sup> ordem em relação à concentração do monômero e de ordem complexa em relação à concentração do catalisador. A reação é mais lenta se comparada ao bifluoreto, mas as taticidades são similares. A DPM é influenciada pelo modo de adição do monômero e a polidispersão decresce com a conversão do monômero.

### 1.3.3.5- Mecanismo GTP:

A partir deste item e com os aspectos até aqui revelados, iremos estudar com mais profundidade o mecanismo da GTP, incluindo os fatores eletrônicos e estéricos, além do tipo de catalisador, iniciador e solvente empregados, que influenciam bastante este mecanismo.

Webster<sup>34</sup> reportou em seu artigo um estudo geral da polimerização por transferência de grupo (GTP), destacando os principais fatores e condições que atuam diretamente neste mecanismo. Resumindo este estudo pode-se dizer que a GTP é um novo método para a formação de polímeros que envolve a adição repetida de monômero ao terminal da cadeia polimérica em crescimento que contém um grupo acetalsililcetena reativo. Durante esta adição, o grupo silil transfere-se ao monômero de entrada regenerando uma nova função acetalcetena pronta para reagir com mais monômero. Para que esta reação ocorra é necessária a presença de um catalisador, por exemplo, um bifluoreto. A GTP proporciona rapidamente polímeros vivos a temperatura ambiente permitindo a formação e design de cadeias poliméricas específicas.

Farnham e Sogah<sup>35</sup> também estudaram a GTP e propuseram um mecanismo associativo onde o catalisador nucleofílico coordena-se com o átomo de silício do iniciador para formar uma espécie pentacoordenada. Este intermediário reage então com o monômero (metacrilato de metila, MMA) formando novas ligações C-C e Si-O, e quebrando a antiga ligação Si-O.

Neste mecanismo não há troca do grupo silil entre as cadeias em crescimento. Para testar os intermediários fluorsilanos na GTP os autores desenvolveram experimentos de troca de fluoreto de silil lábeis e concluíram que sob condições reacionais de GTP os fluorsilanos não são produzidos numa etapa dissociativa reversível. Portanto, pode-se dizer que a velocidade de propagação é maior que a de troca do grupo silil entre os oligômeros vivos, proporcionando um mecanismo intramolecular de transferência do grupo silil do oxigênio do iniciador ao oxigênio da carbonila do monômero de entrada de um intermediário de silício hipervalente.

O mecanismo da GTP também foi descrito por Webster, Hertler, Sogah, Farnham e RajanBabu<sup>36,37</sup> para a polimerização

controlada de ésteres, cetonas, nitrilas e carboxamidas  $\alpha$ - $\beta$ -insaturadas<sup>37A</sup>. Neste trabalho é desenvolvido um novo método que permite a construção e design de cadeias poliméricas a partir destes monômeros. Em geral a GTP ocorre rapidamente e à temperatura ambiente dando rendimentos quantitativos, com o grau de polimerização sendo controlado pela razão monômero/iniciador. Neste mecanismo é necessário um catalisador para ativar o iniciador que será transferido ao monômero de entrada.

Os estudos mecanísticos mostraram que na GTP do MMA com o TAS e  $TASF_2SiMe_3$  como catalisadores o fluorsilano não se forma numa etapa dissociativa reversível. Os autores<sup>36,37</sup> propõe um mecanismo de transferência intramolecular, onde o grupo silil é transferido do iniciador, ou da cadeia em crescimento, ao oxigênio da carbonila do monômero, através de um intermediário de silício hipervalente.

Os polímeros obtidos pela GTP apresentam caráter vivo, que permite a construção de copolímeros em bloco e aleatório com seqüência e tamanho bem definidos, e uma estreita distribuição de peso molecular devido ao fato das velocidades de transferência de cadeia e terminação serem mais lentas que as de propagação. Vários derivados de acetal sililcetena foram testados como iniciadores, apresentando bons resultados inclusive na formação de polímeros com grupos funcionais terminais a partir de iniciadores com grupos funcionais protegidos. A GTP é, portanto, um método mais versátil de polimerização que permite um melhor controle da estrutura molecular e funcionalidade.

Da mesma maneira Sogah, Hertler, Webster e Cohen<sup>38</sup> concluíram dos seus estudos de GTP de vários monômeros acrílicos com diferentes iniciadores e catalisadores, que este tipo de polimerização pode ocorrer em um amplo limite de temperatura para formar polímeros vivos com peso molecular controlado pela razão monômero/iniciador e baixa polidispersão, indicando que  $k_i \geq k_p$ .

Por outro lado, Quirk e Bidinger<sup>39</sup> propuseram um novo mecanismo dissociativo para a GTP envolvendo um ânion enolato como intermediário da reação. De acordo com os autores, uma complexação rápida e reversível de pequenas concentrações dos ânions enolato com os acetais sililcetenas (terminação reversível) explica a natureza viva desta polimerização e o papel dos acetais sililcetenas na GTP para o controle do peso molecular. A função do catalisador

nucleofílico (ex: íon fluoreto) é reagir com o iniciador acetal sililcetena ou com o terminal da cadeia para formar uma pequena concentração de ânions enolato.

Este mecanismo proposto, portanto, não envolve a transferência de grupo na etapa de crescimento da cadeia. A maior parte das cadeias em crescimento ficará na forma dormente do acetalsililcetena até que sua complexação rápida e reversível com o enolato gere um novo íon enolato propagante. Os resultados indicam que os ânions enolato gerados por vários métodos na presença de excesso de acetalsililcetena reagem com o MMA para produzir um polímero vivo cujo peso molecular é controlado pelo número de mols de acetalsililcetena e não pela concentração inicial dos ânions enolato.

#### 1.3.3.6- Agentes de transferência na GTP:

Hertler<sup>40</sup> reportou em seu trabalho a eficiência de vários compostos que apresentam um H ligado a um C ativado como agentes de transferência de cadeia na GTP do MMA. De todos compostos estudados, a 2-fenilpropionitrila e os ésteres do ácido fenilacético são os mais usados como agentes de transferência de cadeia, uma vez que transferem com eficiência e não interferem na atividade dos catalisadores aniônicos usados na GTP que também catalisam o processo de transferência de cadeia. Todos os compostos com uma boa ou moderada atividade como agentes de transferência de cadeia provavelmente apresentam pKa (em DMSO) de 25 ou menos. Portanto, os ésteres alifáticos, como os isobutiratos, que devem apresentar pKa's superiores a 25 não são agentes de transferência de cadeia na GTP. Por outro lado, os compostos mais ácidos (pKa < 18) como os ésteres malônicos, malononitrila e difenilacetoneitrila aparentemente inibem a GTP por razões ainda completamente desconhecidas.

#### 1.3.3.7- Iniciadores para a GTP:

O tipo de iniciador empregado na GTP apresenta um papel muito importante, já que ele é o responsável pelo início da reação de polimerização, através da transferência de seu grupo acetal sililcetena ativado pelo catalisador, e pelo controle do peso

molecular do polímero. É através do iniciador que se tem o terminal vivo da GTP, que pode apresentar diferentes funcionalidades e grupos reativos na sua estrutura.

Teyssié, Fayt, Hautekeer, Jacobs, Jérôme, Lecmans e Varshney<sup>41</sup> estudaram novos iniciadores aniônicos com ligantes modificados capazes de aumentar a eficiência da polimerização viva de ésteres acrílicos e metacrílicos.

Este estudo foi muito importante para o controle da polimerização aniônica viva que normalmente apresenta severos problemas devido à sensibilidade dos grupos carbonila ao longo da cadeia e dos hidrogênios  $\alpha$  dos acrilatos ao ataque nucleofílico, levando aos processos de transferência e desativação, acompanhados de um alargamento da distribuição do peso molecular, de ramificações, etc... Portanto, através deste trabalho, é possível a síntese de copolímeros em bloco e oligômeros com terminação funcionalizada de baixa dispersão e de grande interesse na engenharia molecular.

A síntese de iniciadores bifuncionais contendo dois grupos acetalsililcetena ativos na GTP ou um grupo acetalsililcetena para GTP e uma ligação dupla para uma possível polimerização via radical ou coordenativa, foi reportada por Bandermann, Steinbrecht e Witkowski<sup>42</sup>.

Os iniciadores bifuncionais, com ambos os grupos ativos na GTP, foram sintetizados, tanto pela ligação de dois grupos acetalsililcetena através das cadeias  $\text{CH}_2-$  (I), quanto através das ligações do éster (II). Todos os compostos foram obtidos dos correspondentes ésteres de acordo com o procedimento de Middleton e mostraram-se ativos na GTP do MMA em THF com o cianeto de tetrabutylamônio como catalisador.

Entretanto, os iniciadores sintetizados pela rota (I) não apresentaram período de indução, enquanto os sintetizados na rota (II) apresentaram esta indução conhecida da GTP do MMA com MTS como iniciador. Todos os polímeros obtidos apresentaram baixa dispersão e completa conversão. A partir de diferentes iniciadores bifuncionais os autores também prepararam copolímeros em bloco tipo ABA e polímeros enxertados.

### 1.3.3.8- Catalisadores usados na GTP:

Como viu-se até agora, a GTP é um mecanismo vivo tipo aniônico que proporciona um bom controle do peso molecular, mas só ocorre quando na presença de um catalisador nucleofílico ou eletrofilico.

Sogah, Hertler, Dicker, DePra e Butera<sup>43</sup> estudaram a influência dos catalisadores no controle da estrutura do polímero nas polimerizações vivas por transferência de grupo (GTP) e aldol-GTP. A GTP mostrou-se um mecanismo versátil o suficiente para ocorrer sob uma variedade de condições, inclusive através do uso de alta pressão sem catalisador e fase sólida. São reações complexas, mas capazes de produzir polímeros altamente estruturados com controle do peso molecular e da polidispersão.

O uso de haletos de zinco e de haletos e óxidos de dialquilalumínio como catalisadores ácido de Lewis para a GTP, e sua vantagem na preparação de poliacrilatos com estreita distribuição de peso molecular, foram descritos por Hertler, Sogah, Webster e Trost<sup>44</sup>. O cloreto, brometo e iodeto de zinco e os cloretos e óxidos de dialquilalumínio mostraram-se eficientes catalisadores para a GTP de acrilatos e metacrilatos iniciados pelo acetalsililcetena. A distribuição de peso molecular (DPM) é estreita e o grau de polimerização é controlado pela razão monômero/iniciador.

Normalmente a DPM é mais estreita para os poliacrilatos preparados por GTP com ácidos de Lewis como catalisador do que com ânions tipo bifluoreto. Os solventes doadores devem ser evitados na GTP catalisada por ácidos de Lewis, dando preferência aos solventes tipo alcanos halogenados e hidrocarbonetos aromáticos.

Os haletos de zinco como catalisadores da GTP devem estar presentes em níveis de 10-20 mol% relativo ao monômero para alcançar a completa conversão dos acrilatos e metacrilatos, ao contrário da catálise por ânion tipo bifluoreto cuja proporção é de 0,1 mol% relativa ao iniciador. Os acrilatos mostraram-se muito mais reativos que os metacrilatos na GTP catalisada por ácidos de Lewis, permitindo um melhor controle da arquitetura do polímero do que a polimerização aniônica.

Um estudo muito similar foi desenvolvido por Sogah, Hertler e Webster<sup>45</sup> que também descreveram a utilidade dos ácidos de

Lewis como catalisadores para a GTP e a aplicação geral deste processo para a homo e copolimerização de vários monômeros acrílicos. Ao contrário dos catalisadores aniônicos usados em quantidades de 0,01 a 0,1 mol% relativo ao iniciador, os ácidos de Lewis são ativos em níveis de 10 mol% relativo ao monômero.

Os polimetacrilatos e poliacrilatos preparados via GTP apresentam uma estreita DPM e o grau de polimerização é controlado pela razão monômero/iniciador. Devido ao caráter vivo destes polímeros, podem ser preparados copolímeros do tipo ABA pela adição sequencial de monômeros, em excelentes rendimentos. A GTP também é a rota mais conveniente para a preparação de poliacrilatos monodispersos com grupos funcionais terminais. Trata-se de um método mais versátil e prático que permite um controle superior da arquitetura dos polímeros sintetizados.

Em um outro trabalho Dicker, Cohen, Farnham, Hertler, Laganis e Sogah<sup>46</sup> reportaram o uso de vários oxianions como catalisadores na GTP. Entre os catalisadores investigados incluíram-se os ânions e bi-ânions orgânicos e alguns oxi-ânions inorgânicos. Todos eles promoveram bem a catálise da GTP formando polímeros vivos com peso molecular também controlado pela razão monômero/iniciador.

Entretanto, observou-se que a catálise pelos sais bi-oxianiônicos permitiu um melhor controle do peso molecular do que a catálise por mono-ânions. A identidade do contra-íon é muito importante na atividade do catalisador. Os cátions que não coordenam-se, como o TAS e tetraalquilamônio, apresentam resultados mais satisfatórios do que os carboxilatos de alquilmetal, como o acetato de sódio que coordenam os ânions deixando-os menos disponíveis para a interação com o iniciador acetalsililcetena.

Hellstern, DeSimone e McGrath<sup>47</sup> descreveram a utilização de um reator de baixa pressão na GTP de metacrilatos de alquila para investigar de forma controlada o papel dos catalisadores, solventes e temperatura na taticidade deste método. Com este reator foi possível explorar o efeito do nível do catalisador benzoato na velocidade de polimerização, mantendo um rigoroso controle da temperatura. A polimerização para as diferentes razões dos diferentes catalisadores foi feita a 33°C e observou-se que a

velocidade de polimerização foi menor conforme reduzia-se o nível de catalisador, demonstrando seu importante papel no mecanismo. As curvas de GPC alteravam-se a volumes de eluição superiores conforme se procedia a reação até altas conversões com o tempo.

Speikamp e Banderann<sup>48</sup> estudaram especificamente a GTP do metacrilato de metila (MMA) em acetonitrila, iniciada pelo cianeto de trimetilsilil ( $\text{Me}_3\text{SiCN}$ ) e catalisada pelo cianeto de tetraetilamônio ( $\text{Et}_4\text{NCN}$ ) e pelo silicato de tri(dimetilamino) sulfôniodifluorimetila ( $\text{TASF}_2\text{SiMe}_3$ ).

Os resultados mostraram um comportamento similar para ambos catalisadores com respeito à reação de iniciação e propagação, mas quanto à reação de terminação das cadeias em propagação com o solvente, o  $\text{TASF}_2\text{SiMe}_3$  mostrou-se mais ativo que o  $\text{Et}_4\text{NCN}$ . O  $\text{Et}_4\text{NCN}$  é perdido pelo início de uma oligomerização do monômero, portanto, o  $\text{TASF}_2\text{SiMe}_3$  é quimicamente preferido. Por outro lado, sua preparação é muito cara, ao contrário do  $\text{Et}_4\text{NCN}$ , e sua baixa solubilidade em THF faz necessário o uso de  $\text{CH}_3\text{CN}$  como solvente, o qual reage com as cadeias em crescimento numa reação de terminação. Portanto, o  $\text{Et}_4\text{NCN}$  é indicado como catalisador na GTP do MMA.

#### 1.3.3.9- Polimerização por transferência de grupo (GTP) de metacrilatos:

De uma forma geral se tem reportado neste item a síntese de alguns metacrilatos via GTP em diferentes condições reacionais que podem servir de exemplo para o nosso trabalho<sup>48A, 48B</sup>.

Sitz, Speikamp e Banderann<sup>49</sup> estudaram a GTP do metacrilato de metila (MMA) em  $\text{CH}_3\text{CN}$  com cianeto de tetraetilamônio ( $\text{Et}_4\text{NCN}$ ) como catalisador e [(1-metoxi-2-metil)-1-propeniloxi] trimetilsilano (MTS) como iniciador e observaram muitas reações de terminação do iniciador e das cadeias ativas com o solvente, fazendo com que a  $\text{CH}_3\text{CN}$  seja evitada como solvente para a GTP. Porém, infelizmente os catalisadores mais empregados na GTP, o  $\text{TASF}_2\text{SiMe}_3$  e o  $\text{TASHF}_2$ , são muito pouco solúveis em THF tornando necessária a adição de  $\text{CH}_3\text{CN}$  ao meio para obter-se um sistema reacional homogêneo. Com isso, procurou-se catalisadores solúveis em THF puro e encontrou-se o cianeto de tetrabutylamônio que, em pequenas quantidades, catalisa rapidamente a GTP do MMA em THF.

Dando continuidade aos seus estudos de GTP, os mesmos autores<sup>50</sup> reportaram em um outro trabalho, os resultados da GTP do MMA em  $\text{CH}_3\text{CN}$  com o dimetilcetenametiltrimetilsililacetil (MTS) e trimetilsililnitrila como iniciadores, e cianeto de tetraetilamônio ( $\text{Et}_4\text{NCN}$ ) e silicato de tri(dimetilamino)sulfôniodifluorotrimetila ( $\text{TASF}_2\text{SiMe}_3$ ) como coiniciadores.

Na GTP do MMA com ambos os iniciadores e em  $\text{CH}_3\text{CN}$ , em comparação ao cianeto, o  $\text{TASF}_2\text{SiMe}_3$  é preferido como coiniciador por não reagir com o monômero. Além disso, há uma reação entre o solvente e o MTS e as cadeias propagantes, que diminui os centros ativos na polimerização, tornando a  $\text{CH}_3\text{CN}$  um solvente indesejável na GTP. Para obter-se melhor o caráter vivo da GTP deve-se usar um solvente não reativo.

A síntese de outros diferentes polímeros acrílicos com terminação reativa via GTP foi reportada por Webster, Hertler, Sogah, Farnham e RajanBabu<sup>28</sup>. O mecanismo GTP mostrou-se ideal para a síntese destes polímeros vivos por não apresentar reações de terminação nem de transferência de cadeia, por apresentar dispersão próxima a 1, bom controle do peso molecular, grupos terminais bem definidos, possibilidade de operar num amplo limite de temperatura e em vários solventes e a habilidade de preparar copolímeros em bloco e aleatórios.

Os autores descrevem neste trabalho a síntese de vários poliacrilatos e polimetacrilatos com terminações reativas ou não via GTP, destacando as condições de reação utilizadas e seus resultados.

Em um outro trabalho Schubert e Bandermann<sup>51</sup> descreveram os resultados da GTP do acrilato de metila (MA) em  $\text{CH}_3\text{CN}$  com 1-metoxi-1-propeniloxitrimetilsilano como iniciador na presença de diferentes catalisadores. Entre eles observou-se que os difluorotrimetilsilicato e os derivados bifluoretos são catalisadores mais ativos na GTP do MA do que os derivados cianetos e fluoretos, além de levarem a conversões superiores, mas incompletas. Polímeros com pesos moleculares numéricos médios superiores a 10000 e dispersões de 1,3 podem ser preparados.

Entretanto, comparando-se a GTP do MA em  $\text{CH}_3\text{CN}$  com a do MMA, observa-se que para o MMA obtém-se completa conversão e pesos moleculares numéricos médios mais altos com polidispersões menores, nas mesmas condições. Em ambos os sistemas ocorrem reações laterais,

mas especialmente as do iniciador e cadeias em crescimento são mais rápidas com o MA, devido ao maior caráter eletrofílico do C $\beta$  do MA em comparação ao do MMA. Nestas reações laterais, a de maior influência é causada pelo solvente CH<sub>3</sub>CN que proporciona as reações de terminação dos centros ativos. Melhores resultados podem ser obtidos para a GTP do MA em THF com catalisadores solúveis no meio.

Asami, Takaki e Moriyama<sup>52</sup> reportaram alguns resultados da GTP do metacrilato de metila (MMA) terminado com um macromero de poliestireno (poli(MMA-PS)) em THF usando um acetalsililcetena de alquila como iniciador e TASF<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> como catalisador. Os resultados obtidos para a polimerização a 0°C foram insatisfatórios, entretanto, a oligomerização a -78°C proporcionou quantitativamente o oligo(MMA-PS) com grau de polimerização em boa concordância com a razão macromero/iniciador.

A curva de GPC para o oligo(MMA-PS) mostrou-se bem definida e simétrica. Observou-se também que sua copolimerização via GTP com MMA aumentou a polimerizabilidade do macromero, formando o poli(MMA-PS-co-MMA) com distribuição de peso molecular mais estreita do que o mesmo preparado via radical livre. Portanto, pode-se concluir que a GTP é um ótimo mecanismo para a preparação bem controlada de copolímeros enxertados.

Em um outro artigo, Bandermann e Speikamp<sup>53</sup> reportaram os resultados da GTP do metacrilato de metila (MMA) em CH<sub>3</sub>CN com o cianeto de trimetilsilil como iniciador (I) e difluorsilicato de tri(dimetilamino)sulfônio como coiniciador (CoI). Em todos experimentos observou-se um período de indução, onde a polimerização é muito lenta, que decrescia com o aumento da concentração do coiniciador para uma concentração constante de iniciador e com o decréscimo da concentração do iniciador para uma concentração constante de coiniciador.

Supõe-se, portanto, que o iniciador complexa-se mais fortemente com o coiniciador do que o fazem as cadeias propagantes, e que a velocidade de polimerização cresce quando a maior parte do iniciador converte-se em espécie ativa. Para altas concentrações de iniciador as reações alcançaram completa conversão para todas as razões I/CoI investigadas, porém, a baixas concentrações de iniciador com o decréscimo da razão I/CoI, as reações paravam em baixas conversões.

Observou-se também que para altas concentrações de iniciador os pesos moleculares eram baixos e aumentavam com a concentração do coiniciador, enquanto que a baixas concentrações de iniciador tem-se um máximo na curva de GPC que começa a decair na concentração de coiniciador que promove a incompleta conversão do monômero. Os resultados de RMN- $H^1$  mostraram que os polímeros investigados apresentavam 58% de seqüências sindiotáticas, 37% de heterotáticas e 5% de isotáticas.

Schubert, Sitz e Bandermann<sup>54</sup> reportaram a GTP do acrilato de metila (MA) e do metacrilato de metila (MMA) com o (1-metoxi-2-metil-1-propeniloxi) trimetilsilano (MTS) e o (1-metoxi-1-propeniloxi) trimetilsilano (MTP) como iniciadores em THF, na presença do bifluoreto de tri(piperidino)sulfônio (TPSF<sub>2</sub>H) como catalisador. Os resultados mostraram que a GTP destes monômeros iniciados tanto pelo MTS quanto pelo MTP, pode ocorrer em THF sem a adição de CH<sub>3</sub>CN quando usa-se o TPSF<sub>2</sub>H como catalisador. Em ambos os casos a GTP é acompanhada de reações de terminação entre os centros ativos e o catalisador, mas no caso do MMA estas reações não são tão importantes, uma vez que obteve-se completa conversão. Já no caso do MA estas reações são importantes, fazendo-se necessário o uso de concentrações de catalisador mais elevadas para obter-se conversões superiores.

O controle do peso molecular numérico médio é mais fácil para o MMA do que para o MA, uma vez que ele corresponde ao calculado para um sistema vivo, enquanto que para o MA ele difere do esperado devido às mais altas velocidades de reações de transferência. Em ambos os sistemas as velocidades de reação são muito altas, impossibilitando as condições isotérmicas. Assim mesmo, para aplicações práticas o TPSF<sub>2</sub>H é muito ativo como catalisador na GTP.

Schmalbrock, Sitz e Bandermann<sup>55</sup> reportaram as investigações feitas na GTP do MMA com o iniciador (1-metoxi-2-metil-1-propeniloxi)trimetilsilano (1) em THF usando como catalisador o cianeto de tetrabutylamônio (TBC) que é uma base mais fraca e solúvel em THF. Trata-se de uma reação simples, sem reações laterais do iniciador ou cadeias em crescimento com o solvente, como as conhecidas para a CH<sub>3</sub>CN, que emprega pequenas quantidades de catalisador para promover uma rápida polimerização.

As reações do iniciador com o catalisador não são observadas e as de oligomerização do iniciador sob influência do catalisador são bem lentas, ou seja, a GTP do MMA comporta-se como uma reação viva. Os resultados obtidos das investigações feitas levam a crer que esta GTP nestas condições ocorre em duas etapas: uma reação de iniciação mais lenta, onde a primeira unidade monomérica de MMA é adicionada ao iniciador, e uma reação de propagação mais rápida com a adição das próximas unidades de MMA às cadeias em crescimento. Os valores de  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  foram de 1,3 para baixas concentrações de catalisador; a taticidade rendeu 60% de tríades sindiotáticas, 36% de heterotáticas e 3% de isotáticas e observou-se também um período de indução.

A principal conclusão que se pode tirar destes trabalhos reportados é sobre a influência do solvente na GTP. Pode-se dizer então, que o uso da  $\text{CH}_3\text{CN}$  como solvente para a GTP deve ser evitado e substituído pelo THF, devido às suas reações com o iniciador responsáveis pela terminação dos centros ativos.

#### 1.3.3.10- Estereoisomeria de polimetacrilatos: dependência do mecanismo de polimerização:

Um monômero vinílico do tipo  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  ou  $\text{CH}_2=\text{CRX}$  ao ser polimerizado pode levar à formação de seqüências de meros com diferentes estereoquímicas.

Estas diferentes estereoquímicas são responsáveis pelas diversas aplicações atribuídas aos polímeros conforme sua taticidade.

O mecanismo de polimerização está diretamente relacionado com a taticidade do polímero formado, pois ele é que determina a preferência estereoquímica da incorporação dos monômeros.

Desta maneira, as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas dos polímeros são bastante dependentes da taticidade, já que relacionam-se com a forma de distribuição dos meros na cadeia polimérica.

Wei e Wnek<sup>56</sup> examinaram a taticidade dos polimetacrilatos de t-butila (PTBMA), trimetilsilil (PTMSMA), metila (PMMA) e poliácrlato de metila (PAM) sintetizados via GTP em THF e tolueno de  $-78$  a  $60^\circ\text{C}$ , catalisados por  $\text{HF}_2^-$ , a baixa conversão. A troca de

solvente do THF. (polar) para o tolueno (não polar) não mostrou nenhum efeito significativo na estrutura estereoquímica. Os polímeros sintetizados nestas condições apresentaram um aumento no componente sindiotático enquanto a isotaticidade permaneceu pequena.

Na polimerização aniônica ou via radical livre em THF dos ésteres metacrílicos observou-se um decréscimo da sindiotaticidade conforme o grupo éster torna-se mais volumoso. Para os polímeros investigados encontrou-se a seguinte ordem crescente de componente isotático :PTBMA > PMMA > PTMSMA. Quanto a sindiotaticidade há uma concordância com os mecanismos radicalar e aniônico para o PTBMA que apresenta (rr) menor que o PMMA, mas uma discordância para o PTMSMA que apresenta uma sindiotaticidade maior apesar do grupo trimetilsilil ser maior que a metila e menor que a t-butila.

Müller e Stickler<sup>57</sup> reportaram neste artigo a taticidade do polimetacrilato de metila (PMMA) preparado pela GTP e sua dependência na temperatura em comparação ao mecanismo radicalar. Para os polímeros sintetizados via GTP observou-se, para todo o limite de temperatura estudado, uma completa conversão do monômero, uma boa concordância do peso molecular numérico médio determinado pela GPC com o calculado pela razão molar monômero/iniciador, uma eficiência  $f$  menor que 1 devido à perda de iniciador por umidade talvez, e baixa polidispersão confirmando uma rápida reação de iniciação sem reação de terminação.

Os resultados de RMN-C<sup>13</sup> mostraram que para ambos os mecanismos de polimerização a sindiotaticidade decresce com o aumento da temperatura, apesar de ser menor na GTP para uma determinada temperatura de polimerização, indicando que apresentam as mesmas estatísticas de estereopolimerização. No mecanismo da GTP somente a última unidade monomérica da cadeia propagante controla a próxima adição e as frações tríades de seus polímeros assemelham-se muito com as dos polímeros sintetizados anionicamente.

Complementando esta discussão, Webster, Hertler, Sogah, Farnham e RajanBabu<sup>36</sup> demonstraram em seu trabalho que a taticidade na GTP mostrou-se dependente da temperatura e independente da polaridade do solvente, ao contrário da polimerização aniônica onde ela é independente da temperatura, mas dependente do solvente.

Moustafa, Badran, Ebdon e Hunt<sup>58</sup> desenvolveram o processo de polimerização do metacrilato de metila (MMA) sob diferentes

condições de iniciador, meio reacional, na presença e ausência de pequenas quantidades de cloreto cúprico e com e sem agitação. Todos os espectros de RMN-C<sup>13</sup> caracterizaram microestruturas convencionais levemente sindiotáticas preparadas a temperatura normal, similares aos espectros para o polimetacrilato de metila radicalar. As razões obtidas para as tríades isotática (mm) em relação às heterotáticas (mr e rm) e às sindiotáticas (rr) foram de 5:34:61 para todas as seis amostras estudadas.

Pelos espectros de RMN os autores concluíram então, que as etapas de propagação nestas polimerizações desenvolvidas são do tipo radical convencional e não são influenciadas do ponto de vista estérico, pela natureza do meio de polimerização através da presença de vários aditivos. A polidispersão das amostras foi determinada por GPC e variou em um limite de 1,9 até 7,9.

Konishi, Tamai, Fujii, Einaga e Yamakawa<sup>59</sup> prepararam oligo e polimetacrilatos de metila via GTP em THF a 0°C com o co-iniciador  $(Me_2N)_3S^+SiMe_3F_2^-$  e os caracterizaram por espectroscopia de RMN-H<sup>1</sup> e RMN-C<sup>13</sup>, além da espectroscopia de correlação <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H e <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C de duas dimensões RMN(2D) conhecida como COSY. Os resultados mostraram que os valores das frações dos díades racêmicos eram constantes mesmo se o peso molecular decrescesse ao trímero. A distribuição dos tríades nas amostras obedeceu a estatística de Bernoullian, indicando que os díades meso e racêmico eram distribuídos aleatoriamente nas cadeias do oligômero e do polímero.

#### 1.3.3.11- Caracterização físico-química de polimetacrilatos com grupos fenila substituídos via radical livre:

Baseado no que foi visto no item 1.3.3.2, os grupos orto-substituintes dos metacrilatos aromáticos influenciam bastante sua reatividade frente à polimerização radicalar.

Da mesma forma, pode-se então imaginar, que estes orto-substituintes devem afetar diretamente as propriedades físico-químicas destes polímeros como observou-se na seção 1.3.2.

A presença dos grupos metila nas posições 2 e 6 como é o

caso do 2,6DMFM, causa, como relatamos inicialmente, um impedimento estérico próximo à liga dupla reativa do monômero responsável pela estabilização do polímero e formação de um radical menos reativo.

Neste item teremos uma avaliação das propriedades térmicas e em solução para o 2,6DMFM e outros polimetacrilatos de fenila substituídos, em função da natureza e posição destes substituintes.

Como complementação de seu trabalho, Yamada, Sugiyama, Mori e Otsu<sup>25</sup> reportaram os resultados encontrados pela análise termogravimétrica que mostram que o poli(2,6DMFM) degrada-se ao monômero 2,6DMFM com maior facilidade que o poli(FMA) em FMA ou poli(MMA) em MMA, devido ao impedimento estérico dos grupos metila entre as unidades adjacentes de 2,6DMFM ao longo da principal cadeia polimérica. Portanto, os autores concluem que os grupos metila nas posições 2 e 6, por estarem conformacionalmente próximos à reativa ligação dupla C=C do monômero ou ao carbono portador do elétron desemparelhado do radical, causam um impedimento estérico tornando o 2,6DMFM e seu radical poli(2,6DMFM) menos reativos que o FMA e seu radical poli(FMA).

Gargallo, Hamidi, Katime e Radic<sup>60</sup> determinaram o coeficiente de adsorção preferencial  $\lambda$  e a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  de poli(di-o-alkilfenil metacrilatos) em THF/H<sub>2</sub>O. O comportamento destes polímeros mostrou-se muito similar, onde a água é preferencialmente adsorvida pelo polímero quando seu conteúdo na mistura do solvente for baixo. A solubilidade do polímero aumenta e a mistura é termodinamicamente um melhor solvente. Da mesma forma a viscosidade é maior na mistura de solvente do que nele puro. Este efeito do cosolvente é explicado pela adsorção preferencial de um dos componentes da mistura líquida.

O poli(metacrilato de 2,6-dimetilfenila) (2,6DMFM) apresenta uma leve adsorção preferencial, inferior à 0,02 ml g<sup>-1</sup>. Este comportamento é explicado pela presença dos substituintes 2-6 no anel aromático da cadeia polimérica que dificultam a adsorção de moléculas de água pelo 2,6DMFM ( $\lambda$  diminui quando o fator de rigidez  $\sigma$  e o tamanho do grupo lateral aumentam). Acredita-se que estes substituintes sobreponham os grupos carbonila (grupo polar), dificultando assim, suas interações específicas com a água. A variação da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  com a composição do solvente mostra que o efeito do cosolvente diminui ou desaparece quando  $\lambda$  é

muito pequeno. Os polímeros investigados neste trabalho foram sintetizados via radical livre a 50°C sob vácuo em benzeno com 2,2-azoisobutironitrila (AIBN) como iniciador.

Gargallo, Hamidi e Radic<sup>22</sup> estudaram o efeito da estrutura da cadeia lateral do grupo aromático de polímeros de metacrilato nas temperaturas de transição vítrea (Tg) e a aplicabilidade das diferentes equações que relacionam Tg-PM para os polimetacrilatos de fenila (PFMA), 2,6-dimetilfenila (2,6PDMFM) e 2,6-diisopropilfenila (PDPF). Este estudo demonstrou que as Tgs destes polímeros são fortemente influenciadas pela natureza dos grupos laterais.

Portanto, o valor da Tg para o diisopropilfenila é maior que para o dimetilfenila que por sua vez, é maior que para o fenila, proporcionalmente ao volume do grupo lateral. A variação da Tg também mostrou-se proporcional ao peso molecular, crescendo até um valor constante denominado Tg ( $\infty$ ). Este valor de Tg ( $\infty$ ), por sua vez, aumenta conforme o fator de rigidez  $\sigma$  e os volumes molares V da cadeia lateral aumentam, até atingir um valor constante, independente do método utilizado para sua determinação.

Os resultados encontrados para o coeficiente de temperatura da viscosidade mostraram também uma dependência na estrutura da cadeia lateral, uma vez que a velocidade de relaxação interna (mobilidade) depende principalmente da estrutura configuracional interna e do volume livre.

Os autores concluem assim, que as temperaturas de transição vítrea dos polimetacrilatos de o-alkilfenila são muito influenciadas pela rigidez, volume molar e tamanho do grupo pendente, e que sua dependência no peso molecular não obedece à equação clássica de Fox e Flory, mas concorda com a proposta por Fedors.

Gargallo, Radic, Hamidi e Cardenas<sup>61</sup> também determinaram através de medidas de densidade em tolueno os volumes específicos parciais  $\bar{v}_2^\circ$  para uma série de polimetacrilatos de o-alkilfenila e estudaram o efeito da natureza e do tamanho destes grupos laterais sobre o  $\bar{v}_2^\circ$ . Observou-se que os valores de  $\bar{v}_2^\circ$  obtidos a 298K aumentavam com o aumento do grau de substituição no anel aromático e do tamanho da cadeia lateral.

Os autores concluem então, que o volume específico parcial  $\bar{v}_2^\circ$  é consideravelmente afetado pelo tamanho e natureza do grupo

lateral do polímero e que os valores experimentais podem ser reproduzidos usando-se o método de Van Krevelen que considera a contribuição deste grupo.

O estudo da degradação térmica de vários polimetacrilatos de alquilfenila para determinar os parâmetros cinéticos e correlacioná-los com a estrutura química destes polímeros também foi estudado por Gargallo, Hamidi, Radic e Tagle<sup>62</sup>. Os polímeros analisados foram os polimetacrilatos de fenila (PFMA); 2,4-dimetilfenila (2,4PDMFM); 2,5-dimetilfenila (2,5PDMFM); 2,6-dimetilfenila (2,6PDMFM); 3,5-dimetilfenila (3,5PDMFM); 2,6-diisopropilfenila (PDPF) e 2,4-ditercbutilfenila (2,4PDBFM). As curvas termogravimétricas mostram um comportamento semelhante para todos os sistemas, não permitindo confirmar uma influência da natureza, tamanho e volume do grupo lateral na termoestabilidade destes polímeros. Ao contrário do que era esperado, todos os polimetacrilatos de dimetilfenila mostraram uma estabilidade térmica menor que os polimetacrilatos de fenila, ou seja, o efeito estérico de repulsão entre os grupos laterais, responsável pela baixa estabilidade térmica, não foi observado. No caso dos metacrilatos de dimetilfenila, onde o maior impedimento estérico na rotação (tamanho do grupo lateral) leva a uma maior estabilidade do polímero, sugeriu-se que outros fatores devem influenciar a decomposição térmica.

A ordem cinética para a decomposição térmica dos polimetacrilatos de dialquilfenila estudados foi determinada como zero pelo método Freeman e Carroll, com uma energia de ativação  $E$  para cada sistema. Os parâmetros cinéticos obtidos para a decomposição térmica destes polímeros não apresentam nenhuma relação entre a estrutura da cadeia lateral do polímero (volume e impedimento estérico) e a energia de ativação.

Seguindo na área de caracterização de polimetacrilatos, o mesmo grupo de autores, Gargallo, Hamidi e Radic<sup>21</sup> investigou o efeito da substituição di-orto do anel aromático na cadeia lateral, no comportamento termodinâmico e conformacional de soluções de polímero. Os valores de  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  para diferentes frações do polimetacrilato de 2,6-dimetilfenila (2,6PDMFM) foram determinados por osmometria em membrana. A variação da pressão osmótica reduzida ( $\Pi C^{-1}$ ) com a concentração das frações estudadas mostrou que a função

pressão osmótica  $\Pi$  é independente da concentração  $[C]$  do polímero em tolueno a 299,5K, indicando que o tolueno é um solvente teta.

A partir do método Gee e de dados de viscosidade intrínseca, também foi obtido para o 2,6PDMFM um parâmetro de solubilidade de  $9,6 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ . Medidas osmométricas comprovaram para o 2,6PDMFM uma viscosidade intrínseca  $[\eta]$  proporcional ao  $\bar{M}_n$  em tolueno. O melhor solvente para o polímero estudado foi o clorobenzeno e o comportamento viscosimétrico do polímero apresentou-se normal, uma vez que o parâmetro termodinâmico  $\alpha$  cresce conforme cresce a força termodinâmica do solvente. As condições teta foram obtidas para o 2,6PDMFM a 298K em tolueno e THF/H<sub>2</sub>O.

Para estudar o efeito da estrutura da cadeia lateral na rigidez da cadeia do 2,6PDMFM foi determinado o parâmetro conformacional ( $K\theta$ ) relacionado à dimensão imperturbável da cadeia polimérica através do tratamento Stockmayer-Fixman. Comparando os parâmetros conformacionais obtidos para este polímero com o polimetacrilato de fenila (PFMA), os autores concluíram que seu aumento é proporcional ao volume da cadeia lateral e ao impedimento estérico no anel aromático. A introdução dos grupos metila na posição orto do anel aromático representa um impedimento estérico na rotação interna da macromolécula.

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) para estes polímeros também foram determinadas a um peso molecular infinito ( $T_g^\infty$ ) revelando uma alta  $T_g$  para o 2,6PDMFM, indicando que seus segmentos poliméricos são mais rígidos que o PFMA. O polímero estudado foi sintetizado a 323K em benzeno sob vácuo na presença de AIBN ( $3 \times 10^{-3}$  a  $7 \times 10^{-2}$  mol), dissolvido em benzeno e precipitado em metanol.

Otsu, Yamada, Sugiyama e Mori<sup>23</sup> concluíram em seu trabalho que a introdução dos substituintes em orto diminui a habilidade para homopolimerização e as razões de reatividade dos monômeros. Os metacrilatos de fenila orto substituídos preferem menos a adição sindiotática na propagação do que os metacrilatos de fenila ou metila.

Os polímeros formados de monômeros orto substituídos apresentaram-se menos estáveis termicamente que o polimetacrilato de fenila e conseqüentemente com menores temperaturas de depolimerização ( $T_c$ ). Todos estes efeitos observados são causados

pelos orto substituintes que encontram-se conformacionalmente próximos à ligação dupla C=C do monômero ou ao carbono portador do elétron desemparelhado do radical polimérico.

#### 1.3.4- Síntese e caracterização de copolímeros de metacrilatos via radical livre, aniônica e GTP:

Este trabalho também envolve a síntese de copolímeros de metacrilatos via radical livre e GTP. Portanto destacamos alguns trabalhos encontrados na literatura que reportam estudos similares aos que serão desenvolvidos no nosso trabalho.

Inicialmente O'Driscoll e Gasparro<sup>63</sup> reportaram os resultados da copolimerização do  $\alpha$ -metilestireno (AMS) com estireno (ST) em um limite de temperatura acima e abaixo da temperatura de depolimerização do AMS, e da copolimerização do AMS com acrilonitrila (AN) e metacrilato de metila (MMA) com estireno (ST) acima da temperatura de depolimerização do MMA. O conteúdo dos monômeros no copolímero ( $F_1$  e  $F_2$ ) foi determinado pelos espectros de RMN-H<sup>1</sup>. A variação da composição do copolímero com o monômero no meio reacional foi calculada para um amplo limite de temperatura usando-se as equações de Lowry, considerando reversível a reação de propagação. Para a aplicação deste método é necessário conhecer-se  $r_1$ , determinado experimentalmente,  $r_2$ , determinado pela teoria do orbital molecular, e a constante de equilíbrio K da reação, determinada por medidas de equilíbrio das concentrações do monômero ou por entropia de polimerização.

Verma e Riffle<sup>64</sup> sintetizaram e caracterizaram um novo éster com terminação poliéter de butilvinila e um copolímero em bloco de poliéter de butilvinila/polimetacrilato de metila. A presença dos dois grupos terminais (CH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) do éster no início e na terminação da cadeia do polímero com  $\bar{M}_n = 1000$  foi verificada por FTIR com a forte banda da carbonila em 1737cm<sup>-1</sup>, por RMN-C<sup>13</sup> com o C da carbonila em 176 ppm e por RMN-H<sup>1</sup> com a razão 1:1 entre a integração do grupo metila da terminação do polímero e o grupo metóxi do início do polímero.

A síntese do copolímero em bloco foi caracterizada por RMN- $H^1$  e  $C^{13}$  que mostram a presença de ambas espécies, e por GPC que mostra a progressão do copolímero a pesos moleculares maiores. Em ambas as sínteses o iniciador utilizado foi o acetal de dimetilcetenatrimetilsililmetila (MTS) e como cocatalisador o benzoato de tetrabutílamônio (TBAB) em um mecanismo de polimerização por transferência de grupo (GTP).

Dando mais ênfase ao estudo das razões de reatividade, Mayo e Lewis<sup>65</sup> estudaram a copolimerização do estireno e metacrilato de metila via mecanismo radical livre a 60° e observaram que as razões de reatividade dos monômeros são independentes da composição da mistura de monômeros, da extensão e velocidade da conversão, de pequenas quantidades de materiais adicionados, de moderadas proporções de benzeno e acetato de etila como solvente e da presença ou ausência do peróxido de benzoila como catalisador. Neste sistema investigado o radical estireno prefere reagir com o éster e o radical éster com o estireno. A equação desenvolvida permite calcular os produtos da copolimerização e comparar as velocidades de reação de vários monômeros com um determinado radical.

Comparando-se o estudo das razões de reatividade entre as polimerizações radicalar e aniônica, Yuki, Okamoto, Shimada, Ohta e Hatada<sup>66</sup> descreveram a análise do parâmetro configuracional  $\sigma_{ij}$  na copolimerização radicalar e aniônica do metacrilato de metila (MMA) com os metacrilatos de 1,1-difeniletila (DFEMA);  $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzila (DMBMA); t-butila (TBMA); difenilmetila (DFMMA); fenila (FMA) e 1-naftila (NMA). Todas estas copolimerizações foram feitas em THF com AIBN a 60°C (radical) e com n-BuLi a -78°C (aniônica). As razões de reatividade  $r_1$  e  $r_2$  destes monômeros foram determinadas pelo método Fineman-Ross utilizando-se os espectros de RMN- $H^1$  para a determinação da composição do copolímero.

Os valores das razões de reatividade encontrados para os monômeros diferem significativamente da polimerização radicalar para a aniônica. Entretanto, a ordem de reatividade dos monômeros na copolimerização radicalar está de acordo com a copolimerização aniônica, exceto para o MMA, sugerindo que os centros ativos radicalar e aniônico do MMA atacam melhor o monômero com um grupo retirador de elétrons. Ordem de reatividade:

NMA > FMA > DFEMA > DFMMA > DMBMA > TBMA ≥ MMA (via radical) e  
NMA > FMA > MMA > DFEMA ≥ DFMMA > DMBMA > TBMA (via aniônica).

A linearidade encontrada no gráfico  $\log(1/r_1)$  versus  $^1\text{Ha}$  (próton cis do grupo carbonila) para os metacrilatos nas copolimerizações radicalar e aniônica, e a relação deste próton  $^1\text{Ha}$  com a densidade eletrônica da liga dupla C=C permitem afirmar-se que a reatividade dos monômeros depende principalmente da densidade eletrônica da liga dupla.

Portanto, o efeito polar dos grupos ésteres será mais pronunciado na copolimerização aniônica do que na radicalar devido à natureza da espécie ativa. Observa-se que a isotaticidade dos polímeros sintetizados via radical livre tende a aumentar com o aumento do tamanho dos grupos ésteres e a sindiotaticidade destes polímeros decresce com o aumento dos grupos ésteres, ou seja, a estereoregulação desta copolimerização é controlada pelo tamanho do grupo éster. Por outro lado, a estereoregulação para a copolimerização aniônica não é tão simples devido à existência do contraion de lítio que influencia o controle da estereoregularidade.

Através de uma análise e comparação geral englobando os três mecanismos de polimerização estudados neste trabalho (radicalar, aniônica e GTP), Möller, Augenstein, Dumont e Pennewiß<sup>67</sup> investigaram a copolimerização do metacrilato de metila (MMA) com metacrilatos de alquila como os de etila (EMA) e decila (DMA) através da polimerização por transferência de grupo (GTP) e determinaram suas razões de reatividade. Os copolímeros estatísticos e em bloco foram sintetizados usando-se como iniciador o (1-metóxi-2-metil-1-propeniloxi)trimetilsilano (MTS), como cocatalisador o difluoreto de tri(dimetilamino)sulfôniotrimetilsilil e como solvente o THF, e foram caracterizados por RMN- $^1\text{H}$ , GPC, HPLC isocrático e HPLC gradiente. Todas as copolimerizações estatísticas foram terminadas após um curto tempo de reação, resultando em conversões inferiores a 10%, necessárias para a determinação das razões de reatividade.

Através dos dados obtidos pela GPC observou-se que os pesos moleculares numéricos  $\bar{M}_n$  eram superiores aos esperados teoricamente para uma polimerização viva, indicando uma dependência não linear de  $\bar{M}_n$  com a conversão. Por outro lado, as DPMS apresentaram-se mais largas do que as usualmente encontradas nas

sínteses por GTP com completa conversão.

Estes resultados podem ser explicados por um equilíbrio entre a forma "dormente" e a "ativa" do polímero vivo que geram uma lenta iniciação da polimerização via coordenação do catalisador nucleofílico ao átomo de silício, causando períodos de indução.

As razões de reatividade para os sistemas estudados foram determinadas pelo método de Kelen Tüdös e diferem significativamente do valor unitário determinado pela copolimerização radicalar. Porém, estes valores são semelhantes aos encontrados para a copolimerização aniônica, o que permite afirmar-se que os centros ativos na GTP e na copolimerização aniônica são mais sensíveis a pequenas mudanças na estrutura dos monômeros do que a copolimerização radicalar. Pode-se concluir assim, que a polimerização aniônica e a GTP apresentam mecanismos de reação similares. Os resultados da caracterização destes sistemas mostram que a determinação da quantidade de homopolímero nos copolímeros em bloco via GPC só é possível se ambos os blocos apresentarem aproximadamente o mesmo comprimento ou rendimentos inferiores a 90%. Caso contrário, é necessário usar-se a HPLC gradiente para obter-se resultados reprodutíveis.

Discordando em alguns aspectos, Jenkins, Tsartolia, Walton, Stejskal e Kratochvil<sup>68</sup> determinaram as razões de reatividade para a copolimerização estatística do metacrilato de metila (MMA) e de n-butila (MBU) através da GTP. Os resultados mostraram que ambas as razões de reatividade diferem da unidade, indicando que a formação das cadeias do copolímero não é aleatória, mas sim influenciada pela estrutura dos reagentes. A reatividade relativa da unidade terminal da cadeia em crescimento com a adição dos monômeros depende da natureza química desta unidade terminal, a qual pode incluir a coordenação do catalisador.

Na copolimerização por transferência de grupo (GTC) as razões de reatividade dos monômeros são afetadas pelo tipo de iniciador e catalisador empregados. Os valores de  $r_{MM}$  e  $r_{BM}$  calculados via GTC mostraram-se diferentes dos mesmos obtidos via copolimerização radicalar e aniônica (próximos da unidade). Os diagramas de copolimerização mostraram diferenças substanciais nas composições dos copolímeros formados em baixo conteúdo de MMA nos processos de copolimerização por transferência de grupo, radical livre e aniônica.

Na GTC, conforme ocorre a reação a composição da mistura de monômeros altera-se, uma vez que um dos monômeros desta mistura é gradualmente consumido devido a sua incorporação preferencial no copolímero, e conseqüentemente a composição do copolímero muda conforme crescem as cadeias vivas. Esta é a diferença básica da GTC para a copolimerização estatística clássica onde há uma conversão química heterogênea.

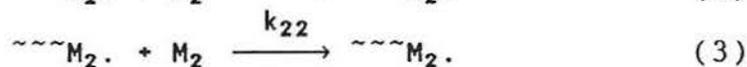
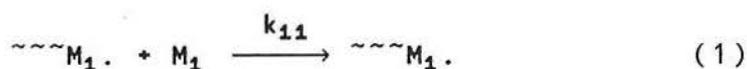
Visando a caracterização destes copolímeros de metacrilato, Otsu, Ito, Fujii e Imoto<sup>69</sup> estudaram a copolimerização de uma série de metacrilatos de fenila substituídos para melhor entender os efeitos dos substituintes de alquila nas reatividades dos monômeros de metacrilato com o ataque de um radical. Os resultados mostraram que as reatividades com o radical poliestiril não correlacionavam-se com a equação de Hammett, mas obteve-se uma relação linear com a equação modificada de Hammett que contém um termo para a contribuição do efeito de ressonância dos substituintes. Foram calculadas as razões de reatividade dos monômeros e os valores de  $\rho^*$  e  $e$ , e concluiu-se que as reatividades dos metacrilatos de fenila substituídos dependem dos efeitos polar e de ressonância dos substituintes.

Ito e Yamashita<sup>70</sup> determinaram a microestrutura do copolímero estireno-metacrilato de metila sintetizado via radical livre a partir de um estudo de RMN de alta resolução. Uma análise quantitativa da ressonância do próton metoxi deste copolímero foi feita devido à natureza e configuração das unidades vizinhas em relação à unidade central do metacrilato de metila no triade. Unidades alternantes de estireno e metacrilato de metila apresentam a mesma configuração ou fazem uma ligação co-isotática.

Estes autores<sup>71</sup> também estudaram via RMN o copolímero estireno-metacrilato de metila agora sintetizado via mecanismo aniônico. As análises de RMN mostraram que os produtos aniônicos de misturas de estireno-metacrilato de metila, com o estireno predominando na composição dos monômeros, apresentam os dois monômeros entrando na cadeia polimérica como longos blocos, provavelmente de misturas de poliestireno e polimetacrilato de metila e poucos copolímeros em bloco.

1.3.5- Determinação das razões de reatividade: formalismos matemáticos.

Em um processo de copolimerização normalmente observa-se que a composição do copolímero difere daquela do meio reacional que a produz. Isto significa que diferentes monômeros apresentam diferentes tendências de incorporação durante a copolimerização, em geral pouco semelhantes às relativas constantes de velocidade encontradas na homopolimerização. Sendo assim, a composição do copolímero é elucidada assumindo-se que a reatividade química da cadeia propagante em uma copolimerização seja dependente somente da unidade monomérica no terminal em crescimento e independente da composição da cadeia anterior à última unidade monomérica. Em 1936 Dostal<sup>72</sup> propôs um esquema de reações de homo e heteropolimerização para uma copolimerização radicalar entre dois monômeros  $M_1$  e  $M_2$  :



onde  $k_{11}$  e  $k_{22}$  são as constantes da velocidade de propagação entre um único monômero (auto-propagação),  $k_{12}$  e  $k_{21}$  são as constantes da velocidade de propagação entre dois monômeros diferentes (propagação cruzada) e  $M \cdot$  representa um radical livre, ânion ou cátion.

Sob condições de estado estacionário, ou seja, quando as velocidades de propagação cruzada entre  $M_1$  e  $M_2$  são iguais, e assumindo-se que a reatividade do radical é independente do comprimento da cadeia e dependente somente da natureza da unidade terminal, pode-se determinar a velocidade de consumo do monômero  $M_1$  a partir da mistura reacional inicial como sendo:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1 \cdot] + k_{21}[M_1][M_2 \cdot] \quad (5)$$

e para  $M_2$ :

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2][M_2\cdot] + k_{12}[M_2][M_1\cdot] \quad (6)$$

Assumindo-se as condições de estado estacionário onde:

$$k_{21}[M_2\cdot][M_1] = k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad (7)$$

e dividindo-se as equações (5) e (6), obtém-se a razão das velocidades na qual os dois monômeros incorporam no copolímero, ou seja, a composição do copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (8)$$

onde:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad (9) \quad \text{e} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \quad (10)$$

Os valores  $r_1$  e  $r_2$  são chamados então de razões de reatividade dos monômeros 1 e 2, e definem a razão da constante de velocidade para uma espécie propagante reativa com seu próprio monômero, com a reatividade da espécie propagante com o outro monômero.

A partir da equação do copolímero pode-se calcular a quantidade de cada monômero incorporado na cadeia polimérica a partir de uma mistura reacional, desde que se conheça as respectivas razões de reatividade  $r_1$  e  $r_2$ . Este esquema descrito também é válido para as copolimerizações aniônica e catiônica.

Muitos métodos foram propostos para calcular estas razões de reatividade. Fineman e Ross<sup>73</sup>; Tidwell e Mortimer<sup>74,75</sup>; Yamada, Itahashi e Otsu<sup>76</sup> reportaram em seus trabalhos os principais métodos já conhecidos e propuseram um novo método<sup>74,76</sup> para calcular  $r_1$  e  $r_2$ . Entre os métodos já conhecidos estão:

### 1.3.5.1- Métodos Lineares:

#### a) Método de Ajuste de Curvas:

Assumindo-se que as concentrações do monômero não se alteram apreciavelmente e que o polímero apresenta um peso molecular adequado, pode-se reescrever a equação do copolímero(8), obtendo-se:

$$\frac{m_1}{m_2} = \left[ \frac{r_1 M_1^2 + M_1 M_2}{r_2 M_2^2 + M_1 M_2} \right] \quad (11)$$

O método baseia-se então na composição gráfica da curva de composição monômero-copolímero observada com a calculada para valores selecionados de  $r_1$  e  $r_2$ , que devem apresentar uma boa concordância. As vantagens deste método incluem a capacidade visual de verificar a validade do modelo empregado, os pesos dos pontos experimentais na obtenção de  $r_1$  e  $r_2$ , a possibilidade de uma medida qualitativa do erro experimental e também uma medida qualitativa da estimativa de  $r_1$  e  $r_2$ . As desvantagens estão nos extensivos cálculos, na medida apenas qualitativa da precisão de  $r_1$  e  $r_2$  estimados, no uso da composição inicial do meio ao invés da composição instantânea e na arbitrariedade usada no método.

#### b) Método de Lewis-Mayo (Intersecção):

Baseia-se no rearranjo da equação (11) descrita no método anterior, obtendo-se:

$$r_1 = r_2 \left[ \frac{m_1 M_2^2}{m_2 M_1^2} \right] + \left[ \frac{M_2}{M_1} \right] \left[ \frac{m_1}{m_2} - 1 \right] \quad (12)$$

Considerando-se  $m_1 M_2^2 / m_2 M_1^2$  e  $[M_2 / M_1][m_1 / m_2 - 1]$  como a inclinação e a intersecção respectivamente, pode-se plotar para cada experimento uma linha reta diferente onde  $r_1$  representa a ordenada e

$r_2$  a abscissa. Deve então haver uma intersecção destas retas em um ponto do plano  $r_1, r_2$ , na ausência de erro experimental. Este método proposto por Mayo e Lewis<sup>65,77</sup> apresenta as mesmas limitações do método anterior, além de  $n$  linhas retas promoverem  $n(n-1)/2$  intersecções que dificultam a determinação de  $r_1$  e  $r_2$ . A forma integrada deste método<sup>65,77</sup> elimina a desvantagem do uso da composição inicial do meio.

c) Método de Fineman-Ross (Linearização):

Fineman e Ross<sup>73,74</sup> em 1950 rearranjaram a equação (11) obtida no método (a), obtendo:

$$\frac{M_1(m_2 - m_1)}{M_2 m_1} = \left[ - \frac{m_2 M_1^2}{m_1 M_2^2} \right] r_1 + r_2 \quad (13)$$

Plotando-se  $M_1(m_2 - m_1)/M_2 m_1$  versus  $[-m_2 M_1^2 / m_1 M_2^2]$  obtém-se uma reta cuja inclinação corresponde a  $r_1$  e a intercepção a  $r_2$ . O método apresenta as mesmas vantagens e desvantagens apontadas nos métodos anteriores. Mas uma das suas principais vantagens é a possibilidade de usar-se o método dos mínimos quadrados para obter-se melhores resultados, apesar de apresentar a desvantagem da grande influência dos dados experimentais obtidos a partir de concentrações muito baixas do monômero 2 ( $M_2$ ) na inclinação da reta calculada por este método, levando muitas vezes a valores negativos de  $r_2$ , sem significado físico. No seu estudo Fineman e Ross obtiveram valores para  $r_1$  e  $r_2$  em ótima concordância com a literatura.

d) Método de Kelen-Tüdös:

Kelen e Tüdös<sup>78</sup> sugeriram um novo método linear graficamente válido para a determinação das razões de reatividade na copolimerização. A nova equação proposta é bem adaptável para a determinação da aplicabilidade da equação para a composição do copolímero. Caso os dados experimentais sejam adequados à equação da

composição, o método mostra-se simples e útil para a determinação gráfica das constantes de copolimerização. Considerando-se somente o efeito da última unidade da cadeia, a alteração na composição do copolímero durante a copolimerização de dois monômeros pode ser expressa por:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \left[ \frac{M_1}{M_2} \right] \left[ \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \right] \quad (14)$$

onde:  $M_1$  e  $M_2$  = concentração dos monômeros

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad (9) \quad \text{e} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \quad (10)$$

Em baixas conversões  $dM_1/dM_2$  corresponde à razão de concentração dos componentes do copolímero. Assumindo-se que:

$$\frac{M_1}{M_2} = X \quad (15) \quad \text{e} \quad \frac{dM_1}{dM_2} = Y \quad (16)$$

pode-se reescrever a equação da composição do copolímero (8):

$$Y = X \frac{1 + r_1 X}{r_2 + X} \quad (17)$$

Esta equação já linearizada por Fineman e Ross<sup>73, 74</sup> resulta em:

$$G = r_1 F - r_2 \quad (18)$$

ou

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1 \quad (19)$$

onde as variáveis transformadas são:

$$G = \frac{X(Y - 1)}{Y} \quad (20) \quad \text{e} \quad F = \frac{X^2}{Y} \quad (21)$$

Com os dados experimentais  $G$  e  $F$  calculam-se as variáveis  $\eta$  e  $\xi$  que valem:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad (22) \quad \text{e} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (23)$$

onde  $\alpha$  é uma constante arbitrária ( $\alpha > 0$ ):

$$\alpha = \sqrt{F_m F_M} \quad (24)$$

onde:  $F_m$  = menor valor experimental para  $F$   
 $F_M$  = maior valor experimental para  $F$

Plotando-se  $\eta$  em função de  $\xi$  obtém-se uma linha reta que extrapolada para  $\xi = 0$  e  $\xi = 1$  proporciona  $-r_2/\alpha$  e  $r_1$  como intercepções. Os resultados obtidos por este método, por exemplo para o sistema MMA/ST em peróxido de benzoila a  $60^\circ\text{C}$  apresentaram ótima concordância com os encontrados por Mayo e Lewis<sup>65,77</sup>. A principal vantagem deste método é que ele permite uma estimativa visual de quando a equação da composição do copolímero é adequada para os dados experimentais de um determinado sistema. Como conclusão Kelen e Tüdös apontaram os seis métodos numéricos estudados como confiáveis e mostraram que seus resultados são equivalentes ao método NLS.

Seguindo os estudos e aperfeiçoando os vários métodos, Joshi<sup>79</sup> reportou sua preferência por dois métodos numéricos, o NBR<sup>80</sup> e NLS que proporcionam resultados equivalentes<sup>78,81</sup>.

#### 1.3.5.2 - Métodos Não Lineares:

A primeira tentativa de determinar as razões de reatividade por um método não linear foi desenvolvida por Behnken<sup>82</sup>.

Tidwell e Mortimer<sup>74</sup> descreveram o Método da Aproximação para calcular  $r_1$  e  $r_2$  que depende do fato de que a baixas concentrações de  $M_2$  a composição do copolímero é praticamente totalmente dependente de  $r_1$  e portanto,  $r_1 \cong M_2/M_1$ . Além disso o

método considera que o sistema em estudo obedece a um mecanismo usual de copolimerização e não permite a comprovação da validade desta suposição. Mesmo assim o método é válido e permite a obtenção de  $r_1$  e  $r_2$  com apenas um experimento.

Dando continuidade a esta tentativa, Tidwell e Mortimer<sup>74,75</sup>; Yamada, Itahashi e Otsu<sup>76</sup> para complementarem seus estudos, propuseram e discutiram o Método Não Linear dos Mínimos Quadrados (NLS) para a obtenção das razões de reatividade de monômeros nas copolimerizações. Trata-se da modificação ou extensão do Método de Ajuste de Curvas, diferindo no aspecto em que os valores de  $r_1$  e  $r_2$  neste caso, satisfazem o critério de que para os valores selecionados de  $r_1$  e  $r_2$ , a soma dos quadrados das diferenças entre as composições de polímero observada e computada seja minimizada. Sendo assim, os valores obtidos para  $r_1$  e  $r_2$  são únicos. O método consiste basicamente em computar as estimativas iniciais de  $r_1$  e  $r_2$ , obtendo-se rapidamente o par de valores de razões de reatividade que fornece o valor mínimo da soma dos quadrados das diferenças entre a composição do polímero observada e a computada. O método mostrou-se superior aos já conhecidos porque além de obter-se um único par de valores para  $r_1$  e  $r_2$ , o método permite a definição quantitativa dos erros que surgem das quantidades de monômero usadas, suas densidades, peso e composição do copolímero formado, e a verificação dos dados na adaptação à equação do copolímero (8). Este método foi aplicado à equação diferencial e integrada derivadas por Lewis e Mayo<sup>77</sup>, e foi utilizado também na copolimerização radicalar do estireno com ésteres crotônicos  $\alpha$  substituídos, apresentando valores bem razoáveis para as razões de reatividade dos monômeros. Os autores observaram que os erros oriundos da composição do copolímero mostraram-se mais importantes que os outros fatores e que o uso da equação integrada é recomendado até mesmo para as copolimerizações a baixa conversão.

Conhecendo-se tantos métodos para a determinação quantitativa das razões de reatividade dos vários monômeros e também seus valores de  $r_1$  e  $r_2$  já calculados e publicados por muitos autores<sup>75A,75B</sup>, Tidwell e Mortimer<sup>75</sup>, em sua revisão, apontaram e justificaram as diferenças obtidas nestas determinações devido aos métodos estimatórios usados, ao uso inadequado da equação matemática para relacionar a composição do polímero com a concentração inicial

dos monômeros, às condições experimentais usadas e aos procedimentos analíticos inadequados. Os autores mostraram que a substituição direta dos valores experimentais observados em uma equação algébrica, que pode ser derivada através de considerações teóricas, não é um bom método para a determinação de seus parâmetros, uma vez que não se tem uma precisão suficiente nos dados.

Portanto, apesar das equações linearizadas do copolímero desenvolvidas por Fineman e Ross<sup>73</sup> e por Mayo<sup>65,77,83</sup> estarem algebricamente corretas, não são úteis para estimativas quantitativas, mas apenas para a obtenção de valores aproximados ou qualitativos de  $r_1 r_2$ . Um bom procedimento de avaliação não deve fornecer estimativas parciais dos parâmetros, mas deve utilizar todas as informações relativas aos dados experimentais, os parâmetros calculados devem ser independentes de fatores arbitrários, deve prever uma medida válida de erros e deve ser um método fácil de ser aplicado. O método que apresenta quase todos estes critérios é o da Probabilidade Máxima.

O método dos mínimos quadrados<sup>74,75,76</sup> é um método de probabilidade máxima se os erros aleatórios associados às observações forem distribuídos normalmente e independentemente de variações constantes. Sendo assim, trata-se de um método com boas propriedades que proporciona melhores resultados que os comumente utilizados na determinação de  $r_1$  e  $r_2$ . Como conclusão, pode-se então dizer que os métodos linearizados fornecem parâmetros imprecisos, enquanto que o método não linear dos mínimos quadrados<sup>74,75,76</sup> apresenta resultados com uma precisão válida.

Hagiopol, Frangu e Dumitru<sup>84</sup> também propuseram um método não linear (OPT) para estimar as razões de reatividade nos processos de copolimerização. Este método utiliza todos os dados experimentais, incluindo a composição e conversão, estimando valores ótimos para as razões de reatividade aparentes do monômero em copolimerizações binárias e de multicomponentes. Como exemplo, observou-se que as razões de reatividade obtidas pelo OPT para a copolimerização ternária são diferentes das obtidas para a respectiva copolimerização binária, mas adaptam-se melhor aos resultados experimentais.

PARTE EXPERIMENTAL:

2.1- Equipamentos Utilizados:

Este trabalho envolveu a utilização dos seguintes equipamentos:

\*Espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer modelo 1430 Ratio-Recording, na caracterização dos polímeros sintetizados.

\*Ressonância Magnética Nuclear Protônica ( $\text{RMN-H}^1$ ), modelo Varian VXR- 200 MHz, utilizado na determinação da composição dos copolímeros. Programa utilizado: tempo de aquisição de 3,744seg.; relaxação de 1,0seg.; pulso de  $90^\circ$ ; 128 repetições e tempo total de 10,1min..

\*Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) modelo CG-480C com colunas Waters Millipore de Ultra-Styrogel com porosidade de  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  e 500 Å equipado com detetor de IR. Utilizado na determinação dos pesos moleculares ( $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$ ) e da polidispersão dos polímeros.

\*DSC4 Perkin-Elmer, interfaciado com sistemas de dados, Data Station 3700, e PL-DSC da Polymer Laboratories utilizado na determinação das temperaturas de transição vítrea dos polímeros. condições empregadas no DSC4: 1º ciclo de 50-200°C (40°C/min.), mantendo 2 min. em 200°C, e 2º ciclo de 50-200°C (20°C/min.) para a determinação da Tg, ambos sob  $\text{N}_2$  para 7-10mg de amostra. A utilização do PL-DSC foi na determinação da Tg a baixas temperaturas (2,6DMFM/MBU e 2,6DMFM/MLAU) e as condições empregadas encontram-se junto às respectivas curvas de DSC (Apêndices IV e VII).

\*TGA modelo TGS-2 (Thermogravimetric Systems) da Perkin Elmer, interfaciado com sistemas de dados- Data Station 3700, utilizado no estudo da degradação térmica dos polímeros. Condições empregadas: pré-aquecimento de 50-140°C, mantendo 2 min. em 140°C, e medidas realizadas de 50-500°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. sob N<sub>2</sub> para 2-3mg de amostra.

## 2.2- Origem dos Reagentes:

Os solventes empregados neste trabalho foram adquiridos da Merck, os monômeros comerciais da Fluka e alguns reagentes como o MTS, o clorofórmio deuterado e o TBF e TBB da Aldrich. Em alguns casos os solventes e reagentes sofreram um tratamento específico antes de serem utilizados<sup>84A</sup>.

## 2.3- Síntese do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila:

A primeira etapa deste trabalho envolve a síntese do metacrilato de 2,6-dimetilfenila (2,6DMFM), constituído de um anel aromático rico em elétrons, que será posteriormente utilizado com outros metacrilatos de alquila acíclico na síntese de polímeros com estreita distribuição de peso molecular e baixa polidispersão.

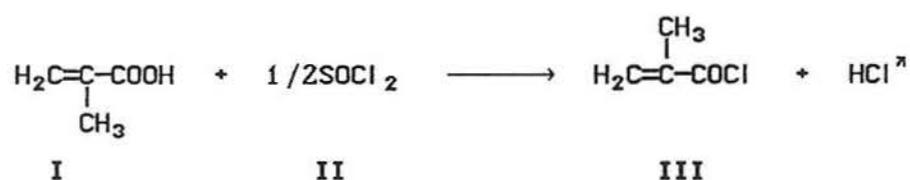
O método utilizado para a síntese do 2,6DMFM baseia-se na reação do cloreto de metacrilatoila com o 2,6-dimetilfenol, na presença de trietilamina e éter etílico como solvente<sup>20,21,22,23,84B</sup>.

2.3.1- Propriedades físicas dos reagentes:

	Mol(g)	d(g/ml)	PE(°C)	PF(°C)
ácido metacrílico	86,09	1,015	163	16
cloreto de tionila	118,97	1,631	79	-105
cloreto de metacrilóila	104,54	1,070	95-96	—
2,6-dimetilfenol	122,17	—	203	46-48
trietilamina	101,19	0,726	88,8	-115
éter etílico	74,12	0,708	34,6	-116
2,6DMFM	190	1,20	80*	—

\*P= 0,03mmHg

2.3.2- Síntese do cloreto de metacrilóila<sup>84B</sup>:

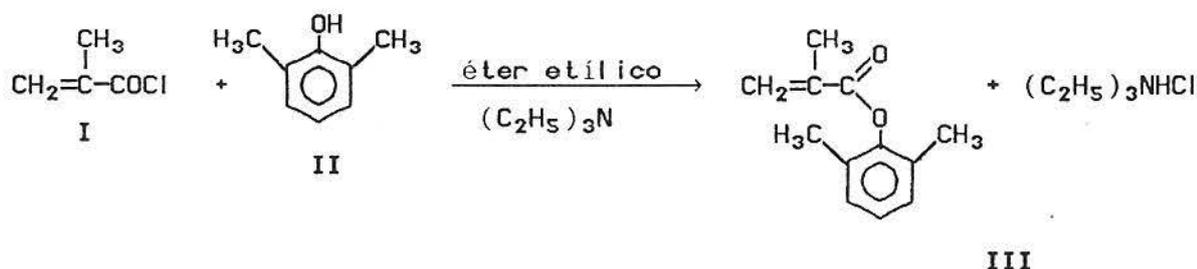


Em um balão monotubulado, adaptado com saída de gases, coloca-se 0,5 mols de ácido metacrílico (I) e 0,75 mols de cloreto de tionila (II). Aquece-se levemente o balão até observar-se evolução de gases. Retira-se então o aquecimento, controlando-se a reação pela evolução de gases (caso seja necessário aquece-se novamente o balão).

Após aproximadamente 2h de reação retira-se 1ml da solução do balão e adiciona-se em 4ml de água. A reação do  $\text{SOCl}_2$  com o ácido metacrílico será considerada terminada quando aproximadamente 0,7ml desta mistura forem imiscíveis com a água. Adiciona-se então cerca de 100ml de água ao meio reacional e separa-se as fases em um funil de separação, onde a fase orgânica de interesse é destilada à pressão reduzida ( $P = 0,01\text{mmHg}$ ) e temperatura ambiente, obtendo-se o cloreto de metacrilóila (III) puro com um rendimento de 80% ( $\cong 39\text{ml}$ ).

O produto é mantido sob sulfato de sódio no congelador.

2.3.3- Síntese do metacrilato de 2,6-dimetilfenila<sup>20-23, 84B</sup>:



Em um balão tritubulado de 100ml adiciona-se 1 mol de 2,6-dimetilfenol seco (II); 1,09 mols de trietilamina anidra e 200ml de éter etílico seco. Adapta-se um condensador de refluxo, um funil de adição com 1,023 mols de cloreto de metacrilato (I) destilado e um agitador mecânico. O cloreto de metacrilato é adicionado gota a gota sob constante agitação. Deixa-se a solução agitando por 6h a temperatura ambiente para garantir um maior rendimento, e então filtra-se em funil sinterizado G4 para separar o sal formado. O monômero é logo após tratado com uma solução de NaOH 5% em sucessivas extrações e em seguida evapora-se o éter etílico no rotavapor.

Na etapa final o monômero é destilado à pressão reduzida (P = 0,03mmHg) a 80°C e mantido sob K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no congelador (-13°C). O produto é obtido puro com um rendimento de 75% (≈ 115ml).

2.3.4- Purificação final e caracterização do metacrilato de 2,6-dimetilfenila:

O 2,6DMFM sintetizado é purificado através da sua redestilação à pressão reduzida na presença de CaH<sub>2</sub> para eliminar qualquer umidade ou impureza ainda presente. O 2,6DMFM é então recolhido sob argônio e guardado no congelador a -13°C, sob peneira molecular de 3Å ativada.

### 2.3.4.1- Espectro de IV:

Assinalamento	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
- Deformação axial de: C = C aromático	1613 e 1470
CH aromático	3041-3100
C-O-C	1315
C-O	1171
R-CO-O-Ar	1731-1740
R-O-CO-CR=CH <sub>2</sub>	944
- Deformação axial de: CH do grupo CH <sub>3</sub>	2917 (as) e 2849 (s)
- Deformação angular de: CH do grupo CH <sub>3</sub>	1376 (s) e 1443 (as)
- Deformação angular fora do plano da ligação de: CH aromático	960-830

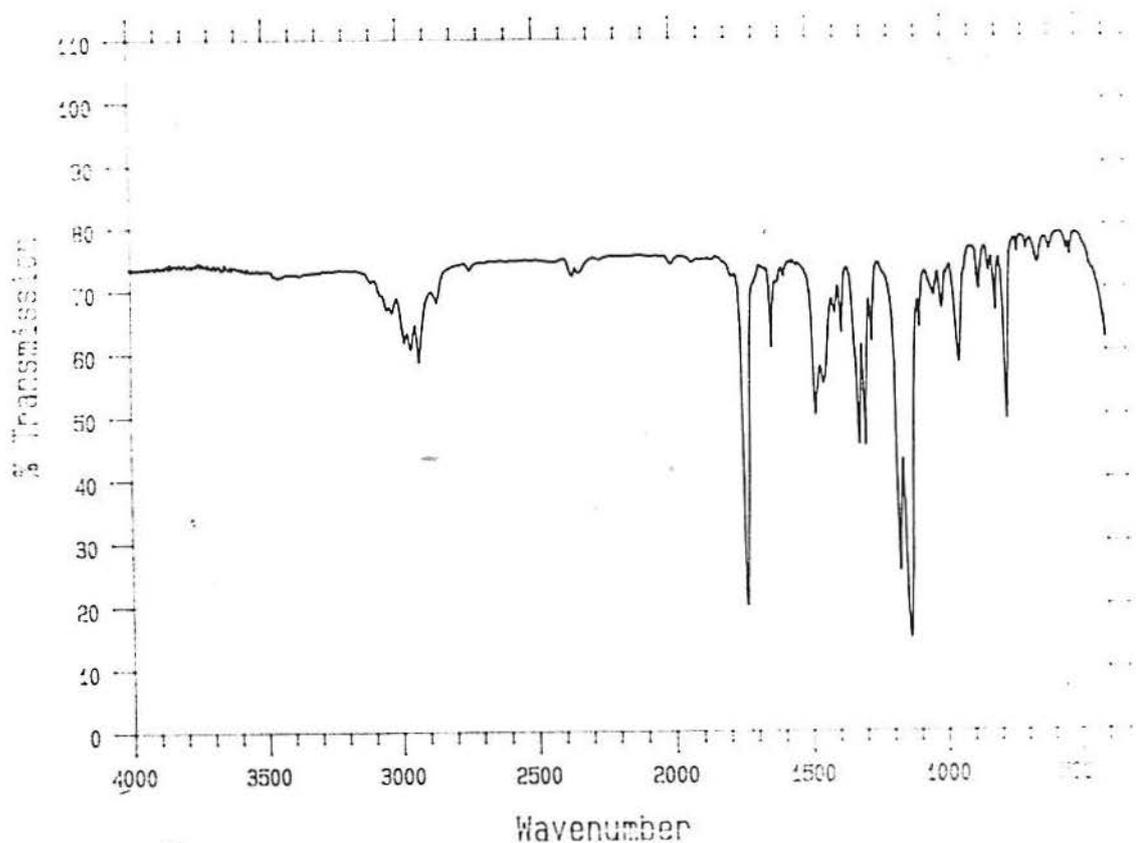


FIGURA 1: Espectro de IV do 2,6DMFM em filme.

### 2.3.4.2- Espectro de RMN- $H^1$ :

- Deslocamento químico ( $\delta = \text{ppm}$ ): 7,0-7,3 (s, 3H<sub>arom.</sub>); 5,9-6,0 e 6,5-6,7 (2s, 2H ref.ao  $\text{CH}_2$  geminado); 2,4-2,5 (s, 6H ref.ao  $\text{CH}_3$ <sub>arom.</sub>) e 2,2-2,3 (s, 3H ref.ao  $\text{CH}_3$ ).

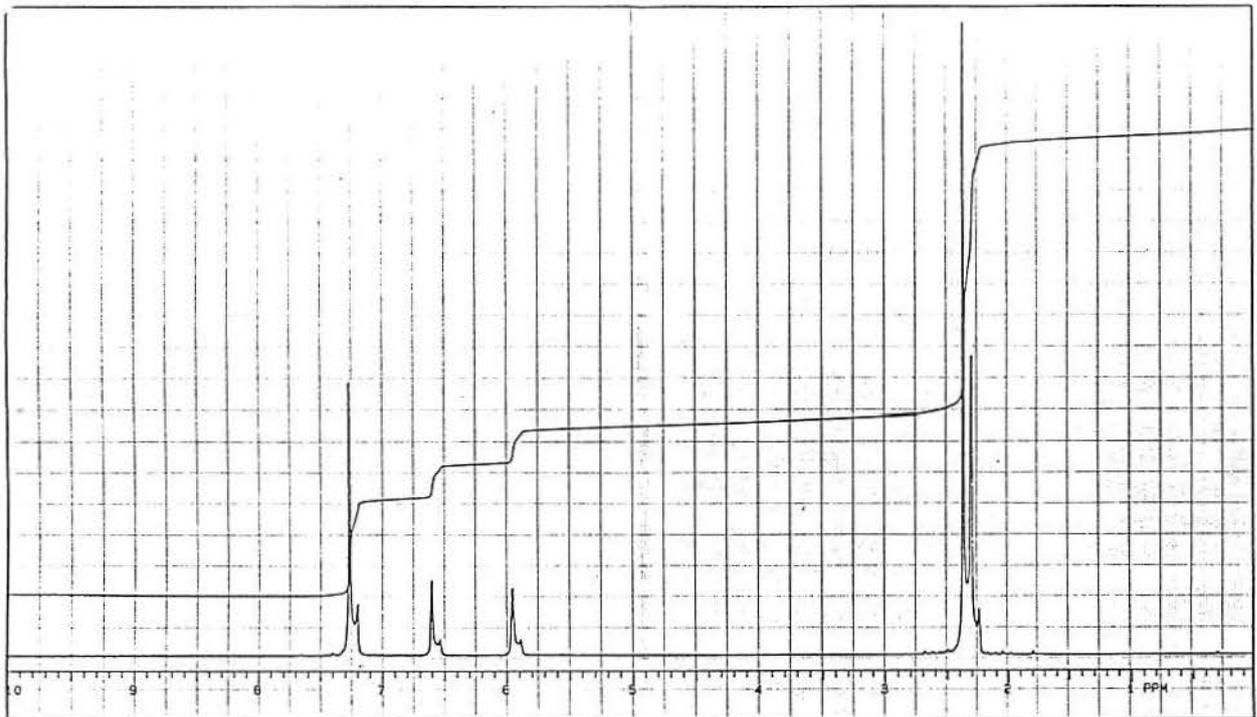


FIGURA 2: Espectro de RMN- $H^1$  do 2,6DMFM em  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.4- Homopolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila via Radical Livre:

O monômero 2,6DMFM, até o presente momento, não foi muito investigado em termos sintéticos como nos mostra a literatura<sup>20-23</sup>. Portanto, antes de usá-lo nas copolimerizações, dedicamos um espaço deste trabalho para estudarmos como o 2,6DMFM comporta-se em uma reação de polimerização, em termos de conversão em função do tempo e de cinética de reação, comparado aos metacrilatos de alquila já conhecidos e descritos na literatura.

### 2.4.1- Propriedades físicas dos reagentes:

	Mol(g)	d(g/ml)	PE(°C)	PF(°C)
2,6DMFM	190	1,20	80*	—
AIBN	164,21	—	—	—
benzeno	78,11	0,874	80	5
CHCl <sub>3</sub>	119,38	1,492	60,5-61,5	-63
n-hexano	86,18	0,659	68-69	-95

\* P = 0,03mmHg

### 2.4.2- Purificação dos reagentes:

Utiliza-se o 2,6DMFM sintetizado e submetido à purificação final, como descrito anteriormente.

O AIBN utilizado como iniciador é recristalizado através de uma solução saturada em metanol.

Os solventes empregados não sofreram um pré-tratamento.

#### 2.4.3- Polimerização em massa do metacrilato de 2,6-dimetilfenila:

De acordo com a literatura<sup>85</sup>, prepara-se inicialmente uma solução mãe de AIBN purificado em benzeno com uma concentração de 0,003g/ml.

Preparam-se 6 tubos de ensaio com 1ml da solução mãe de AIBN e evapora-se o solvente na linha de vácuo, deixando o AIBN bem seco. Adiciona-se então 3ml de 2,6DMFM puro em cada tubo de ensaio e deixa-se a mistura reacional desgaseificar sob agitação magnética e fluxo de argônio por 30 minutos. Em seguida coloca-se ao mesmo tempo os 6 tubos de ensaio (mantidos sob argônio através de septos de borracha) em um banho de glicerina termostatizado em 70°C.

Os 6 tubos de ensaio são retirados do banho de glicerina respectivamente após 1h, 2h, 3h, 5h, 6h e 8h de reação, resfriados em água corrente, e os polímeros são dissolvidos em cerca de 50ml de CHCl<sub>3</sub> e precipitados gota a gota sob agitação magnética em 500ml de n-hexano. Finalmente os polímeros são filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a 40°C até peso constante. A partir desta polimerização pode-se avaliar a conversão do 2,6DMFM com o tempo.

#### 2.4.4- Cinética da polimerização do metacrilato de 2,6-dimetilfenila em solução:

Baseando-se pelo trabalho desenvolvido por Senogles e Woolf<sup>86</sup>, prepara-se uma solução mãe de AIBN purificado em benzeno da ordem de 0,0161g/10ml.

Coloca-se em 7 frascos Schlenk 0,5ml desta solução mãe de AIBN e evapora-se o solvente na linha de vácuo. Adiciona-se então 1,5ml de 2,6DMFM e 1,5ml de éter de petróleo em cada frasco Schlenk. Congela-se esta mistura reacional em um banho de N<sub>2</sub> líquido e etanol, coloca-se o frasco Schlenk na linha de vácuo por uns 2 minutos e deixa-se a seguir, a mistura reacional fundir com um fluxo de argônio. Este ciclo é repetido 3 vezes mantendo-se no final os frascos Schlenk sob vácuo e argônio. Ao atingirem a temperatura ambiente são colocados em um banho de glicerina termostatizado em 80°C.

Os frascos Schlenk são retirados do banho de glicerina

respectivamente após 30 min; 1h; 1h15min; 2h; 4h; 6h e 24h de reação, são resfriados em água corrente e os polímeros são dissolvidos em 10ml de benzeno, quando necessário, e precipitados gota a gota sob agitação magnética em 50ml de n-hexano. A seguir os polímeros são filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a 40°C até peso constante.

A partir deste estudo cinético pode-se calcular para o 2,6DMFM as constantes de propagação e terminação, assim como a constante de decomposição do iniciador AIBN.

#### 2.4.5- Purificação e caracterização:

Os homopolímeros de 2,6DMFM são dissolvidos em  $\text{CHCl}_3$  (solução 10% de polímero) e reprecipitados gota a gota sob agitação magnética em n-hexano (1:10 para solução de polímero: não solvente). Após a separação dos polímeros através de uma filtração em funil sinterizado G5, os mesmos são colocados em estufa à vácuo a 40°C até peso constante. Estas etapas são repetidas duas vezes para a total purificação dos homopolímeros.

Após este procedimento de purificação, os homopolímeros são caracterizados por análise térmica, incluindo curvas de DSC e de TGA (Apêndice I), e por GPC na determinação do peso molecular e polidispersão (Apêndice II).

##### 2.4.5.1- Espectro de IV:

Assinalamento	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
- Deformação axial de:	
C=C do aromático	1610 e 1469
CH aromático	2975-2961
C-O-C	1316
C-O	1160
R-CO-O-Ar	1740-1742
-CH <sub>2</sub> -	2922-2919 (as); 1474-1469 e 2853-2851 (s)
- Deformação angular de:	

CH do grupo $\text{CH}_3$	1387 (s) e 1441 (as)
CH do grupo $\text{CH}_2$ .	1469 (s)
- Deformação angular fora do plano da ligação de:	
CH aromático	964-829
- Deformação angular assimétrica de $\text{CH}_2$	717
- Deformação axial de:	
CH do grupo $\text{CH}_3$	2961 (as)
CH do grupo $\text{CH}_2$	2922 (as) e 2851 (s)

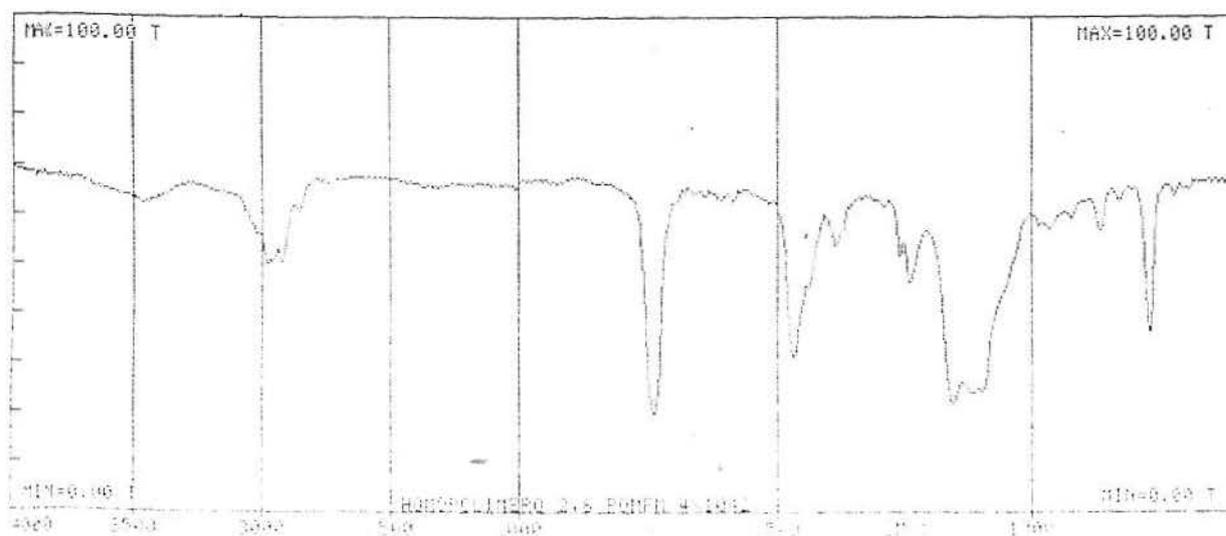


FIGURA 3: Espectro de IV do 2,6PDMFM sintetizado via radical livre em filme com  $\text{CHCl}_3$ .

#### 2.4.5.2- Espectro de RMN-H<sup>1</sup>:

- Deslocamento químico ( $\delta = \text{ppm}$ ): 6,5-7,0 (s, 3H<sub>arom.</sub>); 2,4-2,9 (s, 2H ref.ao CH<sub>2</sub>); 2,1-2,2 (s, 6H ref.ao CH<sub>3</sub><sub>arom.</sub>) e 1,5-1,8 (s, 3H ref.ao CH<sub>3</sub>).

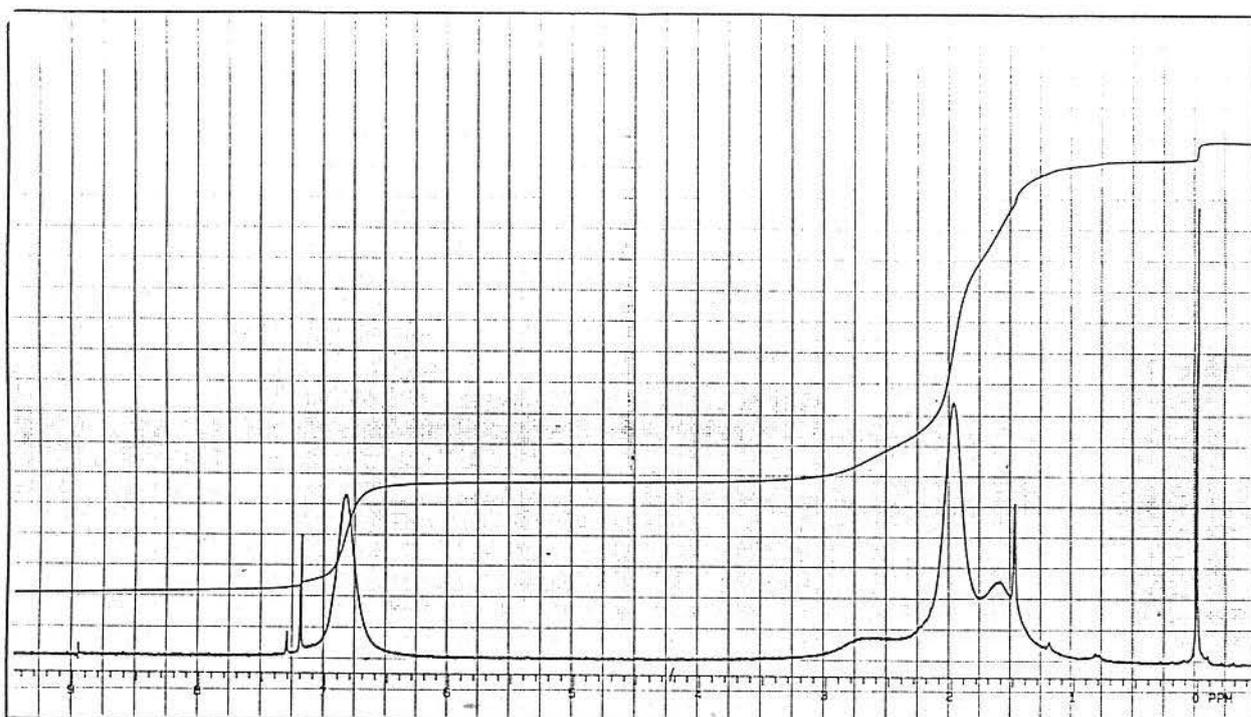


FIGURA 4: Espectro de RMN-H<sup>1</sup> do 2,6PDMFM sintetizado via radical livre, em CDCl<sub>3</sub>.

2.5- Copolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila com Metacrilatos de Alquila Acíclicos via Radical Livre:

2.5.1- Propriedades físicas dos reagentes:

	Mol(g)	d(g/ml)	PE(°C)	PF(°C)
2,6DMFM	190	1,20	80*	—
MMA	100,12	0,936	100	-48
MBU	142,20	0,894	160-163	—
MLAU	254,42	0,868	142**	—
benzeno	78,11	0,874	80	5
n-hexano	86,18	0,659	68-69	-95
CHCl <sub>3</sub>	119,38	1,492	60,5-61,5	-63
metanol	32,04	0,791	64,6	-98

\*P= 0,03mmHg

\*\*P= 4mmHg

2.5.2- Purificação dos reagentes:

O 2,6DMFM utilizado é submetido à purificação como foi descrito no item 2.3.4.

O estireno comercial utilizado (FLUKA) também é destilado à pressão reduzida para retirar o inibidor (hidroquinona) e as possíveis impurezas presentes.

O inibidor (hidroquinona) dos metacrilatos de alquila acíclicos comerciais empregados (MMA, MBU e MLAU da FLUKA) é retirado passando-os por uma coluna de alumina básica.

O AIBN utilizado como iniciador é recristalizado através de uma solução saturada em metanol.

### 2.5.3- Procedimentos sintéticos:

A partir de uma adaptação da técnica de copolimerização entre MMA/ST descrita na literatura<sup>87</sup>, prepara-se uma solução mãe de AIBN purificado em benzeno com uma concentração de 0,005g/ml.

Coloca-se 1ml desta solução mãe de AIBN em 4 tubos de ensaio e 0,5ml da mesma solução em um quinto tubo de ensaio. Os tubos de ensaio são conectados à linha de vácuo onde evapora-se o solvente.

Adiciona-se então aos tubos de ensaio os respectivos volumes (ml) de monômero:

I		II			III			
%MFM	2,6DMFM/MMA(ml)		%MFM	2,6DMFM/MBU(ml)		%MFM	2,6DMFM/MLAU(ml)	
80	4,0	1,0	20	1,0	4,0	20	1,0	4,0
60	3,0	2,0	40	2,0	3,0	40	2,0	3,0
40	2,0	3,0	60	3,0	2,0	60	3,0	2,0
30	1,5	3,5	70	3,5	1,5	70	3,5	1,5
0	—	2,5	0	—	2,5	0	—	2,5

Posteriormente os 5 tubos de ensaio são vedados com septos de borracha e mantidos sob fluxo de argônio por 30 minutos para desgaseificar a mistura reacional.

Os tubos de ensaio são então mergulhados simultaneamente em um banho de glicerina termostaticado em 70°C e retirados após 30 minutos (tubos 1 e 2) e 45 minutos (tubos 3, 4 e 5) para obter-se conversões inferiores a 10%, necessárias para a determinação das razões de reatividade.

Ao serem retirados do banho de glicerina os tubos de ensaio são resfriados em água corrente e os polímeros precipitados gota a gota sob agitação magnética em 50ml de n-hexano ou metanol (2,6DMFM/MLAU).

Seguindo-se a precipitação, os polímeros são filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a 40°C até peso constante.

#### 2.5.4- Purificação e caracterização:

A purificação dos copolímeros sintetizados envolve a preparação de uma solução 10% do copolímero em  $\text{CHCl}_3$  com a posterior reprecipitação gota a gota sob agitação magnética em n-hexano ou metanol (2,6DMFM/MLAU) em uma proporção de 1:10 de solução de polímero para não solvente. Na etapa seguinte os copolímeros são filtrados em funil sinterizado G5 e mantidos na estufa à vácuo a  $40^\circ\text{C}$  até peso constante. Esta operação é feita duas vezes para garantir a pureza dos copolímeros sintetizados.

A caracterização destes copolímeros envolve a determinação de suas composições através dos espectros de RMN- $\text{H}^1$  (Apêndice III) e a análise térmica por meio das curvas de DSC e TGA (Apêndice IV) para avaliar o comportamento dos seus valores de  $T_g$  e de suas degradações térmicas.

#### 2.6- Homopolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila via GTP:

##### 2.6.1- Propriedades físicas dos reagentes:

	Mol(g)	d(g/ml)	PE( $^\circ\text{C}$ )	PF( $^\circ\text{C}$ )
2,6DMFM	190	1,20	80*	—
THF	72,11	0,886	67	-108
MTS	174,32	0,858	35**	—
TBF.3H <sub>2</sub> O	261,46	—	—	62-63
TBB	322,38	—	—	103-104
metanol	32,04	0,791	64,6	-98
n-hexano	86,18	0,659	68-69	-95
$\text{CHCl}_3$	119,38	1,492	60,5-61,5	-63
benzeno	78,11	0,874	80	5

\*P = 0,03mmHg

\*\*P = 15mmHg

### 2.6.2- Cálculo teórico do peso molecular:

O mecanismo da GTP nos permite pré-determinar o peso molecular de um polímero a partir da razão entre a concentração do monômero e do iniciador (M/I).

Por exemplo, no seguinte sistema:

1,5ml de 2,6DMFM (  $9,47 \times 10^{-3}$  mol)

0,1ml de MTS (  $5,0 \times 10^{-4}$  mol)

0,5ml de TBF (0,01M/THF) (  $5,0 \times 10^{-6}$  mol)

5ml de THF anidro

razão mol iniciador/mol catalisador = 100

$$\bar{M}_{\text{teórico}} = \frac{[2,6DMFM]}{[MTS]} \times \text{mol } 2,6DMFM$$

$$\bar{M}_{\text{teórico}} = 3600$$

### 2.6.3- Purificação dos reagentes:

Apesar de ser um processo inovador que promove resultados bastante satisfatórios, a GTP é um mecanismo muito sensível que requer condições reacionais totalmente livres de umidade ou qualquer H ativo capazes de desativar o terminal vivo da reação, impedindo assim a polimerização.

Portanto, os reagentes devem ser rigorosamente secos e destilados para garantir uma boa pureza e reatividade no sistema da GTP.

O THF (MERCK) e benzeno (MERCK) usados como solvente são destilados e refluxados sob sódio metálico e benzofenona até coloração azul escuro, para então serem coletados sob argônio.

O 2,6DMFM utilizado sofre rigorosamente uma purificação final como está descrito no item 2.3.4, o iniciador MTS é mantido sob argônio a  $-13^{\circ}\text{C}$  e os catalisadores empregados (TBF e TBB) são guardados em dessecador sob vácuo.

Todos os reagentes usados na GTP são manipulados através de seringas e septos de borracha sob fluxo de argônio e a vidraria utilizada é previamente aquecida com soprador térmico e resfriada

também sob fluxo de argônio, para garantir um sistema totalmente livre de umidade.

#### 2.6.4- Estudo da razão molar iniciador/catalisador (I/C) utilizando TBF e TBB como catalisadores:

Três diferentes razões mol iniciador/mol catalisador (I/C) para o TBF e TBB foram selecionadas para serem testadas na homopolimerização do 2,6DMFM com o objetivo de analisar-se o rendimento, o controle da distribuição do peso molecular e a influência do catalisador na reação.

Os reagentes são rigorosamente purificados, toda vidraria é aquecida e resfriada sob fluxo de argônio e emprega-se a técnica de seringa e septos de borracha para a transferência dos reagentes, feita sempre sob fluxo contínuo de argônio.

Inicialmente adiciona-se o solvente (THF) ao tubo reacional com agitação magnética, seguido do iniciador (MTS), catalisador (TBF ou TBB) e por fim o monômero (2,6DMFM). A reação de polimerização ocorre a temperatura ambiente quando na presença de TBF e à 40°C quando com TBB, é terminada após 30 minutos com 0,5ml de metanol, os polímeros são então precipitados gota a gota sob agitação magnética em n-hexano (1:10 para solução de polímero: não solvente), filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a 40°C até peso constante. O peso molecular teórico calculado ( $\bar{M}_n$  teórico) foi de 3360 para todas as razões investigadas com TBF e TBB.

Os volumes de reagentes empregados para cada razão I/C são os seguintes:

PARA TBF E TBB:

\*Razão 1:

0,1ml de MTS (  $5,0 \times 10^{-4}$  mol)

5,0ml de TBF ou TBB (0,1M/THF) (  $5,0 \times 10^{-4}$  mol)

1,4ml de 2,6DMFM (  $8,84 \times 10^{-3}$  mol)

1,5ml de THF

$V_{total} = 8,0$ ml

rendimento: 3% para TBF e 7% para TBB

\*Razão 10:

0,1ml de MTS (  $5,0 \times 10^{-4}$  mol)  
0,5ml de TBF ou TBB (0,1M/THF) (  $5,0 \times 10^{-5}$  mol)  
1,4ml de 2,6DMFM (  $8,84 \times 10^{-3}$  mol)  
6,0ml de THF  
 $V_{total} = 8,0$ ml  
rendimento: 34% para TBF e 0,7% para TBB

\*Razão 100:

0,1ml de MTS (  $5,0 \times 10^{-4}$  mol)  
0,05ml de TBF ou TBB (0,1M/THF) (  $5,0 \times 10^{-6}$  mol)  
1,4ml de 2,6DMFM (  $8,84 \times 10^{-3}$  mol)  
6,5ml de THF  
 $V_{total} = 8,0$ ml  
rendimento: 42% para TBF e 0,4% para TBB

#### 2.6.5- Estudo do peso molecular:

Conhecendo-se a capacidade da GTP de produzir polímeros com pesos moleculares pré-determinados e calculados teoricamente, resolveu-se elucidar experimentalmente esta propriedade. Para isto escolheu-se três diferentes pesos moleculares pré-estipulados e calculados pela relação monômero/iniciador, e sintetizou-se os polímeros.

Por tratar-se de uma GTP, toda vidraria é previamente aquecida com soprador térmico e resfriada sob fluxo de argônio, e os reagentes são rigorosamente purificados e secos. A técnica empregada envolve septos de borracha, seringas e fluxo constante de argônio para a transferência dos reagentes.

Primeiramente adiciona-se o solvente (benzeno) ao tubo reacional com agitação magnética, seguido do iniciador (MTS), catalisador (TBF) e finalmente o monômero (2,6DMFM). As polimerizações ocorrem a temperatura ambiente e após os respectivos tempos de reação são encerradas adicionando-se 1,0ml de metanol. Os polímeros são então precipitados gota a gota sob agitação magnética em n-hexano (1:10 para solução de polímero : não solvente), filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a  $40^{\circ}\text{C}$  até peso constante.

\* $\bar{M}_n$  teórico= 2400

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-5</sup> mol)  
0,5ml de TBF (0,1M/benzeno)(5,0 x 10<sup>-5</sup> mol)  
1,0ml de 2,6DMFM (6,31 x 10<sup>-3</sup> mol)  
6,5 ml de benzeno  
tempo de reação: 48h  
razão I/C: 10  
rendimento: 80%

\* $\bar{M}_n$  teórico= 3600

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-5</sup> mol)  
0,5ml de TBF (0,1M/benzeno)(5,0 x 10<sup>-5</sup> mol)  
1,5ml de 2,6DMFM (9,46 x 10<sup>-3</sup> mol)  
6,0ml de benzeno  
tempo de reação: 2h  
razão I/C: 10  
rendimento: 100%

\* $\bar{M}_n$  teórico= 12000

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol)  
16mg de TBF sólido  
5,0ml de 2,6DMFM (3,155 x 10<sup>-2</sup> mol)  
15,0ml de benzeno  
tempo de reação: 48h  
razão I/C: 10  
rendimento: 50%

Neste caso o catalisador (TBF) é inicialmente pesado no balão reacional seguido da adição do solvente (THF), iniciador (MTS) e finalmente do monômero (2.6DMFM) gota a gota, sob agitação magnética.

#### 2.6.6- Purificação e caracterização:

Todos os homopolímeros são purificados preparando-se uma solução 10% dos mesmos em CHCl<sub>3</sub> e reprecipitando-se gota a gota sob agitação magnética em n-hexano, com uma proporção de 1:10 para a solução de polímero : não solvente. Logo após os polímeros são filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a 40°C

até peso constante. Este ciclo é repetido duas vezes para obter-se os homopolímeros totalmente purificados.

A etapa seguinte à purificação envolve a caracterização destes homopolímeros através dos cromatogramas de GPC (Apêndice V) na determinação dos pesos moleculares e das polidispersões.

#### 2.6.6.1- Espectro IV: (figura 5)

Assinalamento	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
- Deformação axial de:	
C=C aromático	1610 e 1469
CH aromático	2975-2961
C-O-C	1316
C-O	1160
R-CO-O-Ar	1740-1742
-CH <sub>2</sub> -	2922-2919 (as); 1474-1469 e 2853-2851 (s)
- Deformação angular de:	
CH do grupo CH <sub>3</sub>	1387 (s) e 1441 (s)
CH do grupo CH <sub>2</sub>	1469 (s)
- Deformação angular fora do plano da ligação de:	
CH aromático	964-829
- Deformação angular assimétrica de CH <sub>2</sub>	717
- Deformação axial de:	
CH do grupo CH <sub>3</sub>	2961 (as)
CH do grupo CH <sub>2</sub>	2922 (as) e 2851 (s)

#### 2.6.6.2- Espectro RMN-H<sup>1</sup>: (figura 6)

- Deslocamento químico ( $\delta = \text{ppm}$ ): 6,7-7,1 (s, 3H<sub>arom.</sub>); 2,4-2,9 (s, 2H ref.ao CH<sub>2</sub>); 1,8-2,2 (s, 6H ref.ao CH<sub>3</sub> arom.) e 1,5-1,7 (s, 3H ref.ao CH<sub>3</sub>).

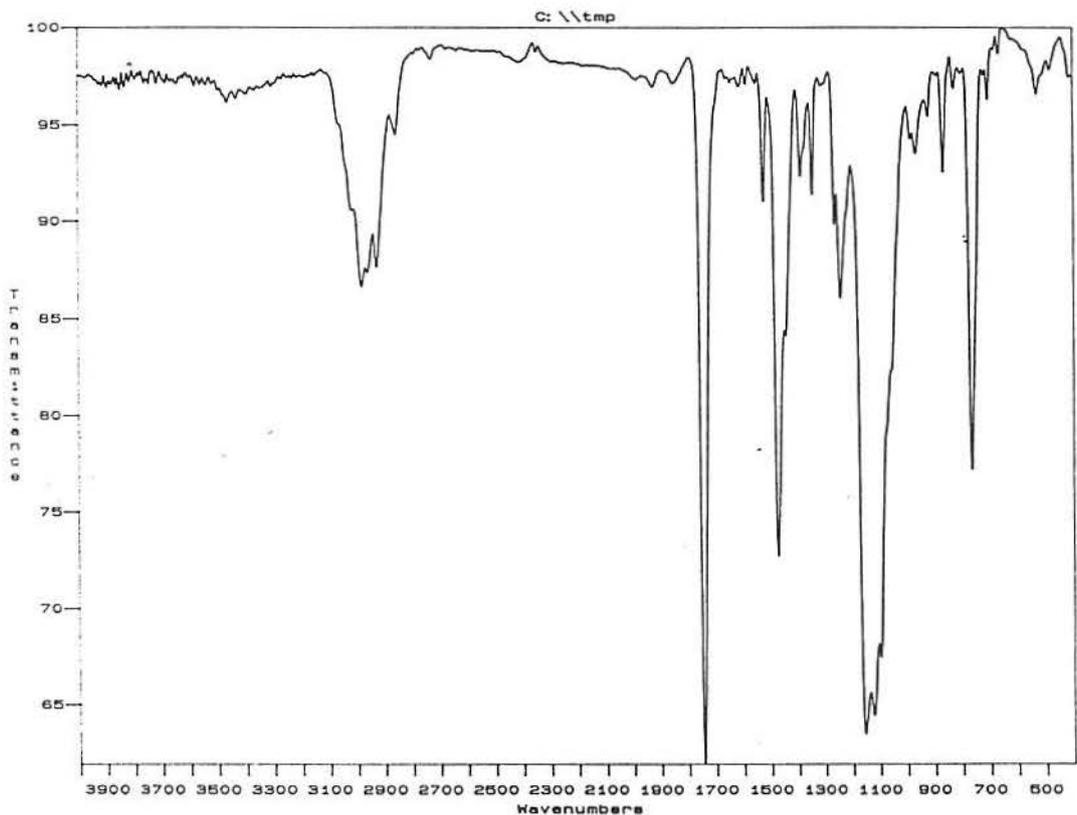


FIGURA 5: Espectro de IV do 2,6PDMFM sintetizado via GTP, em filme com  $\text{CHCl}_3$ .

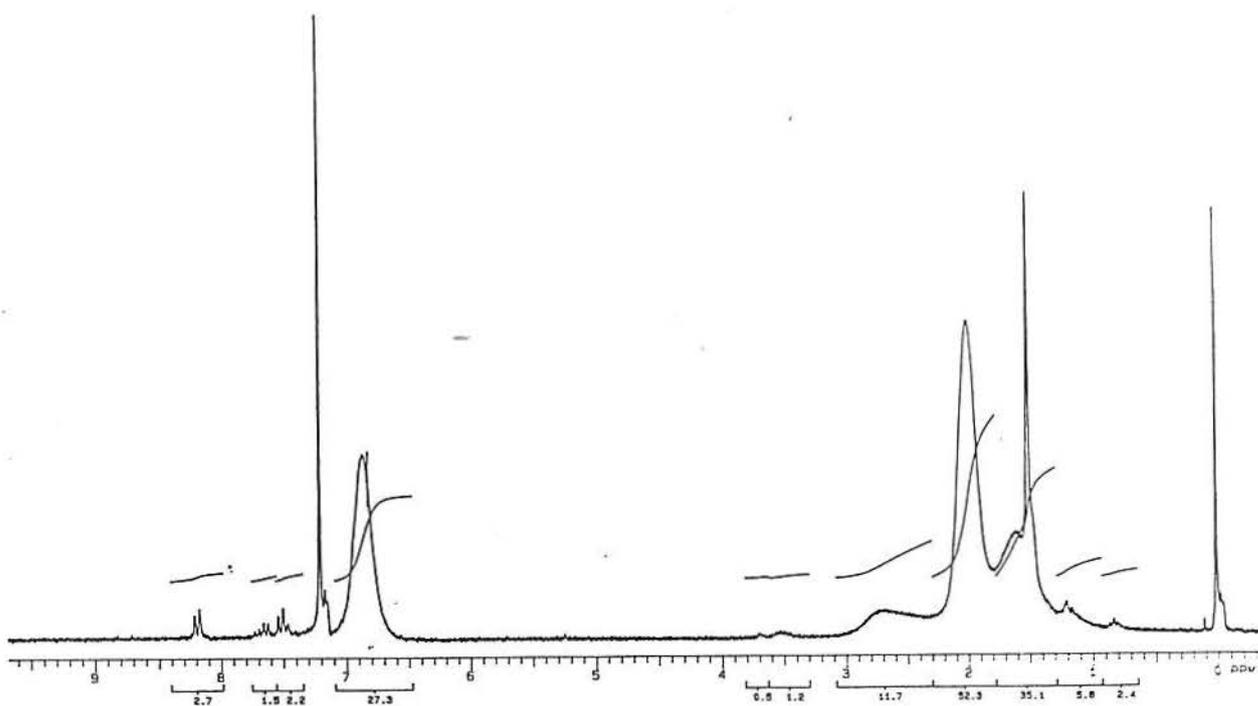


FIGURA 6: Espectro de RMN- $\text{H}^1$  do 2,6PDMFM sintetizado via GTP, em  $\text{CDCl}_3$ .

2.7- Copolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila com Metacrilatos de Alquila Acíclicos via GTP:

2.7.1- Propriedades físicas dos reagentes:

	Mol(g)	d(g/ml)	PE(°C)	PF(°C)
2,6DMFM	190	1,20	80*	—
MMA	100,12	0,936	100	-48
MBU	142,20	0,894	160-163	—
MLAU	254,42	0,868	142**	—
MTS	174,32	0,858	35***	—
TBF.3H <sub>2</sub> O	261,46	—	—	62-62
TBB	322,38	—	—	103-104
THF	72,11	0,886	67	-108
metanol	32,04	0,791	64,6	-98
isopropanol	60,10	0,785	82,4	-89,5
n-hexano	86,18	0,659	68-69	-95
CHCl <sub>3</sub>	119,38	1,492	60,5-61,5	-63

\*P = 0,03mmHg

\*\*P = 4mmHg

\*\*\*P = 15mmHg

2.7.2- Purificação dos reagentes:

O THF empregado como solvente é destilado, refluxado sob sódio metálico e benzofenona até coloração azul escuro e coletado no momento do experimento sob argônio.

Todos os monômeros comerciais utilizados são destilados à pressão reduzida sob CaH<sub>2</sub> e mantidos sob argônio com peneira molecular 3Å ativada no congelador a -13°C, enquanto que o 2,6DMFM é submetido à purificação final, descrita no item 2.3.4.

O iniciador MTS é mantido sob argônio no congelador a -13°C e os catalisadores TBF e TBB guardados sob vácuo em dessecador. As soluções de TBF e TBB em THF são preparadas no dia do experimento sob atmosfera de argônio para garantir a máxima atividade do catalisador.

A transferência dos reagentes é feita através de seringas e septos de borracha sob fluxo constante de argônio.

### 2.7.3- Procedimentos sintéticos:

A vidraria é previamente aquecida com soprador térmico e resfriada sob fluxo de argônio para garantir a ausência de umidade. O balão ou tubo reacional após resfriado, é então imerso em um banho de água e gelo ( $T= 0^{\circ}\text{C}$ ) para os copolímeros sintetizados com TBF e em um banho de glicerina termostatizado em  $40^{\circ}\text{C}$  para os sintetizados com TBB.

Adiciona-se então primeiramente o solvente (THF), seguido do iniciador (MTS), catalisador (TBF ou TBB) e finalmente da mistura dos monômeros já desgaseificada.

A reação é terminada com 1ml de metanol, os polímeros são precipitados gota a gota sob agitação magnética em n-hexano, metanol ou isopropanol (1:10 para a solução de polímero:não solvente), filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a  $40^{\circ}\text{C}$  até peso constante. Os copolímeros são obtidos em baixa conversão (máximo 10%), por esta ser uma condição necessária para o cálculo das razões de reatividade dos monômeros em estudo.

As tabelas e valores abaixo retratam as condições experimentais empregadas em cada copolimerização:

#### I- Copolímero MMA/2,6DMFM:

\*Com TBF:

0,05ml de MTS  $(2,5 \times 10^{-4} \text{ mol})$

0,05ml de TBF (0,1M/THF)  $(5,0 \times 10^{-6} \text{ mol})$

10,0ml de THF

razão I/C: 50

não solvente: n-hexano

% 2,6DMFM	MMA(ml)	2,6DMFM(ml)	tempo* (s)
25,0	1,5	0,5	10,0
40,0	1,2	0,8	13,0
60,0	0,8	1,2	13,0
75,0	0,5	1,5	25,0

\* tempo de reação

\*Com TBB:

0,1ml de MTS  $(5,0 \times 10^{-4} \text{ mol})$

0,05ml de TBB (0,037M/THF)  $(2,0 \times 10^{-6} \text{ mol})$

6,0ml de THF

razão I/ C= 250

não solvente: n-hexano

% 2,6DMFM	MMA(ml)	2,6DMFM(ml)	tempo* (h)
5,0	2,0	0,1	14,0
9,0	2,0	0,2	3,0
13,0	2,0	0,3	3,0
17,0	2,0	0,4	1,5
25,0	1,5	0,5	2,0
40,0	1,2	0,8	2,0

\* tempo de reação

## II- Copolímero MBU/2,6DMFM:

\*Com TBF:

0,05ml de MTS  $(2,5 \times 10^{-4} \text{ mol})$

0,05ml de TBF (0,1M/THF)  $(5,0 \times 10^{-6} \text{ mol})$

10,0ml de THF

razão I/C = 50

não solvente: n-hexano

% 2,6DMFM	MBU(ml)	2,6DMFM(ml)	tempo* (s)
25,0	1,5	0,5	5,0
40,0	1,2	0,8	5,0
60,0	0,8	1,2	1,0
75,0	0,5	1,5	1,0

\* tempo de reação

\*Com TBB:

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol)

0,05ml de TBB (0,037M/THF) (2,0 x 10<sup>-6</sup> mol)

5,0-6,0ml de THF

razão I/C = 250

não solvente: isopropanol

% 2,6DMFM	MBU(ml)	2,6DMFM(ml)	tempo* (h)
5,0	2,0	0,1	6,5
9,0	2,0	0,2	6,0
13,0	2,0	0,3	5,5
17,0	2,0	0,4	5,5

\* tempo de reação

### III- Copolímero MLAU/2,6DMFM:

\*Com TBF:

0,05ml de MTS (2,5 x 10<sup>-4</sup> mol)

0,05ml de TBF (0,1M/THF) (5,0 x 10<sup>-6</sup> mol)

10,0ml de THF

razão I/C = 50

não solvente: metanol

% 2,6DMFM	MLAU(ml)	2,6DMFM(ml)	tempo* (s)
25,0	1,5	0,5	5,0
40,0	1,2	0,8	3,0
60,0	0,8	1,2	3,0
75,0	0,5	1,5	3,0

\* tempo de reação

\*Com TBB:

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol)

0,05ml de TBB (0,037M/THF) (2,0 x 10<sup>-6</sup> mol)

5,0-6,0ml de THF

razão I/C = 250

não solvente: metanol

% 2,6DMFM	MLAU(ml)	2,6DMFM(ml)	tempo* (h)
5,0	2,0	0,1	11,5
9,0	2,0	0,2	11,0
13,0	2,0	0,3	11,0
17,0	2,0	0,4	11,0

\* tempo de reação

#### 2.7.4- Purificação e caracterização:

Os copolímeros são purificados preparando-se uma solução 10% dos mesmos em  $\text{CHCl}_3$  (MMA/2,6DMFM) ou THF (MBU/2,6DMFM e MLAU/2,6DMFM) e reprecipitando-os gota a gota sob agitação magnética em n-hexano (MMA/2,6DMFM e MBU/2,6DMFM c/TBF), isopropanol (MBU/2,6DMFM c/ TBB) ou metanol (MLAU/2,6DMFM) na proporção 1:10 de solução de polímero : não solvente. Os copolímeros são em seguida filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a  $40^\circ\text{C}$  até peso constante. Esta operação é feita duas vezes para garantir a purificação dos copolímeros sintetizados.

A etapa seguinte envolve a determinação da composição de cada copolímero através dos seus respectivos espectros de RMN- $\text{H}^1$  (Apêndice VI) e sua caracterização por análise térmica com o objetivo de comparar os valores de Tg por DSC e as degradações térmicas por TGA dos diferentes copolímeros obtidos (Apêndice VII).

## 2.8- Homopolimerização do Metacrilato de Metila via GTP:

### 2.8.1- Propriedades físicas dos reagentes:

	Mol(g)	d(g/ml)	PE(°C)	PF(°C)
MMA	100,12	0,936	100	-48
MTS	174,32	0,858	35*	—
TBB	322,38	—	—	103-104
THF	72,11	0,886	67	-108
CHCl <sub>3</sub>	119,38	1,492	60,5-61,5	-63
n-hexano	86,18	0,659	68-69	-95
metanol	32,04	0,791	64,6	-98

\* P = 15mmHg

### 2.8.2- Purificação dos reagentes:

O THF (MERCK) utilizado como solvente é refluxado na presença de sódio metálico e benzofenona até coloração azul escuro, quando então é destilado e coletado sob argônio.

O MMA comercial é destilado à pressão reduzida sob CaH<sub>2</sub> e guardado sob argônio e peneira molecular de 3Å ativada no congelador a -13°C.

O iniciador MTS é mantido sob argônio no congelador a -13°C e o catalisador TBB é guardado no dessecador sob vácuo. A solução do TBB em THF é preparada no dia do experimento.

Toda vidraria é previamente aquecida com soprador térmico e resfriada sob fluxo de argônio, e a transferência dos reagentes é feita via septos de borracha e seringas com fluxo contínuo de argônio.

### 2.8.3- Estudo da razão molar iniciador/catalisador (I/C):

Tendo em vista a importância da razão iniciador/catalisador (I/C) no mecanismo da GTP, resolveu-se investigar um número mais amplo de razões I/C para o MMA, utilizando-se como catalisador agora o TBB, com o objetivo também de comparar os resultados com os do TBF.

Inicialmente adiciona-se o THF ao tubo reacional com

agitação magnética mergulhado em um banho de glicerina termostaticado em 40°C, seguido do iniciador (MTS), catalisador (TBB) e monômero (MMA). A reação é terminada com 1,0ml de metanol, os polímeros são precipitados gota a gota sob agitação magnética em n-hexano (1:10 para a solução de polímero:solvente), filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a 40°C até peso constante.

\*I/C = 1

0,03ml de MTS (1,5 x 10<sup>-4</sup> mol)

1,5ml de TBB (0,1M/THF) (1,5 x 10<sup>-4</sup> mol)

0,8ml de MMA (7,2 x 10<sup>-3</sup> mol)

6,0ml de THF

Vt= 8,0ml

tempo de reação: 2h

Mn teórico= 4800

rendimento: 100%

\*I/C = 2,5

0,03ml de MTS (1,5 x 10<sup>-4</sup> mol)

1,5ml de TBB (0,037M/THF) (6,0 x 10<sup>-5</sup> mol)

0,8ml de MMA (7,2 x 10<sup>-3</sup> mol)

6,0ml de THF

Vt= 8,0ml

tempo de reação: 25min

Mn teórico= 4800

rendimento: 100%

\*I/C = 10

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol)

0,5ml de TBB (0,1M/THF) (5,0 x 10<sup>-5</sup> mol)

2,5ml de MMA (2,25 x 10<sup>-2</sup> mol)

5,0ml de THF

Vt= 8,0ml

tempo de reação: 2h

Mn teórico= 4500

rendimento: 100%

\*I/C = 25

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol)  
0,5ml de TBB (0,037M/THF) (2,0 x 10<sup>-5</sup> mol)  
2,5ml de MMA (2,25 x 10<sup>-2</sup> mol)  
5,0ml de THF  
Vt= 8,0ml

tempo de reação: 25min

Mn teórico= 4500

rendimento: 1005

\*I/C = 100

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol)  
0,05ml de TBB (0,1M/THF) (5,0 x 10<sup>-6</sup> mol)  
2,5ml de MMA (2,25 x 10<sup>-2</sup> mol)  
5,5ml de THF  
Vt= 8,0ml

tempo de reação: 2h

Mn teórico= 4500

rendimento: 100%

\*I/C = 125

0,05ml de MTS (2,5 x 10<sup>-4</sup> mol)  
0,05ml de TBB (0,037M/THF) (2,0 x 10<sup>-6</sup> mol)  
1,4ml de MMA (1,26 x 10<sup>-2</sup> mol)  
7,5ml de THF  
Vt= 8,0ml

tempo de reação: 25min

Mn teórico= 5040

rendimento: 90%

\*I/C = 250

0,1ml de MTS (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol)  
0,05ml de TBB (0,037M/THF) (2,0 x 10<sup>-6</sup> mol)  
2,5ml de MMA (2,25 x 10<sup>-2</sup> mol)  
5,5ml de THF  
Vt= 8,0ml

tempo de reação: 25min

Mn teórico= 4500

rendimento: 50%

#### 2.8.4- Purificação e caracterização:

Os homopolímeros do MMA são purificados pela preparação de uma solução 10% do polímero em  $\text{CHCl}_3$ , seguido da reprecipitação gota a gota sob agitação magnética em n-hexano, na proporção 1:10 de solução de polímero:solvente. A seguir os polímeros são filtrados em funil sinterizado G5 e secos em estufa à vácuo a  $40^\circ\text{C}$  até peso constante. Este processo é repetido duas vezes para garantir a pureza dos polímeros sintetizados.

Após este processo de purificação são determinados os pesos moleculares e as polidispersões destes homopolímeros através do GPC (Apêndice VIII).

#### 2.9- Determinação da Razão de Reatividade dos Metacrilatos de 2,6 dimetilfenila, Metila, n-Butila e Laurila via Radical Livre e GTP:

##### 2.9.1- Introdução:

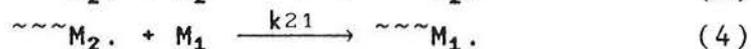
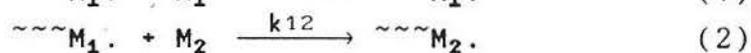
A síntese de copolímeros com estrutura definida tem sido muito investigada nos últimos anos devido a sua importância na preparação de materiais com diferentes propriedades físico-químicas utilizados em um amplo mercado industrial e doméstico.

As propriedades físico-químicas de um copolímero qualquer dependem exclusivamente dos monômeros envolvidos, ou seja, da composição de cada monômero incorporado no copolímero, de suas propriedades e características, e principalmente de sua razão de reatividade frente a outros diferentes monômeros e condições reacionais.

Portanto, a determinação da razão de reatividade para os copolímeros de 2,6DMFM com o MMA, MBU e MLAU sintetizados via radical livre e GTP, é um ponto muito importante deste trabalho, uma vez que objetiva-se preparar copolímeros de metacrilatos com estruturas bem definidas e conseqüentemente com propriedades físico-químicas conhecidas e pré-determinadas.

2.9.2- Métodos utilizados: Características e Limitações:

O cálculo das razões de reatividade neste trabalho foi desenvolvido pelos Métodos de Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös considerando-se o seguinte esquema cinético para a copolimerização entre dois monômeros  $M_1$  e  $M_2$ :



onde  $M$  representa um radical livre, ânion ou cátion e  $k_{11}$  e  $k_{22}$  são as constantes de velocidade para as reações de auto-propagação e  $k_{12}$  e  $k_{21}$  são as correspondentes constantes de velocidade para a propagação cruzada.

Admitindo-se o estado estacionário e assumindo-se que a reatividade dos radicais é independente do comprimento da cadeia e dependente apenas da natureza da unidade terminal, a velocidade de consumo de  $M_1$  a partir da mistura reacional é dada por:

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1 \cdot] + k_{21}[M_1][M_2 \cdot] \quad (5)$$

e para  $M_2$ :

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2][M_2 \cdot] + k_{12}[M_2][M_1 \cdot] \quad (6)$$

Dividindo-se a equação (5) pela equação (6) e admitindo-se que  $k_{21}[M_1][M_2 \cdot] = k_{12}[M_1 \cdot][M_2]$  (7) nas condições de estado estacionário, obtém-se a Equação do Copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2] + r_2[M_2]} \right) \quad (8)$$

onde:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad (9) \quad \therefore \quad r_1 = \text{razão de reatividade para o monômero 1 (M}_1\text{)}$$

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \quad (10) \quad \therefore \quad r_2 = \text{razão de reatividade para o monômero 2 (M}_2\text{)}$$

Definindo-se  $F_1$  e  $F_2$  como sendo as frações molares dos monômeros  $M_1$  e  $M_2$  incorporadas nas cadeias em crescimento em um determinado tempo, e  $f_1$  e  $f_2$  as correspondentes frações molares dos monômeros no meio reacional pode-se dizer que:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{F_1}{F_2} = F \quad (25) \quad \text{e} \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{f_1}{f_2} = f \quad (26)$$

#### 2.9.2.1- Método de Lewis-Mayo (intersecção):

A partir do rearranjo da Equação do Copolímero (8) com a substituição das equações (25) e (26) acima definidas, obtém-se:

$$r_2 = \frac{f_1}{f_2} \left[ \frac{F_2}{F_1} \left( 1 + \frac{f_1}{f_2} \cdot r_1 \right) - 1 \right] \quad (27)$$

onde:

$F_1$  = fração molar do monômero 1 ( $M_1$ ) no copolímero

$F_2$  = fração molar do monômero 2 ( $M_2$ ) no copolímero

$f_1$  = fração molar do monômero 1 ( $M_1$ ) no meio reacional

$f_2$  = fração molar do monômero 2 ( $M_2$ ) no meio reacional

$r_1$  = razão de reatividade do monômero 1 ( $M_1$ )

Arbitrando-se valores para  $r_1$  e substituindo-se na equação (27) obtém-se para cada experimento uma reta diferente. Lançando-se estas retas correspondentes a cada experimento em um gráfico  $r_1 \times r_2$  elucida-se, através do ponto de intersecção entre elas, os valores de  $r_1$  e  $r_2$ , pela simples leitura nos eixos das abscissas e coordenadas respectivamente.

As vantagens deste método estão na facilidade de elucidar-se a validade do modelo empregado através da convergência ou não destas retas obtidas na medida qualitativa de  $r_1$  e  $r_2$  e na utilização de todos os pontos experimentais. Por outro lado, apresenta as desvantagens de se obter uma medida apenas qualitativa de  $r_1$  e  $r_2$ , além da arbitrariedade de  $r_1$  utilizada.

#### 2.9.2.2- Método de Fineman-Ross:

Este método baseia-se na linearização da equação (27) utilizada e desenvolvida no método anterior:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \frac{f_1}{f_2} \\ \left( \frac{1 - 2F_1}{F_1} \right) \end{pmatrix}}_Y = \underbrace{\left[ \begin{pmatrix} \frac{f_1^2}{f_2^2} \\ \left( \frac{F_1 - 1}{F_1} \right) \end{pmatrix} \right]}_X \cdot r_1 + r_2 \quad (28)$$

Lançando-se um gráfico X versus Y obtém-se uma única reta cuja inclinação fornece o valor de  $r_1$  e a intersecção o valor de  $r_2$ .

Este método apresenta as mesmas vantagens e desvantagens do método anterior, além de proporcionar como vantagem adicional o fato de ser possível utilizar-se o método dos mínimos quadrados para obter-se melhores resultados. Entretanto, uma das maiores desvantagens deste método é a grande influência dos dados experimentais obtidos a partir de concentrações muito baixas de monômero 2 ( $M_2$ ) na inclinação da reta calculada pelo procedimento normal dos mínimos quadrados. Desta maneira pode-se obter diferentes valores de razões de reatividade e até mesmo valores negativos sem significado físico.

### 2.9.2.3- Método de Kelen-Tüdös:

Trata-se de um método gráfico linear que considera apenas o efeito da última unidade da cadeia e baseia-se na seguinte Equação do Copolímero reformulada:

$$Y = X \frac{1 + r_1 x}{r_2 + x} \quad (17)$$

onde:

$$X = \frac{M_1}{M_2} = \frac{f_1}{f_2} \quad (29) \quad \text{e} \quad Y = \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{F_1}{F_2} \quad (30)$$

Linearizando-se a equação (17) obtém-se:

$$G = r_1 F - r_2 \quad (18)$$

onde:

$$G = \frac{X(Y - 1)}{Y} \quad (20) \quad \text{e} \quad F = \frac{X^2}{Y} \quad (21)$$

A partir dos valores de  $G$  e  $F$  calculados obtém-se os valores para as variáveis  $\eta$  e  $\xi$ :

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad (22) \quad \text{e} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (23)$$

Combinando-se as equações (22) e (23) tem-se a seguinte relação matemática:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad (31)$$

onde:

$$\alpha = \sqrt{F_m F_M} \quad (24)$$

sendo:

$F_m$  = menor valor experimental para F

$F_M$  = maior valor experimental para F

O gráfico de  $\eta$  em função de  $\epsilon$  fornece uma reta que é extrapolada para  $\xi = 0$  e  $\xi = 1$  proporcionando respectivamente  $-r_2/\alpha$  e  $r_1$  como intersecções no eixo Y.

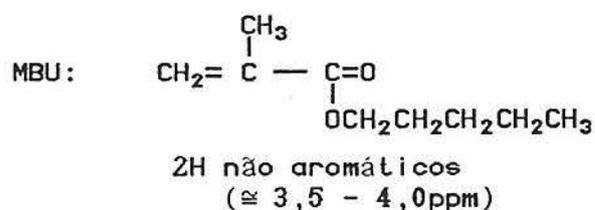
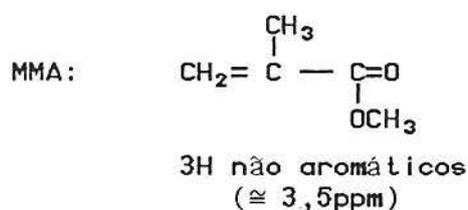
Este é um método de fácil aplicação que apresenta, comparando-se aos métodos anteriores, resultados mais precisos, uma vez que utiliza um intervalo finito de 0 a 1 para a determinação das razões de reatividade, ao contrário dos outros métodos onde o intervalo não é limitado, e uma constante característica a cada experimento representada pelo valor de  $\alpha$ .

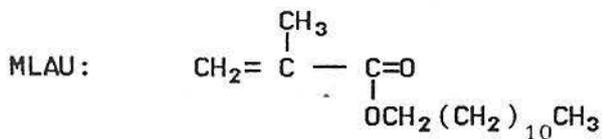
### 2.9.3- Determinação da concentração de monômero no meio reacional (f) e no copolímero (F) a partir dos espectros de RMN- $H^1$ :

Hardgrove<sup>88, 88A-C</sup> e seus colaboradores com o objetivo de estudar melhor a preparação, cinética e caracterização de copolímeros sintetizados via radical livre, utilizaram a técnica de RMN- $H^1$  para, a partir da análise dos grupos característicos de cada monômero, determinar a proporção de cada um deles incorporado no copolímero.

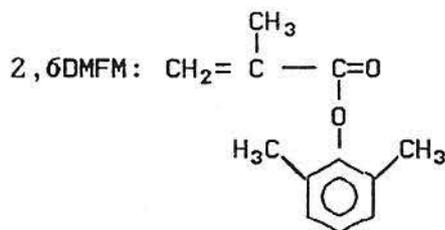
Para determinar as razões de reatividade dos pares de monômeros copolimerizados no nosso trabalho é preciso quantificar-se a incorporação de cada um destes monômeros no copolímero. Portanto utilizou-se da mesma forma o RMN- $H^1$  como análise principal e adaptou-se a equação desenvolvida por Hardgrove para os monômeros estudados por nós.

Assim sendo, escolheu-se picos característicos de cada monômero que apresentassem uma boa resolução como sendo nossos parâmetros:





2H não aromáticos  
( $\cong 3,5 - 4,0\text{ppm}$ )



3H aromáticos  
( $\cong 7,0\text{ppm}$ )

A partir dos picos selecionados para cada monômero e conhecendo-se sua região característica, pode-se obter uma relação entre eles que fornecerá a proporção de cada monômero no copolímero.

Considerando-se sempre o monômero 1 como sendo o que apresenta o anel aromático, ou seja, o 2,6DMFM tem-se:

$$f_1 = \frac{\text{mol } 2,6\text{DMFM}}{\text{mol } 2,6\text{DMFM} + \text{mol MMA}} \quad (32) \quad \text{e} \quad Q = \frac{\text{área aromática}}{\text{área não aromática}} \quad (33)$$

onde:

$f_1$  = representa a fração molar de 2,6DMFM no meio reacional para  $t = 0$

$Q$  = relação entre as integrais dos picos do monômero aromático e do não aromático previamente estabelecidas, a partir dos espectros de RMN- $\text{H}^1$ .

A partir dos valores de  $Q$  obtidos diretamente das integrações correspondentes às áreas selecionadas de cada monômero nos respectivos espectros de RMN- $\text{H}^1$ , obtém-se as seguintes relações:

\*MMA/2,6DMFM:

$$Q = \frac{3x}{(1-x)3} \begin{matrix} (3\text{H aromáticos}) \\ (3\text{H não aromáticos}) \end{matrix} \quad (34) \quad \text{ou} \quad \frac{3Q}{3(1+Q)} = x = F_1 \quad (35)$$

onde  $x = F_1$  é a fração molar de 2,6DMFM no copolímero para conversões inferiores à 10%.

Sabendo-se ainda que:

$$f_1 = 1 - f_2 \quad (36) \quad \text{e} \quad F_1 = 1 - F_2 \quad (37)$$

pode-se determinar as frações molares dos monômeros 2, neste caso o MMA, incorporados no copolímero.

Aplicando-se as equações acima descritas para as diferentes composições de monômero estudadas para o par MMA/2,6DMFM em distintos pontos experimentais, obtém-se a quantificação de cada monômero incorporado no copolímero e com isso recorre-se aos métodos matemáticos desenvolvidos para o cálculo das razões de reatividade.

Da mesma maneira para os pares MBU/2,6DMFM e MUAU/2,6DMFM tem-se a relação:

$$Q = \frac{3x}{(1-x)^2} \begin{matrix} (3H \text{ aromáticos}) \\ (2H \text{ não aromático}) \end{matrix} \quad (38) \quad \text{ou} \quad \frac{2Q}{3+2Q} = x = F_1 \quad (39)$$

Para a realização dos cálculos da determinação das razões de reatividade, foi utilizado um software do tipo planilha eletrônica (Lotus 123 ou compatível) que nos permitiu uma simplificação da manipulação dos valores.

Desta maneira, fixou-se como variáveis de entrada para os métodos Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös, as áreas aromática e não aromática, obtidas diretamente dos espectros de RMN- $H^1$ , e a fração molar de 2,6DMFM ( $f_1$ ) no meio reacional, tendo-se como variável adicional os valores arbitrários utilizados no método Lewis-Mayo.

As equações descritas para cada método foram colocadas nas células da planilha e os cálculos realizados a medida em que os dados entram na planilha.

Foi utilizado, para a realização dos cálculos, um microcomputador AT486DX de 33MHz, sendo posteriormente graficados.

Desta forma obtém-se um relatório com os resultados dos cálculos que serão utilizados na formulação dos gráficos para os respectivos métodos empregados na determinação das razões de reatividade, conforme exemplo a seguir.

CALCULO DAS RAZOES DE REATIVIDADE DO PAR MFH/MMA POR GTP ARQUIVO: TESB1  
UTILIZANDO TBF

DATA: 13.19,24,25/03/92 SOLVENTE:THF BAIIXAS CONVERSOBS

RESULTADO DOS ESPECTROS DE H-RMN

CALCULADO EM : 30/12/92

	AROMATICO	N AROM	RAZAO	F1	F2	f1	f2
1.1000	26.0000	8.0400	3.2338	0.7638	0.2362	0.1837	0.8163
1.2000	29.1100	7.9500	3.6616	0.7855	0.2145	0.3108	0.6892
1.3000	36.2000	2.6600	13.6090	0.9315	0.0685	0.5030	0.4970
1.4000	33.5500	3.4100	9.8387	0.9077	0.0923	0.6693	0.3307

METODO DE KELEN TODOS SEGUNDO ARTIGO DE 1975

	X	Y	F	G	ETA	KSI
1.0000	0.2250	3.2338	0.0157	0.1555	1.6125	0.1624
2.0000	0.4510	3.6616	0.0555	0.3278	2.4053	0.4075
3.0000	1.0121	13.6090	0.0753	0.9377	6.0105	0.4824
4.0000	2.0239	9.8387	0.4163	1.8182	3.6578	0.8376

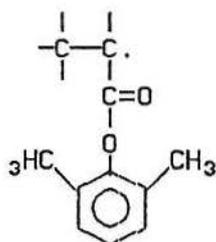
ALFA  
0.0807

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1- Homopolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila  
via Radical Livre:3.1.1- Polimerização em massa e em solução do metacrilato  
de 2,6-dimetilfenila:

Os resultados experimentais permitem observar a formação de um anel de cor amarelo intenso no meio reacional que intensifica-se para tempos maiores de reação de polimerização. A partir de 5h de reação foi possível constatar a presença de duas fases no tubo de ensaio, sendo a inferior praticamente incolor e completamente dura e a superior líquida e viscosa com coloração amarelo bem intenso.

Esta coloração amarelo intenso atribui-se a espécie radicalar do 2,6DMFM formada que devido às ligações duplas do anel aromático e a carbonila do grupamento éster permitem uma conjugação eletrônica na molécula, caracterizando um composto conjugado do tipo:



Esta hiperconjugação do par de elétrons diminui a polarizabilidade da carbonila, tornando o radical formado mais estável e conseqüentemente menos reativo.

O gráfico abaixo de conversão (%) versus tempo (h) para o 2,6DMFM em massa permite concluir-se que o efeito Trommsdorff responsável por uma autoaceleração no final da reação de polimerização devido ao aumento de viscosidade do meio reacional não é observado, uma vez que há uma estabilização com leve decréscimo na conversão a partir de 6h de reação. Portanto, pode-se prever reações de terminação com velocidades mais altas através da desproporção ou colisão de radicais.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
tempo(h)	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0	8,0
conversão(%)	10,0	19,0	27,0	53,0	55,0	53,0

Tabela 1: Conversão(%) x tempo(h) para a polimerização do 2,6DMFM em massa.

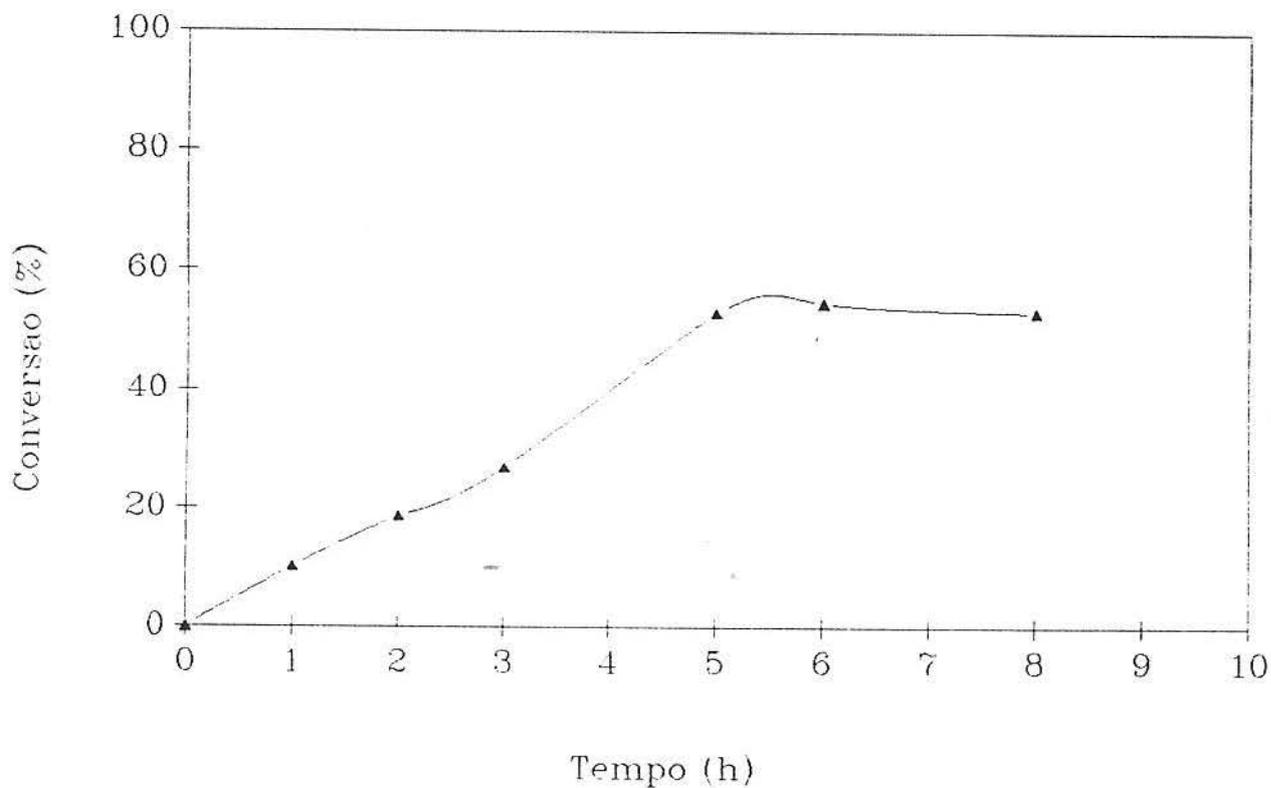


Figura 7: Gráfico conversão(%) em função do tempo(h) para o 2,6DMFM em massa a 70°C e AIBN como iniciador.

As reações de terminação por desproporção podem estar ocorrendo com a migração de um próton das metilas orto-substituintes do anel aromático, formando cadeias poliméricas ramificadas e radicais menos reativos que favorecem a terminação. Por outro lado, a colisão de radicais também pode estar ocorrendo e causando uma terminação mais rápida da polimerização do **2,6DMFM** devido ao alto teor de espécies radicalares formadas em tempos superiores de reação (caracterizadas pelo anel de coloração amarela) e a formação de duas fases no meio reacional que impede a difusão dos radicais na massa polimérica formada.

Comparando-se a polimerização do **2,6DMFM** em massa com a mesma em solução desenvolvida para o seu estudo cinético na presença de éter de petróleo, obtém-se o gráfico abaixo do qual pode-se observar um comportamento bastante similar nos dois casos:

	CIN1	CIN2	CIN3	CIN4	CIN5	CIN6	CIN7
tempo(h)	0,5	1,0	1,25	2,0	4,0	6,0	24,0
conversão(%)	2,0	6,0	8,0	10,0	17,0	19,0	33,0

Tabela 2: Conversão(%) x tempo(h) para a polimerização do **2,6DMFM** em solução.

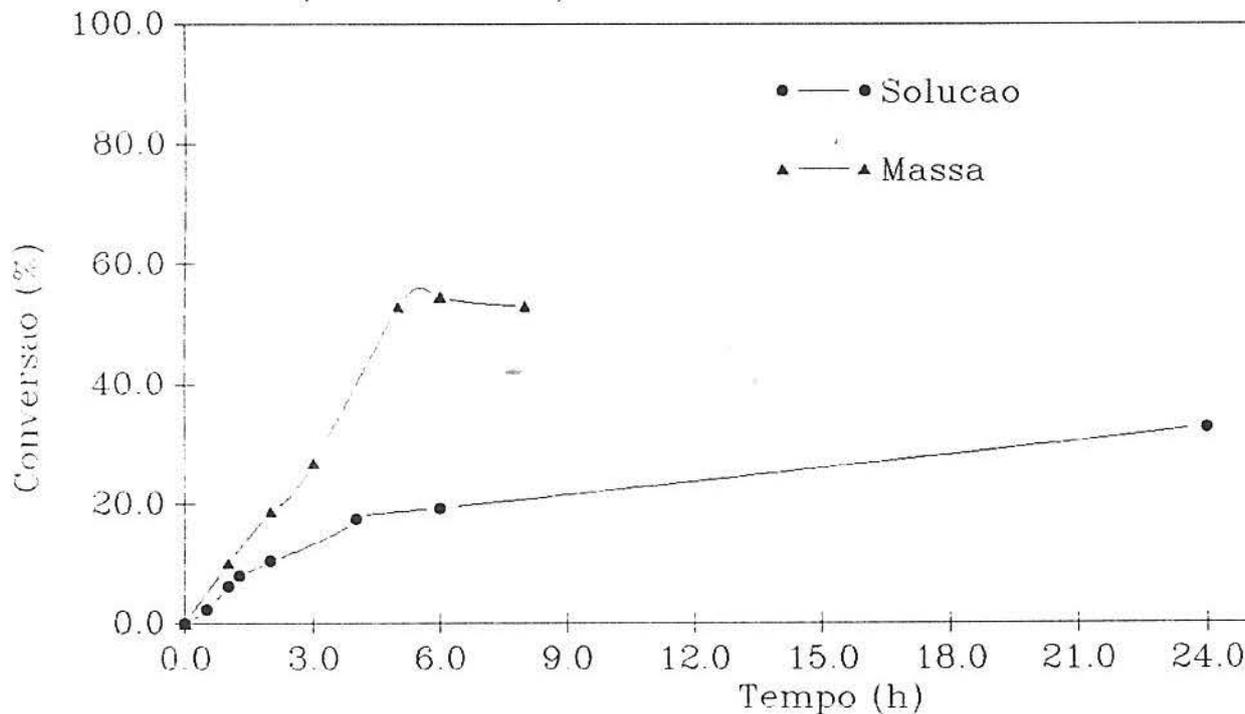


Figura 8: Gráfico conversão(%) em função do tempo(h) para o **2,6DMFM** em massa e em éter de petróleo a 70°C e 80°C respectivamente e **AIBN** como iniciador.

Em ambos os tipos de polimerização a conversão de 100% do 2,6DMFM não é alcançada, e para a polimerização em solução o aumento de conversão entre 6h e 24h de reação é mínimo, revelando uma lenta velocidade de propagação para o 2,6DMFM nos dois sistemas investigados. Portanto pode-se concluir da mesma maneira para o sistema em solução, que reações de terminação estão ocorrendo mais rapidamente, principalmente porque na polimerização em solução a transferência de cadeia ao solvente, formando cadeias de menor comprimento e muitas vezes radicais menos reativos, é possível dependendo da quantidade de solvente presente no meio, da força de ligação envolvida na abstração do átomo transferido e da estabilidade do radical formado<sup>86G</sup>.

Além destas duas reações de terminação pode estar ocorrendo também uma reação de equilíbrio entre a propagação e a despropagação que impede o crescimento das cadeias poliméricas, sendo portanto considerada da mesma maneira como uma reação de terminação. Esta hipótese é válida para ambos os sistemas de polimerização investigados, uma vez que os experimentos em massa e em solução para o 2,6DMFM foram desenvolvidos a 70°C e 80°C respectivamente, temperaturas estas muito próximas à Tc do 2,6DMFM como reportou Otsu e seus colaboradores<sup>25</sup>, onde observa-se o equilíbrio entre as etapas de propagação e despropagação.

Considerando-se que realmente estejam ocorrendo as reações de terminação por desproporção ou colisão de radicais nos dois tipos de polimerização, além da reação de terminação por transferência de cadeia ao solvente no caso da polimerização do 2,6DMFM em solução, espera-se para os polímeros de 2,6DMFM formados em tempos superiores de reação, degradações térmicas em temperaturas inferiores, pesos moleculares mais baixos com valores maiores de polidispersão e valores de Tg menores devido às ramificações formadas, radicais menos estáveis e cadeias menores como consequência destas reações de terminação.

Os resultados de GPC (Apêndice II) para a polimerização em massa revelaram o esperado, ou seja, um pequeno decréscimo no peso molecular para tempos superiores de reação, conforme observou-se nos resultados de conversão em função do tempo, e valores superiores de polidispersão indicando uma distribuição maior de peso molecular. Para a polimerização em solução observou-se um acréscimo no peso molecular até o tempo máximo de reação, da mesma forma que verificou-

se na conversão versus tempo, porém não muito significativo uma vez que as diferenças entre os pesos moleculares são pequenas, mostrando-se praticamente constantes. Observou-se também um aumento nos valores de polidispersão principalmente no último ponto (24h) revelando uma larga distribuição do peso molecular como esperava-se devido às conseqüências das reações de terminação. As tabelas 3 e 4 abaixo resumem estas conclusões:

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Mn	94.000	97.000	104.000	171.000	144.000	138.000
Mw	160.000	167.000	179.000	326.000	328.000	298.000
Mw/Mn	1,70	1,72	1,71	1,90	2,27	2,15

Tabela 3: Resultados de GPC para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.

	CIN1	CIN2	CIN3	CIN4	CIN5	CIN6	CIN7
Mn	59.000	60.000	54.000	67.000	69.000	72.000	110.000
Mw	114.000	110.000	94.000	120.000	122.000	126.000	229.000
Mw/Mn	1,92	1,82	1,73	1,79	1,76	1,73	2,08

Tabela 4: Resultados de GPC para a polimerização em solução via radical livre do 2,6DMFM.

Da mesma maneira os resultados de TGA (Apêndice I) apresentaram degradações térmicas iniciando em temperaturas (TDi) praticamente invariáveis ou muito próximas conforme aumenta-se o tempo de reação do 2,6DMFM na polimerização em solução, e um pequeno decréscimo na temperatura de início da degradação térmica (TDi) para os pontos com tempos superiores de reação na polimerização em massa.

Estes resultados podem ser conferidos nas tabelas 5 e 6 abaixo:

(°C)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
TDi	306	313	322	316	313	313

Tabela 5: Resultados de TGA para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.

(°C)	CIN1	CIN2	CIN3	CIN4	CIN5	CIN6	CIN7
TDi	304	317	323	320	324	324	324

Tabela 6: Resultados de TGA para a polimerização em solução via radical livre do 2,6DMFM.

Reforçando os resultados de GPC, os dados de DSC (Apêndice I) revelaram um aumento na Tg para os polímeros em massa e em solução com pesos moleculares maiores obedecendo a regra de Fox-Flory:

(°C)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Tg	162	168	176	178	181	172

Tabela 7: Resultados de DSC para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.

(°C)	CIN1	CIN2	CIN3	CIN4	CIN5	CIN6	CIN7
Tg	156	152	146	160	169	142	179

Tabela 8: Resultados de DSC para a polimerização em solução via radical livre do 2,6DMFM.

Cabe salientar ainda que muitas vezes não observou-se um comportamento linear em função do tempo nos resultados de GPC, TGA e DSC porque sabe-se que a taticidade do polímero, responsável por sua estrutura química e conformação no espaço, influencia diretamente e de forma bem significativa na determinação da Tg, do peso molecular e da polidispersão e também da temperatura de início da degradação térmica<sup>23,36,57-59</sup>.

Entretanto, baseado nestes dados conclui-se que o efeito predominante para justificar os resultados de conversão versus o

tempo encontrados para as polimerizações em massa e em solução para o 2,6DMFM, realmente concentra-se na reação de equilíbrio entre a propagação e a despropagação da polimerização devido às altas temperaturas empregadas nos experimentos, principalmente na polimerização em solução (80 °C), além das outras possíveis reações de terminação.

Desta maneira obteve-se em ambos os casos conversões inferiores a 100% para todos os tempos de reação, além de uma estabilização ou leve decréscimo na polimerização em massa e um pequeno acréscimo na polimerização em solução para a conversão com o tempo a partir de 6 horas de reação.

Portanto reações ocorrendo em temperaturas próximas a  $T_c$  não permitem, principalmente para os metacrilatos, um crescimento efetivo das cadeias poliméricas com uma alta conversão devido ao efeito do equilíbrio que se estabelece entre as etapas de propagação e despropagação responsável pela produção de monômero no meio reacional.

Por outro lado observou-se também através de um estudo cinético que o 2,6DMFM apresenta uma lenta velocidade de propagação em altas temperaturas (70 e 80 °C), portanto, para obter-se altas conversões de 2,6DMFM sem a influência das reações de despropagação ( $T_{reação} < T_c$ ) só será possível em temperaturas inferiores e tempos ainda superiores de reação aos investigados neste trabalho. Estas suposições e conclusões até aqui descritas podem ser reforçadas e melhor explicadas pelo estudo cinético do 2,6DMFM também desenvolvido neste trabalho e discutido logo abaixo.

### 3.1.2- Cinética da polimerização do metacrilato de 2,6-dimetilfenila em solução:

#### 3.1.2.1- Introdução:

Senogles e Woolf<sup>86, 86A-D</sup> desenvolveram um trabalho envolvendo a cinética da polimerização via radical livre do metacrilato de n-laurila, o qual serviu de referência para o estudo cinético do 2,6DMFM investigado neste trabalho.

O mecanismo geral das reações de polimerização via radical

livre envolve uma velocidade de 1<sup>a</sup> ordem com relação ao monômero e 1/2 ordem em função da concentração de iniciador para polimerizações em baixa conversão. Certos monômeros como o metacrilato de metila, entretanto, apresentam grandes desvios para polimerizações em alta conversão. Isto ocorre devido às reações de propagação e terminação do radical controladas por difusão devido ao aumento da viscosidade do meio reacional (efeito gel ou Trommsdorff). Na ausência deste efeito gel pode-se demonstrar uma cinética normal de polimerização, inclusive para altas conversões.

### 3.1.2.2- Desenvolvimento das equações cinéticas:

A velocidade de polimerização de um monômero de vinila na presença de um radical livre como iniciador é dada por:

$$\frac{-d[M]}{dt} = \frac{k_p k_d^{1/2} f^{1/2} [I]^{1/2} [M]}{k_t^{1/2}} \quad (40)$$

onde:

[M] = concentração do monômero não reagido

[I] = concentração do iniciador não reagido

k<sub>p</sub> = constante da velocidade de propagação

k<sub>t</sub> = constante da velocidade de terminação

k<sub>d</sub> = constante da velocidade de decomposição do iniciador (1<sup>a</sup> ordem)

f = eficiência do iniciador (fração de radicais produzida pela primeira quebra do iniciador responsável pelo início das cadeias poliméricas)

Utilizando-se o AIBN como iniciador da reação tem-se uma decomposição unimolecular:

$$\frac{-d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (41)$$

de onde tem-se:

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (42)$$

Substituindo-se a equação (42) na equação (40) e integrando-se:

$$\frac{-\ln[M]_t}{[M]_0} = \frac{2kpxf^{1/2}}{kt^{1/2}xkd^{1/2}} [I]_0^{1/2} (1 - e^{-kdx t^{1/2}}) \quad (43)$$

quando  $t \rightarrow \infty$ ,  $[M]_t \rightarrow [M]_\infty$  e:

$$\frac{-\ln[M]_\infty}{[M]_0} = \frac{2kpxf^{1/2}}{kt^{1/2}xkd^{1/2}} [I]_0^{1/2} \quad (44)$$

As equações (43) e (44) podem ser reescritas:

$$-\ln(1 - x_t) = \frac{2kpxf^{1/2}}{kt^{1/2}xkd^{1/2}} [I]_0^{1/2} (1 - e^{-kdx t^{1/2}}) \quad (45)$$

e

$$-\ln(1 - x_\infty) = \frac{2kpxf^{1/2}}{kt^{1/2}xkd^{1/2}} [I]_0^{1/2} \quad (46)$$

onde:

$$x_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} \quad (47) \quad \therefore \text{convers\~ao fracional no tempo } t$$

$$x_\infty = \frac{[M]_0 - [M]_\infty}{[M]_0} \quad (48) \quad \therefore \text{convers\~ao fracional limitante (tempo } \infty)$$

Combinando-se as equações (45) e (46):

$$\frac{\ln(1-xt)}{\ln(1-x^\infty)} = (1 - e^{-kdxt^{1/2}}) \quad (49)$$

Portanto:

$$\ln \left( 1 - \frac{\ln(1-xt)}{\ln(1-x^\infty)} \right) = - \frac{kdxt}{2} \quad (50)$$

e

$$\log(1-Z) = - \frac{kdxt}{2,303 \times 2} \quad (51)$$

onde:

$$Z = \frac{\log(1-xt)}{\log(1-x^\infty)} \quad (52)$$

Deste modo a determinação de  $xt$  em função do tempo incluindo o valor limitante  $x^\infty$ , permite calcular  $kd$  a partir de um gráfico de  $\log(1-Z)$  versus o tempo  $t$ . Uma vez determinado  $kd$  pode-se calcular  $kpxf^{1/2}/kt^{1/2}$  aplicando-se a equação (46)<sup>86E, 86F</sup>. Conhecendo-se ainda o valor de  $f$  para o iniciador, obtém-se  $kp/kt^{1/2}$  para o monômero de vinila.

### 3.1.2.3- Resultados experimentais:

Aplicando-se este desenvolvimento teórico e estudo cinético reportados por Senogles e Woolf<sup>86</sup> em nosso sistema de polimerização, calculou-se  $kp/kt^{1/2}$  para o 2,6DMFM, assim como  $kd$  para o AIBN.

Utilizou-se, como descreve-se na parte experimental, o AIBN como iniciador (I); 2,6DMFM como monômero (M) e éter de petróleo como solvente em diferentes tempos de reação. A partir do polímero precipitado e seco sob vácuo obteve-se a concentração final no tempo  $t$  de 2,6DMFM.

t(h)	[AIBN]	[2,6DMFM] <sub>0</sub>	[2,6DMFM] <sub>t</sub>
0,5	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,58M	1,53M
1,0	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,58M	1,48M
1,25	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,58M	1,45M
2,0	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,58M	1,42M
4,0	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,58M	1,30M
6,0	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,58M	1,27M
24,0(∞)	1,6x10 <sup>-3</sup>	1,58M	1,06M*

\*[2,6DMFM]<sub>∞</sub>

Tabela 9: Concentrações de AIBN e 2,6DMFM em função do tempo para o estudo cinético.

Com estes dados obtém-se os valores para  $x_t$  e  $x_\infty$  a partir das equações:

$$x_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} \quad (47) \quad \text{e} \quad x_\infty = \frac{[M]_0 - [M]_\infty}{[M]_0} \quad (48)$$

onde:

$$[M]_0 = [2,6DMFM]_0$$

$$[M]_t = [2,6DMFM]_t$$

$$[M]_\infty = [2,6DMFM]_\infty$$

A seguir aplica-se as equações (52) e (51) e tem-se os valores abaixo:

t(h)	t(s)	$x_t$	$-\log(1-x_t)$	Z	$\log(1-Z)$	$k_d(s^{-1})$
0,5	1800	0,0316	-0,0139	0,0802	-0,0363	9,29x10 <sup>-5</sup>
1,0	3600	0,0633	-0,0284	0,1638	-0,0777	9,94x10 <sup>-5</sup>
1,25	4500	0,0823	-0,0373	0,2152	-0,1052	1,08x10 <sup>-4</sup>
2,0	7200	0,1013	-0,0464	0,2677	-0,1353	8,65x10 <sup>-5</sup>
4,0	14400	0,1772	-0,0847	0,4886	-0,2912	9,31x10 <sup>-5</sup>
6,0	21600	0,1962	-0,0948	0,5469	-0,3438	7,33x10 <sup>-5</sup>
24,0(∞)	86400	0,3291*	-0,1733	≅ 1,00	—	—

\* $x_\infty$

Tabela 10: Resultados dos parâmetros cinéticos para o 2,6DMFM.

A partir do valor calculado de  $x^\infty$ , da concentração de iniciador (**I**) conhecida inicialmente e da média dos valores de  $k_d$  ( $\bar{k}_d$ ) aplica-se a equação (46) e obtém-se  $k_p/kt^{1/2}$  para o 2,6DMFM:

$$\bar{k}_d = \frac{\sum k_d}{6} \quad \therefore \quad \boxed{\bar{k}_d = 9,22 \times 10^{-5} \text{ seg.}^{-1}}$$

O valor de  $k_d$  também pode ser elucidado pela inclinação da reta obtida no gráfico abaixo entre  $\log(1-Z)$  versus tempo  $t$  (h):

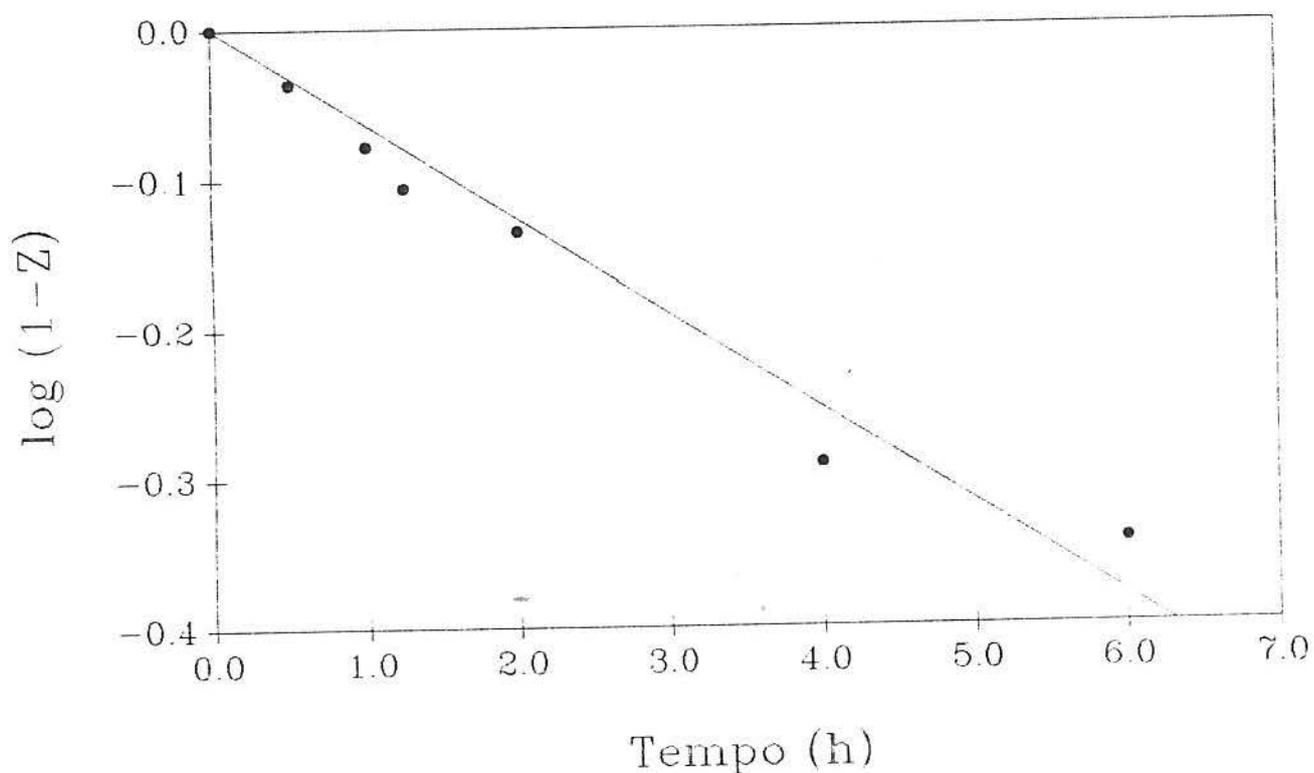


Figura 9: Gráfico  $\log(1-Z)$  em função do tempo(h) para o AIBN a  $80^\circ\text{C}$ .

$$-\ln(1-x^\infty) = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{2f^{1/2}}{k_d^{1/2}} [I]_0^{1/2} \quad (46)$$

Assumindo-se  $f = 0,60$  para o AIBN<sup>86,89,89A</sup> tem-se:

$$-\ln(1-0,3291) = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{2(0,60)^{1/2}}{(9,22 \times 10^{-5})^{1/2}} (1,6 \times 10^{-3})^{1/2}$$

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = 6,18 \times 10^{-2} \text{ l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}\text{seg}^{1/2}$$

Lançando-se em um gráfico os valores de  $x_t$  calculados versus o tempo(h), incluindo-se o valor de  $x^\infty$  (24h), pode-se avaliar o desempenho do 2,6DMFM na reação de polimerização:

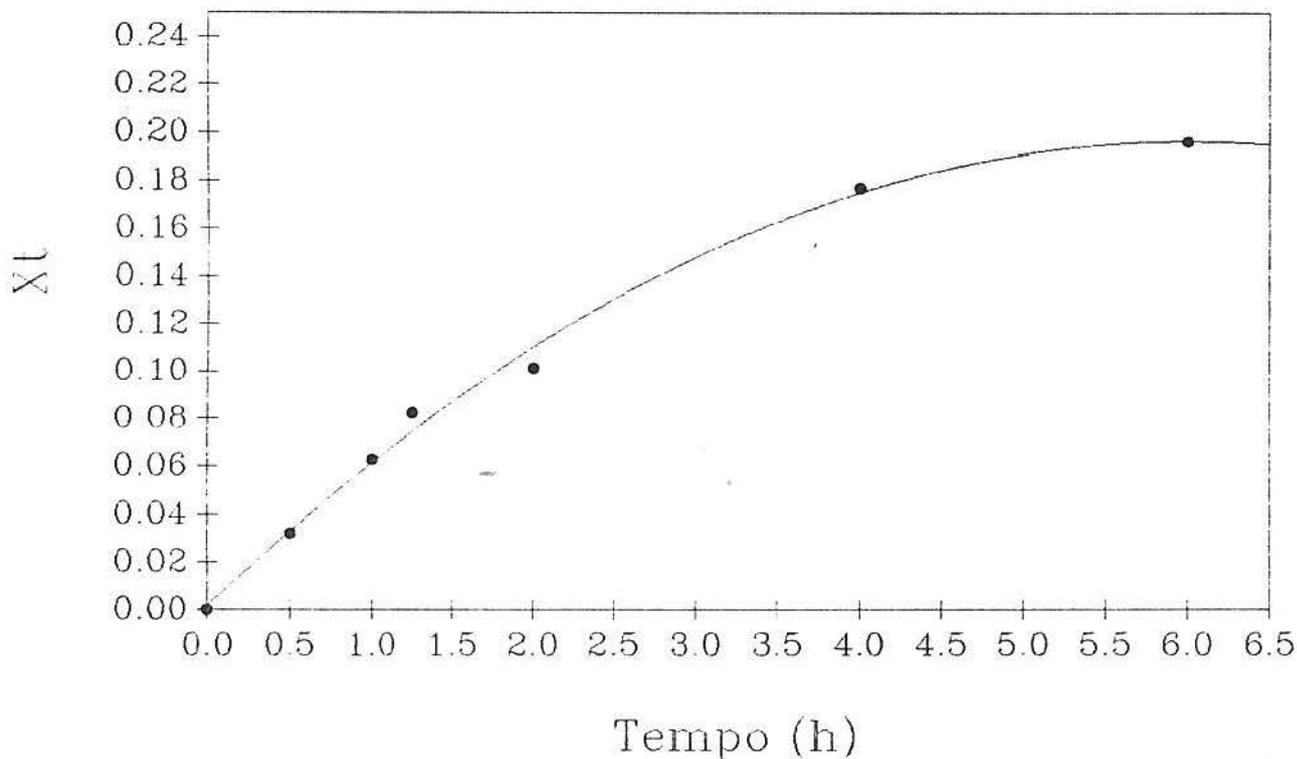


Figura 10: Gráfico  $x_t$  em função do tempo(h) para o 2,6DMFM em éter de petróleo a 80°C e com AIBN como iniciador.

Similarmente ao gráfico conversão (%) versus tempo (h) para o 2,6DMFM em solução (figura 8) pode-se concluir que a conversão do 2,6DMFM é lenta ( $k_p/k_t^{1/2} = 0,06181^{1/2}/\text{mol}^{1/2}\text{seg}^{1/2}$ ) quando comparada a outros metacrilatos de alquila da literatura<sup>86</sup> ( $k_p/k_t^{1/2}$  para MMA = 0,103; EtMA = 0,116; nProMA = 0,132; MBU = 0,134 e nOctMA = 0,197 para 60°C).

Conseqüentemente explica-se o baixo valor encontrado para  $k_p/k_t^{1/2}$ , uma vez que a velocidade de propagação do 2,6DMFM é menor e provavelmente as reações de terminação são aceleradas. Estes resultados reforçam as conclusões descritas para o 2,6DMFM polimerizado em massa e em solução.

Otsu e seus colaboradores<sup>25,26</sup> reportaram em seus trabalhos o estudo cinético de metacrilatos de fenila orto-substituídos revelando baixos valores de  $k_p/k_t^{1/2}$  para o 2,6DMFM ( $0,651^{1/2}/\text{mol}^{1/2}\text{h}^{1/2}$ ) comparado ao metacrilato de fenila e metila (FMA  $k_p/k_t^{1/2} = 11,51^{1/2}/\text{mol}^{1/2}\text{h}^{1/2}$ ).

Acredita-se que a lenta velocidade de propagação do 2,6DMFM seja devido a presença das duas metilas nas posições 2 e 6 do anel aromático que situam-se conformacionalmente próximas a dupla ligação C=C reativa do monômero ou ao C portador do elétron desemparelhado do radical polimérico, dificultando a propagação da reação.

A figura abaixo reproduz claramente o impedimento estérico causado pelas metilas do anel aromático orto-substituído ao ataque do radical polimérico na ligação dupla reativa, diminuindo a reatividade do monômero:

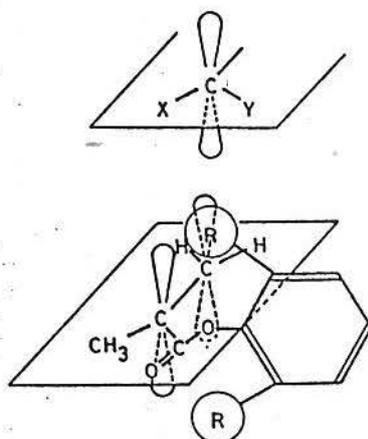


Figura 11: Descrição esquemática do impedimento estérico causado pelo orto-substituinte do metacrilato de fenila frente à aproximação do radical polimérico<sup>26</sup>.

Além de diminuir a velocidade total da reação de polimerização, o efeito dos orto-substituintes nos metacrilatos de fenila também provoca a diminuição da reatividade do monômero, do radical polimérico e da temperatura de teto ( $T_c$ ). O decréscimo na  $T_c$  destes polímeros é devido a desestabilização do polímero por causa da interação estérica entre a cadeia principal e os substituintes.

A presença dos grupos metila nas posições 2 e 6 do 2,6DMFM, além de causar um baixo valor de  $k_p$  aliado a um alto valor de  $k_t$ , também é responsável pela sua maior facilidade em degradar-se termicamente em 2,6DMFM comparado ao metacrilato de fenila e metila, devido ao impedimento estérico das metilas entre as unidades monoméricas de 2,6DMFM adjacentes ao longo da cadeia principal:

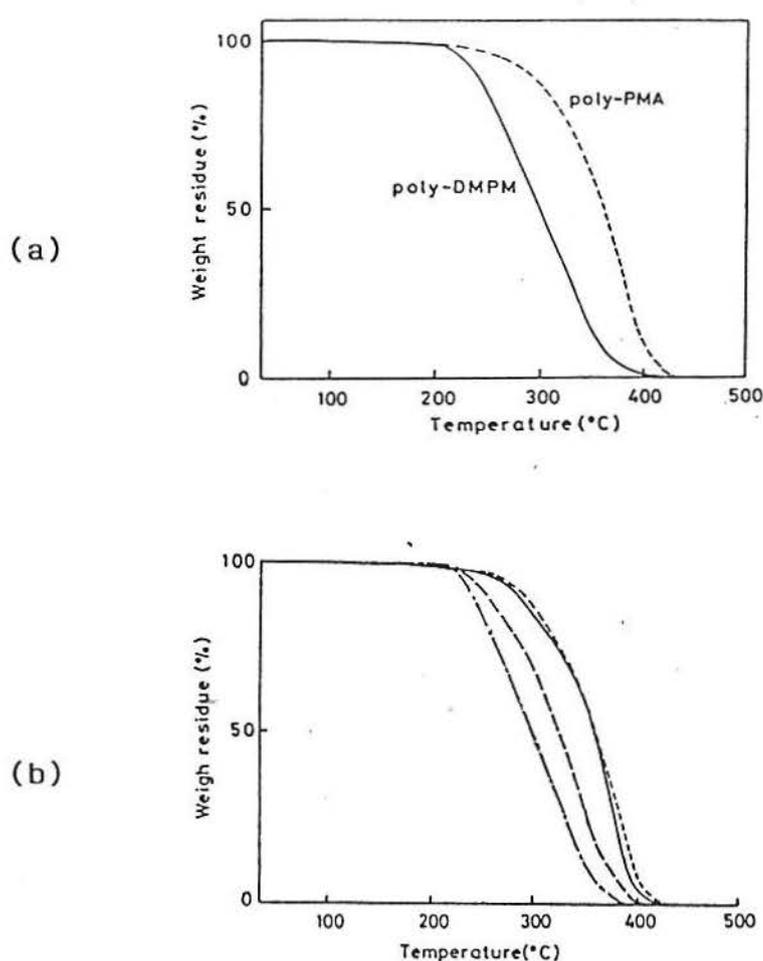


Figura 12: (a) Curvas de TGA para o 2,6DMFM (—) e PMMA (— —)<sup>25</sup> e (b) Curvas de TGA para o PMMA (—), PFMA (— — —), PMPMA (— —) e 2,6DMFM (— — — —)<sup>23</sup>.

Cabe ainda salientar que os valores  $k_p/k_t^{1/2}$  variam em função da temperatura. De acordo com Otsu e seus colaboradores<sup>25</sup>, para cada concentração de 2,6DMFM estudada foi observado o aumento de  $\log k_p/k_t^{1/2}$  com a temperatura até um certo limite, decrescendo rapidamente nos valores mais altos de temperatura.

Os autores também determinaram a partir destes resultados os valores de  $T_c$  para o 2,6DMFM com concentrações de 3,19; 1,00 e 0,64mol/l como sendo respectivamente 122; 81 e 73°C.

Portanto o baixo valor de  $k_p/k_t^{1/2}$  para o 2,6DMFM encontrado no nosso trabalho também pode ser explicado pela elevada temperatura (80°C) empregada no experimento, para uma concentração de 1,58M de monômero, provavelmente muito próxima de sua  $T_c$ , o que naturalmente dificulta a polimerização devido ao equilíbrio entre as etapas de propagação e despropagação, que caracteriza a  $T_c$ , impedindo a obtenção de polímeros com alto peso molecular e a alta conversão.

Por outro lado o valor encontrado para a constante de decomposição do iniciador ( $\bar{k}_d = 9,22 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$ ) está muito próximo do encontrado na literatura<sup>86</sup> para o metacrilato de laurila, por exemplo, nas mesmas condições reacionais ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ ), revelando que neste caso as metilas substituintes do anel aromático nas posições 2 e 6 não interferem na decomposição do iniciador no sistema investigado.

### 3.2- Homopolimerização do Metacrilato de 2,6-dimetilfenila via GTP:

#### 3.2.1- Mecanismo da GTP:

A polimerização aniônica, como é descrita na literatura, permite a polimerização controlada de estirenos e dienos em polímeros vivos, mas a polimerização controlada dos monômeros acrílicos e metacrílicos em polímeros vivos só é possível em temperaturas muito baixas que acabam por limitar suas aplicações comerciais.

Portanto, surge em 1983 pelo grupo DuPont<sup>34,36,37,90-92</sup> a GTP, cujo mecanismo envolve uma polimerização controlada de ésteres, cetonas, nitrilas e carboxamidas  $\alpha,\beta$ - insaturadas que permite a

construção e design de cadeias poliméricas. Trata-se de uma adição de Michael catalisada que envolve acetais silil cetenas como iniciador e os íons fluoretô, bifluoreto, cianeto ou sais de azida como catalisadores nucleofílicos ou ácidos de Lewis como catalisadores eletrofílicos.

Estudos mecanísticos da GTP descritos por Sogah e Farnham<sup>35</sup> revelaram um mecanismo associativo para a GTP, onde o catalisador nucleofílico coordena-se com o átomo de silício do iniciador gerando uma espécie pentacoordenada que irá reagir com o monômero formando uma nova ligação C-C e Si-O e quebrando a antiga ligação Si-O.

Vários grupos de pesquisa<sup>34, 35, 36, 37</sup> através de investigações experimentais de labilidade confirmaram a presença invariável dos átomos de Si do iniciador durante o crescimento das cadeias poliméricas e ausência de fluorsilanos, reforçando a idéia de um mecanismo associativo para a GTP.

Por outro lado Quirk e seus colaboradores<sup>39</sup> reportam a GTP como um mecanismo dissociativo, com a quebra reversível do grupo trialkilsilil do iniciador pelo catalisador nucleofílico para formar um enolato e o grupo  $R_3SiNu$ , seguido da adição do monômero gerando um enolato polimérico que sob resilição proporciona o acetal silil cetena polimérico.

Os mecanismos associativo e dissociativo para a GTP são ilustrados abaixo:

\*Mecanismo Associativo:

Esquema I: (a) iniciador-MTS (acetal metil trimetilsilil dimetilcetena)

(b)(c) polímero vivo

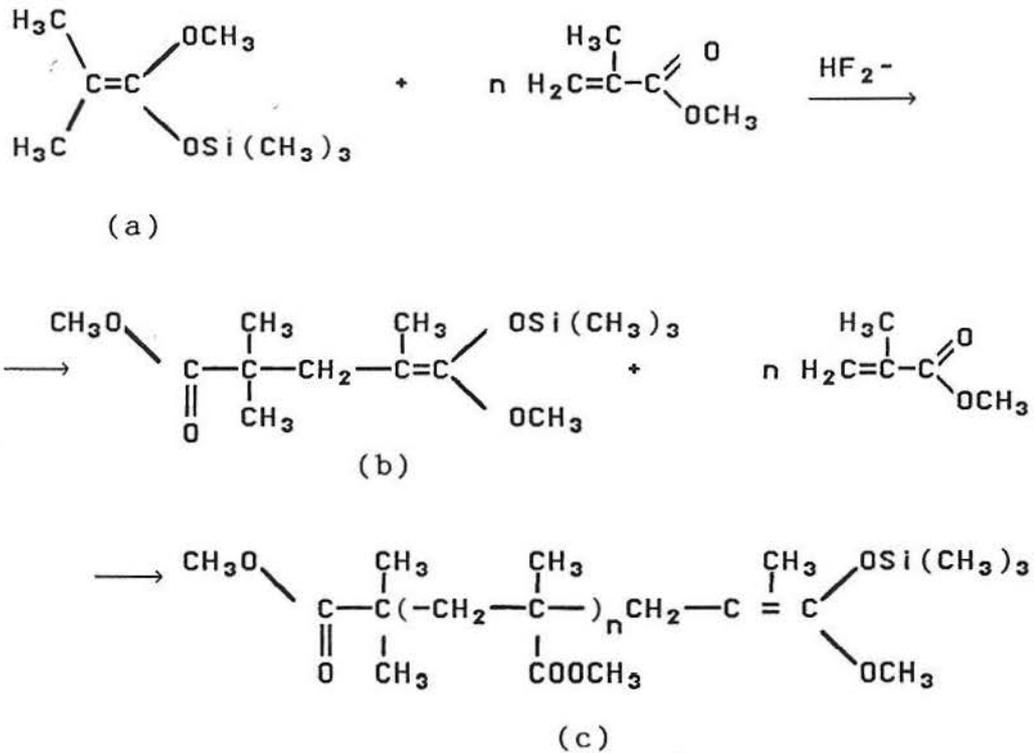


Figura 13: Mecanismo Associativo para a GTP do MMA com MTS como iniciador e  $\text{HF}_2^-$  como catalisador<sup>32,38</sup>.

Reação de Terminação<sup>93A</sup>:

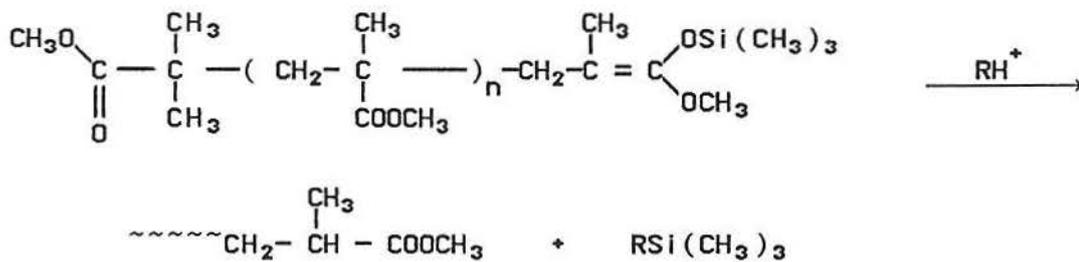


Figura 14: Reação de terminação para a GTP do MMA com MTS como iniciador<sup>93</sup>.



Esquema II: Transferência intramolecular

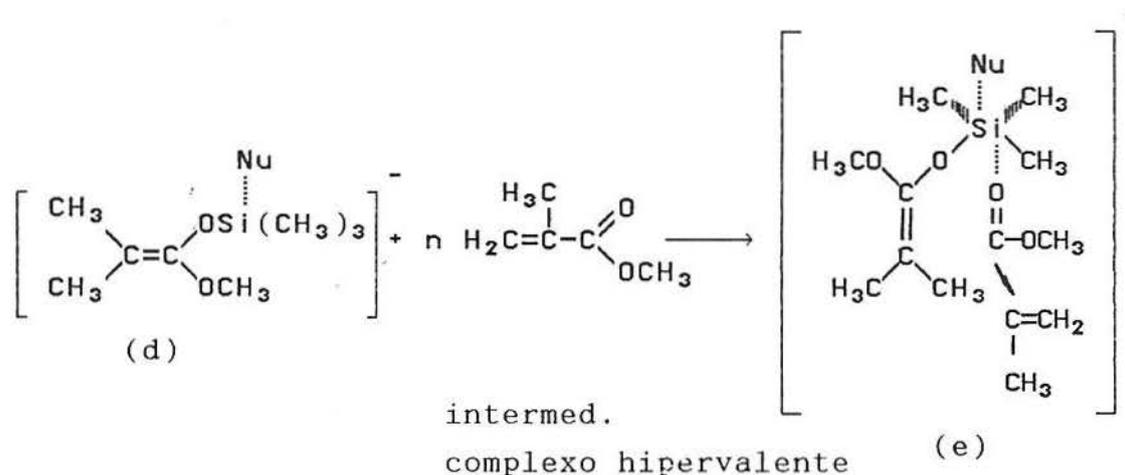


Figura 16: Transferência intramolecular para o mecanismo associativo da GTP do MMA com MTS como iniciador<sup>37</sup>.

Devido à alta estabilidade e reatividade seletiva do terminal propagante que independe do comprimento da cadeia, a GTP é mais vantajosa que a polimerização aniônica para metacrilatos e acrilatos, além de ser uma reação rápida e exotérmica que ocorre a temperatura ambiente formando polímeros vivos com estreita distribuição de peso molecular e rendimento quantitativo.

O grau de polimerização da GTP é controlado pela razão monômero/iniciador e a terminação da reação ocorre pela desililação ou remoção do catalisador do meio reacional.

Os ânions como catalisadores são mais utilizados na GTP de metacrilatos e são eficientes em concentrações inferiores a 0,1mol% relativo ao iniciador, enquanto os ácidos de Lewis usados em concentrações de 10,0mol% relativo ao monômero são mais eficientes na GTP dos acrilatos.

Devido ao caráter vivo dos polímeros preparados pela GTP pode-se construir copolímeros em bloco ou polímeros funcionalizados com estreita distribuição do peso molecular que apresentem diferentes propriedades mecânicas e térmicas, e conseqüentemente distintas aplicações.

### 3.2.2- Influência da razão molar iniciador/catalisador (I/C) e do catalisador:

A influência da razão I/C na velocidade de polimerização do 2,6DMFM foi investigada para o TBF e TBB como catalisadores com a intenção de verificar seu comportamento e sua reatividade frente a dois diferentes nucleófilos em diferentes concentrações (diferentes I/C).

As razões I/C estudadas foram 1, 10 e 100 para ambos os catalisadores, mantendo-se sempre constante a concentração de iniciador e monômero, variando-se apenas a concentração do catalisador como descreve-se na parte experimental.

Utilizando-se o TBF observou-se claramente um desprendimento de bolhas e aumento de temperatura no meio reacional ao iniciar-se a polimerização de forma lenta e controlada, mas pouco duradoura para I/C = 1; bastante intensa e violenta, mas rápida para I/C = 10 e muito lenta, contínua e um pouco mais prolongada para I/C = 100. No final da reação após 30 minutos obteve-se conversões muito baixas para I/C = 1, mas maiores para I/C = 10 e 100. A partir dos rendimentos calculados pode-se concluir que a conversão do 2,6DMFM via GTP na presença de TBF aumenta com o aumento de I/C.

Por outro lado, na presença de TBB verificou-se um comportamento contrário para o 2,6DMFM, pois as conversões para as mesmas razões I/C 1, 10 e 100 nos mesmos tempos de reação foram todas muito baixas e a liberação de bolhas na solução reacional foi mais lenta, contínua, controlada e prolongada. Ao contrário do TBF observou-se pelos rendimentos obtidos que a conversão do 2,6DMFM na homopolimerização via GTP com TBB decresce com o aumento de I/C.

Baseado nestes dados pode-se atribuir a este desprendimento de bolhas no meio reacional um período de indução da reação causado por uma velocidade mais lenta de propagação do 2,6DMFM quando na presença de diferentes razões I/C e de diferentes catalisadores.

Por isso ao utilizar-se o TBB como catalisador tem-se o brometo como nucleófilo que é uma base mais fraca que o fluoreto, e conseqüentemente espera-se uma velocidade de polimerização mais lenta com períodos de indução maiores, mas por outro lado, devido à lenta iniciação consegue-se uma melhor distribuição do peso molecular, como constatou-se nos resultados experimentais.

A velocidade de polimerização será portanto mais lenta

ainda para as razões I/C maiores, onde a quantidade de catalisador em relação ao iniciador é menor, já que o TBB é uma base mais fraca.

Müller<sup>32,33</sup>, Bandermann<sup>53</sup> e seus colaboradores reportaram em seus trabalhos a importância de uma velocidade lenta de polimerização e uma baixa concentração de monômero, que pode ser obtida por uma adição lenta do mesmo ao meio reacional, para garantir um processo controlado com uma propagação igual e regular das cadeias poliméricas, responsável pela estreita distribuição do peso molecular dos polímeros obtidos.

As análises de GPC (Apêndice V) permitem reforçar as conclusões obtidas até aqui como mostra a tabela abaixo:

I/C	cat.*	$\bar{M}_n$ teórico	$\bar{M}_n$ exp.	$\bar{M}_w$ exp.	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	conversão(%)
1	TBF	3.360	2.100	3.710	1,72	3,0
10	TBF	3.360	5.000	7.000	1,42	34,0
100	TBF	3.360	7.000	10.000	1,42	42,0
1	TBB	3.360	8.000	17.000	2,21	7,0
10	TBB	3.360	3.000	4.000	1,23	0,7
100	TBB	3.360	12.000	13.000	1,08	0,4

\* catalisador

Tempo de reação de 30min. para todos os pontos investigados.

Tabela 11: Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBF e TBB.

Os resultados acima tabelados revelam um bom controle do peso molecular para todas as razões I/C investigadas com TBF e TBB, com exceção do ponto I/C 100 para TBB, provavelmente devido à pequena quantidade de catalisador empregada que pode não ter sido eficaz na ativação de todas as moléculas de iniciador, levando assim a um  $\bar{M}_n$  experimental maior que o teórico. Os valores de polidispersão mantiveram-se próximos ao intervalo 1,1-1,4, com exceção dos pontos I/C 1 tanto para TBF quanto para TBB onde a quantidade maior de catalisador utilizada pode levar ao crescimento descontrolado das cadeias poliméricas.

A baixa reatividade do 2,6PDMFM frente ao TBB comparada ao TBF também pode ser explicada pelo impedimento estérico e efeito eletrônico causado pelo anel aromático orto-substituído responsável pela diminuição do caráter polar da carbonila do grupamento éster,

devido ao efeito indutivo das metilas sobre o anel aromático que aumentam ainda mais sua densidade eletrônica, tornando o 2,6DMFM menos reativo. Somando a estes efeitos tem-se um impedimento espacial à aproximação do átomo de Si causado pelo ion brometo que é grande, comparado ao ion fluoreto que é pequeno ( Apêndice IX ).

Portanto, provavelmente a maior reatividade do 2,6DMFM frente ao TBF seja devido ao pequeno tamanho do ion fluoreto que permite uma interação com a nuvem eletrônica do anel aromático do 2,6DMFM favorecendo sua reação e permitindo mais facilmente a adição do grupo vinila ao iniciador ativado ou terminal da cadeia em uma primeira etapa determinante e a subsequente transferência do grupo silil ao novo enolato formado em uma segunda etapa como propõe Müller<sup>32</sup> em seu trabalho:

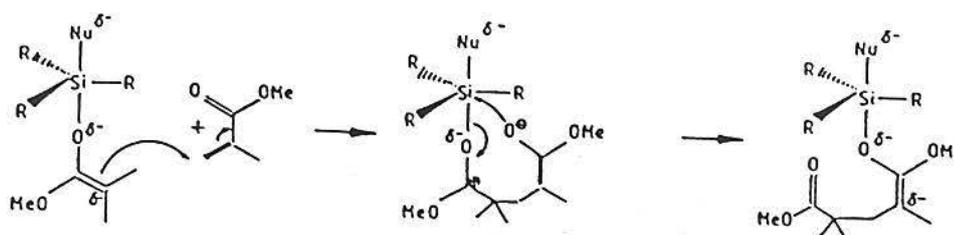


Figura 17: Esquema em duas etapas para a adição do monômero na GTP<sup>32</sup>.

Com isso pode-se explicar o aumento de rendimento do 2,6DMFM na homopolimerização via GTP com TBF conforme aumenta-se I/C, uma vez que nesta situação a concentração de catalisador decresce em relação ao iniciador o que permite uma maior interação e participação do anel aromático do 2,6DMFM com o ion fluoreto na ativação do átomo de silício do iniciador.

Entretanto o mesmo não se verifica para o TBB, uma vez que o ion brometo é maior e com certeza impede a aproximação e interação da nuvem eletrônica do anel aromático orto-substituído do 2,6DMFM ao átomo de silício do iniciador, dificultando a reação de polimerização e tornando-a mais lenta com períodos de indução mais longos.

Por outro lado, o mesmo efeito do TBB como catalisador da GTP do 2,6DMFM não é observado quando o monômero é o MMA, pois a reação é rápida com curtos períodos de indução e com conversões altas dependendo da razão I/C empregada, como será discutido mais adiante. Isto nos permite então concluir que o efeito da nuvem eletrônica do anel aromático orto-substituído do 2,6DMFM exerce um importante papel na velocidade de polimerização e na formação do complexo ativado, favorecendo ou dificultando a propagação da reação, dependendo das condições reacionais e principalmente do catalisador empregado, ou seja, o monômero e seu efeito eletrônico devem influenciar na etapa de iniciação do mecanismo da GTP.

### 3.2.3- Estudo do peso molecular:

A tabela abaixo resume os dados obtidos das análises de GPC (Apêndice V) feitas para as três amostras de 2,6PDMFM sintetizadas nas mesmas condições com diferentes pesos moleculares, previamente calculados ( $M_n$  teórico):

	$\bar{M}_{n\text{teórico}}$	$\bar{M}_{n\text{exp.}}$	$\bar{M}_{w\text{exp.}}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
2,6PDMFM	2.400	15.000	28.000	1,94
2,6PDMFM	3.600	13.000	22.000	1,69
2,6PDMFM	12.000	13.000	26.000	2,01

Tabela 12: Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBF.

As curvas de GPC destas amostras mostraram-se bimodais com excessão da última que apresentou uma curva mais simétrica e um melhor controle do peso molecular.

Acredita-se que este fato tenha ocorrido uma vez que usou-se na síntese da última amostra o catalisador TBF na forma sólida, ao contrário das duas primeiras amostras onde utilizou-se uma solução de TBF em THF. Com isto evitou-se a decomposição do TBF em bifluoreto, buteno e tetralquilamina que ocorre mais facilmente quando em solução, como descrevem Sharma e Fry<sup>94</sup> e Clark<sup>95</sup> nos seus respectivos trabalhos, e principalmente quando o mesmo é colocado na linha de vácuo com o objetivo de torná-lo anidro.

A presença de fluoreto e bifluoreto no meio reacional promove duas velocidades de polimerização já que ambas as espécies são nucleófilos que atuam muito bem como catalisadores da GTP, porém com diferentes intensidades e velocidades devido a suas próprias reatividades. Como consequência da presença de duas velocidades de polimerização em um mesmo sistema tem-se as curvas bimodais que representam uma propagação não linear e competitiva da polimerização.

A decomposição de duas moléculas de fluoreto ( $F^-$ ) em uma molécula de bifluoreto ( $HF_2^-$ ), leva provavelmente a uma concentração de  $F^-$  inferior a calculada teoricamente, pois parte desta concentração é convertida em  $HF_2^-$ . Como o  $HF_2^-$  é uma base mais fraca que o  $F^-$ , sua velocidade de ativação do iniciador (MTS) na reação deverá ser mais lenta que a propagação da polimerização proporcionando pesos moleculares experimentais mais altos que os teóricos com polidispersões mais elevadas, além de curvas bimodais.

Sabe-se também que conversões inferiores a 100% geram polímeros com polidispersões maiores, principalmente para alta concentração de monômero, como reporta Müller<sup>32,33</sup> e seus colaboradores em seus trabalhos. Isto ocorre devido à concentração de monômero não reagido presente no meio quando conversões máximas não são atingidas, ou seja, as cadeias não se completam totalmente já que o monômero não foi todo incorporado. A medida que a reação prossegue a concentração de monômero decresce no meio reacional levando a polidispersões menores.

Por isso observa-se uma polidispersão maior para a última amostra já que sua conversão foi menor comparada às outras duas e o volume de monômero empregado foi maior para proporcionar um peso molecular alto.

De acordo com Müller e seus colaboradores<sup>32</sup> a obtenção de polímeros com baixa polidispersão é alcançada quando usa-se baixas concentrações de monômero, que pode ser alcançada pela adição lenta do monômero ao meio reacional, o que permite a propagação regular das cadeias.

Os altos valores encontrados para a polidispersão das amostras e o difícil controle do peso molecular também podem ser atribuídos à razão I/C = 10 empregada na síntese que promove uma rápida polimerização, pois sabe-se que a velocidade de polimerização na GTP deve ser lenta para evitar-se reações secundárias e de terminação, o que permite então um melhor controle do processo.

Observou-se que para o 2,6PDMFM sintetizado nas mesmas

condições, porém com I/C = 100, obteve-se um controle do peso molecular muito bom e uma polidispersão de 1,41 (Apêndice V), além de uma reação mais lenta e controlada.

Portanto, deve-se utilizar catalisadores mais suaves e não tão reativos como os bifluoretos e fluoretos, e razões I/C que promovam reações mais lentas, porém contínuas e controladas.

Devido à exiuidade do monômero 2,6DMFM e a necessidade de realizar o estudo de copolimerização, abandonou-se a síntese de homopolímeros com pesos moleculares altos, em face do alto consumo de monômero que este estudo exigiria.

Contudo, boa reprodutibilidade de  $\bar{M}_n$  foi conseguido no decorrer do trabalho, circundando-se os problemas de estabilidade do ion fluoreto.

### 3.3- Homopolimerização do Metacrilato de Metila via GTP:

#### 3.3.1- Influência da razão molar iniciador/ catalisador (I/C):

A partir dos resultados para o TBB na homopolimerização do 2,6DMFM resolveu-se testar para o MMA a influência da razão I/C usando-se o TBB como catalisador na sua velocidade de polimerização; tendo por objetivo avaliar a eficiência do brometo como nucleófilo na GTP e comparar sua atividade frente ao 2,6DMFM e MMA. Como está descrito na parte experimental, utilizou-se o MMA como monômero, MTS como iniciador, o TBB como catalisador e investigou-se as razões I/C 1; 2,5; 10; 25; 100; 125 e 250.

Observou-se que para tempos de reação de 2 horas, correspondentes às razões I/C = 1, 10 e 100, obteve-se 100% de conversão com curvas de GPC monomodais e estreitas, e um controle do peso molecular para ambas as razões bem eficiente com polidispersões em torno de 1,4 (Apêndice VIII).

Entretanto, observou-se experimentalmente a liberação de bolhas no meio reacional de forma lenta, contínua e controlada, mas com pequena duração para I/C = 1, prolongando-se para I/C maiores.

Ao testar-se as razões I/C = 2,5; 25; 125 e 250 para tempos de reação de 25 minutos, verificou-se que a conversão do MMA decresce

com o aumento de I/C e o desprendimento de bolhas torna-se mais lento, contínuo e prolongado para valores mais altos de I/C. Da mesma maneira que as razões I/C 1, 10 e 100, o controle do peso molecular foi eficiente e a polidispersão manteve-se próxima a 1,5.

Acredita-se que estes resultados de polidispersão possam ser otimizados pela lenta adição do monômero ao meio reacional, garantindo uma concentração baixa do mesmo no início e no decorrer da reação, o que permite o crescimento igualmente distribuído das cadeias, proporcionando polidispersões de  $\approx 1,05$  e distribuições de peso molecular estreitas<sup>32</sup>.

Os resultados de GPC obtidos para estes homopolímeros de MMA estão resumidos na tabela abaixo e as correspondentes curvas encontram-se no Apêndice VIII:

I/C	t(min)	$\bar{M}_{nteórico}$	$\bar{M}_{nexp.}$	$\bar{M}_{wexp.}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	conversão(%)
1	120	4.800	5.000	7.000	1,35	100
2,5	25	4.800	7.000	10.000	1.36	100
10	120	4.500	5.000	8.000	1,44	100
25	25	4.500	7.000	10.000	1,45	100
100	120	4.500	8.000	11.000	1,42	100
125	25	5.040	6.000	9.000	1,43	90
250	25	4.500	5.000	8.000	1,44	50

Tabela 13: Resultados de GPC para o PMMA via GTP.

A partir destes dados pode-se concluir que o TBB é um bom catalisador para a GTP do MMA, pois promove uma reação de polimerização mais lenta com bons rendimentos e seletividade, além de um controle de peso molecular eficiente e polidispersões baixas.

A liberação de bolhas observada experimentalmente no meio reacional pode portanto ser atribuída ao período de indução causado pela lenta iniciação do TBB na ativação do iniciador (MTS). Por isso um borbulhamento mais lento e prolongado representa um tempo de indução maior e uma polimerização mais lenta, o que justifica o decréscimo da conversão com o aumento da razão I/C.

Bandermann<sup>50,53</sup>, Müller<sup>33</sup> e seus colaboradores também estudaram a influência da razão I/C na velocidade de polimerização da GTP para o MMA utilizando outros catalisadores também mais fracos que os fluoretos e bifluoretos como é o caso do TBB, entre eles os

nucleófilos cianetos, benzoatos e bibenzoatos. Os resultados reportados revelaram da mesma forma, períodos de indução superiores e conversões inferiores para as razões I/C maiores.

Os autores afirmam que o período de indução observado em todos seus experimentos pode ser reduzido aumentando-se a concentração de catalisador para uma concentração constante de iniciador ou diminuindo-se a concentração de iniciador para uma concentração constante de catalisador. De acordo com suas suposições o iniciador complexa-se mais fortemente com o catalisador do que as cadeias propagantes, e portanto a velocidade de polimerização aumenta quando a maior parte do iniciador for convertida em espécie ativa.

Complementando seus trabalhos, os autores concluem também que o uso de baixas concentrações de iniciador não permitem um bom controle do peso molecular com baixa polidispersão e máxima conversão. Isto porque a presença de impurezas e de reações de terminação são mais efetivas e desativam as moléculas de iniciador presentes em baixa concentração, formando normalmente polímeros com pesos moleculares superiores aos calculados teoricamente e polidispersões maiores que 1,3.

#### 3.4- Razões de Reatividade para os Metacrilatos de 2,6 dimetilfenila, Metila, n-Butila e Laurila Sintetizados via Radical Livre e GTP:

A partir dos espectros de RMN- $H^1$  (Apêndice III e VI) para os diferentes pontos experimentais de cada par de monômeros copolimerizado via radical livre e GTP, obtém-se os respectivos valores de  $Q$  (equação 33). Conhecendo-se ainda a composição inicial ( $f$ ) de cada monômero nestes pontos investigados, calculada pelas equações (32) e (36), e aplicando-se as equações (35) ou (39) e (37) tem-se os dados necessários para o cálculo das razões de reatividade de acordo com os métodos matemáticos utilizados (Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös):

\*Copolímeros via radical livre:

MMA/2,6DMFM:

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
80,0	3,2540	0,7649	0,2351	0,7299	0,2701
60,0	1,0210	0,5052	0,4948	0,5024	0,4976
40,0	0,5172	0,3409	0,6591	0,3097	0,6903
30,0	0,3949	0,2831	0,7169	0,2248	0,7752

MBU/2,6DMFM:

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
20,0	0,3948	0,2084	0,7916	0,2006	0,7994
40,0	1,0476	0,4112	0,5888	0,4000	0,6000
60,0	1,7941	0,5446	0,4554	0,6000	0,4000
70,0	3,7619	0,7149	0,2851	0,7016	0,2984

MLAU/2,6DMFM:

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
20,0	0,6552	0,3040	0,6960	0,3150	0,6850
40,0	1,5238	0,5039	0,4961	0,5502	0,4498
60,0	6,5714	0,7719	0,2281	0,7354	0,2646
70,0	5,0769	0,8142	0,1858	0,8125	0,1875

\*Resultados:

Os valores de  $r_1$  e  $r_2$  abaixo tabelados são obtidos dos gráficos (Apêndice X) correspondentes a cada método matemático empregado como descrito anteriormente:

Método	2,6DMFM/MMA			2,6DMFM/MBU			2,6DMFM/MLAU		
	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> r <sub>2</sub>
Lewis-Mayo	1,13	0,73	0,82	0,87	1,10	0,96	1,10	0,85	0,94
Fineman-Ross	1,17	0,87	1,02	0,88	0,93	0,82	1,08	1,12	1,21
Kelen-Tüdös	1,04	0,75	0,78	0,86	1,11	0,95	1,13	1,18	1,33

Tabela 14: Valores de  $r_1$  e  $r_2$  para os copolímeros via radical livre.

A partir de um gráfico  $f_1$  x  $F_1$  pode-se caracterizar o tipo de polimerização que está ocorrendo e planejar a composição de um copolímero específico:

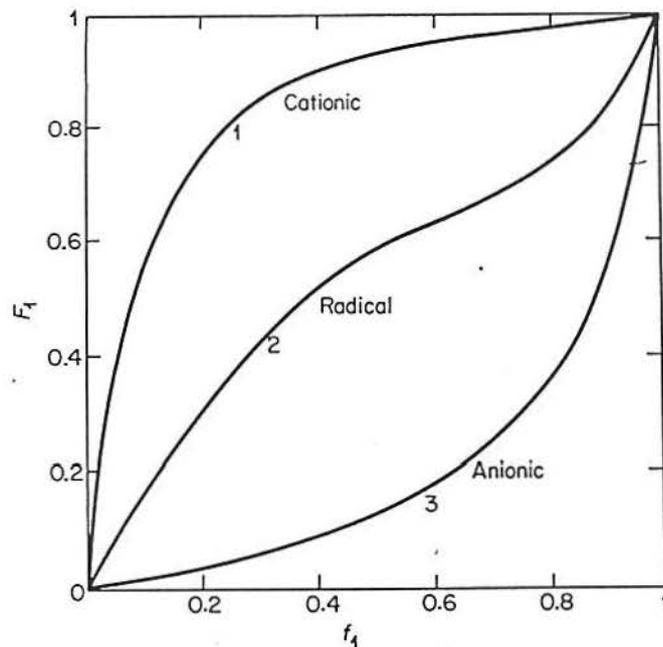


Figura 18: Gráfico  $f_1$  x  $F_1$  para os diferentes tipos de polimerização <sup>72</sup>.

Os resultados encontrados para as razões de reatividade dos monômeros estudados ( $r_1$  e  $r_2$ ) mostraram-se bem similares em todos os métodos matemáticos empregados revelando uma boa concordância entre eles. Além disso os valores de  $r_1$  e  $r_2$  e o produto  $r_1r_2$  para todos os pares de monômeros mantiveram-se próximos da unidade indicando que a reatividade dos monômeros é praticamente a mesma em todos os sistemas investigados, não havendo uma preferência de incorporação na reação de copolimerização, gerando com isso copolímeros aleatórios. Isto significa que o tamanho do grupo alquila acíclico e o volume do grupo

arila substituído não interferem na reatividade da liga dupla do metacrilato na reação de adição eletrofílica radicalar.

As curvas de DSC e TGA (Apêndice IV) confirmaram estes resultados através dos valores intermediários de Tg e de temperatura de início de degradação térmica encontrados para os copolímeros investigados em relação aos seus respectivos homopolímeros.

\*Copolímeros via GTP com TBF:

MMA/2,6DMFM:

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
25,0	3,2338	0,7638	0,2362	0,1837	0,8163
40,0	3,6616	0,7855	0,2145	0,3108	0,6892
60,0	13,6090	0,9315	0,0685	0,5030	0,4970
75,0	9,8387	0,9077	0,0923	0,6693	0,3307

MBU/2,6DMFM:

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
25,0	10,4629	0,8746	0,1254	0,2510	0,7490
40,0	15,8148	0,9134	0,0866	0,4011	0,5989
60,0	21,0450	0,9335	0,0665	0,6011	0,3989
75,0	21,5690	0,9350	0,0650	0,7510	0,2490

MLAU/2,6DMFM:

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
25,0	9,7345	0,8665	0,1335	0,3816	0,6184
40,0	27,9600	0,9491	0,0509	0,5525	0,4475
60,0	23,7388	0,9406	0,0594	0,7353	0,2647
75,0	30,3373	0,9529	0,0471	0,8470	0,1530

\*Resultados:

Aplicando-se os valores de  $F$  e  $f$  nas equações matemáticas desenvolvidas por Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös obtém-se os respectivos gráficos (Apêndice XI) que fornecem os valores de  $r_1$  e  $r_2$  abaixo tabelados:

Método	2,6DMFM/MMA			2,6DMFM/MBU			2,6DMFM/MLAU		
	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
Lewis-Mayo	0,22	-0,18	-0,04	0,17	-0,44	-0,08	0,26	-0,67	-0,17
Finman-Ross	3,80	-0,27	-1,03	3,83	-0,46	-1,76	3,04	-0,76	-2,31
Kelen-Tüdös	5,0	-0,15	-0,75	5,09	-0,31	-1,58	3,43	-0,61	-2,09

Tabela 15: Valores de  $r_1$  e  $r_2$  para os copolímeros via GTP com TBF.

A reação de copolimerização via GTP com TBF para todos estes sistemas investigados mostrou-se bastante rápida e difícil de controlar.

Obteve-se valores negativos para  $r_2$ , o que representa uma incorporação praticamente nula do monômero 2, enquanto que o valor de  $r_1$  para o 2,6DMFM mostrou-se elevado indicando sua preferência e maior reatividade na reação de copolimerização.

A grande dificuldade em calcular-se os valores de  $r_1$  e  $r_2$  para estes pares de monômeros sintetizados via GTP, comparado aos resultados dos mesmos obtidos por radical livre, está na grande diferença de reatividade entre os dois monômeros, responsável por um grande desvio dos pontos experimentais e conseqüentemente por um grande erro nos cálculos de  $r$ . Desta maneira, a aplicação dos métodos matemáticos empregados não é apropriada uma vez que originam-se da equação de copolimerização baseada em um estado estacionário, ou seja, considera a velocidade de consumo dos radicais formados dos monômeros 1 e 2 como a mesma durante o processo de copolimerização.

Kelen e Tüdös<sup>96-98</sup> analisaram em seus trabalhos os valores negativos obtidos como resultados de razões de reatividade, como é o nosso caso, que não apresentam nenhum significado físico. A partir deste estudos os autores classificaram diferentes pares de monômeros em três classes conforme seus valores de  $r_1$  e  $r_2$  obtidos:

\*Classe I: engloba sistemas cujo mecanismo de copolimerização é adequadamente descrito pela equação convencional da composição do copolímero.

\*Classe II: inclui os sistemas que utilizam aproximações implícitas insuficientes na equação convencional de composição do copolímero, gerando valores errôneos de  $r$ . Fazem parte desta classe principalmente os pares de monômeros com grande diferença de reatividade.

\*Classe III: representa sistemas para os quais o uso da equação da composição do copolímero é completamente inadequado e portanto, proporciona valores sem sentido físico para  $r$ .

Provavelmente os pares de monômeros investigados no nosso trabalho pela copolimerização por transferência de grupo (GTC) na presença de TBF como catalisador, enquadram-se na classe III de acordo com Kelen-Tüdös. Acredita-se que a velocidade de consumo das espécies ativas provenientes dos dois monômeros seja bastante diferente já que ambos mostraram reatividades muito distintas durante a reação de copolimerização, o que inviabiliza o uso da equação do copolímero que baseia-se em considerar um estado estacionário para este processo, onde estas velocidades são consideradas constantes e iguais. Desta forma os erros encontrados para os valores de  $r$  calculados a partir dos métodos de Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös são consideráveis, uma vez que todos eles originam-se da equação do copolímero.

A reatividade bem superior do 2,6DMFM frente ao MMA, MBU e MLAU também pode ser comprovada pelos resultados de análise térmica por DSC e TGA (Apêndice VII).

Observa-se nas curvas de DSC destes copolímeros, valores de  $T_g$  bastante próximos ao valor da  $T_g$  do homopolímero de 2,6DMFM, revelando praticamente apenas a incorporação do 2,6DMFM no copolímero como já mostraram os dados de  $r_1$  e  $r_2$ .

Os resultados de TGA revelaram uma degradação térmica muito similar entre os copolímeros independentemente da sua composição inicial de monômeros, e bastante parecida com a curva de TGA do homopolímero de 2,6DMFM, comprovando mais uma vez a maior reatividade e incorporação do 2,6DMFM nestes copolímeros.

Supõe-se que a maior reatividade do 2,6DMFM encontrada frente ao MMA, MBU e MLAU seja explicada pela interação da nuvem eletrônica do anel aromático do 2,6DMFM ao átomo de silício, somando-

se ao efeito do fluoreto como catalisador da reação na ativação do iniciador. Isto é possível devido ao orbital  $d$  vazio de baixa energia do silício, disponível para novas ligações, que permite a formação de complexos penta e hexacoordenados, e ao pequeno tamanho do íon fluoreto que favorece a interação da nuvem eletrônica. Neste caso o silício atua como um ácido de Lewis devido ao seu caráter positivo, quando na presença de uma base de Lewis, representada pelo nucleófilo, no caso da GTP, utilizado como catalisador da reação e responsável pela ativação do iniciador. A ativação do iniciador neste processo será tanto mais eficiente quanto mais forte for a base empregada como catalisador.

\*Copolímeros via GTP com TBB:

MMA/2,6DMFM:

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
5,0	0,0744	0,0692	0,9308	0,0326	0,9674
9,0	0,1048	0,0949	0,9051	0,0632	0,9368
13,0	0,1375	0,1209	0,8791	0,0919	0,9081
17,0	0,1753	0,1491	0,8509	0,1189	0,8811
25,0	0,2300	0,1870	0,8130	0,1836	0,8164
40,0	0,3981	0,2847	0,7153	0,3101	0,6899

MBU/2,6DMFM:

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
5,0	0,1587	0,0957	0,9043	0,0478	0,9522
9,0	0,2317	0,1338	0,8662	0,0913	0,9087
13,0	0,2717	0,1534	0,8466	0,1310	0,8690
17,0	0,3033	0,1682	0,8318	0,1673	0,8327

% 2,6DMFM	Q	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
5,0	0,3059	0,1694	0,8306	0,0847	0,9153
9,0	0,4394	0,2265	0,7735	0,1562	0,8438
13,0	0,5394	0,2645	0,7355	0,2174	0,7826
17,0	0,5381	0,2640	0,7360	0,2702	0,7298

## \*Resultados:

A partir dos valores acima tabelados para F e f e aplicando-se os métodos matemáticos de Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös obtém-se os respectivos gráficos (Apêndice XII) de onde são elucidados os valores de  $r_1$  e  $r_2$  :

Método	2,6DMFM/MMA			2,6DMFM/MBU			2,6DMFM/MLAU		
	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> r <sub>2</sub>
Lewis-Mayo	-0,04	0,45	-0,02	-0,007	0,27	-0,002	-0,01	0,18	-0,002
Fineman-Ross	-0,36	0,56	-0,20	-2,07	0,40	-0,83	-0,85	0,33	-0,28
Kelen-Tüdös	-1,06	0,48	-0,51	-2,21	0,38	-0,84	-0,85	0,33	-0,28

Tabela 16: Valores de  $r_1$  e  $r_2$  para os copolímeros via GTP com TBB.

Da mesma maneira que os resultados obtidos para os copolímeros sintetizados via GTP com TBF, observou-se valores negativos para as razões de reatividade dos mesmos copolímeros agora catalisados com TBB, porém neste caso o valor negativo encontrado foi para o  $r_1$ , enquanto  $r_2$  apresentou valores superiores, mas ainda assim comprovando o enquadramento destes pares de monômeros na classe III de acordo com Kelen-Tüdös.

Acredita-se que a baixa reatividade do 2,6DMFM frente ao MMA, MBU e MLAU seja devido ao impedimento estérico e espacial bastante pronunciado, já que o ion brometo é grande e dificulta a interação com o anel aromático do 2,6DMFM, ao contrário do ion fluoreto que é pequeno, como discutiu-se anteriormente.

Como já verificou-se antes, a velocidade de polimerização do 2,6DMFM com TBB é bastante lenta e difícil, não proporcionando polímeros em alta conversão, ao contrário do TBF onde a reação é rápida e com rendimentos superiores.

Baseado nesta discussão e conclusões obtidas anteriormente dos experimentos de 2,6DMFM com TBF e TBB, era de se esperar uma baixa reatividade do 2,6DMFM frente ao MMA, MBU e MUAU, quando na presença de TBB.

Os termogramas obtidos das análises de DSC (Apêndice VII) revelaram a maior incorporação dos monômeros de alquila acíclicos em relação ao 2,6DMFM, pois os valores de Tg encontrados para os copolímeros mantiveram-se mais próximos ao valor da Tg dos respectivos homopolímeros dos monômeros de alquila acíclicos.

## CAPÍTULO IV:

### CONCLUSÕES:

A polimerização tanto em massa quanto em solução via radical livre do 2,6DMFM não atingiu 100% de conversão mesmo para tempos reacionais de 24 horas, como foi o caso da polimerização em solução, revelando com isso uma lenta velocidade de propagação aliada a uma acelerada velocidade de terminação. O sistema deve sofrer reações de terminação por desproporção através da migração de um H das metilas orto-substituintes do anel aromático, formando assim ramificações na cadeia polimérica e radicais menos reativos que levam à terminação; reações de terminação por combinação através da colisão de radicais ou ainda reações de terminação pela transferência de cadeia ao solvente (polimerização em solução). Além disto deve estar ocorrendo um equilíbrio entre as etapas de propagação e despropagação que impede o crescimento das cadeias poliméricas, devido às altas temperaturas empregadas na polimerização em massa (70°C) e em solução (80°C) que encontram-se próximas à Tc do 2,6DMFM (81°C para concentração de 1M)<sup>25</sup>.

As análises de GPC, TGA e DSC para ambas as polimerizações em massa e em solução apresentaram valores de Tg, temperaturas de início de degradação térmica e pesos moleculares mais baixos, além de valores de polidispersão mais altos com o aumento do tempo reacional, caracterizando provavelmente polímeros menores, mais ramificados e com diferentes distribuições de peso molecular como consequência destas reações de terminação.

Portanto, pode-se concluir que a síntese do 2,6DMFM com altas conversões deve ocorrer em temperaturas inferiores às utilizadas e em tempos reacionais mais longos.

O estudo cinético do 2,6DMFM também confirma estes resultados ao revelar uma lenta velocidade de propagação e uma rápida velocidade de terminação, através do baixo valor encontrado para  $k_p/k_t^{1/2}$  ( $6,2 \times 10^{-2} \text{ l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}\text{seg}^{1/2}$ ), devido às duas metilas nas posições 2 e 6 do anel aromático que estão conformacionalmente próximas à liga dupla reativa  $\text{C}=\text{C}$  do monômero ou ao C com elétron desemparelhado do radical, dificultando a propagação. Entretanto, este efeito não influencia a decomposição do AIBN usado como iniciador nestas polimerizações por causa do valor de  $k_d$  encontrado ( $0,92 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ ) ser similar ao elucidado para o MLAU, por exemplo,

nas mesmas condições reacionais ( $1,5 \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$ )<sup>86</sup>.

A GTP mostrou-se um ótimo mecanismo para a síntese de homopolímeros e copolímeros aleatórios ou em bloco com baixos valores de polidispersão e bom controle do peso molecular em curtos intervalos de tempo e a temperatura ambiente.

O catalisador TBF revelou-se mais eficiente na homopolimerização do 2,6DMFM por ser uma base mais forte que o TBB e o ion  $F^-$  menor que o  $Br^-$ , o que permite uma interação da nuvem  $\Pi$  do anel aromático na ativação do iniciador, atuando como nucleófilo junto ao  $F^-$  e tornando a reação mais rápida ( Apêndice IX ). A utilização de razões I/C maiores para o TBF leva a conversões maiores, enquanto que para o TBB as conversões são menores, mas em ambos os casos obtém-se um bom controle do peso molecular e baixos valores de polidispersão (1,4-1,5).

Por outro lado a GTP do MMA na presença do TBB foi bastante rápida, ao contrário dos resultados para o 2,6DMFM, devido ao pequeno grupo  $CH_3$  que não causa impedimento estérico na reação, caracterizando assim a maior reatividade do MMA frente ao 2,6DMFM quando utiliza-se o TBB. As razões I/C maiores também apresentaram conversões inferiores neste caso e os valores de polidispersão mantiveram-se próximos a 1,3-1,4 com bom controle do peso molecular.

Os valores das razões de reatividade para os copolímeros 2,6DMFM/MMA, 2,6DMFM/MBU e 2,6DMFM/MLAU obtidos via radical livre mostraram-se próximos à unidade ( $r_1 r_2 \cong 1$ ) e em boa concordância para os Métodos Lewis-Mayo, Fineman-Ross e Kelen-Tüdös empregados para sua determinação. Estes resultados caracterizam os copolímeros como aleatórios sem a formação de segmentos regulares ricos em um dos monômeros, ou seja, sem a preferência de incorporação por um deles, indicando que o tamanho do grupo alquila alifático e o volume do grupo arila substituído não interferem na reatividade da liga dupla do metacrilato na reação de adição eletrofílica radicalar. As curvas de TGA e DSC deste copolímeros confirmaram estes dados por apresentarem valores de Tg e temperaturas de início de degradação térmica intermediários aos dos seus respectivos homopolímeros.

Entretanto, os valores das razões de reatividade para os mesmos pares de monômeros sintetizados via GTP mostraram-se muito distintos entre si.

Na presença de TBF como catalisador observou-se uma maior incorporação do 2,6DMFM e valores negativos para as razões de reatividade dos metacrilatos de alquila acíclicos devido à sua incorporação praticamente nula nos copolímeros. A maior reatividade do 2,6DMFM frente ao MMA, MBU e MLAU é atribuída neste caso à interação da nuvem  $\Pi$  do anel aromático ao fluoreto que favorece a ativação do iniciador. Estes resultados foram comprovados pelos valores de Tg muito próximos à Tg do 2,6PDMFM encontrados para estes copolímeros, além das degradações térmicas também bastante similares ao 2,6PDMFM.

O emprego de TBB nestas copolimerizações, por outro lado, revelou um comportamento inverso ao TBF onde observou-se uma maior incorporação e reatividade dos metacrilatos de alquila acíclicos frente ao 2,6DMFM. A incorporação praticamente nula do 2,6DMFM é atribuída ao maior tamanho do  $\text{Br}^-$  em relação ao  $\text{F}^-$ , que impede a interação  $\Pi$  da nuvem eletrônica na ativação do iniciador causando, ao contrário, um impedimento estérico, e à menor basicidade do TBB comparada ao TBF, responsável pela sua menor eficiência como catalisador na reação de GTP. A análise térmica por DSC confirmou estes resultados através dos valores de Tg encontrados para estes copolímeros estarem bem próximos às respectivas Tg's dos homopolímeros dos metacrilatos de alquila acíclicos. Desta forma pode-se dizer que estes pares de monômeros investigados neste trabalho enquadram-se na Classe III criada por Kelen-Tüdös que caracteriza os sistemas cujo uso da Equação da Composição do Copolímero é completamente inadequado, podendo gerar valores de  $r$  negativos sem sentido físico quando a mesma for utilizada para sua determinação, como foi o caso nesta dissertação.

Além disso, as curvas obtidas nos gráficos de  $F_1 \times f_1$ , para ambos os catalisadores (TBF e TBB), apresentaram um comportamento bastante similar à curva teórica para a polimerização aniônica, caracterizando assim, um mecanismo aniônico para a GTP.

A partir dos resultados elucidados neste trabalho pode-se concluir que a síntese destes mesmos copolímeros em bloco será mais fácil na presença de TBF já que com TBB a reação de polimerização do 2,6DMFM é muito lenta e ocorre a  $40^\circ\text{C}$ , enquanto que com TBF a reação é rápida e a temperatura ambiente.

Finalmente pode-se concluir que a GTP é um mecanismo de polimerização vivo muito bom para a síntese controlada de metacrilatos que permite, dependendo do catalisador e condições reacionais empregadas, a construção de novos materiais poliméricos com estrutura e propriedades físico-químicas pré-estabelecidas através do controle da distribuição do peso molecular.

## REFERÊNCIAS:

- 1- AUWERS & KÖBNER; Ber., 24, 1935 (1891).
- 2- DU PONT; Ind. Eng. Chem., 28, 1160 (1936).
- 3- CORLEY, R.S.; Polaroid Corporation, O.S.R.D. Report No. 4417  
(Section 16.1, Report No. 59) under O.S.R.D. Contract No.  
OEMsr-70.
- 4- REHBERG; DIXON & FISHER; J. Am. Chem. Soc., 67, 208 (1945).
- 5- MOWRY; J. Am. Chem. Soc., 66, 371 (1944).
- 6- TREADWAY & YANOVSKY; J. Am. Chem. Soc., 67, 1038 (1945).
- 7- HAWORTH; GREGORY & WIGGINS; J. Chem. Soc., 488 (1946).
- 8- SCHRYVER; J. Chem. Soc., 73, 69 (1898).
- 9- BLAISE & COURTOT; Comp. rend., 140, 371 (1905).
- 10- BLAISE & LUTTRINGER; Bull. Soc. Chim. France [3], 33, 1103  
(1905).
- 11- WALDEN, Z.; physik. Chem., 20, 574 (1896).
- 12- HOPE & PERKIN; J. Chem. Soc., 99, 773 (1911).
- 13- RUZICKA; Helv. Chim. Acta, 2, 144 (1919).
- 14- REHBERG; FISHER & SMITH; J. Am. Chem. Soc., 65, 1003 (1943).
- 15- BURNS; JONES & RITCHIE; J. Chem. Soc., 714 (1935).
- 16- BARKER & SKINNER; J. Am. Chem. Soc., 46, 405 (1924).
- 17- WHITE; J. Chem. Soc., 238 (1943).
- 18- FRANK; DAVIS; DRAKE & MCPHERSON; J. Am. Chem. Soc., 66, 1509  
(1944).
- 19- FICHTER & STEINBUCH; Helv. Chim. Acta, 26, 695 (1943).
- 20- DU PONT & IZARD; Brit. Patent 470, 397 (8/10/37); C.A., 32, 589<sup>5</sup>  
(1938).
- 21- GARGALLO, L.; HAMIDI, N. & RADIC, D.; Polymer, 31, 924-927 (1990).
- 22- GARGALLO, L.; HAMIDI, N. & RADIC, D.; Thermochemica Acta, 114,  
319-328 (1987).
- 23- OTSU, T.; YAMADA, B.; SUGIYAMA, S. & MORI, S.; Journal of Polymer  
Science: Polymer Chemistry Edition, 18, 2197-2207 (1980).
- 23A- OTSU, T.; ITO, T. & IMOTO, M.; Journal of Polymer Science: Part  
A-1, 4, 733-736 (1966).
- 24- BANKS, A.R.; FIBIGER, R.F. & JONES, T.; J. Org. Chem., 42, No.24,  
3965-3966 (1977).
- 25- YAMADA, B.; SUGIYAMA, S.; MORI, S. & OTSU, T.; J. Macromol.  
Sci.-Chem., A15(2), 339-345 (1981).

- 26- YAMADA, B.; TANAKA, T. & OTSU, T.; *Eur. Polym. J.*, 25, No.2, 117-120 (1989).
- 27- BOETTCHER, F.P.; *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A22(5-7), 665-678 (1985).
- 28- WEBSTER, O.W.; HERTLER, W.R.; SOGAH, D.Y.; FARNHAM, W.B. & RAJANBABU, T.V.; *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A21(8 & 9), 943-960 (1984).
- 29- KADOMA, Y.; TOIDA, T.; TAKEDA, K.; UNO, K. & IWAKURA, Y.; *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13, 707-716 (1975).
- 30- INAMOTO, N. & SIMAMURA, O.; *J. Org. Chem.*, 23, 408 (1958).
- 31- TEYSSIE, PH.; FAYT, R.; JACOBS, C.; JÉRÔME, R.; LEEMANS, L. & VARSHNEY, S.; *Polym. Preprints (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29(2), 52-53 (1988).
- 32- MÜLLER, A.H.E.; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 32, 87-104 (1990).
- 33- DOHERTY, M.A.; GORES, F.; MAI, P.M. & MÜLLER, A.H.E.; *ASC Polym. Preprints*, 29(2), 73-74 (1988).
- 34- WEBSTER, O.W.; *Polym. Preprints*, 27(1), 161-162 (1986).
- 35- FARNHAM, W.B. & SOGAH, D.Y.; *Polym. Preprints*, 27(1), 167-168 (1986).
- 36- WEBSTER, O.W.; HERTLER, W.R.; SOGAH, D.Y.; FARNHAM, W.B. & RAJANBABU, T.V.; *Polym. Preprints (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 24(2), 52-53 (1983).
- 37- WEBSTER, O.W.; HERTLER, W.R.; SOGAH, D.Y.; FARNHAM, W.B. & RAJANBABU, T.V.; *J. Am. Chem.-Soc.*, 105, 5706-5708 (1983).
- 37A- RAJANBABU, T.V.; *The J. of Org. Chem.*, 49, No.12, 2083-2093 (1984).
- 38- SOGAH, D.Y.; HERTLER, W.R.; WEBSTER, O.W. & COHEN, G.M.; *Macromolecules*, 20, 1473-1488 (1987).
- 39- QUIRK, R.P. & BIDINGER, G.P.; *Polymer Bulletin*, 22, 63-70 (1989).
- 40- HERTLER, W.R.; *Polym. Preprints*, 28(1), 108-109 (1987).
- 41- TEYSSIE, PH.; FAYT, R.; HAUTEKEER, J.P.; JACOBS, C.; JÉRÔME, R.; LEEMANS, L. & VARSHNEY, S.K.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 32, 61-73 (1990).
- 42- BANDERMANN, F.; STEINBRECHT, K. & WITKOWSKI, R.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29(2), 97 (1988).
- 43- SOGAH, D.Y.; HERTLER, W.R.; DICKER, I.B.; DEPRA, P.A. & BUTERA, J.R.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 32, 75-86 (1990).

- 44- HERTLER, W.R.; SOGAH, D.Y.; WEBSTER, O.W. & TROST, B.M.; *Macromolecules*, 17, 1415-1417 (1984).
- 45- SOGAH, D.Y.; HERTLER, W.R. & WEBSTER, O.W.; *Polym. Preprints*, 25(2), 3-4 (1984).
- 46- DICKER, I.B.; COHEN, G.M.; FARNHAM, W.B.; HERTLER, W.R.; LAGANIS, E.D. & SOGAH, D.Y.; *Polymer Preprints*, 28(1), 106-107 (1987).
- 47- HELLSTERN, A.M.; DESIMONE, J.M. & MCGRATH, J.E.; *Polym. Preprints (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 29(2), 342-4 (1988).
- 48- SPEIKAMP, H.D. & BANDERMANN, F.; *Makromol. Chem.*, 189, 437-445 (1988).
- 48A- PUGH, C. & PERCEC, V.; *Polym. Preprints (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 26(2), 303-5 (1985).
- 48B- ASAMI, R.; KONDO, Y. & TAKAKI, M.; *Polym. Preprints (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 27(1), 186-189 (1986).
- 49- SITZ, H.D.; SPEIKAMP, H.D. & BANDERMANN, F.; *Makromol. Chem.*, 189, 429-435 (1988).
- 50- BANDERMANN, F.; SITZ, H.D. & SPEIKAMP, H.D.; *Polym. Preprints*, 27(1), 169-170 (1986).
- 51- SCHUBERT, W. & BANDERMANN, F.; *Makromol. Chem.*, 190, 2161-2171 (1989).
- 52- ASAMI, R.; TAKAKI, M. & MORIYAMA, Y.; *Polymer Bulletin*, 16, 125-130 (1986).
- 53- BANDERMANN, F. & SPEIKAMP, H.D.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 6, 335-339 (1985).
- 54- SCHUBERT, W.; SITZ, H.D. & BANDERMANN, F.; *Makromol. Chem.*, 190, 2193-2201 (1989).
- 55- SCHMALBROCK, U.; SITZ, H.D. & BANDERMANN, F.; *Makromol. Chem.*, 190, 2713-2719 (1989).
- 56- WEI, Y. & WNEK, G.E.; *Polym. Preprints*, 28(1), 252-253 (1987).
- 57- MÜLLER, M.A. & STICKLER, M.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 575-583 (1986).
- 58- MOUSTAFA, A.B.; BADRAN, A.S.; EBDON, J.R. & HUNT, B.J.; *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 20, 2903-2907 (1982).
- 59- KONISHI, T.; TAMAI, Y.; FUJII, M.; EINAGA, Y. & YAMAKAWA, H.; *Polymer Journal*, 21, No.4, 329-340 (1989).
- 60- GARGALLO, L.; HAMIDI, N.; KATIME, I. & RADIC, D.; *Polymer Bulletin*, 14, 393 (1985).

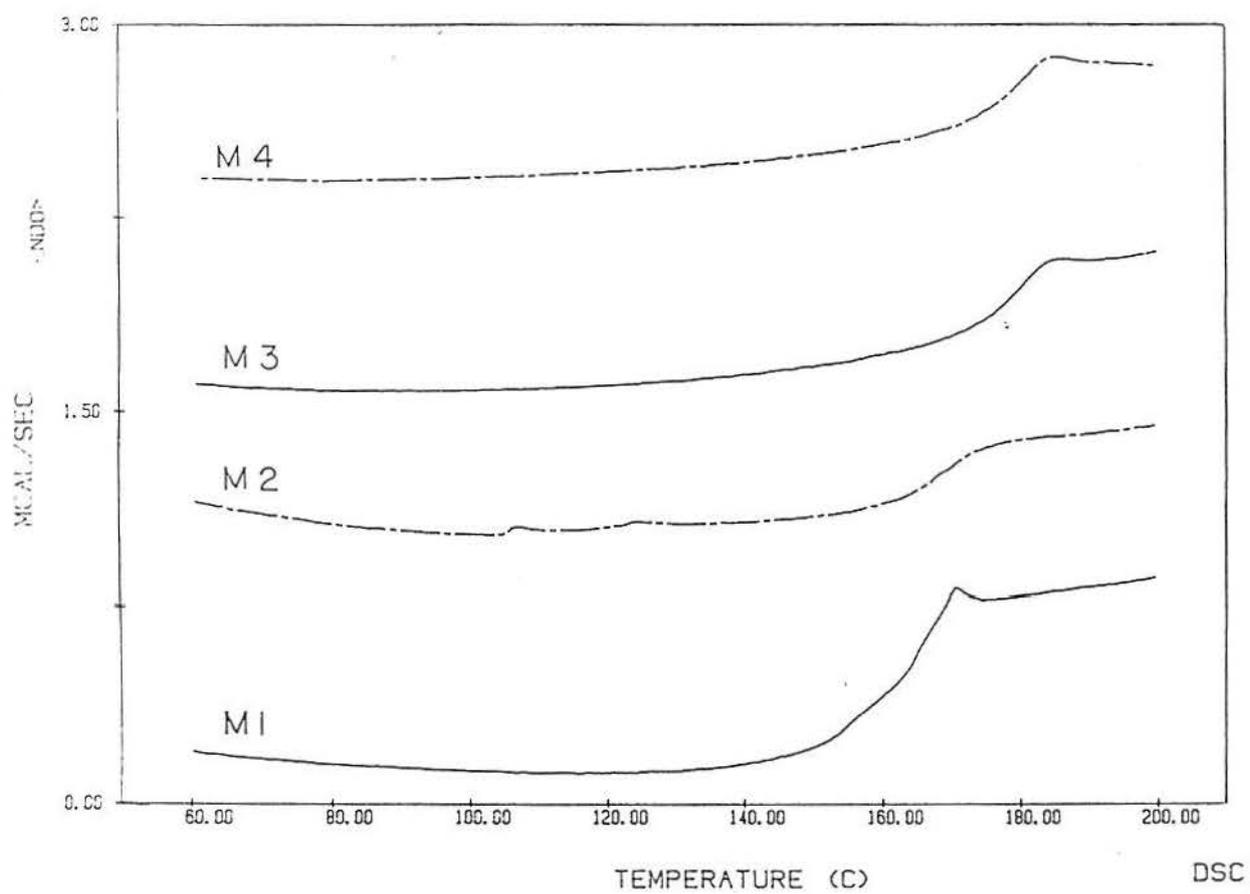
- 61- GARGALLO, L.; RADIC, D.; HAMIDI, N.; CARDENAS, L. & HERNÁNDEZ-FUENTES, I.; *Journal of Applied Polymer Science*, 36, 1495-1500 (1988).
- 62- GARGALLO, L.; HAMIDI, N.; TAGLE, L.H. & RADIC, D.; *Thermochimica Acta*, 143, 75-84 (1989).
- 63- O'DRISCOLL, K.F. & GASPARRO, F.P.; *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, A1(4), 643-652 (1967).
- 64- VERMA, A. & RIFFLE, J.S.; *Polym. Preprints (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 31(1), 590-2 (1990).
- 65- MAYO, F.R. & LEWIS, F.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1594-1601 (1944).
- 66- YUKI, H.; OKAMOTO, Y.; SHIMADA, Y.; OHTA, K. & HATADA, K.; *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 17, 1215-1225 (1979).
- 67- MÖLLER, M.A.; AUGENSTEIN, M.; DUMONT, E. & PENNEWIß, H.; *New Polymeric Mater.*, 2, No.4, 315-328 (1991).
- 68- JENKINS, A.D.; TSARTOLIA, E.; WALTON, D.R.M.; STEJSKAL, J. & KRATOCHVIL, P.; *Polymer Bulletin*, 20, 97-100 (1988).
- 69- OTSU, T.; ITO, T.; FUJII, Y. & IMOTO, M.; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41, 204-207 (1968).
- 70- ITO, K. & YAMASHITA, Y.; *Polymer Letters*, 3, 625-630 (1965).
- 71- ITO, K. & YAMASHITA, Y.; *Polymer Letters*, 3, 631-636 (1965).
- 72- COWIE, J.M.G.; *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, International Textbook Company Limited, 1973.
- 72A- O'BRIEN, J.L. & GORNICK, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 20, 4757-4763 (1955).
- 73- FINEMAN, M. & ROSS, S.D.; *Journal of Polymer Science*, V, No.2, 259-265 (1949).
- 74- TIDWELL, P.W. & MORTIMER, G.A.; *Journal of Polymer Science: Part A*, 3, 369-387 (1965).
- 75- TIDWELL, P.W. & MORTIMER, G.A.; *J. Macromol. Sci.- Revs. Macromol. Chem.*, C4(2), 281-312 (1970).
- 75A- OTSU, T.; ITO, T. & IMOTO, M.; *Journal of Polymer Science: Part C*, No.16, 2121-2130 (1967).
- 75B- YOUNG, L.J.; *Journal of Polymer Science*, 54, 411-455 (1961).
- 76- YAMADA, B.; ITAHASHI, M. & OTSU, T.; *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 16, 1719-1733 (1978).
- 77- MAYO, F.R.; *Journal of Polymer Science*, A2, 4207 (1964).

- 78- KELEN, T. & TUDOS, F.; J. Macromol. Sci.-Chem., A9(1), 1-27 (1974).
- 79- JOSHI, R.M.; J. Macromol. Sci.-Chem., A7, 1231 (1973).
- 80- YEZRIELEV, A.J.; BROKHINA, E.L. & ROSKIN, Y.S.; Vysokomol. Soedin, A, 11, 1670 (1969).
- 81- KELEN, T.; TUDOS, F. & TURCSANYI, B.; Polymer Bulletin, 2, 71-76 (1980).
- 82- BEHNKEN, D.W.; Journal of Polymer Science, A2, 645 (1964).
- 83- MAYO, F.R. & WALLING, C.; Chem. Rev., 46, 191 (1950).
- 84- HAGIOPOL, C.; FRANGU, O. & DUMITRU, L.; J. Macromol. Sci.-Chem., A26(10), 1363-1379 (1989).
- 84A- PERRIN, D.D. & ARMAREGO, W.L.F.; Purification o Laboratory Chemicals, 3<sup>a</sup> ed, Pergamon Press, Great Britain, 16-17, 1988.
- 84B- HORNING, E.C.; Organic Syntheses, 3, 3<sup>a</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, 490-492, 1955.
- 85- BRAUN, D.; CHERDRON, H. & KERN, W.; Practicas de Quimica Macromolecular, Graficas Canales, Madrid, 1968.
- 86- SENOGLES, E. & WOOLF, L.A.; Journal of Chemical Education, 44, No.3, 157-159 (1967).
- 86A- BURNETT, G.M.; Evans, P. & Melville, H.W.; Trans. Faraday Soc., 1096-1104 (1953).
- 86B- OTSU, T.; ITO, T. & IMOTO, M.; Journal of Polymer Science: Part A, 2, 2901-2906 (1964).
- 86C- BRADBURY, J.H.; Journal of Chemical Education, 40, No.9, 465-468 (1963).
- 86D- TOBOLSKY, A.V.; J. Am. Chem. Soc., 80, 5927-5929 (1958).
- 86E- YAKOTA, K. & KANDO, A.; Die Makromolekulare Chemie, 171, 113-122 (1973).
- 86F- YOKOTA, K.; KANI, M. & ISHII, Y.; Journal of Polymer Science: Part A-1, 6, 1325-1339 (1968).
- 86G- KAMACHI, M.; SATAH, J.; LIAW, D.J. & NOZAKURA, S.I.; Macromolecules, 10, No.2, 501-502 (1977).
- 87- BILLMEYER, F.W.JR.; BARES, J. & COLLINS, E.A.; Experiments in Polymer Science, John Wiley & Sons, New York, 1973.
- 88- HARDGROVE, G.L.; TARR, D.A. & MIESSLER, G.L.; Journal of Chemical Education, 67, No.11, 979-981 (1990).
- 88A- COLEMAN, M.M. & VARNELL, W.D.; Journal of Chemical Education, 59, No.10, 847-852 (1982).

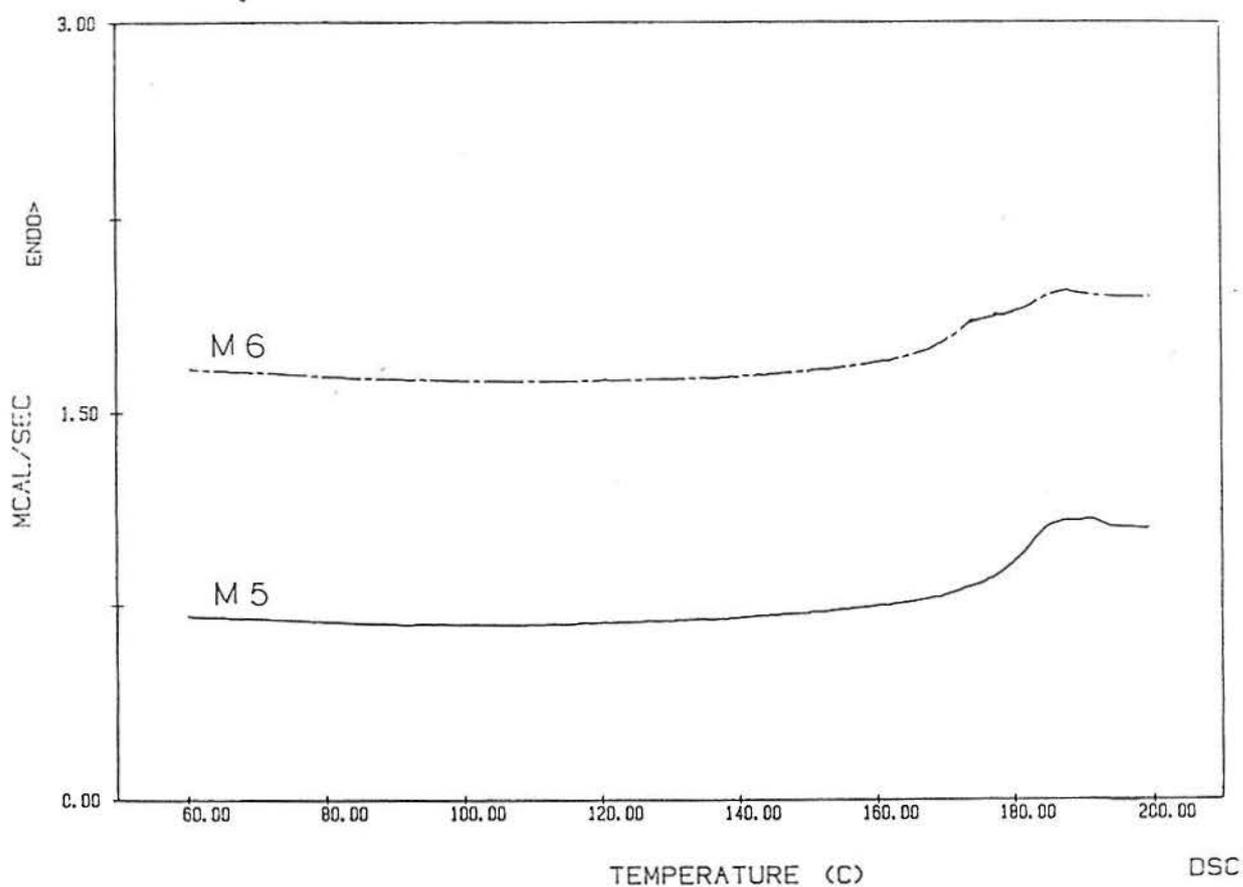
- 88B- MUKATIS, W.A. & OHL, T.; Journal of Chemical Education, 49, No.5, 367-370 (1972).
- 88C- MCGRATH, J.E.; Journal of Chemical Education, 58, No.11, 844-861 (1981).
- 89- VAN HOOK, J.P. & TOBOLSKY, A.V.; Journal of Polymer Science, 33, 429-445 (1958).
- 89A- VAN HOOK, J.P. & TOBOLSKY, A.V.; J. Am. Chem. Soc., 80, 779-782 (1958).
- 90- U.S. Pat. 4, 417, 034 (Nov. 22, 1983) O.W. WEBSTER (to E.I. du Pont de Nemours and Company).
- 91- U.S. Pat. 4, 508, 8800 (April 2, 1985) O.W. WEBSTER (to E.I. du Pont de Nemours and Company).
- 92- U.S. Pat. 4, 414,372 (November 8, 1983), W.B. FARNHAM & D.Y. SOGAH (to E.I. du Pont de Nemours and Company).
- 93- HERTLER, W.; Macromolecules, 20, 2976-2982 (1987).
- 93A- BRITTAIN, W.J. & DICKER, I.B.; Macromolecules, 22, 1054-1057 (1989).
- 94- SHARMA, R.K. & FRY, J.L.; J. Org. Chem., 48, 2112-2114 (1983).
- 95- CLARK, J.H.; Chem. Rev., 80, 429-452 (1980).
- 96- KENNEDY, J.P.; KELEN, T. & TUDOS, F.; Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 13, 2277-2289 (1975).
- 97- BRAUN, D.; CZERWINSKI, W.K.; TUDOS, F.; KELEN, T. & TURCSÁNYI, B.; Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 178, 209-219 (1990).
- 98- BRAUN, D.; CZERWINSKI, W.K.; DISSELHOFF, G.; TUDOS, F.; KELEN, T. & TURCSÁNYI, B.; Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 125, 161-205 (1984).
- 99- BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E.H.; Polymer Handbook, 3<sup>a</sup> ed, New York, John Wiley & Sons, 1989.

APENDICE I:

\*CURVAS DE DSC:



(a)



(b)

FIGURA 19: (a) e (b) Curvas de DSC para o 2,6PDMFM em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

(°C)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Tg	162	168	176	178	181	172

TABELA 7: Resultados de DSC para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.

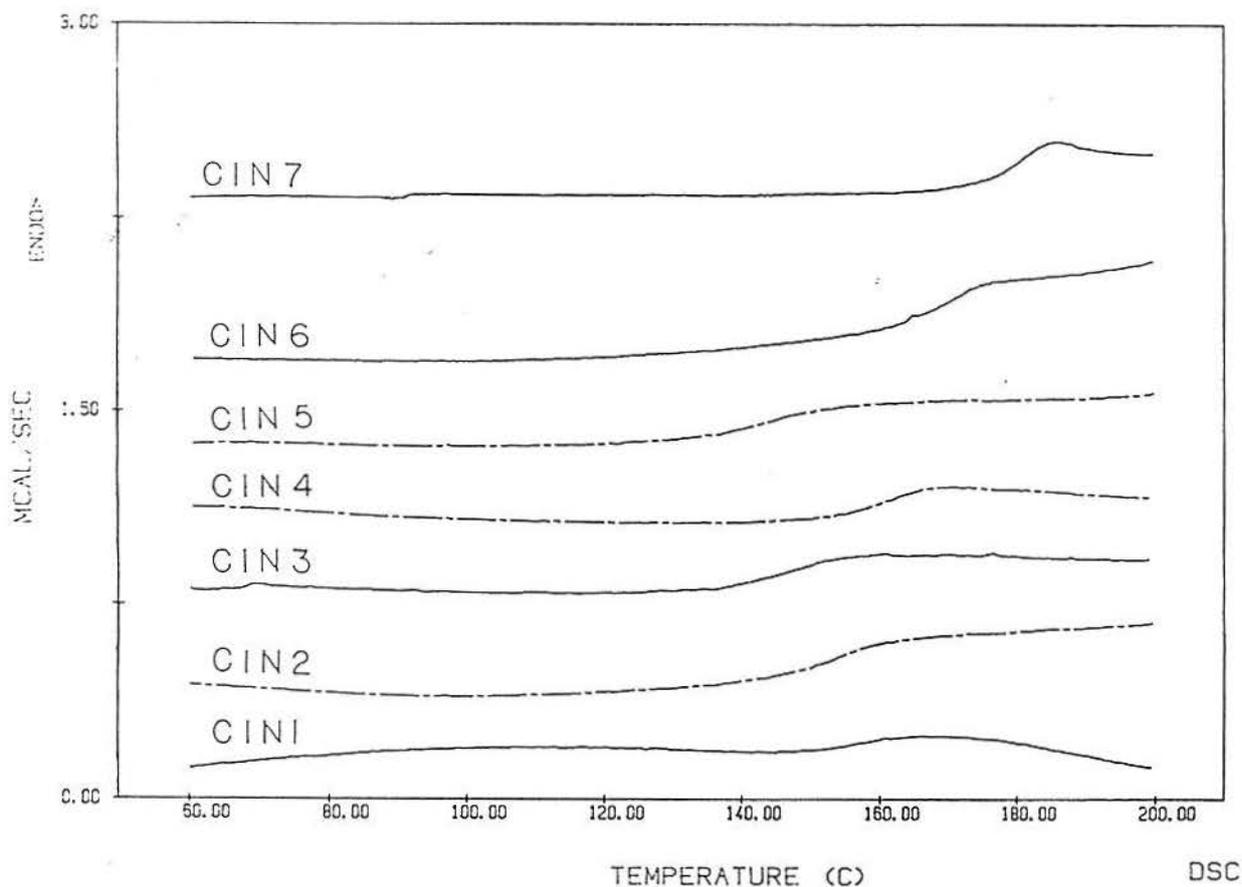
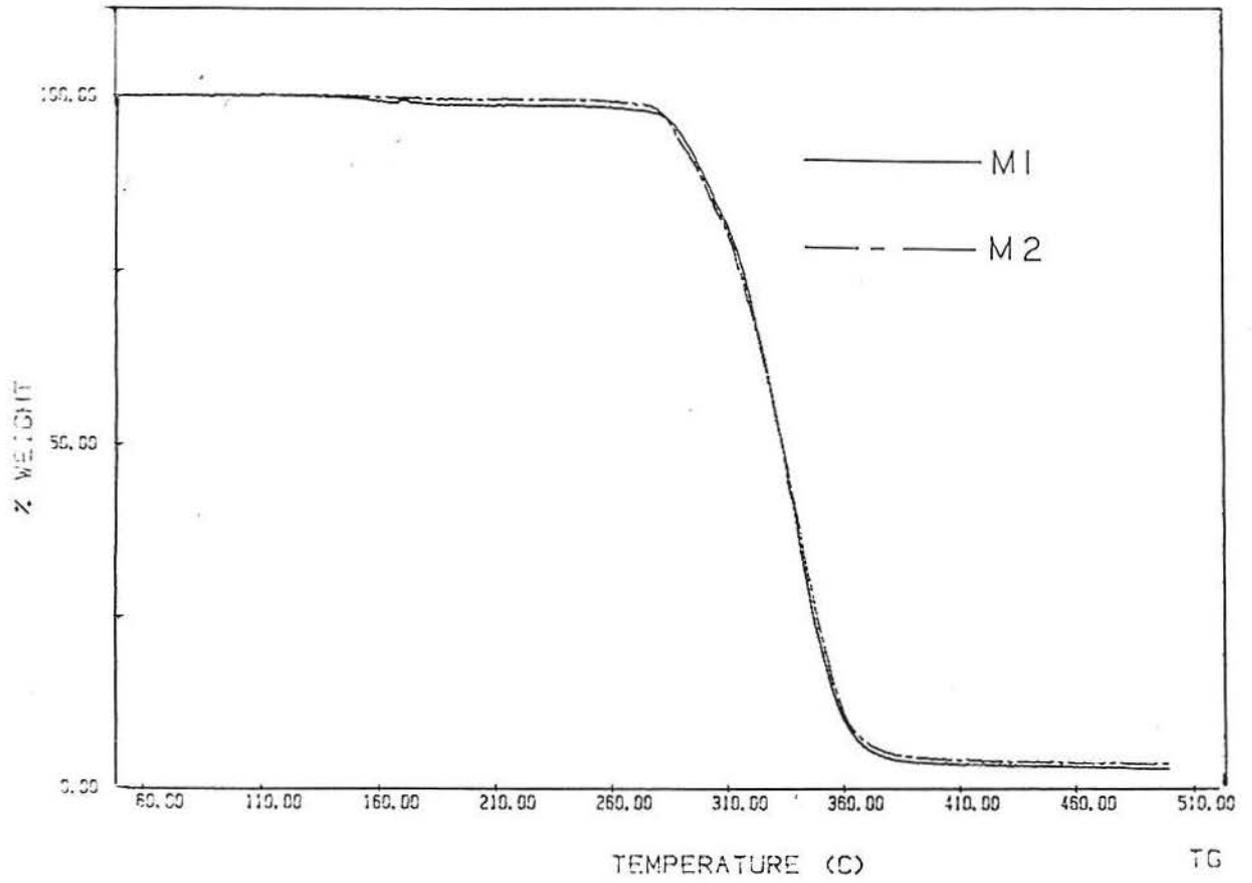


FIGURA 20: Curvas de DSC para o 2,6PDMFM em éter de petróleo via radical livre, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

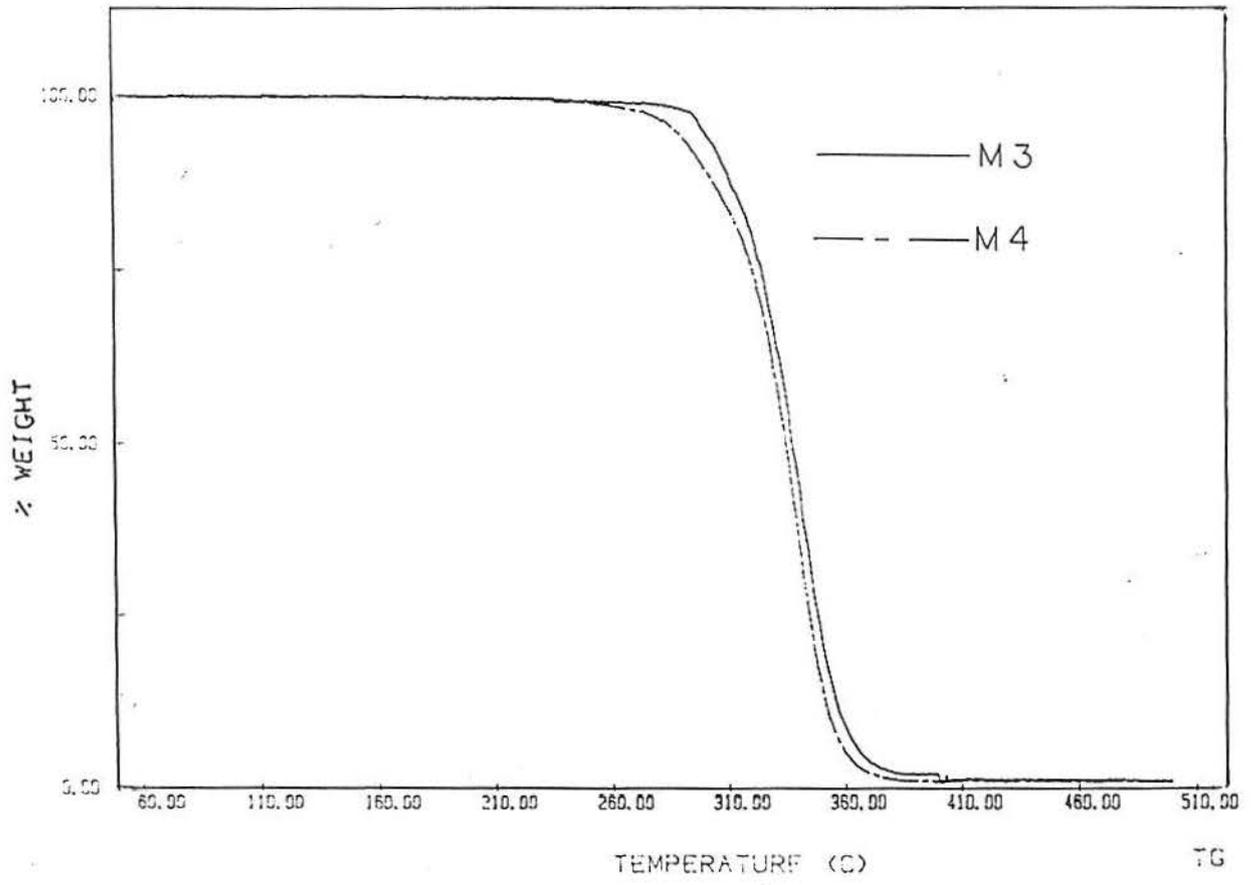
(°C)	CIN1	CIN2	CIN3	CIN4	CIN5	CIN6	CIN7
Tg	156	152	146	160	169	142	179

TABELA 8: Resultados de DSC para a polimerização em solução via radical livre do 2,6DMFM.

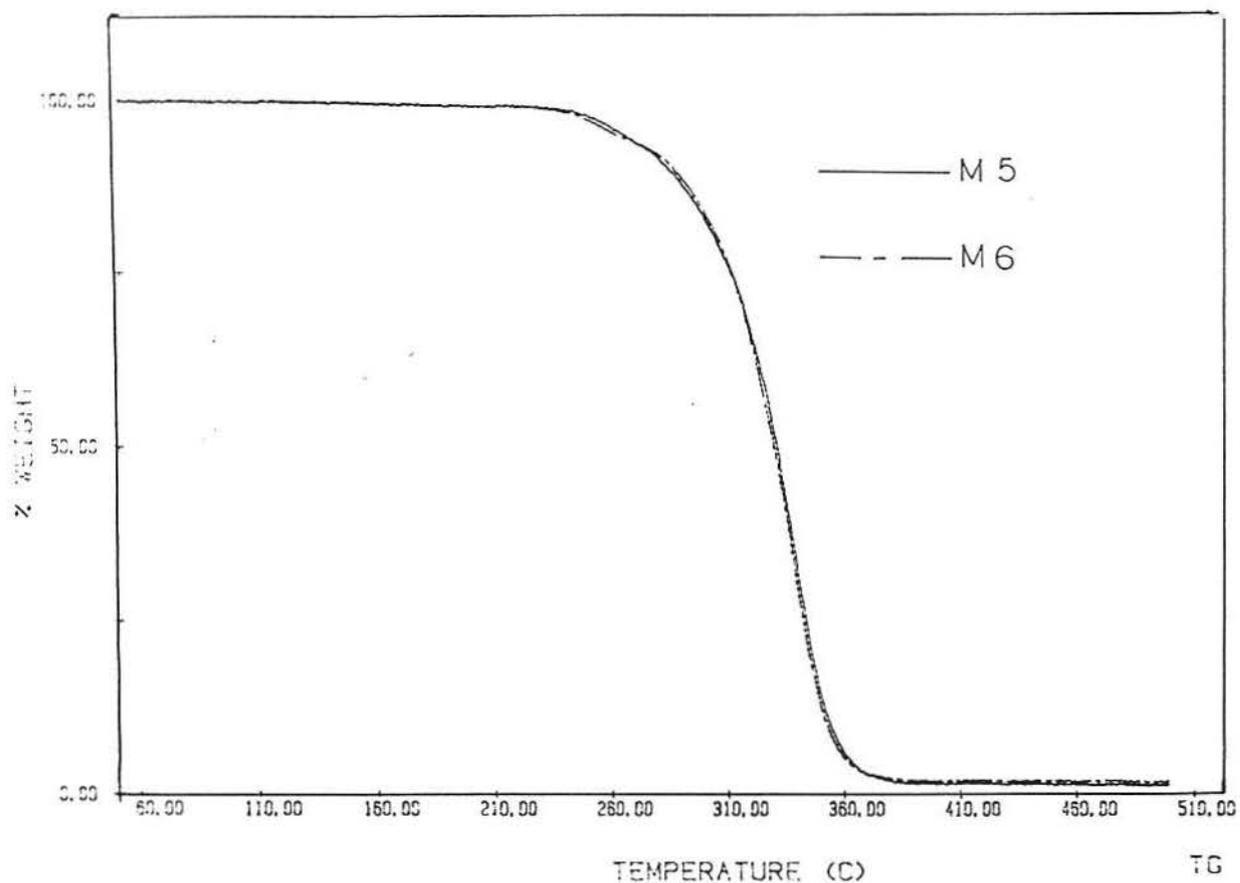
\*CURVAS DE TGA:



(a)



(b)

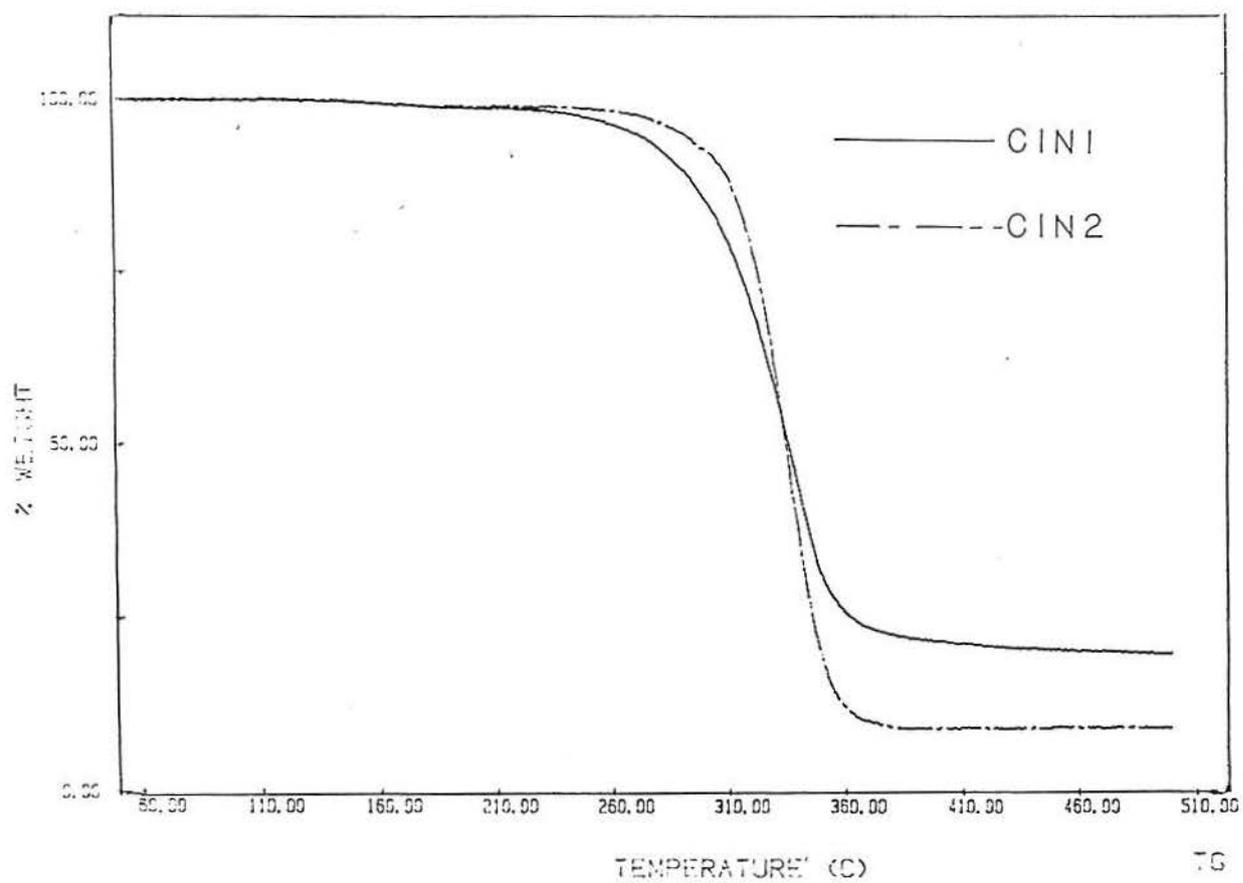


(c)

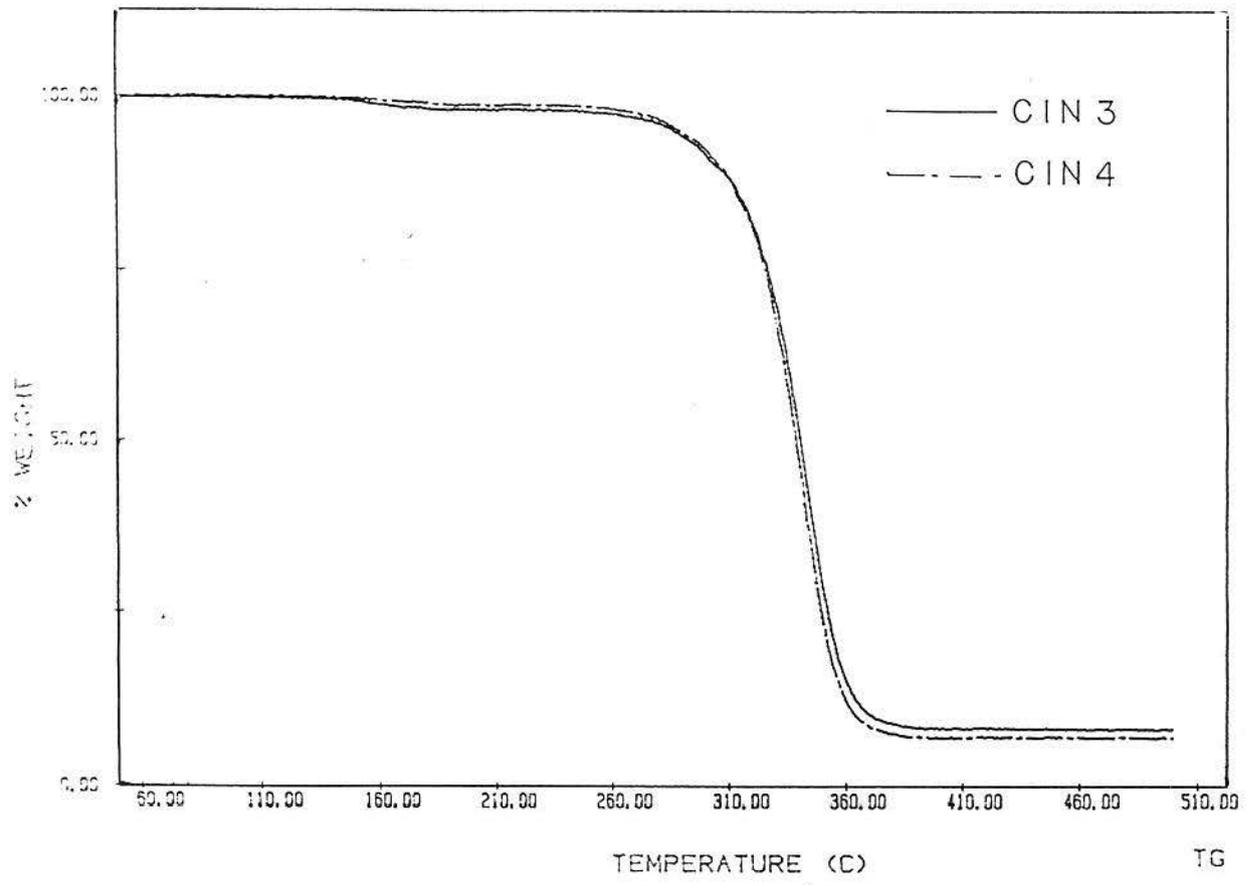
FIGURA 21: (a), (b) e (c) Curvas de TGA para o 2,6PDMFM em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

(°C)	M1	M2	M3	M4	M5	M6
TDi	306	313	322	316	313	313

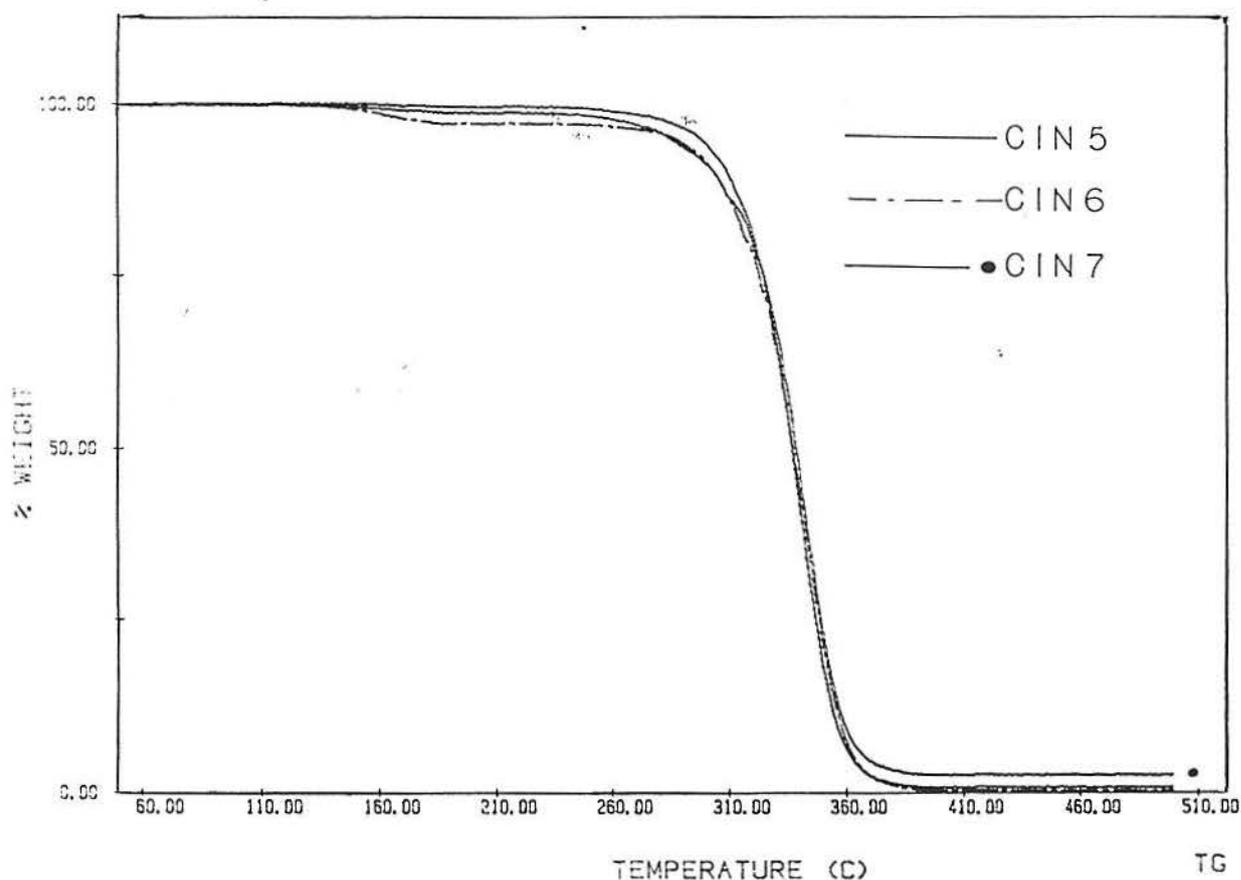
TABELA 5: Resultados de TGA para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.



(a)



(b)



(c)

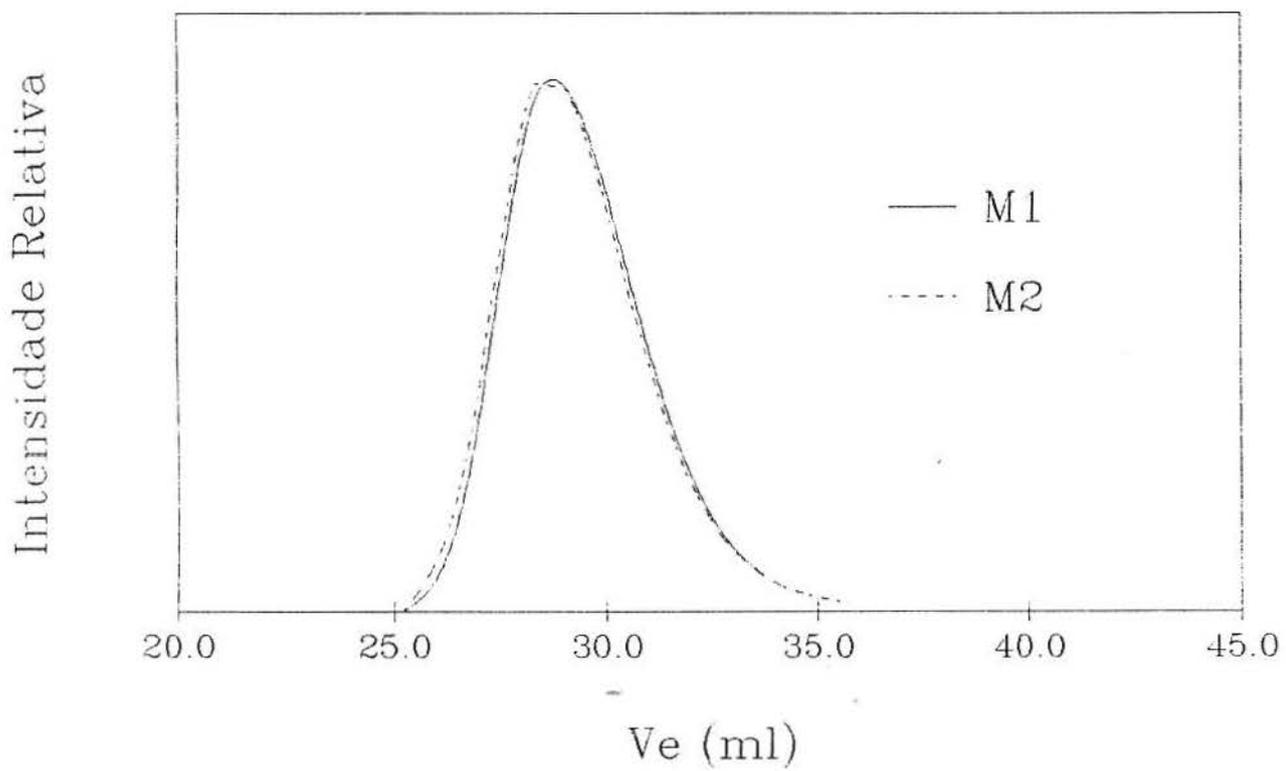
FIGURA 22: (a), (b) e (c) Curvas de TGA para o 2,6PDMFM em éter de petróleo via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

(°C)	CIN1	CIN2	CIN3	CIN4	CIN5	CIN6	CIN7
TDi	304	317	323	320	324	324	324

TABELA 6: Resultados de TGA para a polimerização em solução via radical livre do 2,6PDMFM.

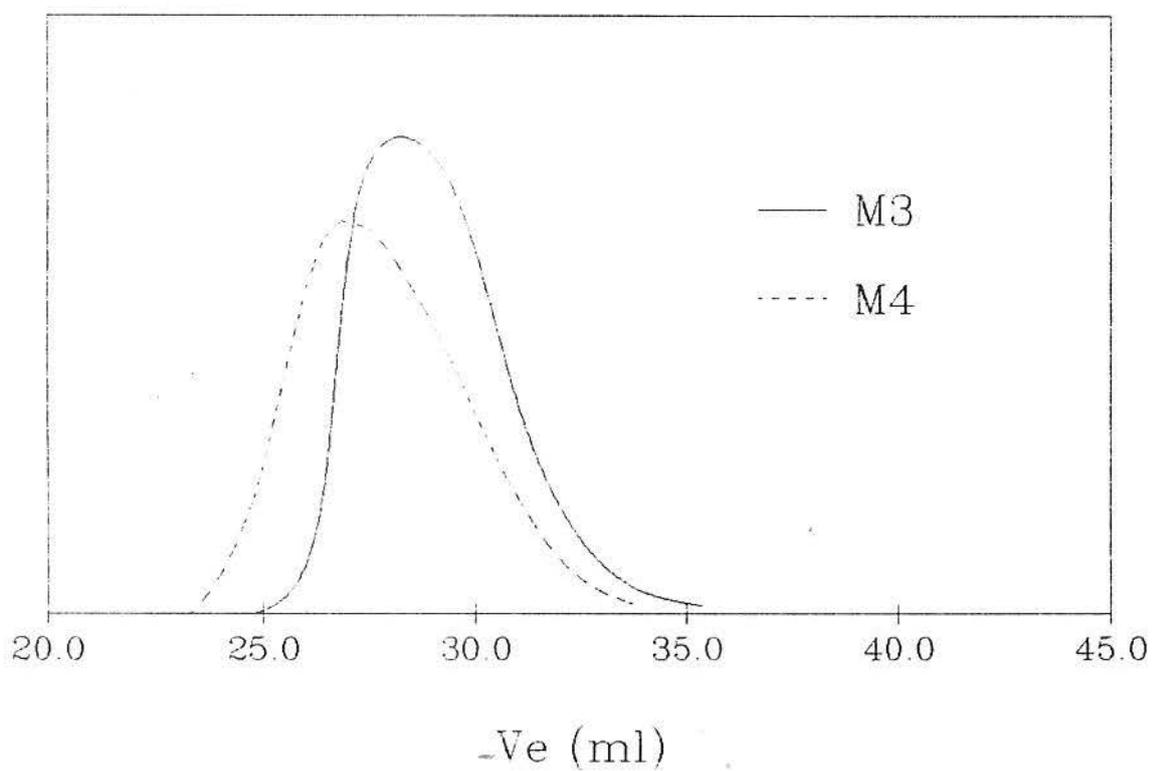
APÊNDICE II:

\*CURVAS DE GPC:



(a)

Intensidade Relativa



(b)

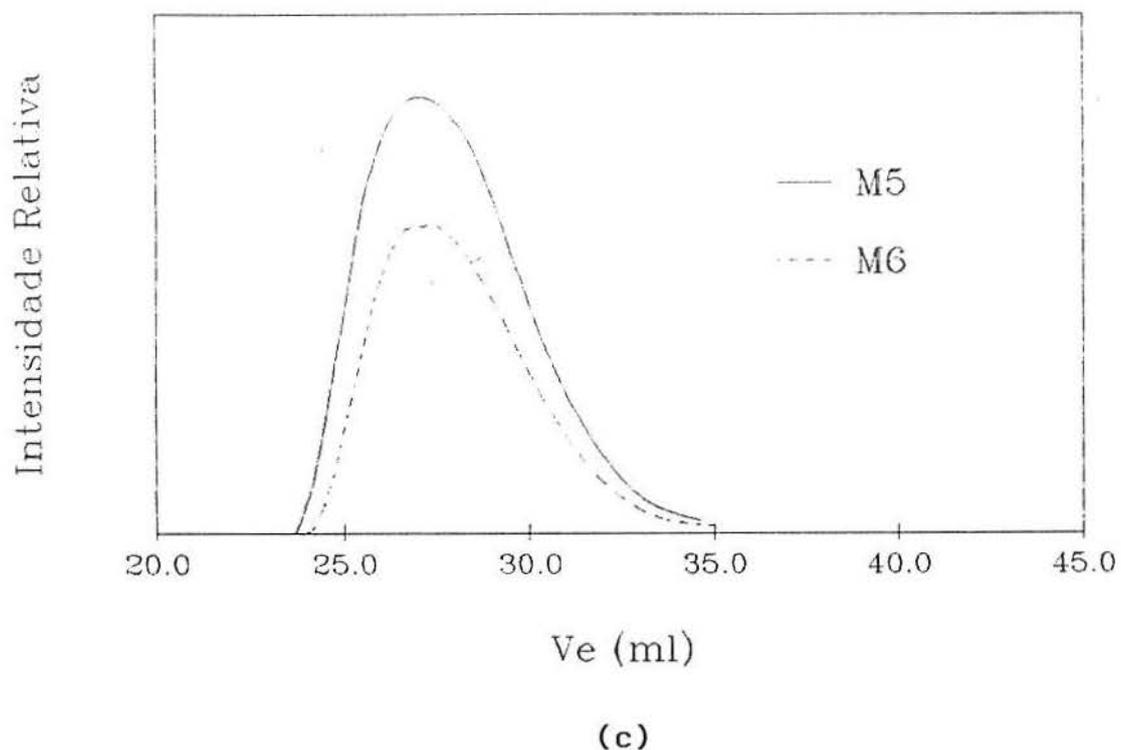
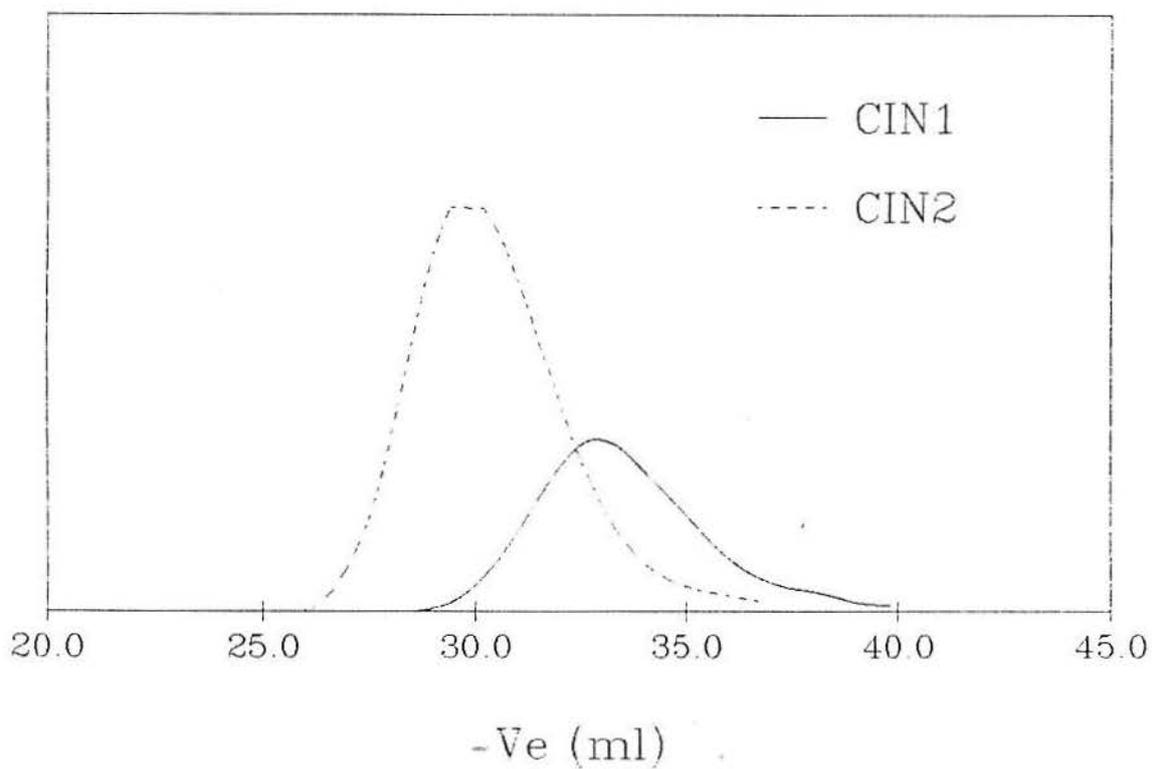


FIGURA 23: (a), (b) e (c) Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM em massa via radical livre.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
$\bar{M}_n$	94.000	97.000	104.000	171.000	144.000	138.000
$\bar{M}_w$	160.000	167.000	179.000	326.000	328.000	298.000
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1,70	1,72	1,71	1,90	2,27	2,15

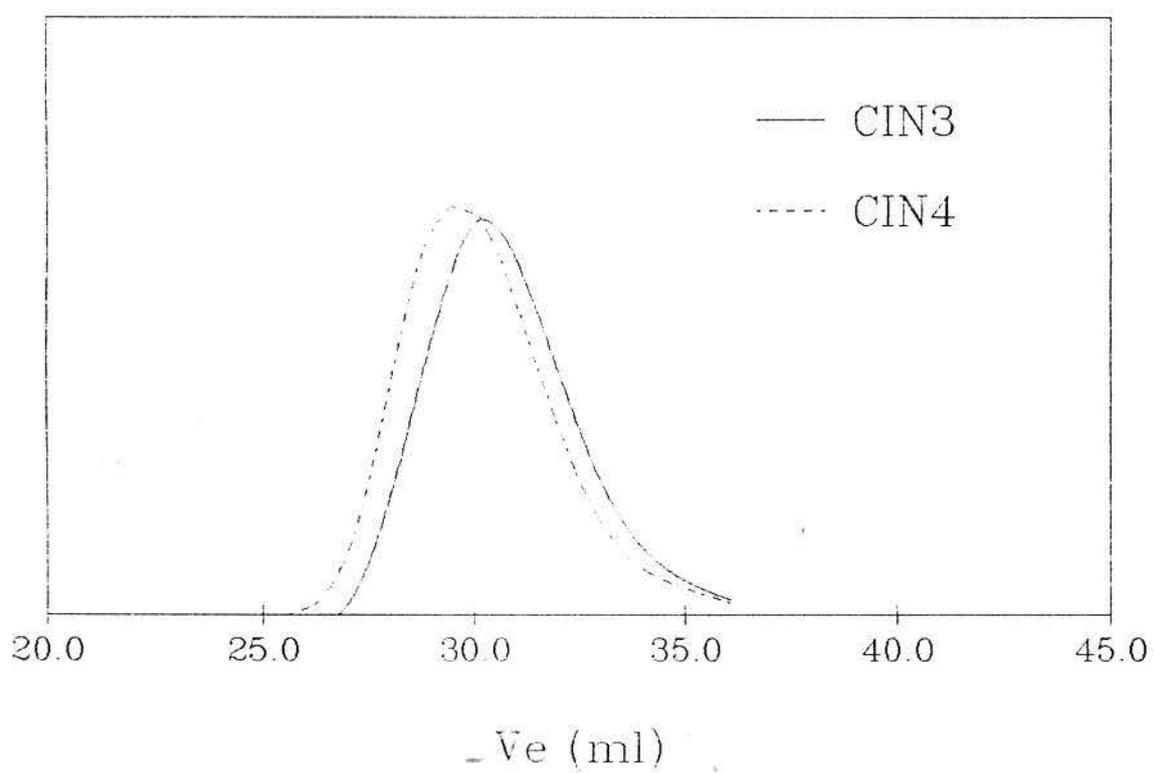
TABELA 3: Resultados de GPC para a polimerização em massa via radical livre do 2,6DMFM.

Intensidade Relativa



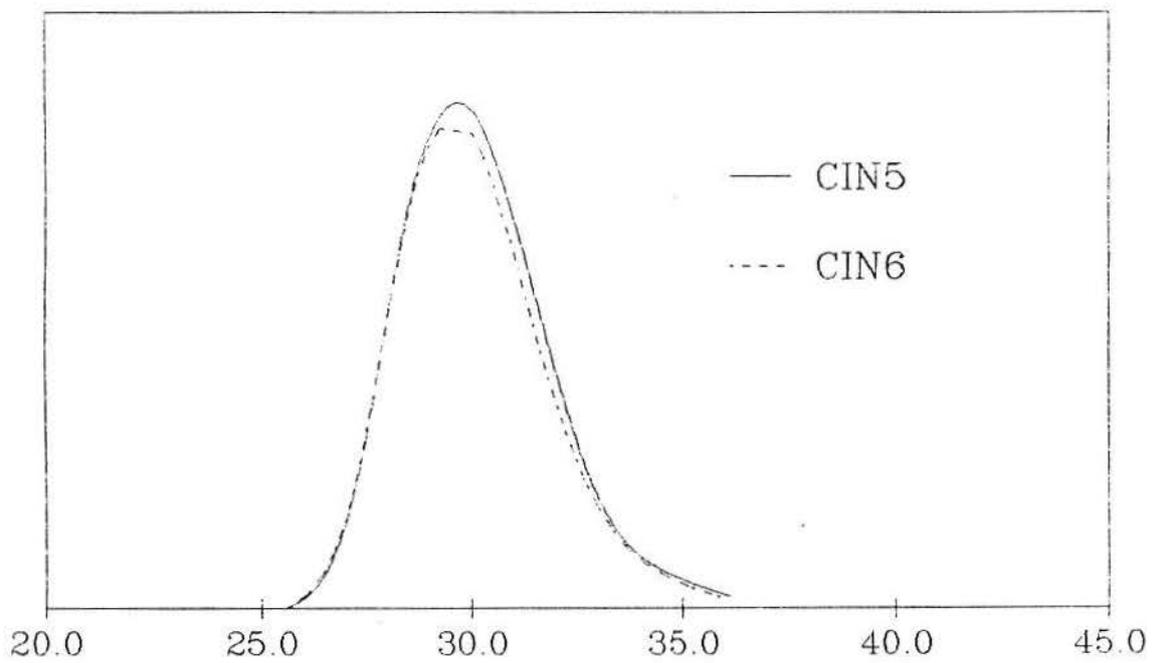
(a)

Intensidade Relativa



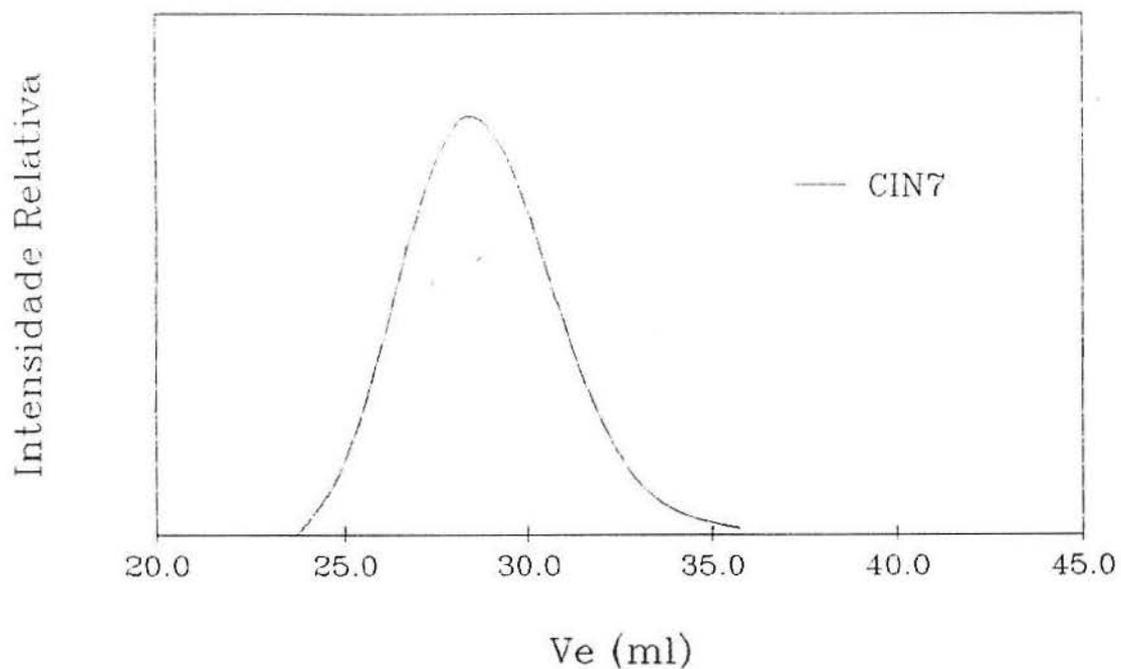
(b)

Intensidade Relativa



-Ve (ml)

(c)



(d)

FIGURA 24: (a), (b), (c) e (d) Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM em éter de petróleo via radical livre.

	CIN1	CIN2	CIN3	CIN4	CIN5	CIN6	CIN7
$\bar{M}_n$	59.000	60.000	54.000	67.000	69.000	72.000	110.000
$\bar{M}_w$	114.000	110.000	94.000	120.000	122.000	126.000	229.000
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1,92	1,82	1,73	1,79	1,76	1,73	2,08

TABELA 4: Resultados de GPC para a polimerização em solução via radical livre do 2,6DMFM.

APÊNDICE III:

\*ESPECTROS DE RMN-H<sup>1</sup>:

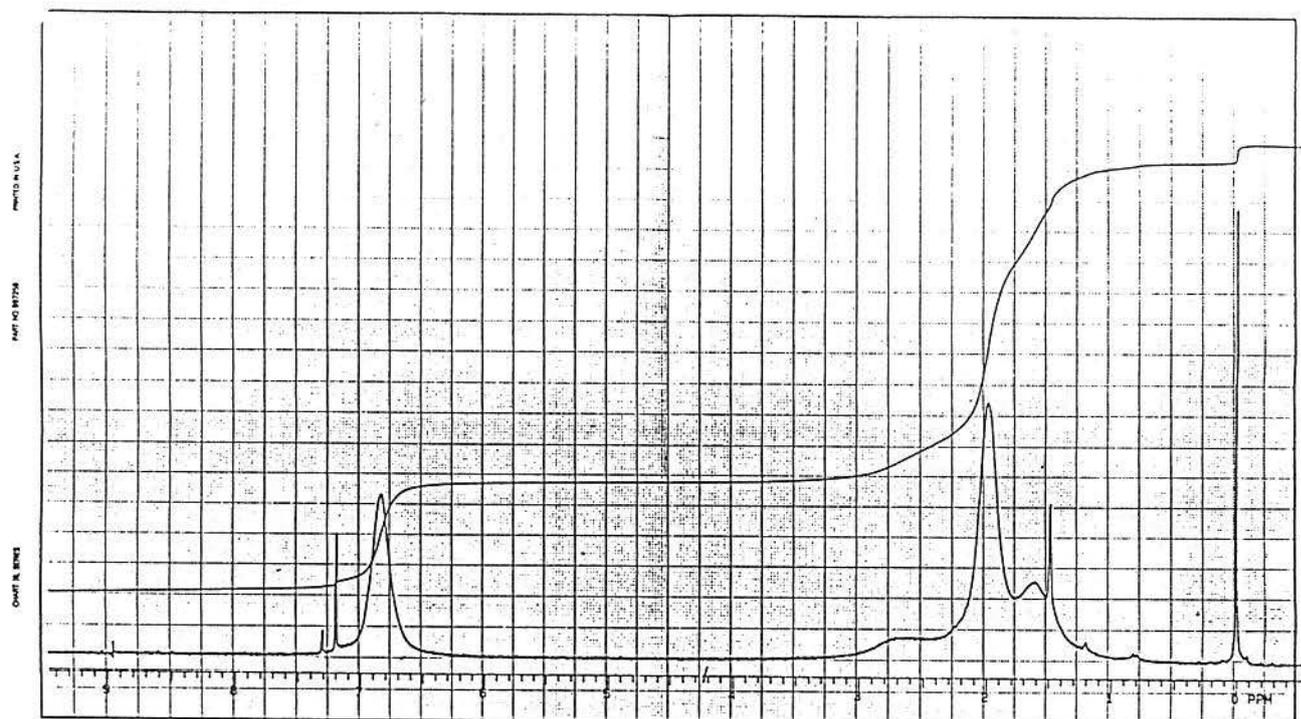


FIGURA 25: Espectro de RMN-H<sup>1</sup> em CDCl<sub>3</sub> para o 2,6PDMFM em massa via radical livre.

- Deslocamento químico ( $\delta =$  ppm): 6,5-7,0 (s, 3H<sub>arom.</sub>); 2,4-2,9 (s, 2H ref.ao CH<sub>2</sub>); 2,1-2,2 (s, 6H ref. ao CH<sub>3</sub><sub>arom.</sub>) e 1,5-1,8 (s, 3H ref.ao CH<sub>3</sub>).

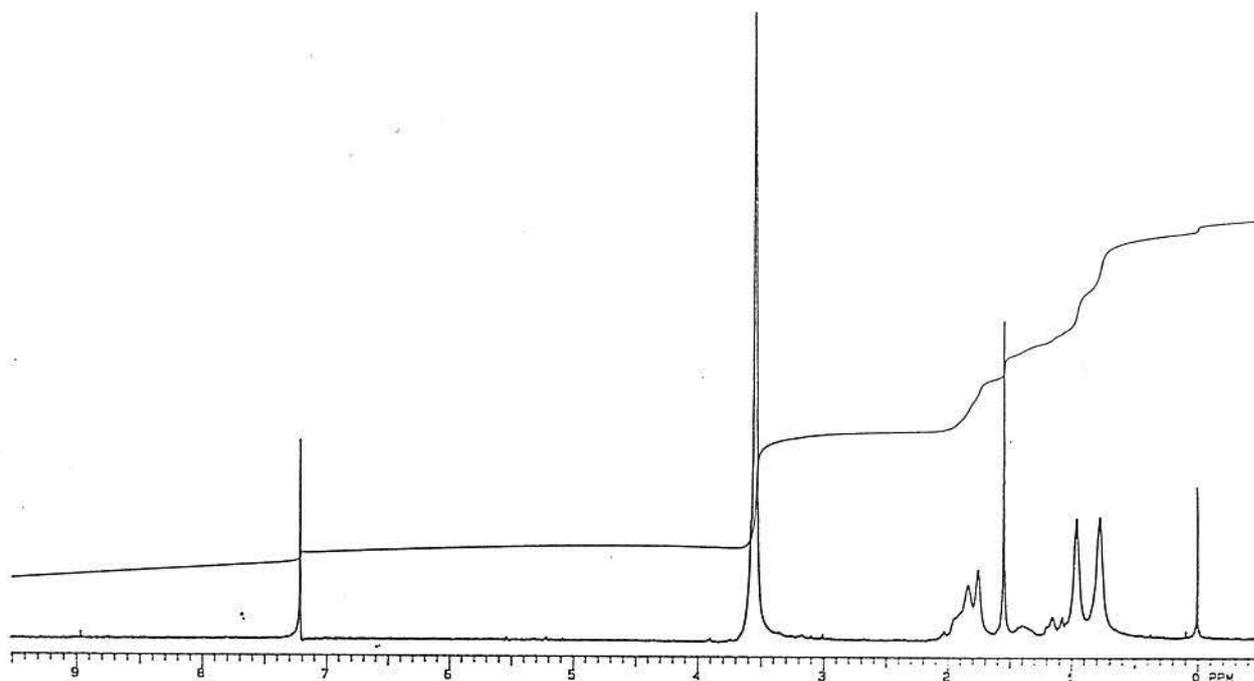


FIGURA 26: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o PMMA em massa via radical livre.

- Deslocamento químico ( $\delta^m =$  ppm): 3,5-3,6 (s, 3H ref.ao  $OCH_3$ );  
1,7-2,0 (2s, 2H ref.ao  $CH_2$ ) e 0,7-1,0 (2s, 3H ref.ao  $CH_3$ ).

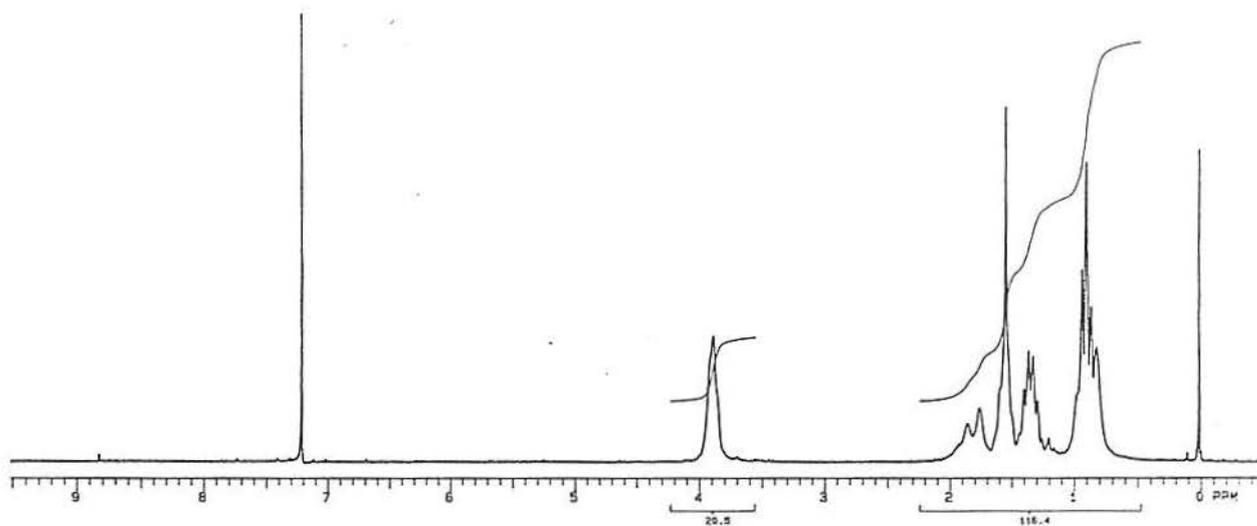


FIGURA 27: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o PMBU em massa via radical livre.

- Deslocamento químico ( $\delta =$  ppm): 3,8-4,0 (s, 2H ref.ao  $OCH_2$ ); 1,7-2,0 (2s, 2H ref.ao  $CH_2$ ); 1,2-1,5 (m, 4H ref.ao  $CH_2$ ); 0,7-1,0 (t, 3H ref.ao  $CH_3$  e s, 3H ref.ao  $CH_3$ ).

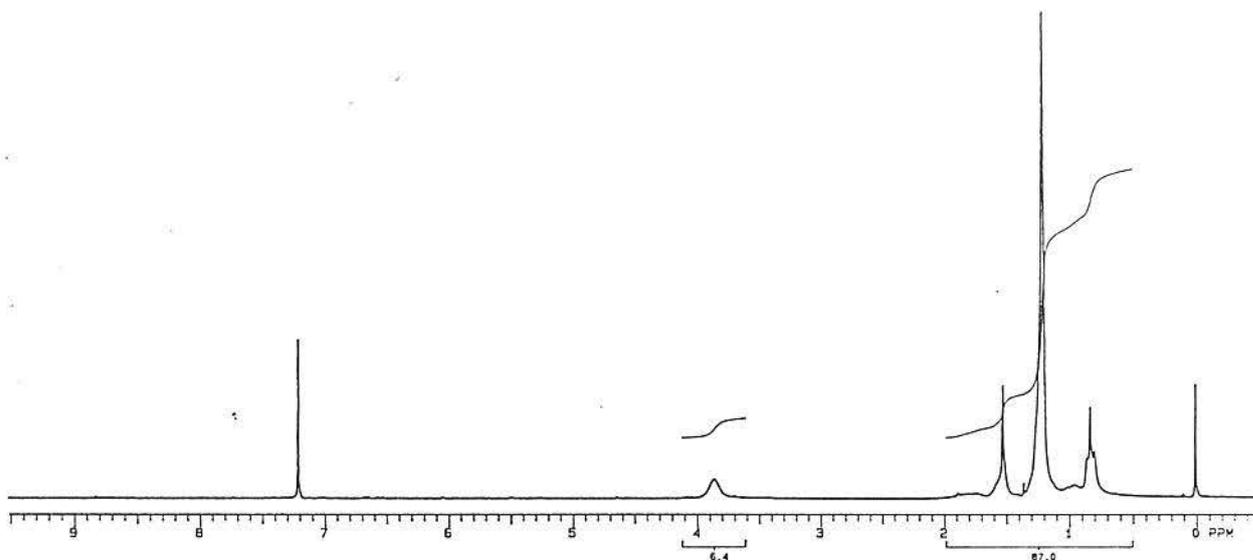


FIGURA 28: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o PMLAU em massa via radical livre.

- Deslocamento químico ( $\delta^m =$  ppm): 3,8-4,0 (s, 2H ref.ao  $OCH_2$ ); 1,7-2,0 (s, 2H ref.ao  $CH_2$ ); 1,1-1,4 (s, 18H ref.ao  $CH_2$ ); 0,9-1,1 (s, 3H ref.ao  $CH_3$ ) e 0,7-0,9 (t, 3H ref.ao  $CH_3$ ).

Devido ao alargamento característico dos picos dos copolímeros nos espectros de RMN- $H^1$ , além de sua taticidade, assinalou-se as regiões com melhor resolução e separação para cada mero que foram utilizadas para a determinação das suas composições (item 2.9.3):

2,6DMFM: 7,0 ppm (s, 3H<sub>arom.</sub>)

MMA: 3,5 ppm (s, 3H ref.ao OCH<sub>3</sub>)

MBU: 3,5-4,0 ppm (s, 2H ref.ao CH<sub>2</sub>)

MLAU: 3,5-4,0 ppm (s, 2H ref.ao CH<sub>2</sub>)

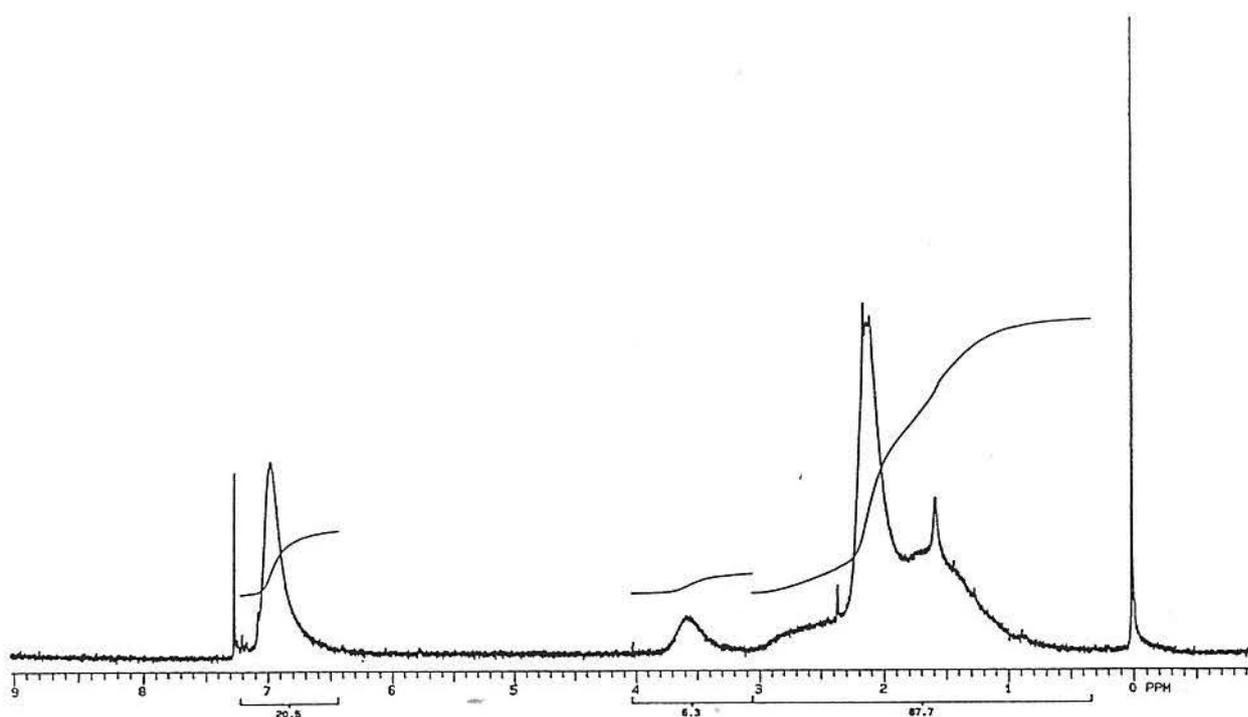


FIGURA 29: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via radical livre (80% 2,6DMFM).

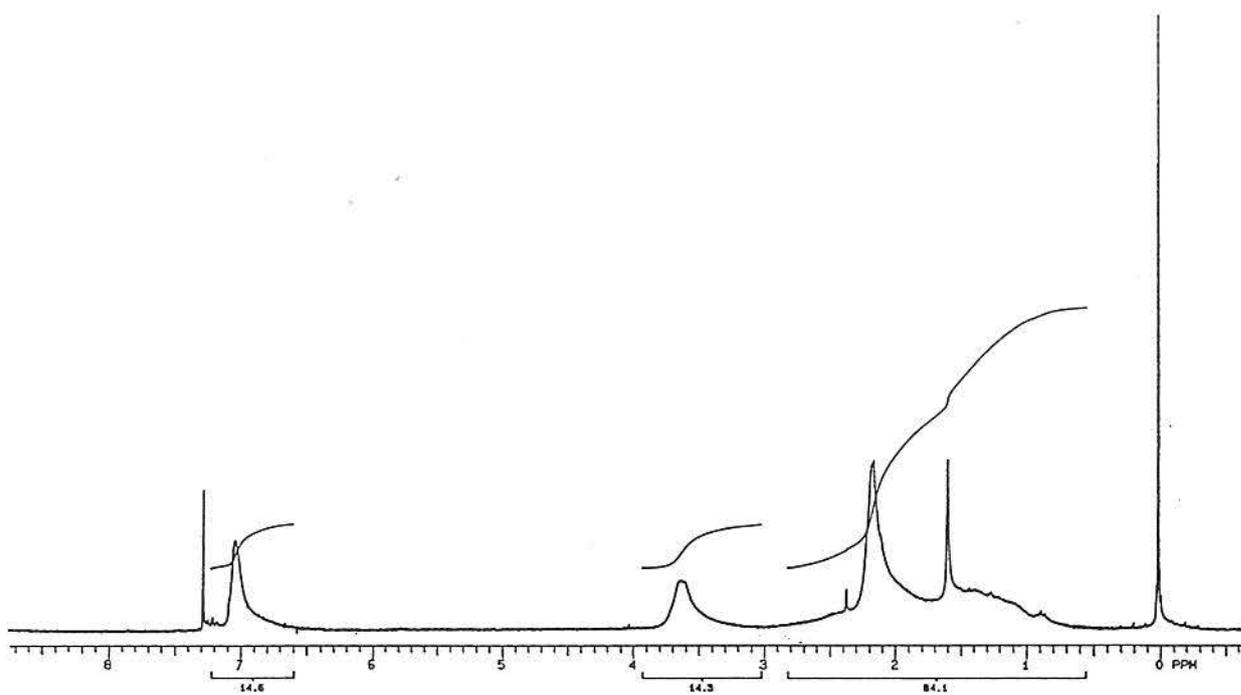


FIGURA 30: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre (60% 2,6DMFM).

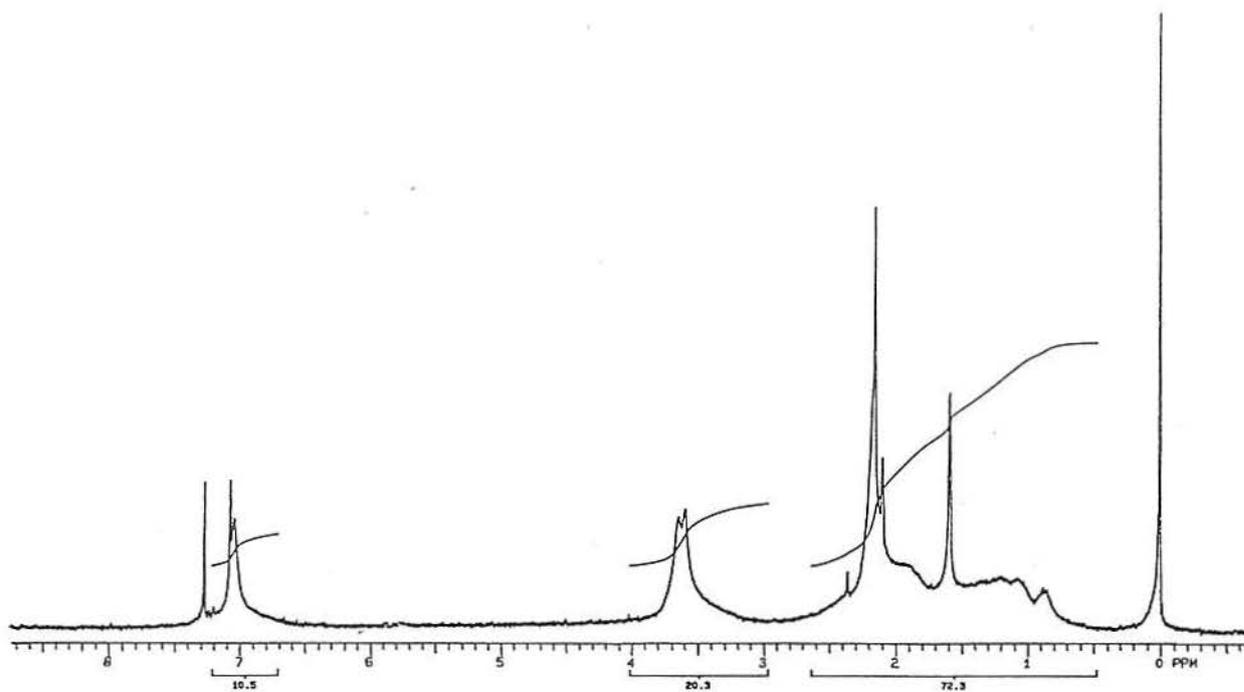


FIGURA 31: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre (40% 2,6DMFM).

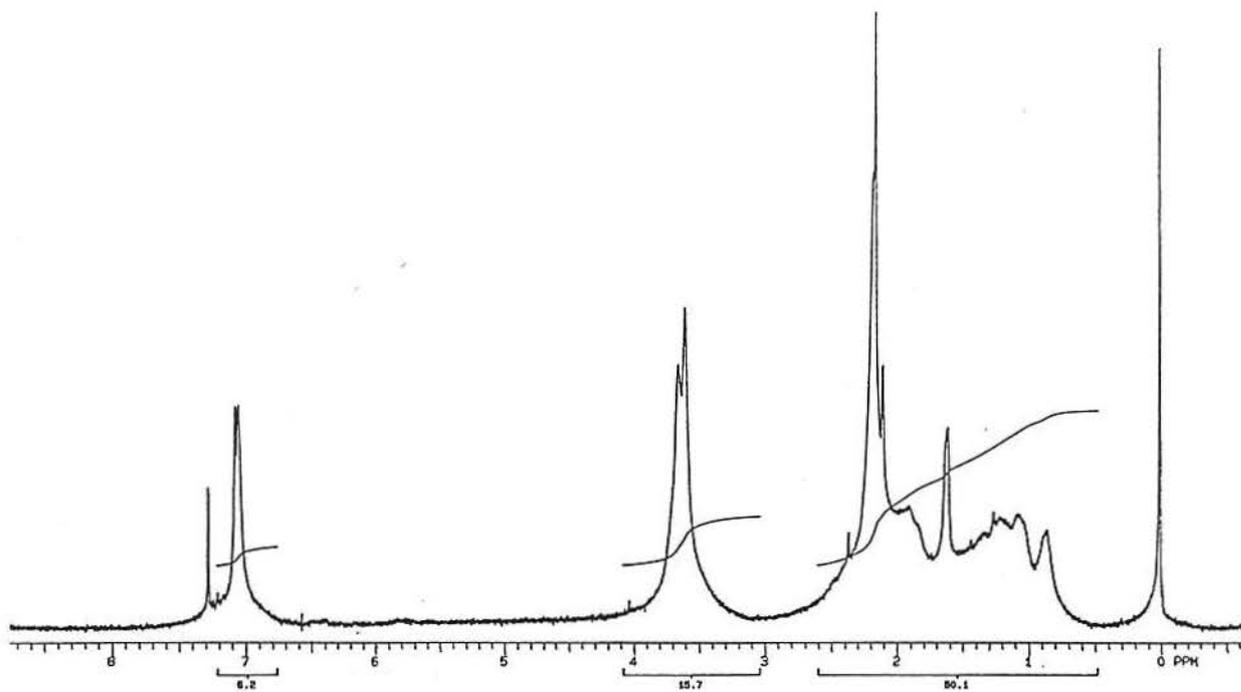


FIGURA 32: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre (30% 2,6DMFM).

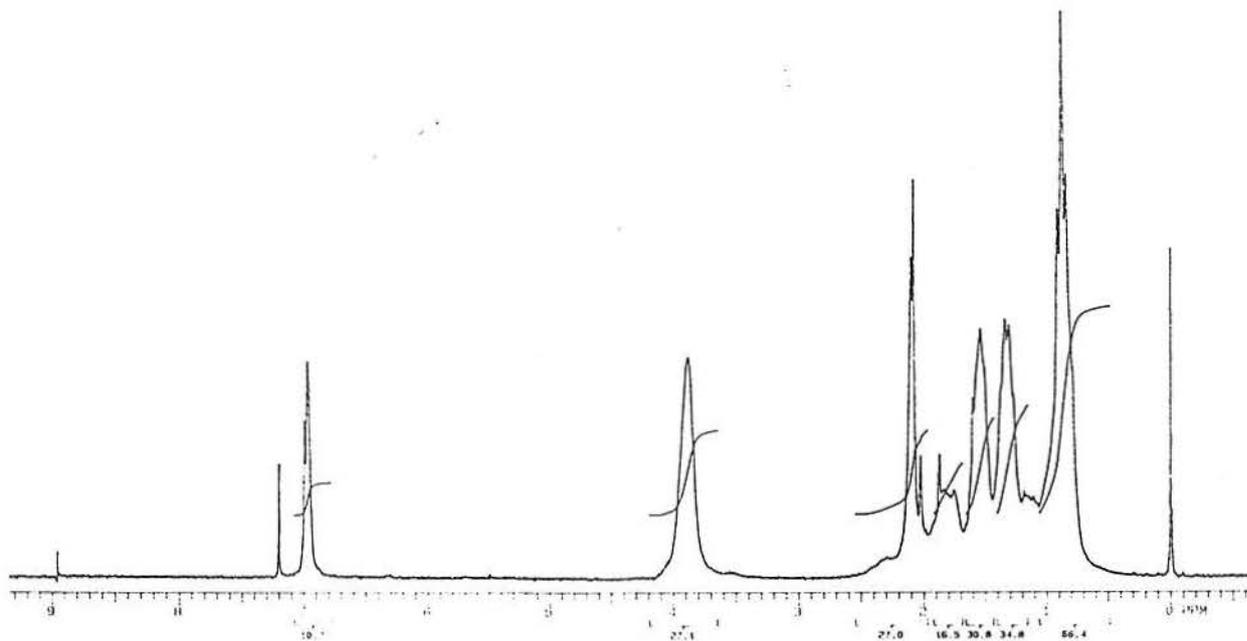


FIGURA 33: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre (20% 2,6DMFM).

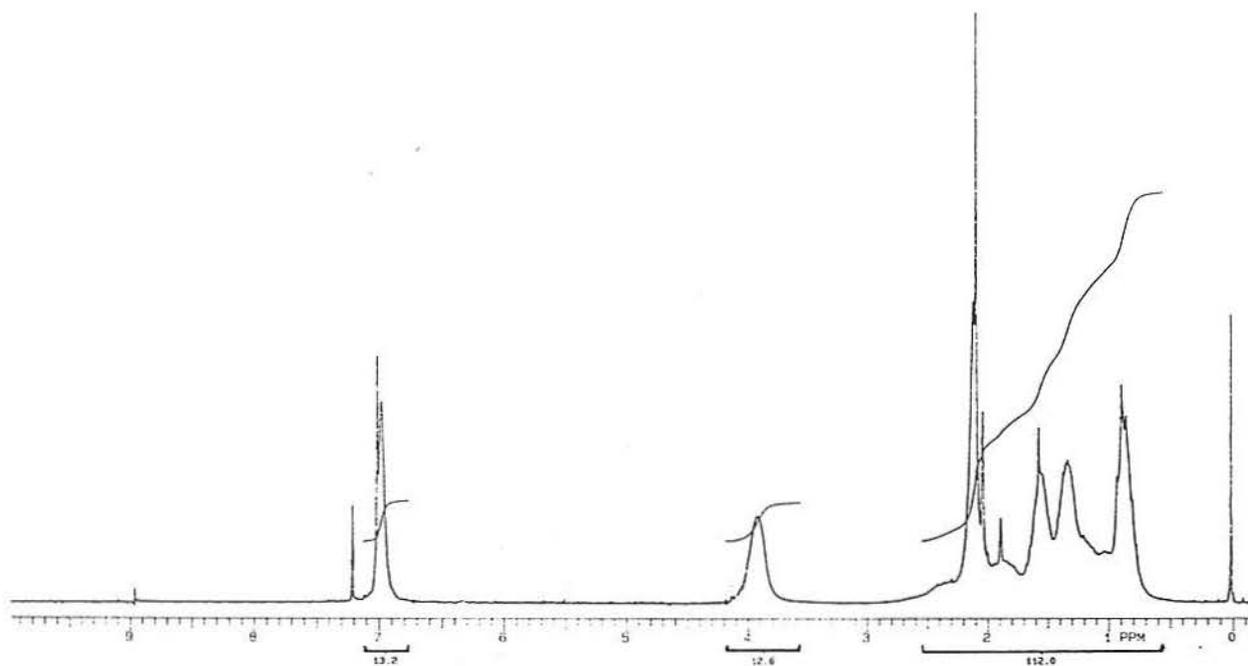


FIGURA 34: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical live (40% 2,6DMFM).

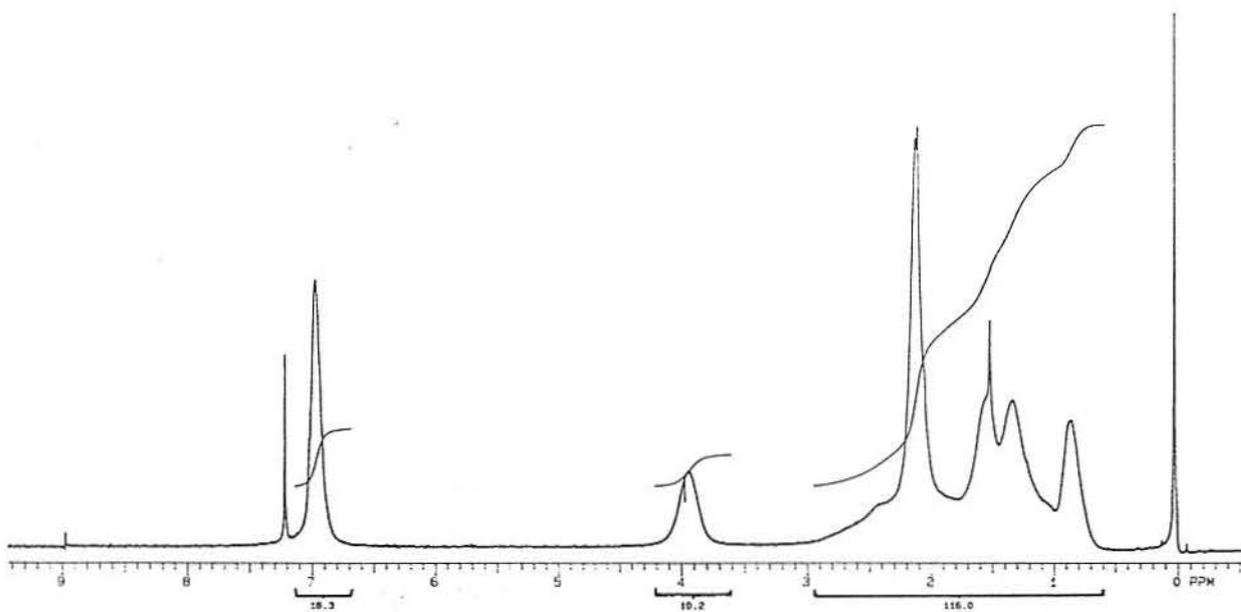


FIGURA 35: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre (60% 2,6DMFM).

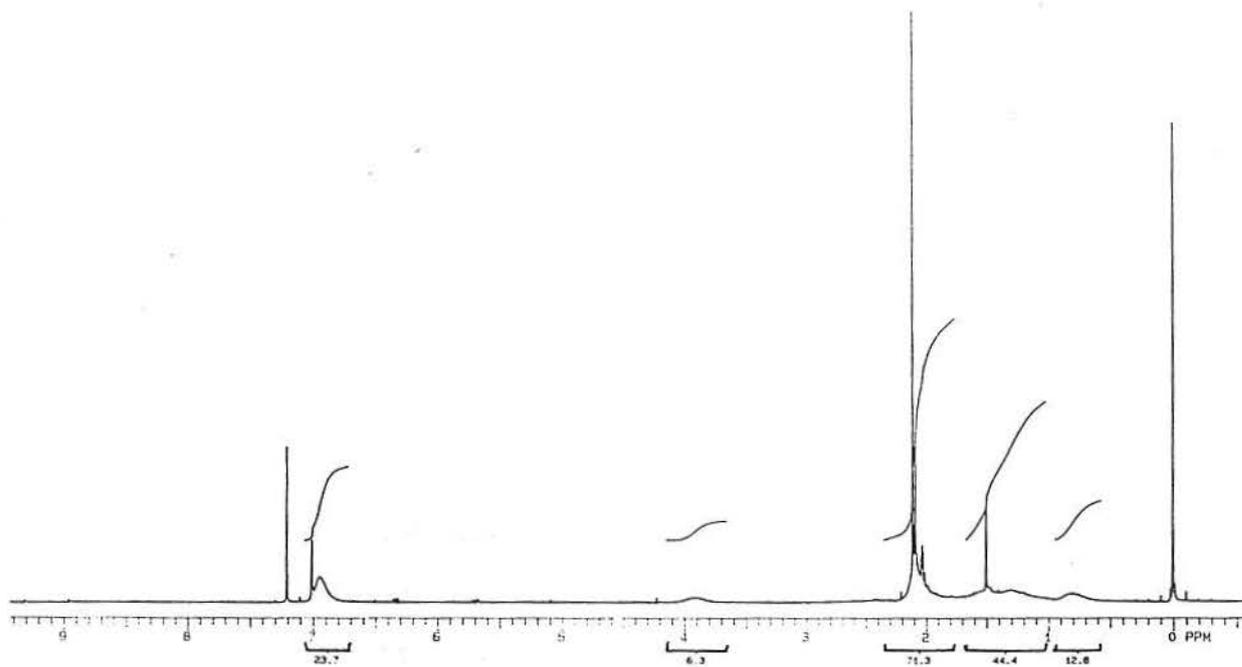


FIGURA 36: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre (70% 2,6DMFM).

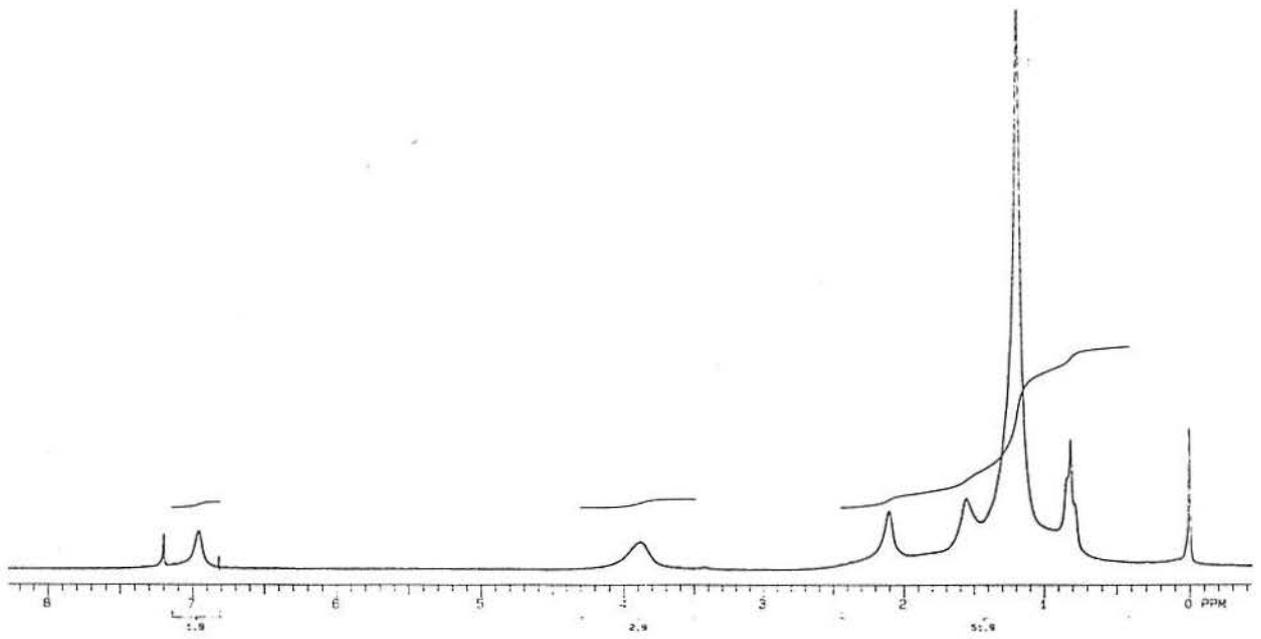


FIGURA 37: Espectro de RMN- $H^1$  e  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre (20% 2,6DMFM).

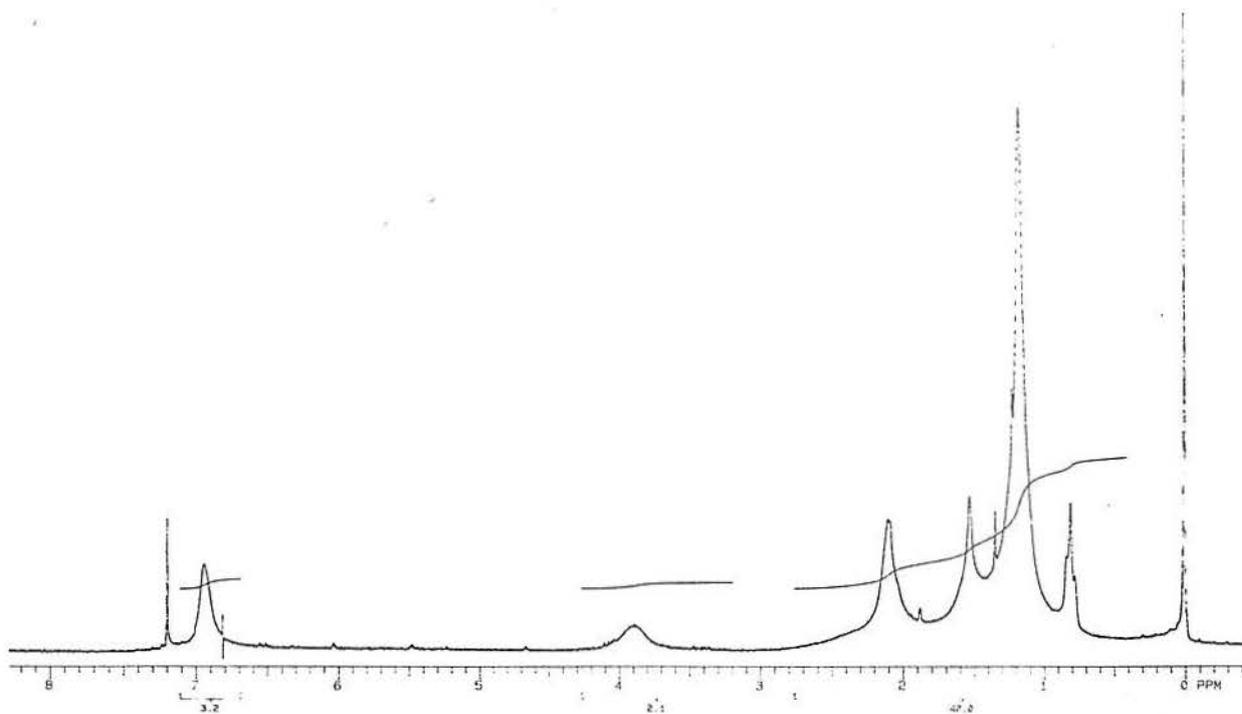


FIGURA 38: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre (40% 2,6DMFM).

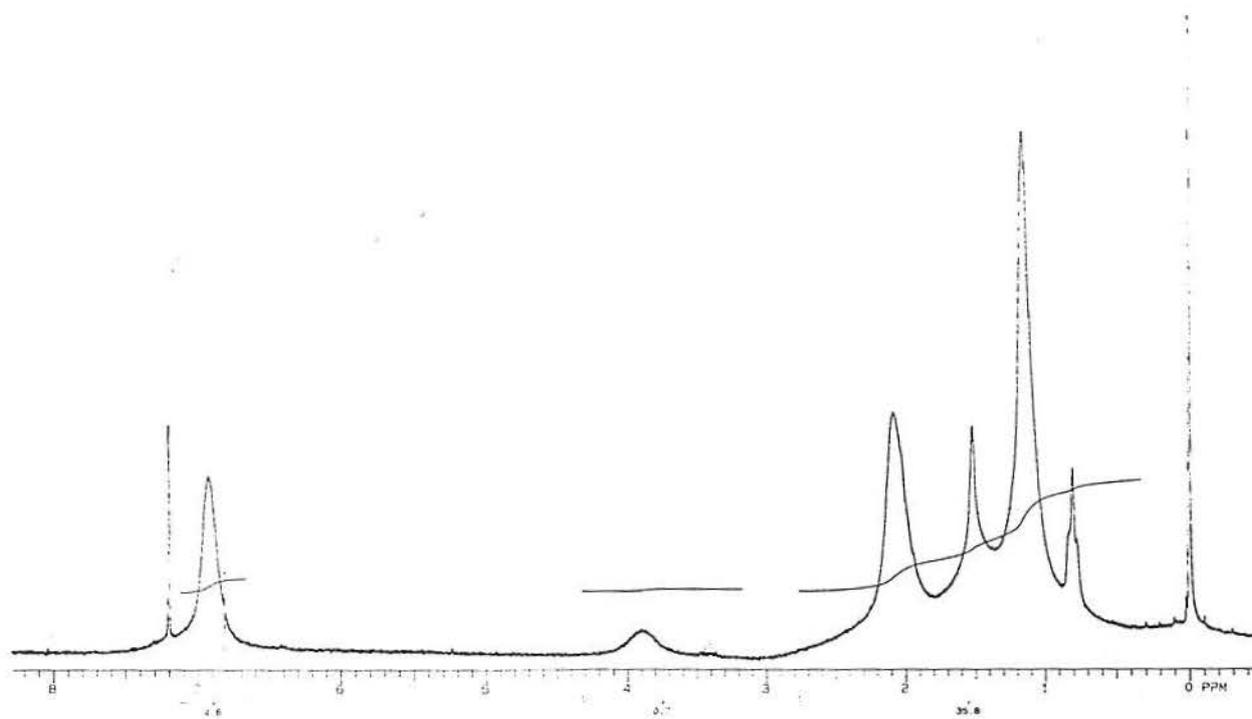


FIGURA 39: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre (60% 2,6DMFM).

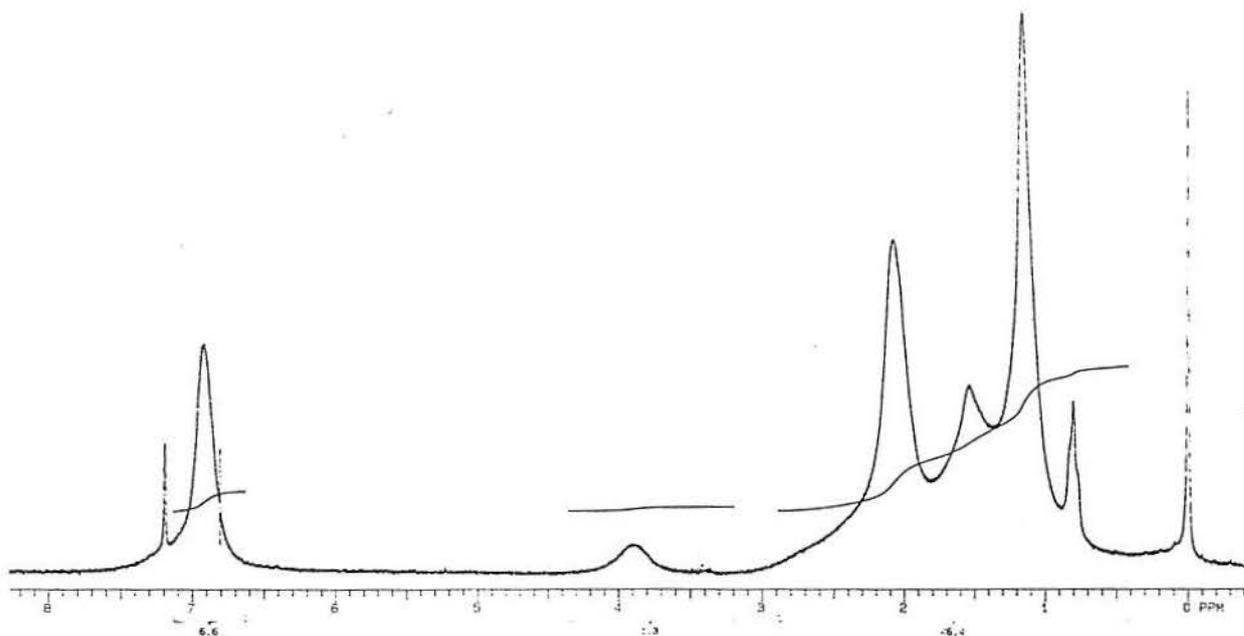


FIGURA 40: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre (70% 2,6DMFM).

APÊNDICE IV:

\*CURVAS DE DSC:

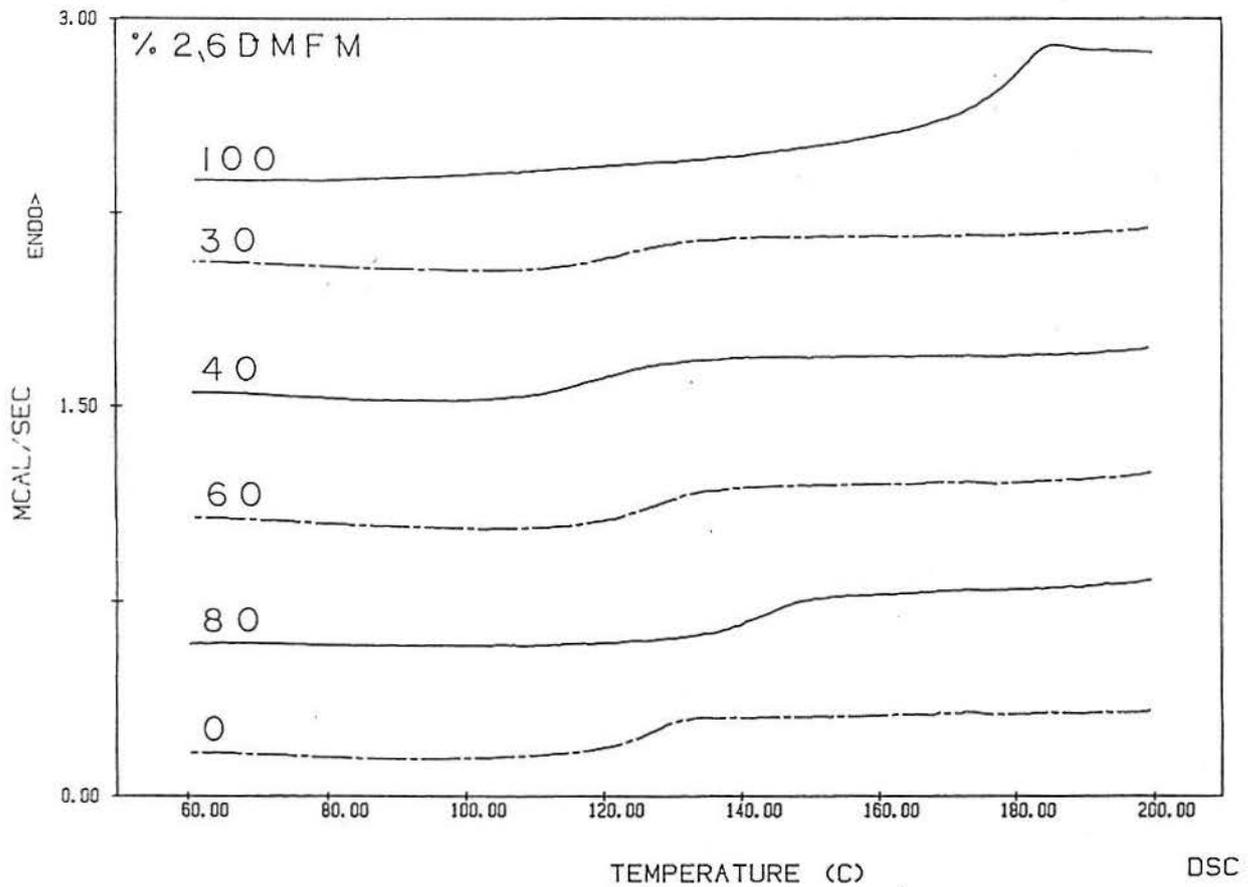


FIGURA 41: Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

\*2,6DMFM/MMA:

% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	178
30	123
40	118
60	126
80	141
0	124

TABELA 17: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre.

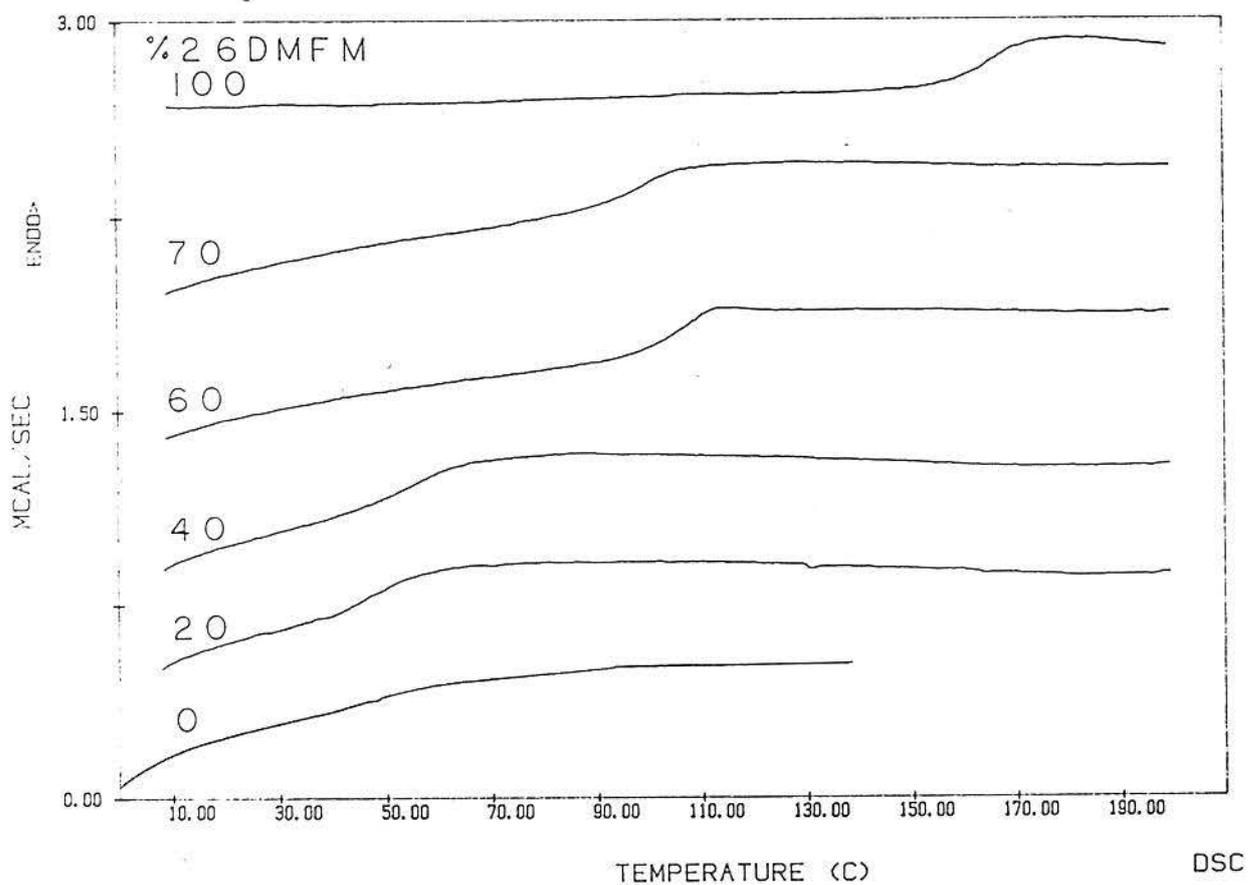
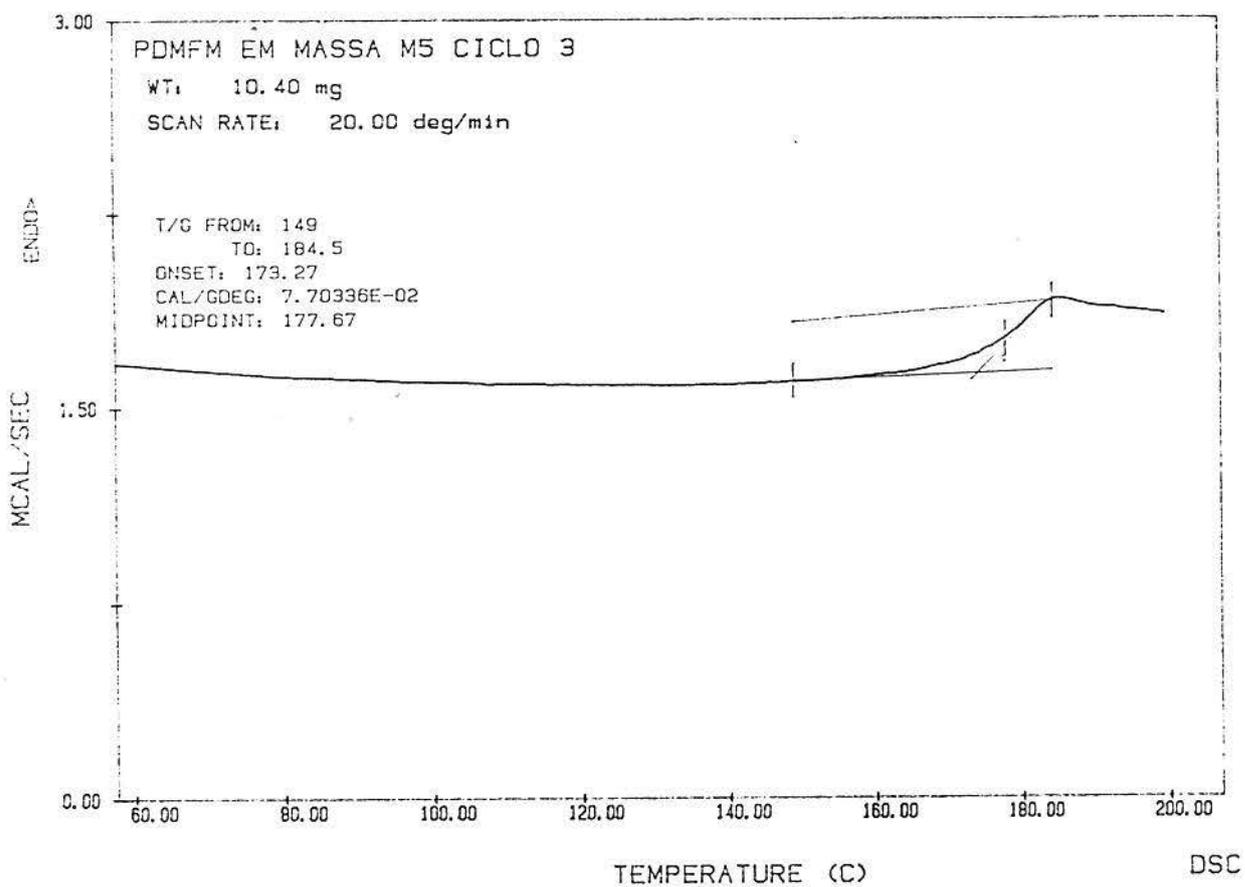


FIGURA 42: Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

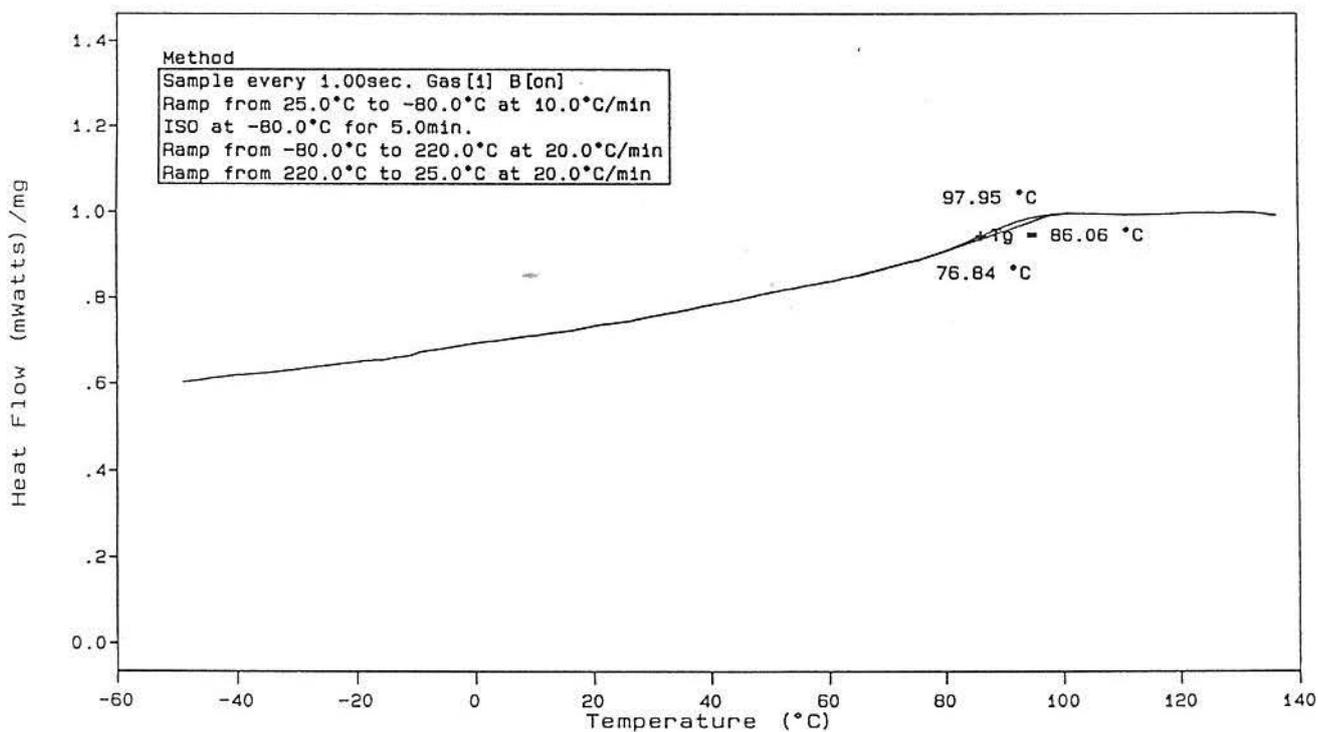
\*2,6DMFM/MBU:

% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	164
70	96
60	104
40	53
20	46
0	26

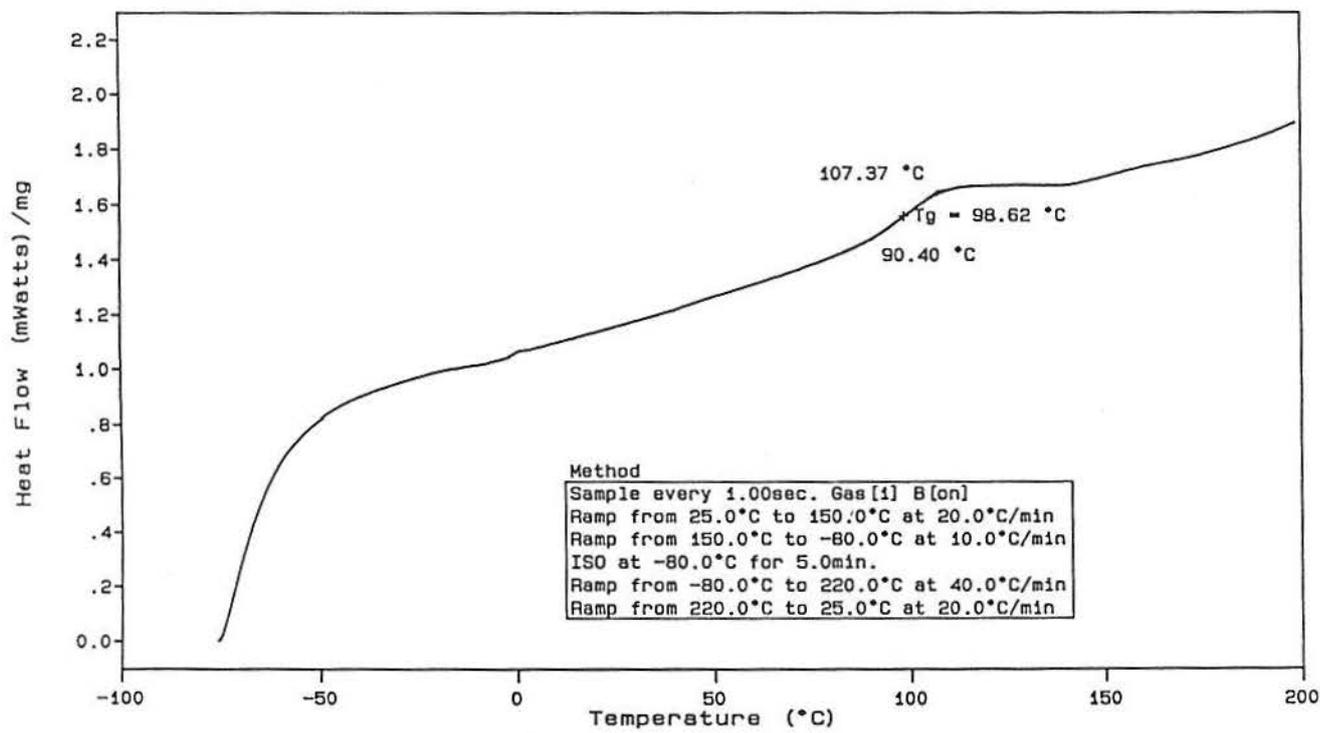
TABELA 18: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMM/MBU em massa via radical livre.



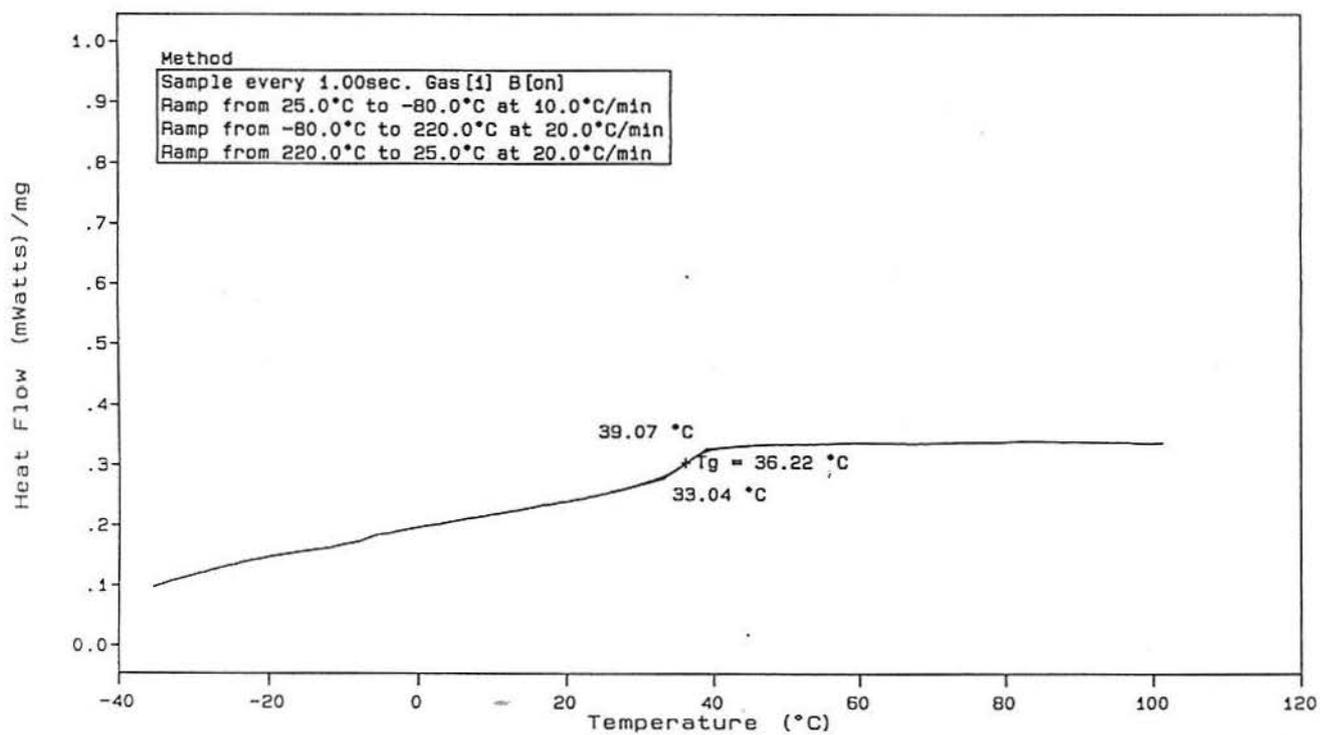
(a)



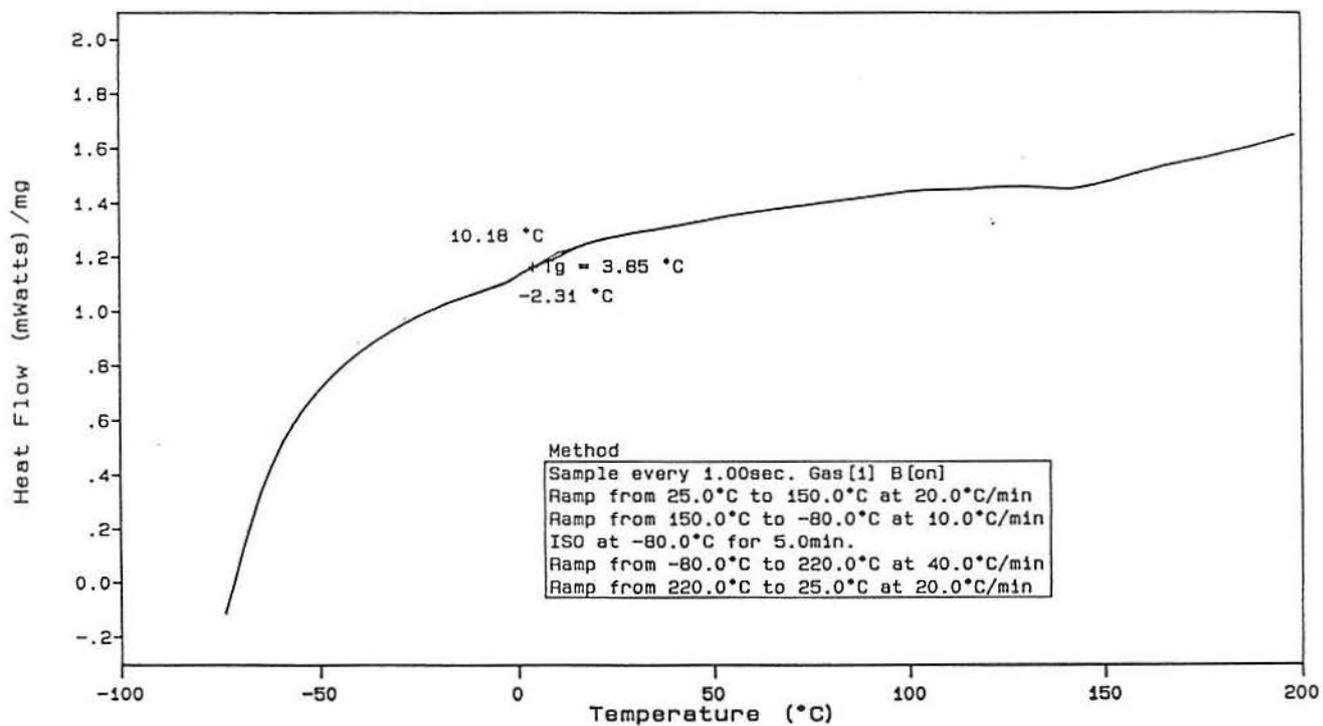
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA 43: (a), (b), (c), (d), e (e) Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre.

\*2,6DMFM/MLAU:

% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	178 (a)
70	86 (b)
60	99 (c)
40	36 (d)
20	4 (e)
0	-65 <sup>99</sup>

TABELA 19: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre.

\*CURVAS DE TGA:

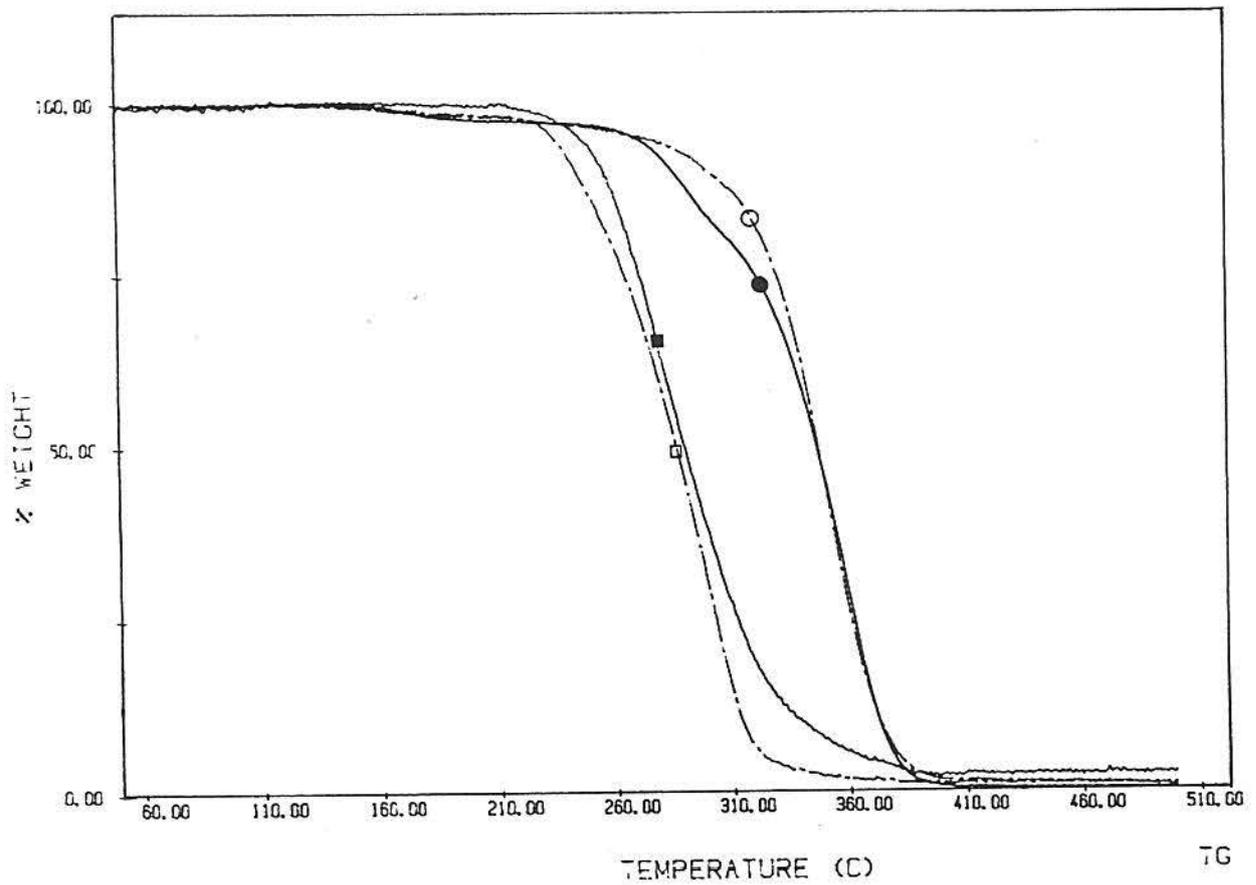


FIGURA 44: Curvas de TGA para o 2,6PDMFM, PMMA, PMBU e PMLAU em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

	2,6PDMFM	PMMA	PMBU	PMLAU
TDi (°C)	324 ○	320 ●	264 ■	260 □

TABELA 20: Valores de TDi (°C) para o 2,6PDMFM, PMMA, PMBU e PMLAU em massa via radical livre.

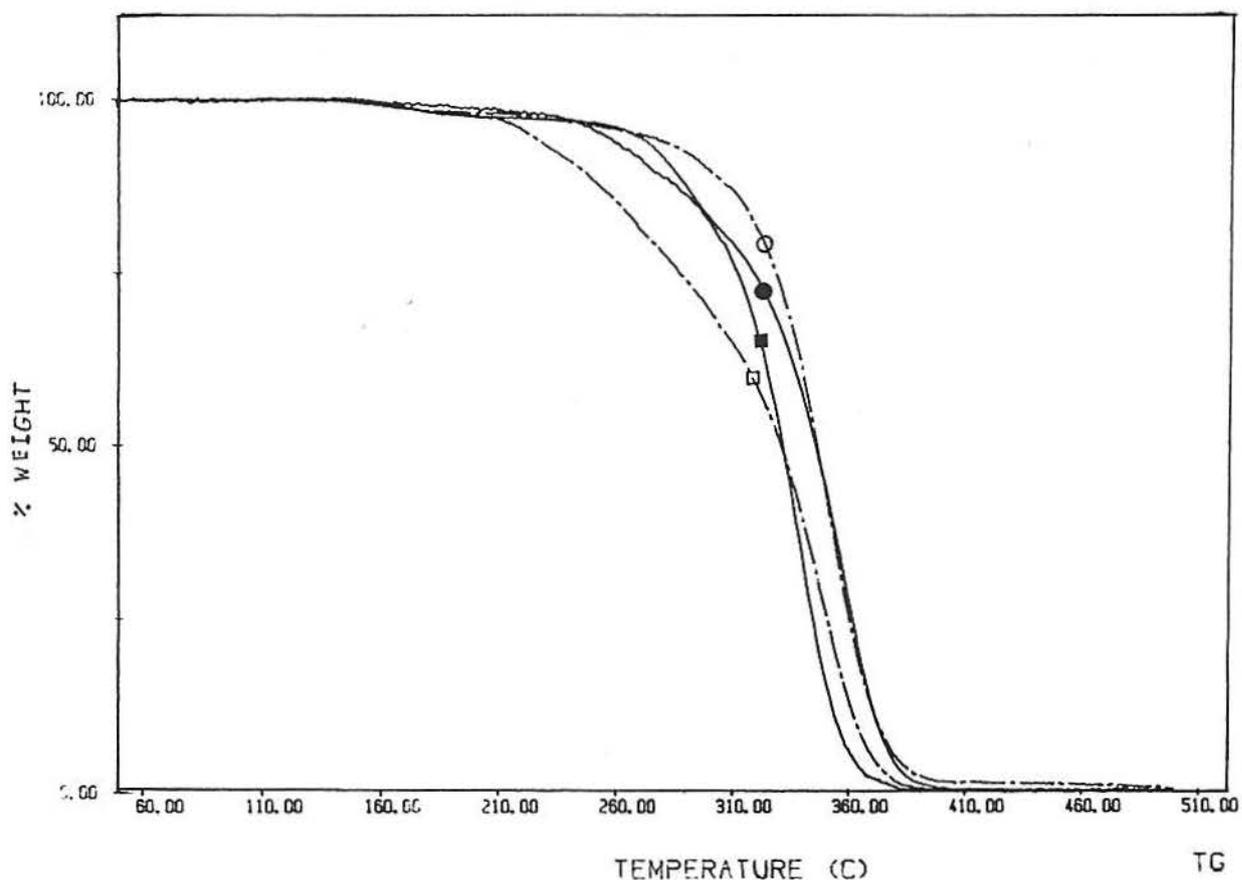


FIGURA 45: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

\*2,6DMFM/MMA:

% 2,6DMFM	TDi (°C)
○ 100	324
□ 80	314
● 30	306
■ 0	320

TABELA 21: Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MMA em massa via radical livre.

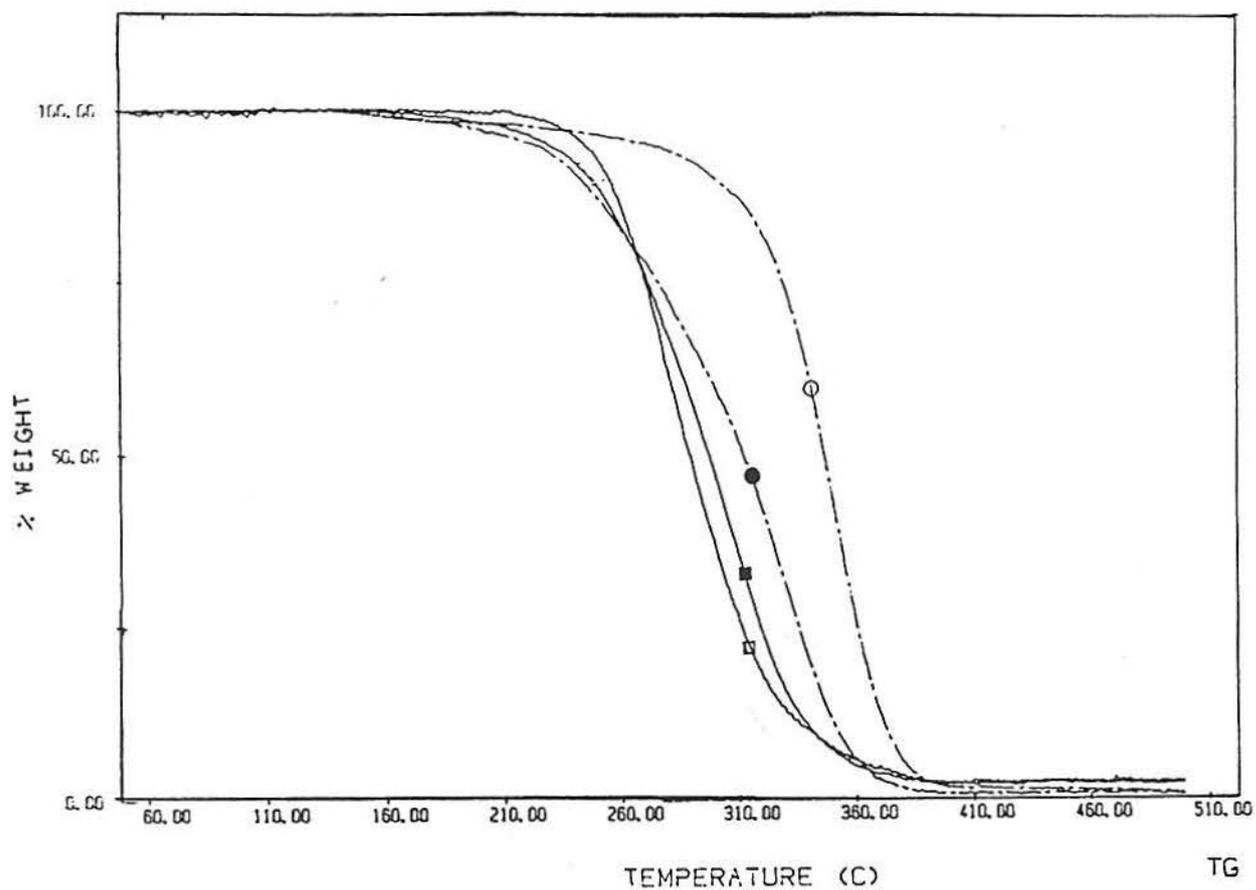


FIGURA 46: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

\*2,6DMFM/MBU:

% 2,6DMFM	TDi (°C)
○ 100	324
■ 20	258
● 70	273
□ 0	264

TABELA 22: Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MBU em massa via radical livre.

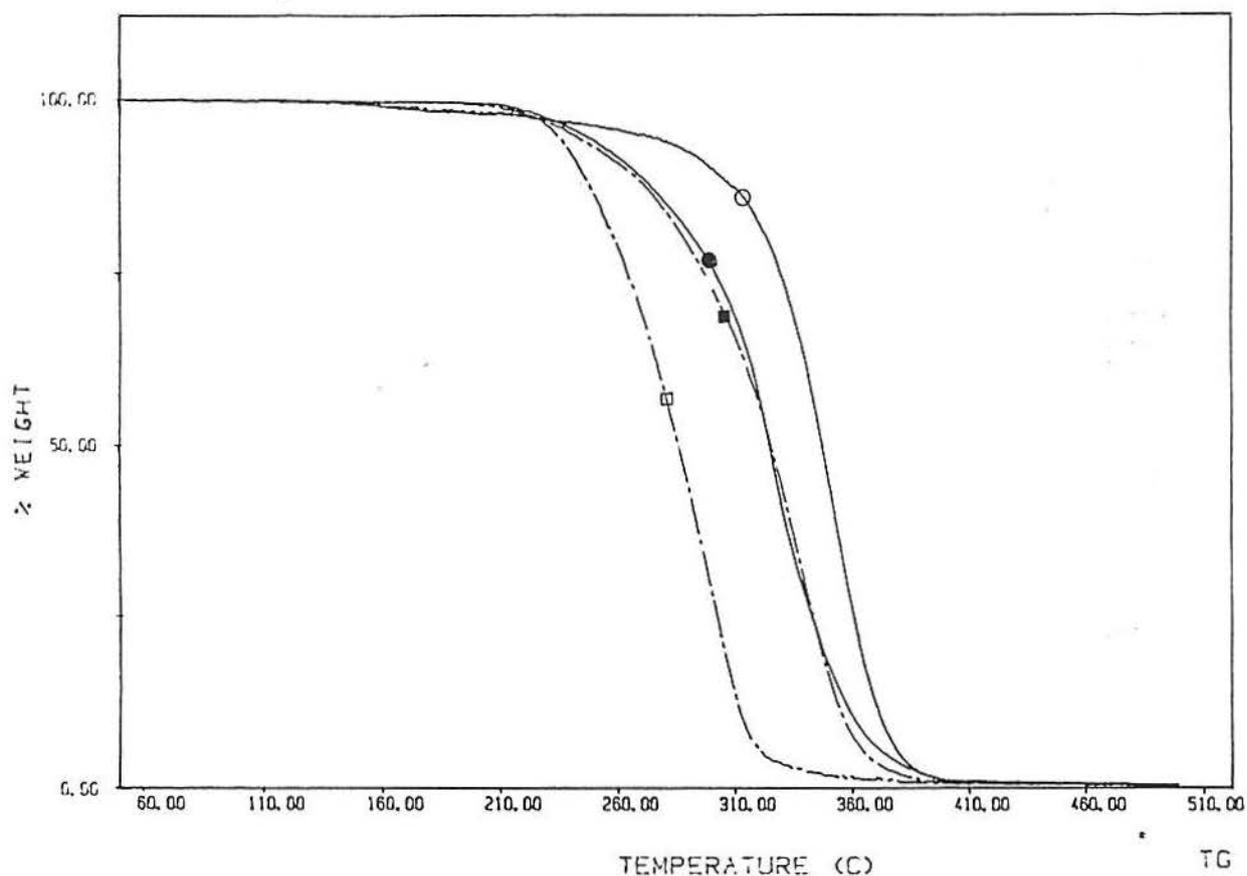


FIGURA 47: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

\*2,6DMM/MLAU:

% 2,6DMFM	TDi (°C)
○ 100	324
● 20	291
■ 70	289
□ 0	260

TABELA 23: Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MLAU em massa via radical livre.

APÊNDICE V:

\*CURVAS DE GPC:

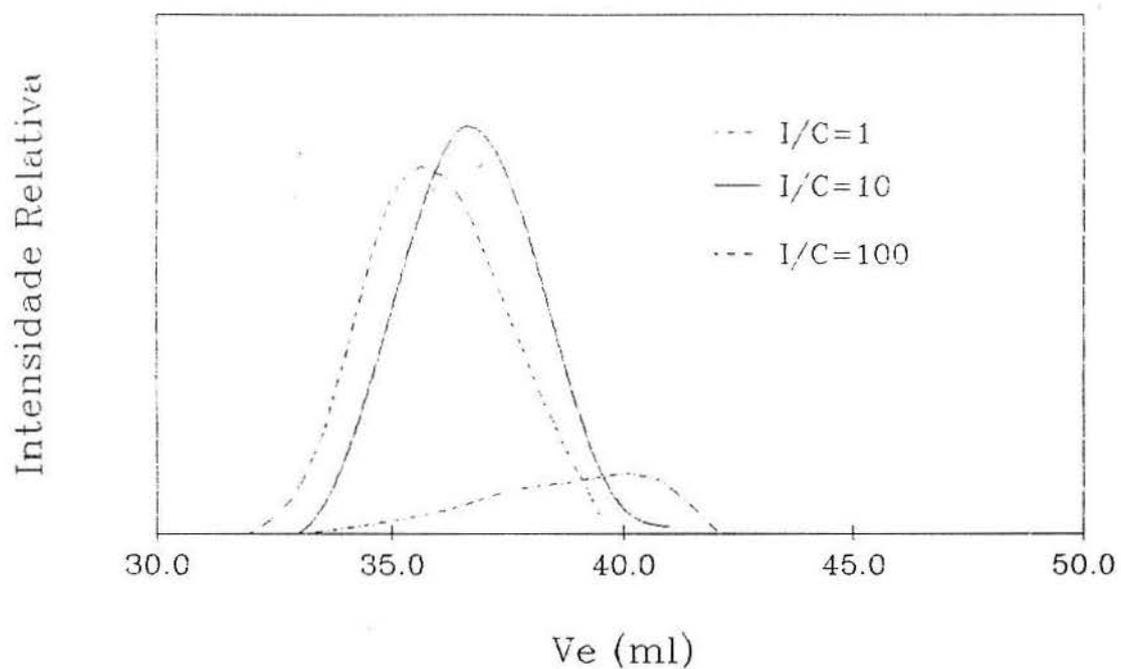


FIGURA 48: Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM via GTP com diferentes I/C na presença de TBF.

I/C	$\bar{M}_{\text{nteórico}}$	$\bar{M}_{\text{nexp.}}$	$\bar{M}_{\text{wexp.}}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	3360	2000	4000	1,72
10	3360	5000	7000	1,42
100	3360	7000	10000	1,42

TABELA 24: Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBF em diferentes I/C.

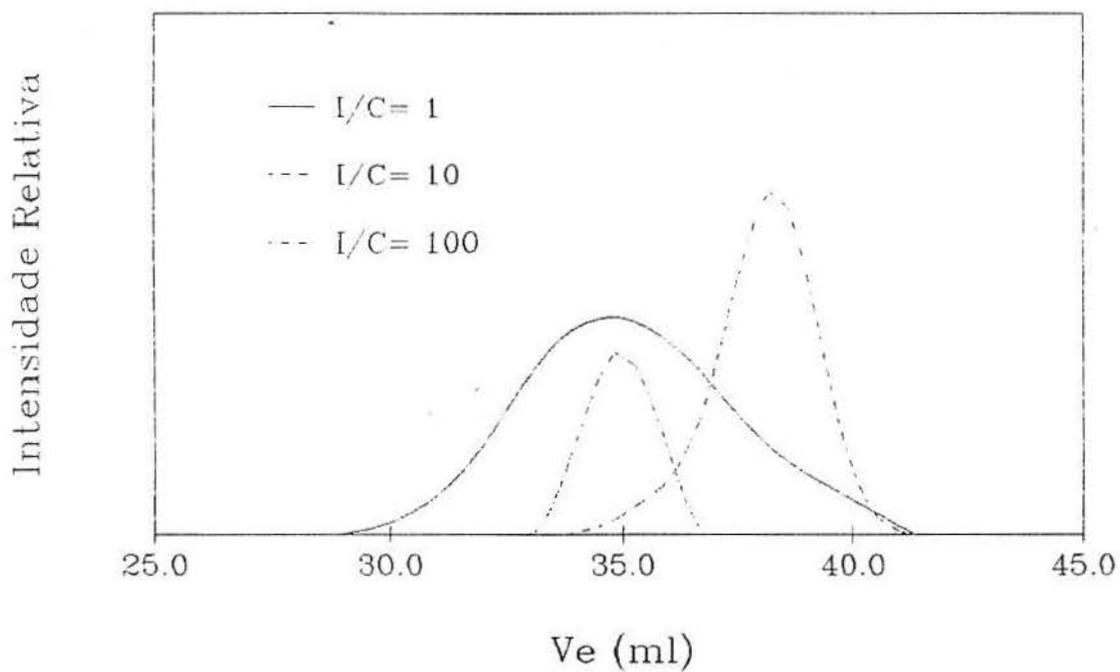


FIGURA 49: Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM via GTP com diferentes I/C na presença de TBB.

I/C	$\bar{M}_{\text{nteórico}}$	$\bar{M}_{\text{nexp.}}$	$\bar{M}_{\text{wexp.}}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	3360	8000	17000	2,21
10	3360	3000	4000	1,23
100	3360	12000	13000	1,10

TABELA 25: Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBB em diferentes I/C.

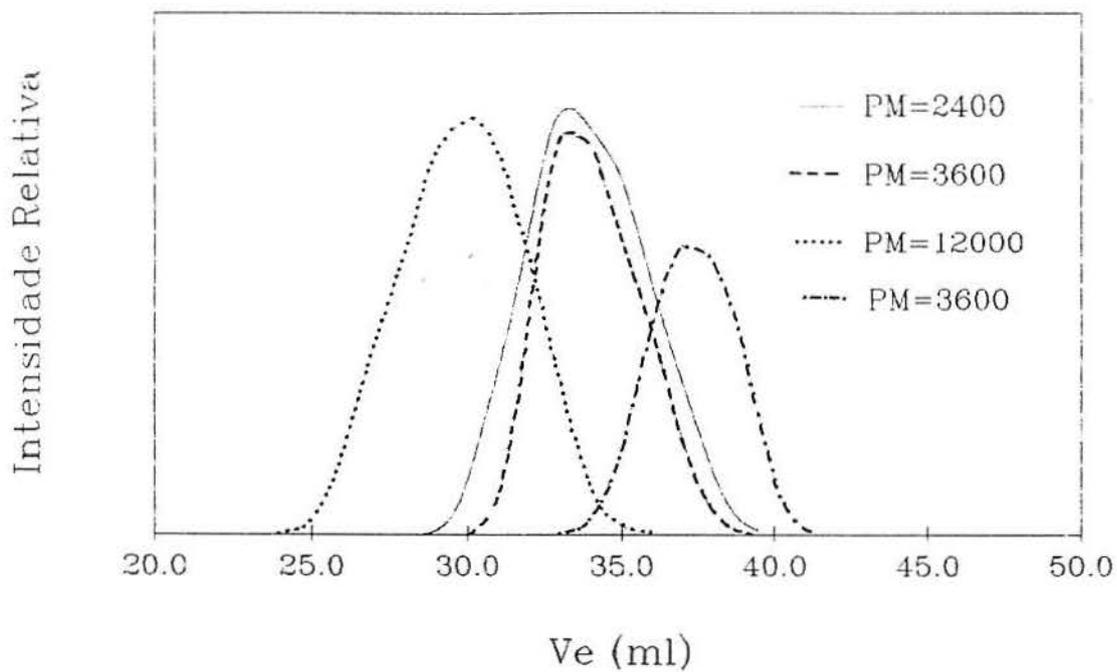


FIGURA 50: Curvas de GPC em THF e IR para o 2,6PDMFM via GTP com diferentes pesos moleculares na presença de TBF.

I/C	$\bar{M}_{\text{nteórico}}$	$\bar{M}_{\text{nexp.}}$	$\bar{M}_{\text{wexp.}}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
10	2400	15000	28000	1,94
10	3600	13000	22000	1,69
10	12000	13000	26000	2,01
100	3600	4000	6000	1,41

TABELA 26: Resultados de GPC para o 2,6PDMFM via GTP com TBF em diferentes pesos moleculares.

APÊNDICE VI:

\*ESPECTROS DE RMN- $H^1$ :

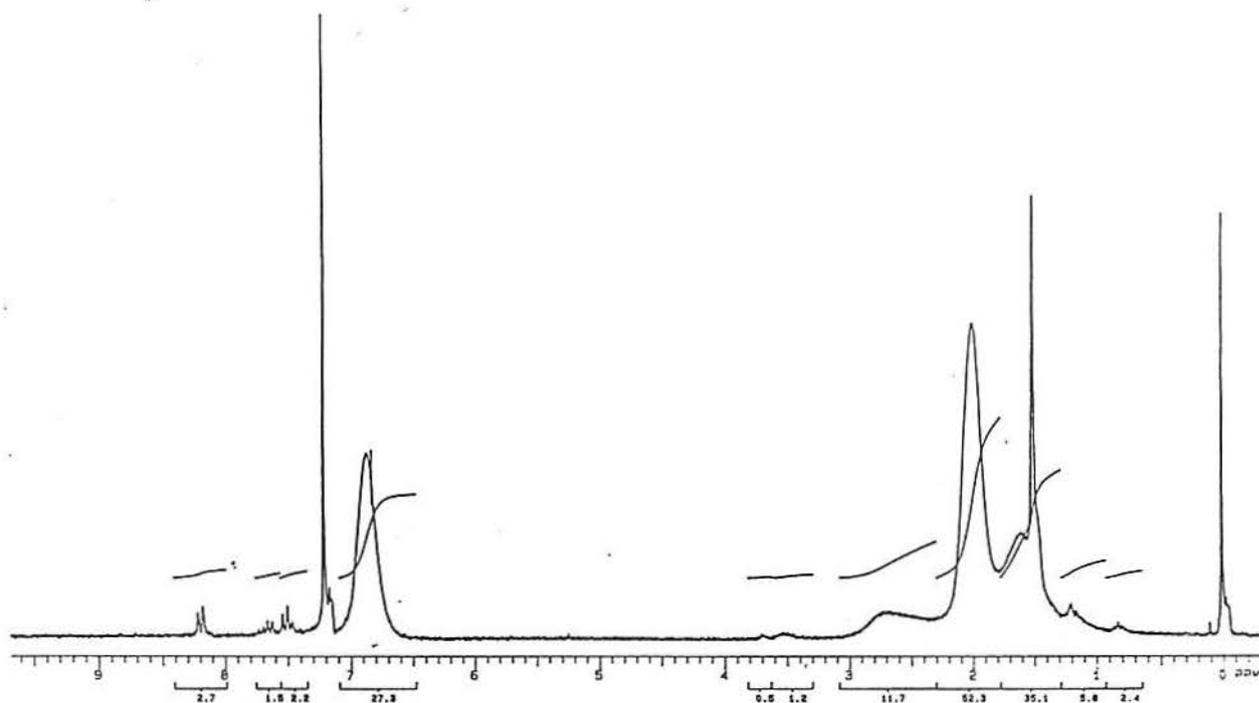


FIGURA 51: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6PDMFM via GTP.

- Deslocamento químico ( $\delta = \text{ppm}$ ): 6,7-7,1 (s, 3 $H_{\text{arom.}}$ ); 2,4-2,9 (s, 2H ref.ao  $CH_2$ ); 1,8-2,2 (s, 6H ref.ao  $CH_3_{\text{arom.}}$ ) e 1,5-1,7 (s, 3H ref.ao  $CH_3$ ).

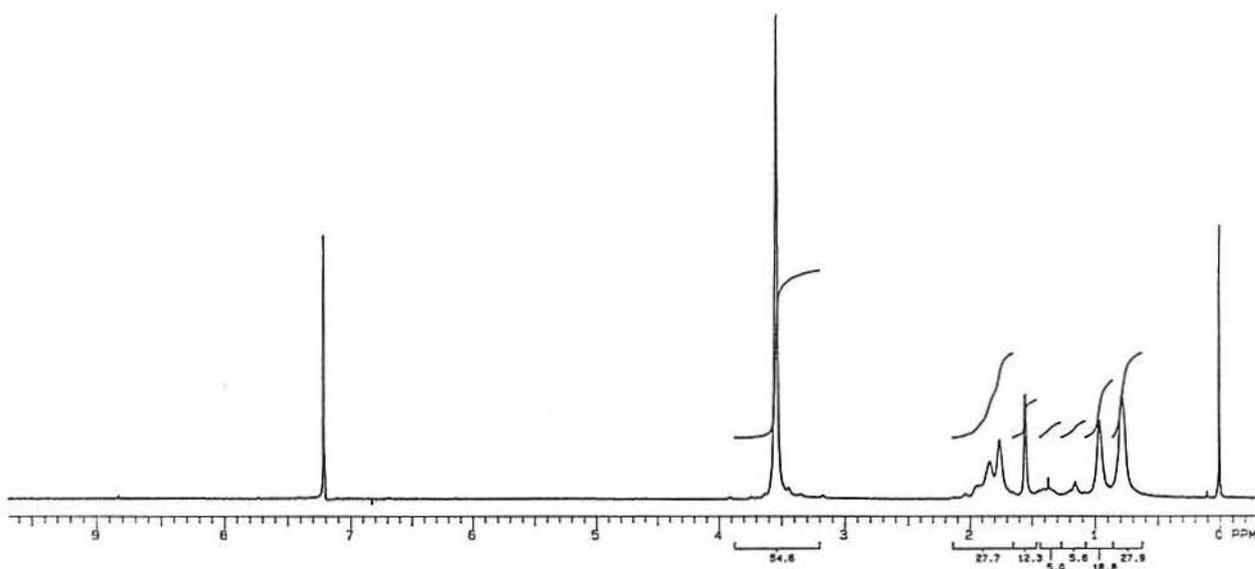


FIGURA 52: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o PMMA via GTP.

- Deslocamento químico ( $\delta =$  ppm): 3,5-3,6 (s, 3H ref.ao  $OCH_3$ );  
 1,7-2,0 (2s, 2H ref.ao  $CH_2$ ) e 0,7-1,0 (2s, 3H ref.ao  $CH_3$ ).

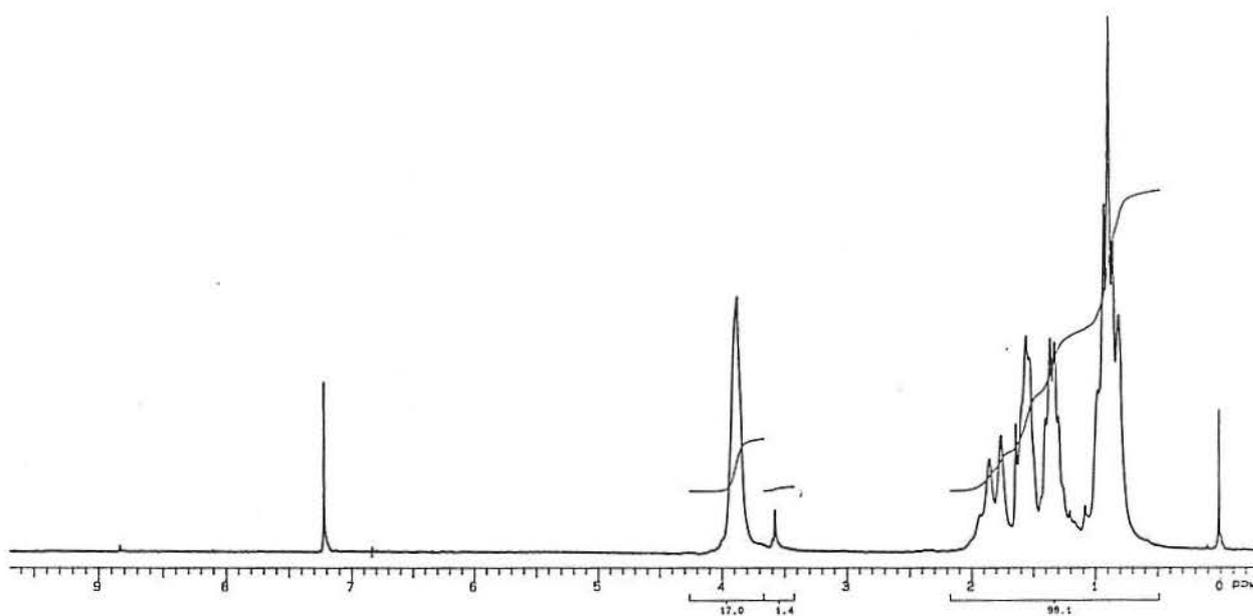


FIGURA 53: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o PMBU via GTP.

- Deslocamento químico ( $\delta = \text{ppm}$ ): 3,8-4,0 (s, 2H ref.ao  $OCH_2$ ; 1,7-2,0 (2s, 2H ref.ao  $CH_2$ ); 1,2-1,6 (m, 4H ref.ao  $CH_2$ ) e 0,7-1,0 (t, 3H re.ao  $CH_3$  e s, 3H ref.ao  $CH_3$ ).

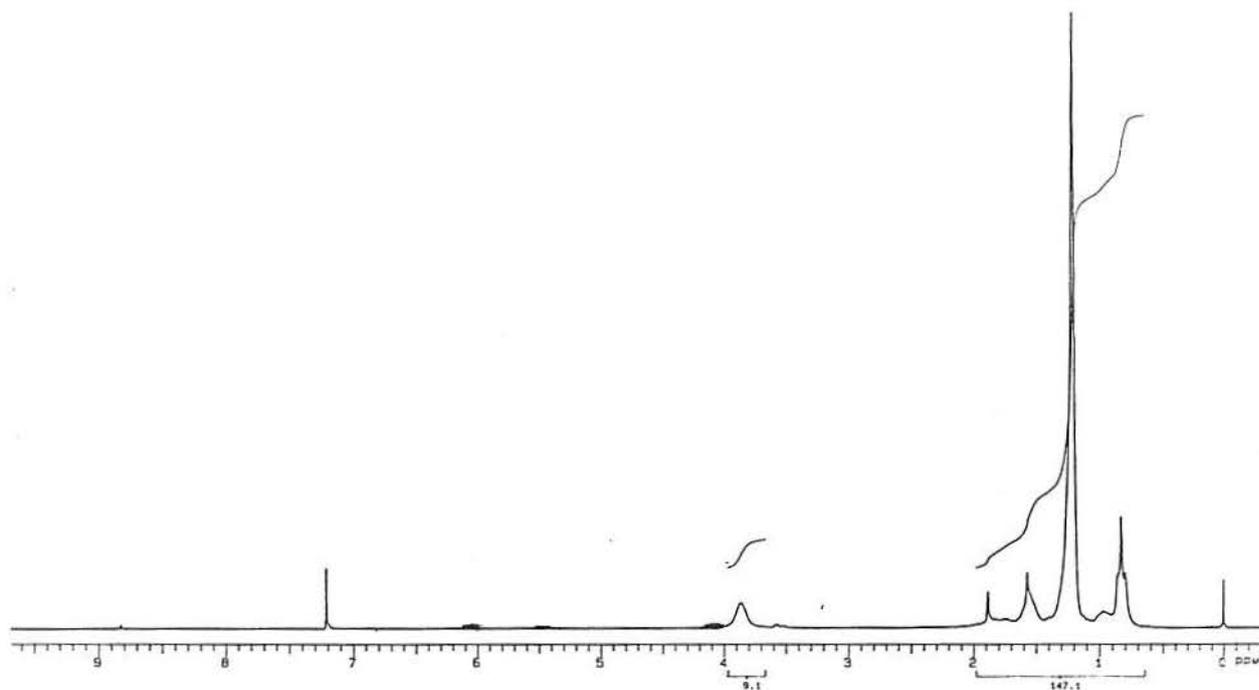


FIGURA 54: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o PMLAU via GTP.

- Deslocamento químico ( $\delta = \text{ppm}$ ): 3,8-4,0 (s, 2H ref.ao  $OCH_2$ ); 1,8-2,0 (s, 2H ref.ao  $CH_2$ ); 1,1-1,7 (2s, 18H ref.ao  $CH_2$ ); 0,9-1,0 (s, 3H ref.ao  $CH_3$ ) e 0,7-0,9 (t, 3H ref.ao  $CH_3$ ).

Da mesma forma descrita no Apêndice III, selecionou-se as seguintes regiões dos espectros de RMN- $H^1$  dos copolímeros via GTP, obtidos com TBF e TBB, para a determinação de suas composições:

2,6DMFM: 7,0ppm (s, 3H<sub>arom.</sub>)

MMA: 3,5ppm (s, 3H ref.ao OCH<sub>3</sub>)

MBU: 3,5-4,0ppm (s, 2H ref.ao OCH<sub>2</sub>)

MLAU: 3,5-4,0ppm (s, 2H ref.ao OCH<sub>2</sub>)

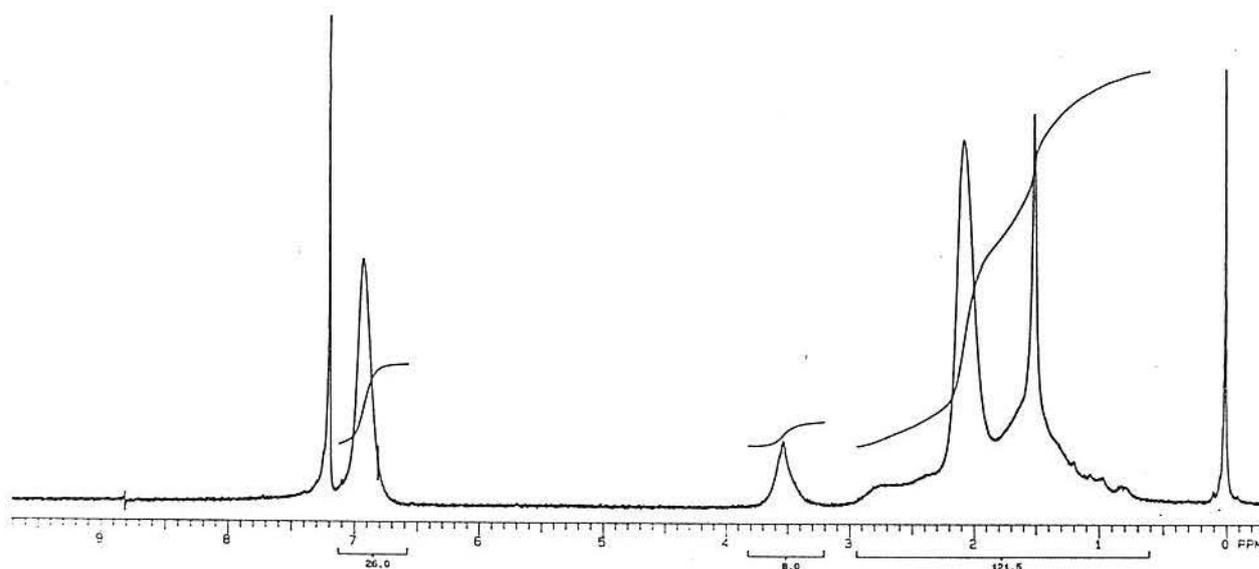


FIGURA 55: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (25% 2,6DMFM).

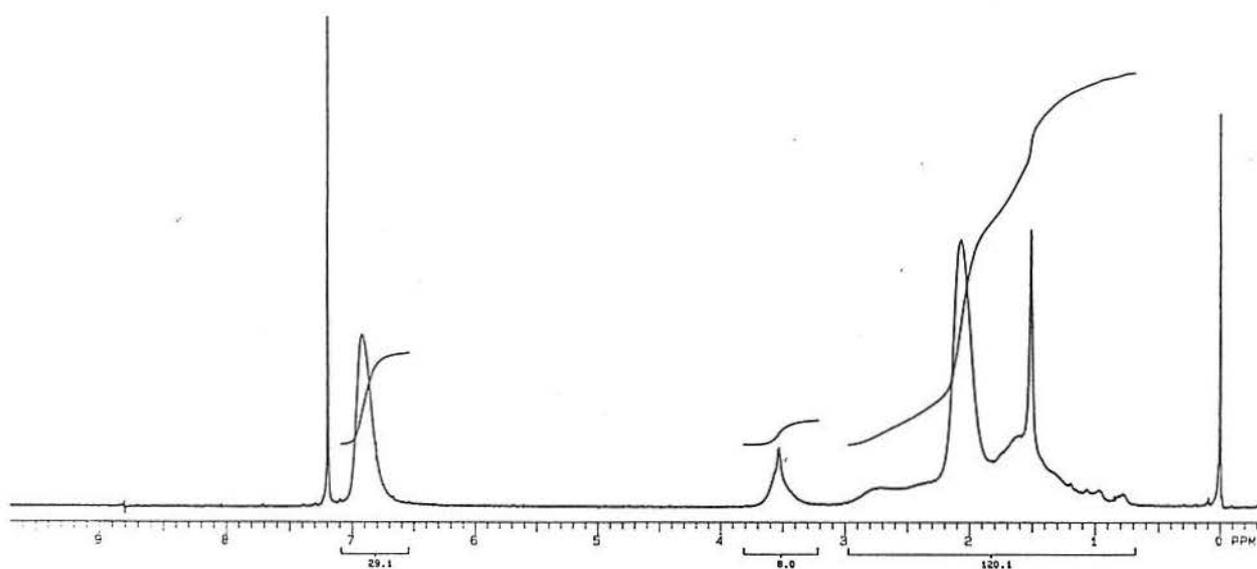


FIGURA 56: Espectro de RMN- $\text{H}^1$  em  $\text{CDCl}_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (40% 2,6DMFM).

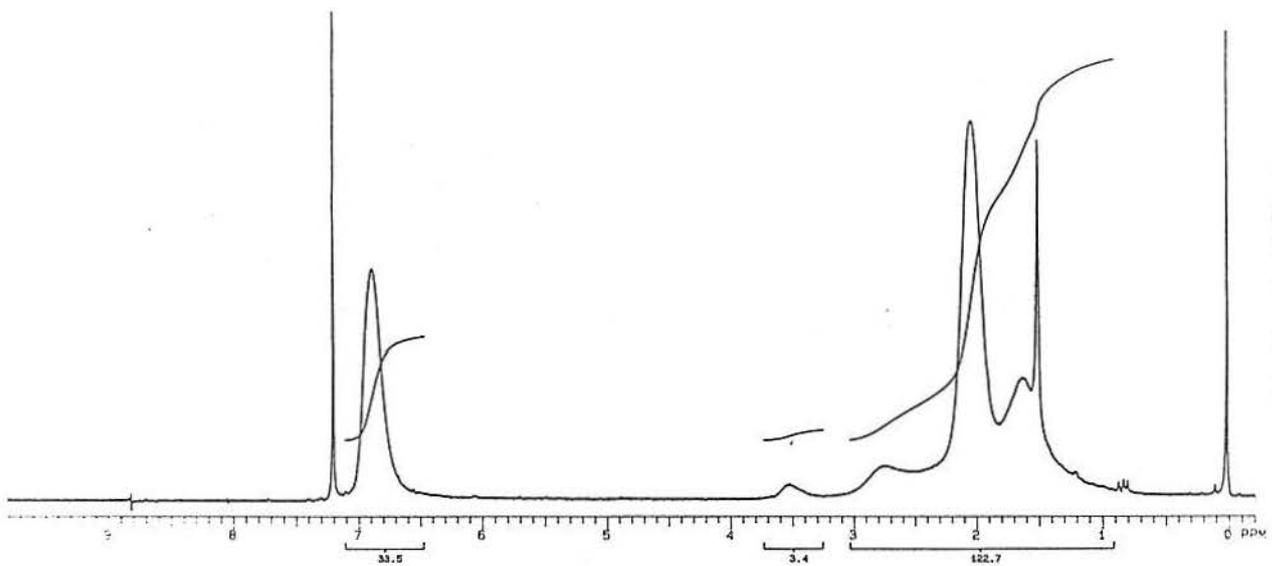


FIGURA 57: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (60% 2,6DMFM).

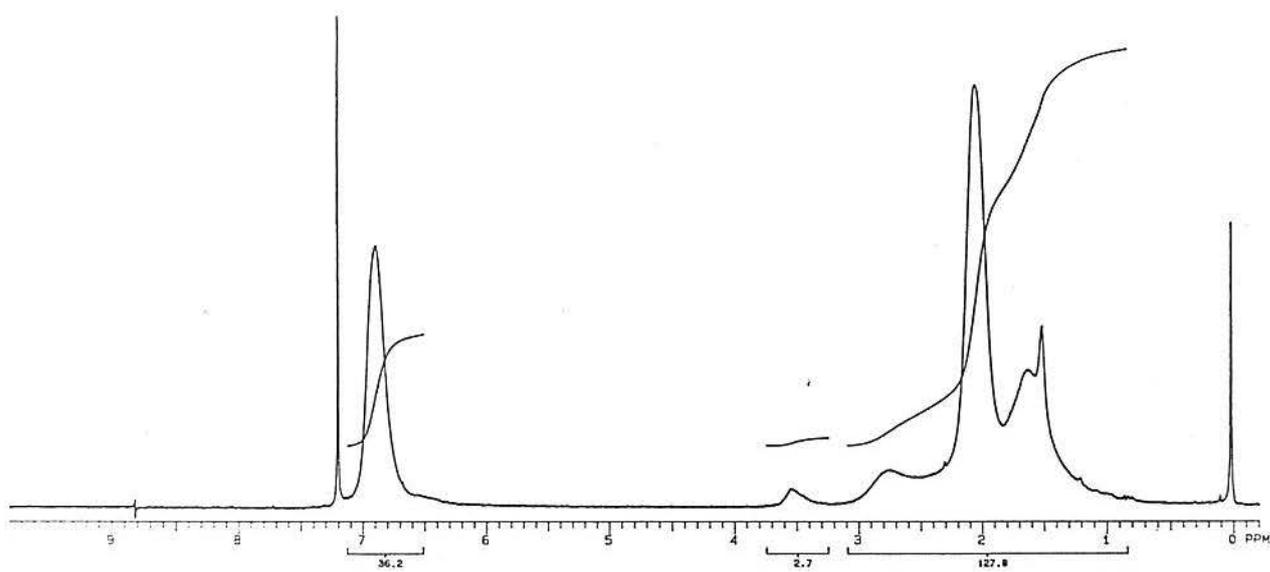


FIGURA 58: Espectro de RMN- $\text{H}^1$  em  $\text{CDCl}_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (75% 2,6DMFM).

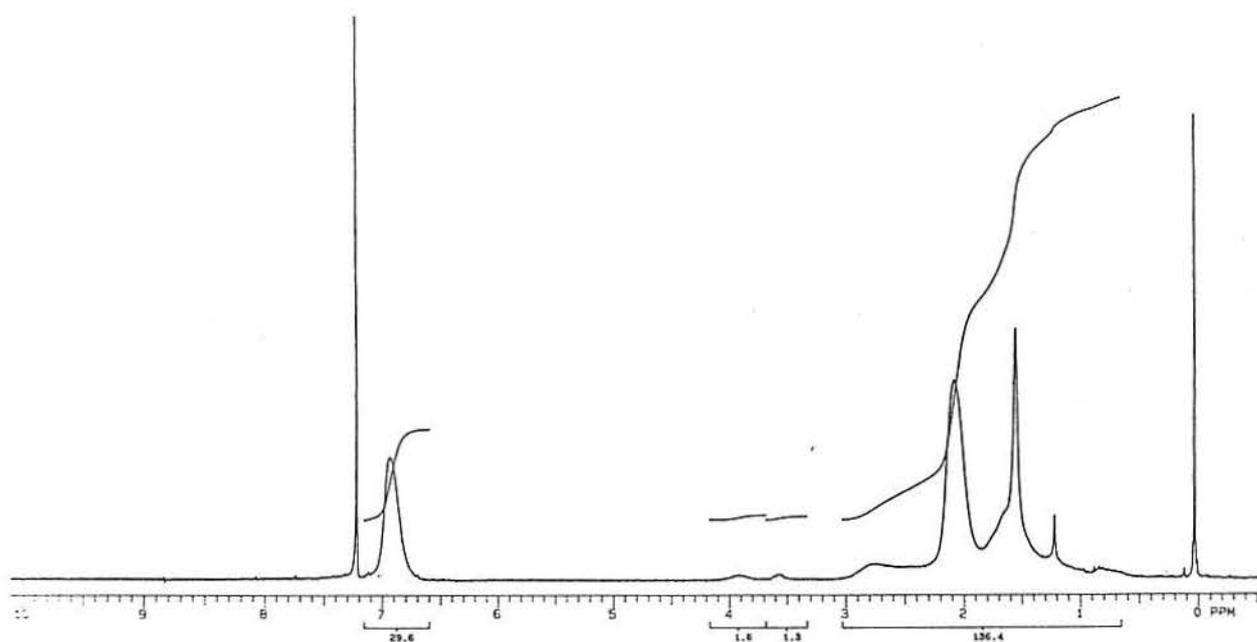


FIGURA 59: Espectro de RMN- $\text{H}^1$  em  $\text{CDCl}_3$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (25% 2,6DMFM).

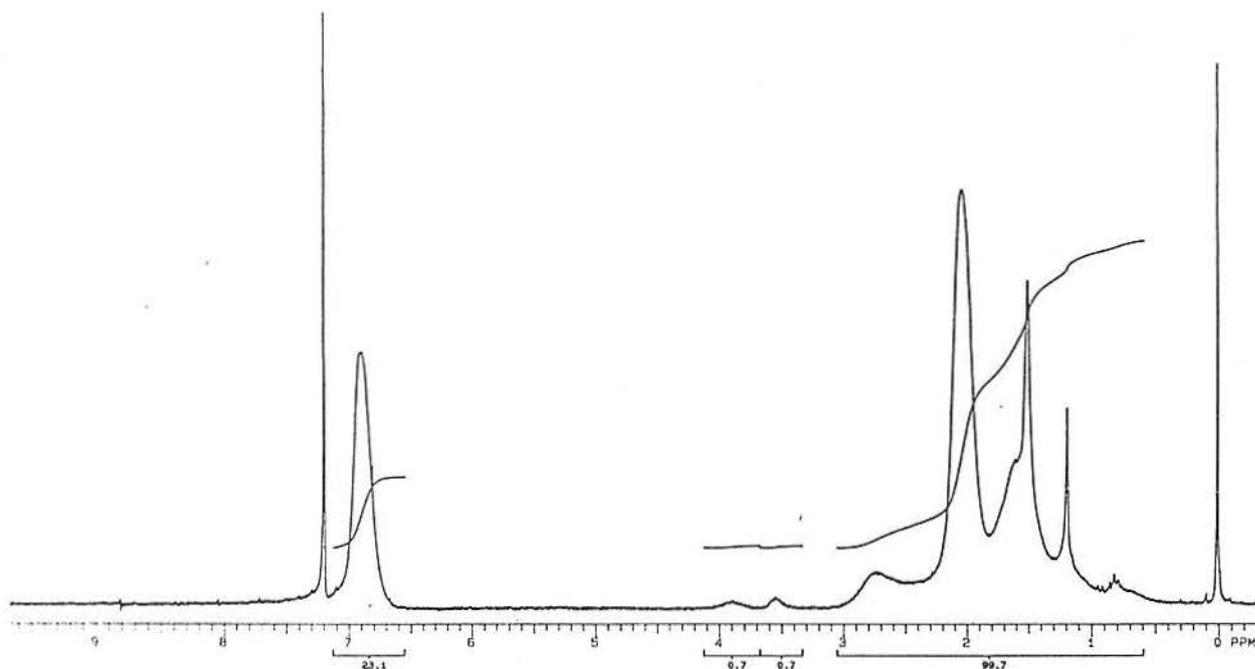


FIGURA 60: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (40% 2,6DMFM).

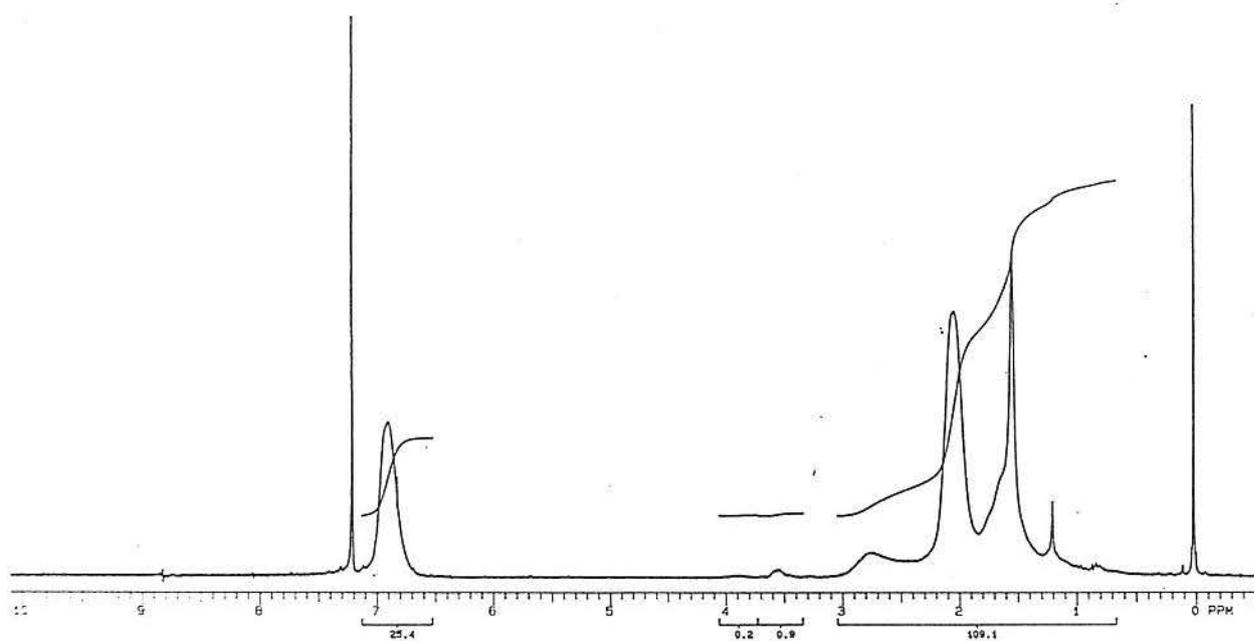


FIGURA 61: Espectro de RMN- $\text{H}^1$  em  $\text{CDCl}_3$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (60% 2,6DMFM).

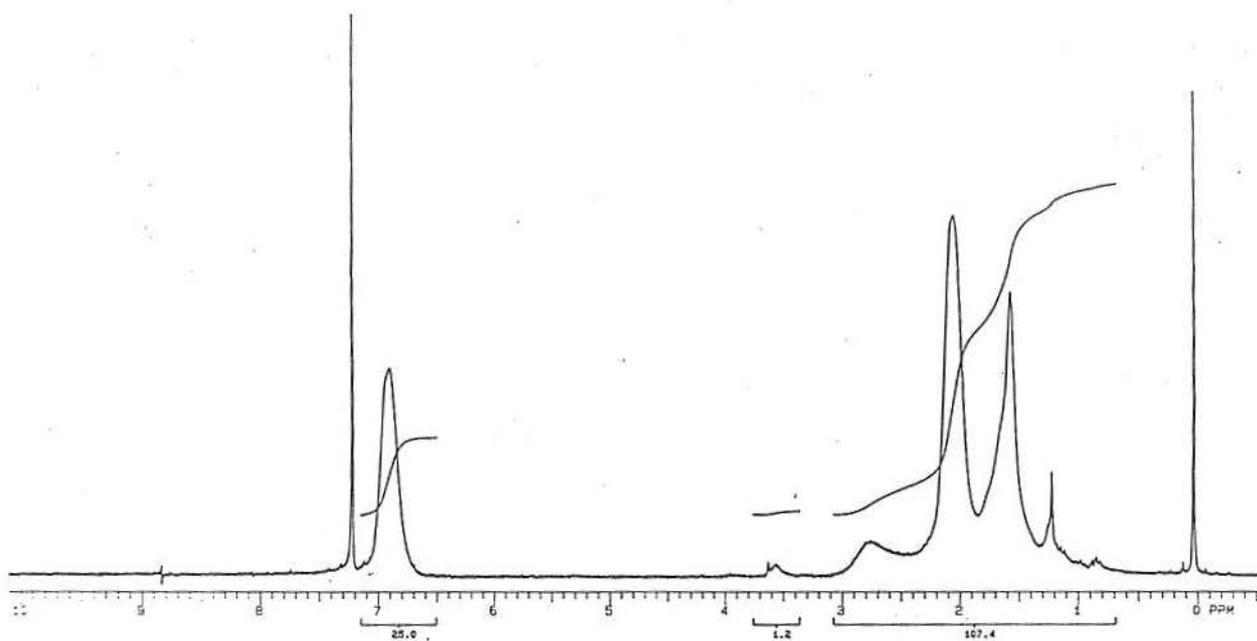


FIGURA 62: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (75% 2,6DMFM).

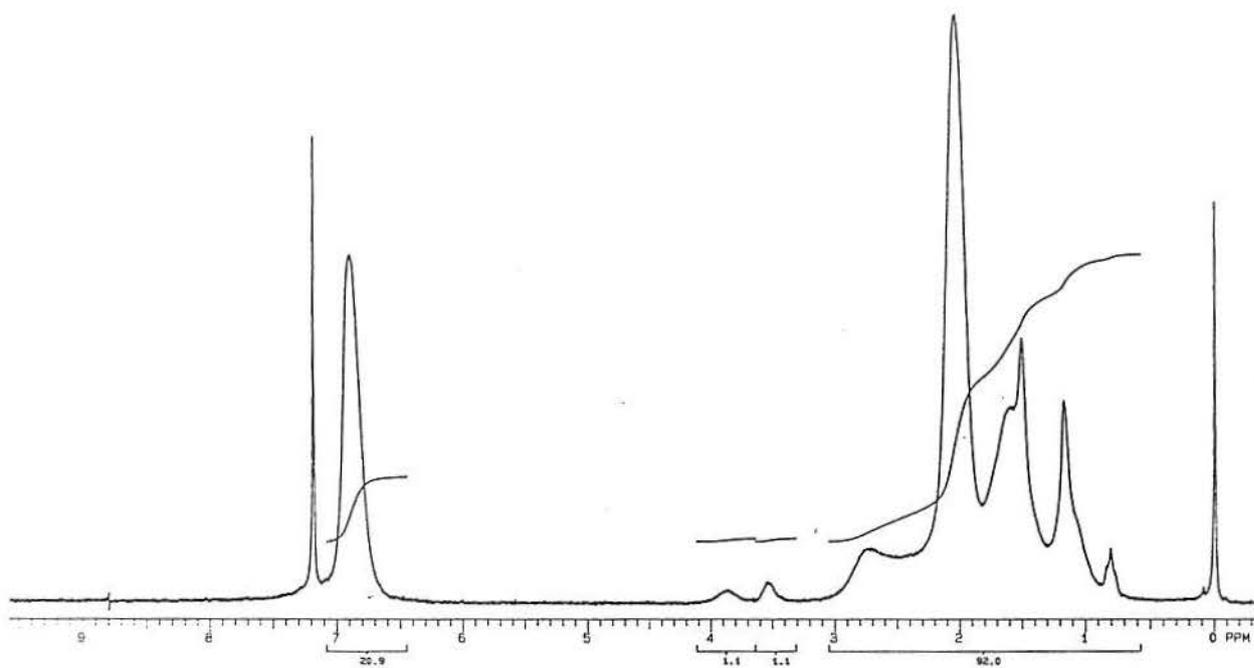


FIGURA 63: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (25% 2,6DMFM).

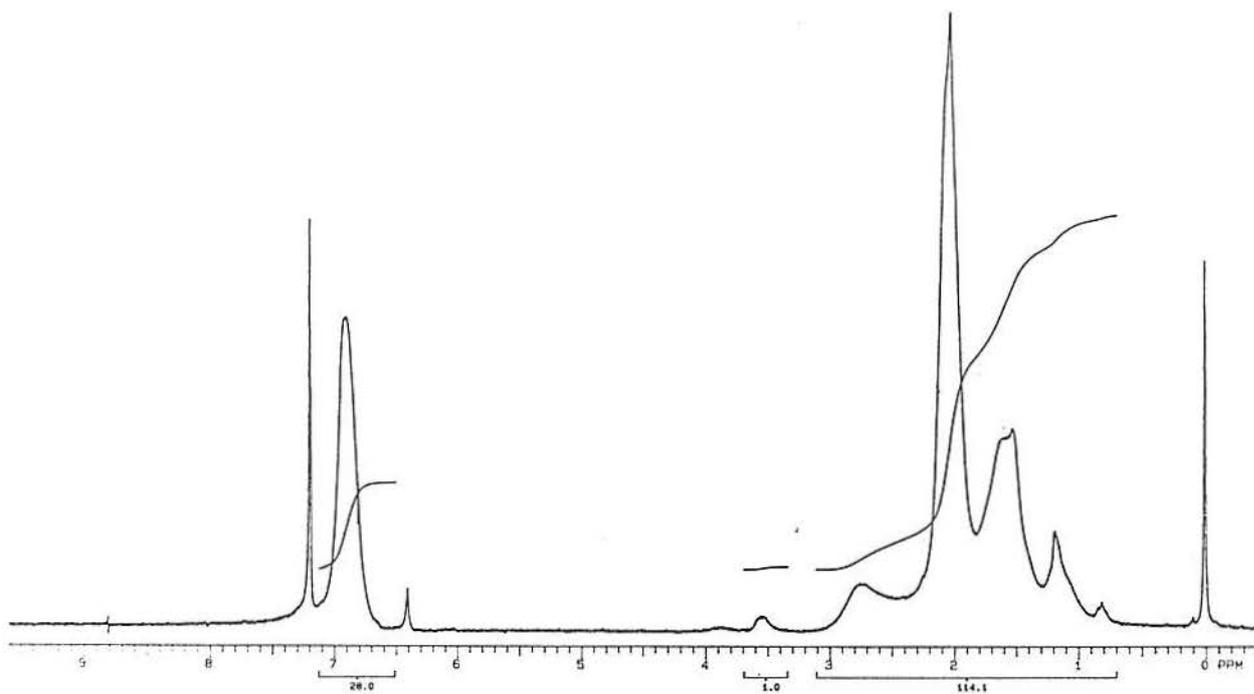


FIGURA 64: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (40% 2,6DMFM).

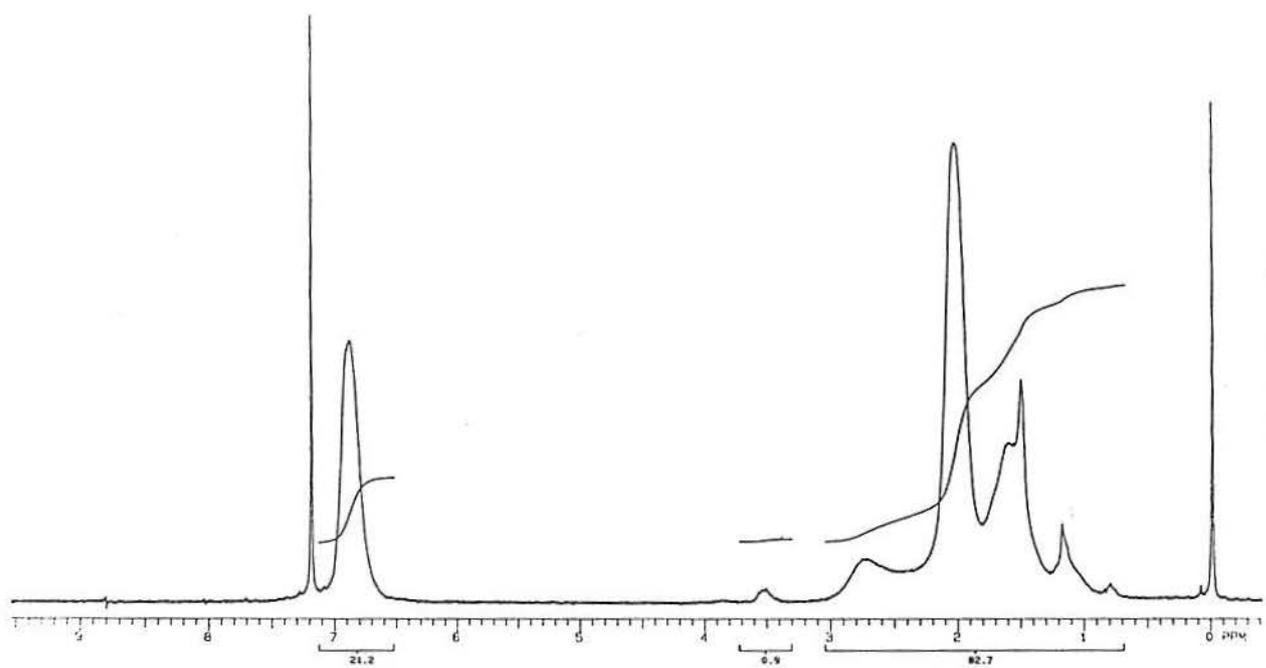


FIGURA 65: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (60% 2,6DMFM).

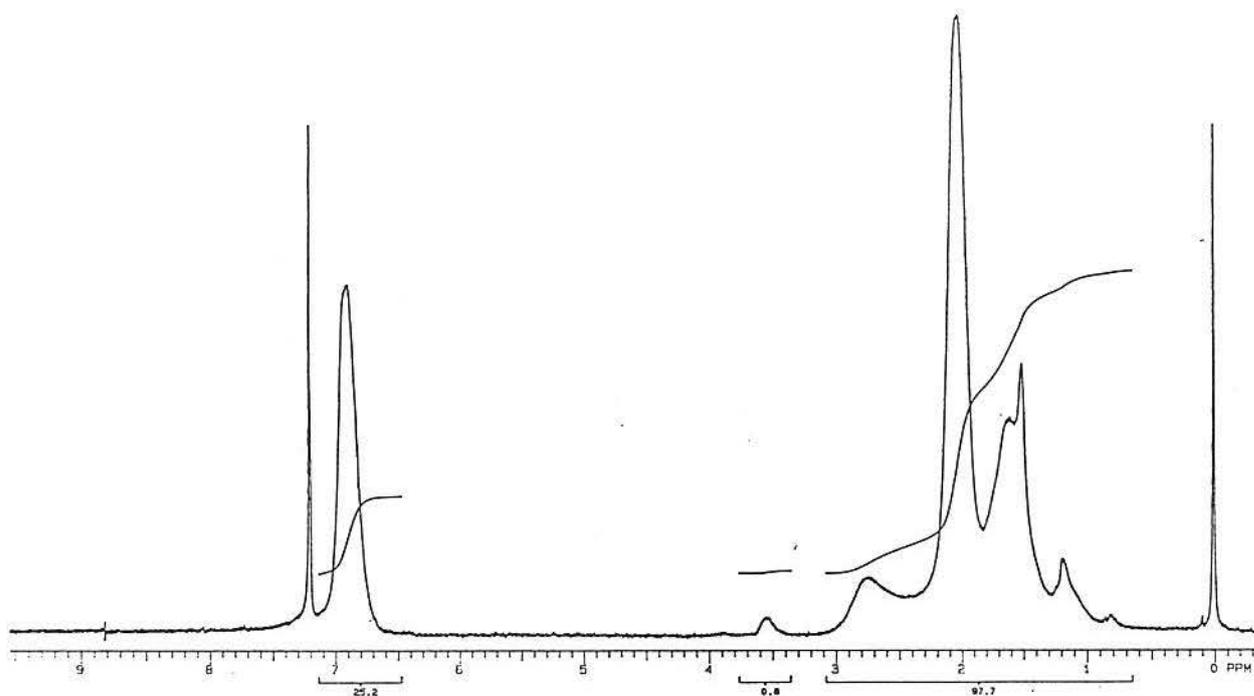


FIGURA 66: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (75% 2,6DMFM).

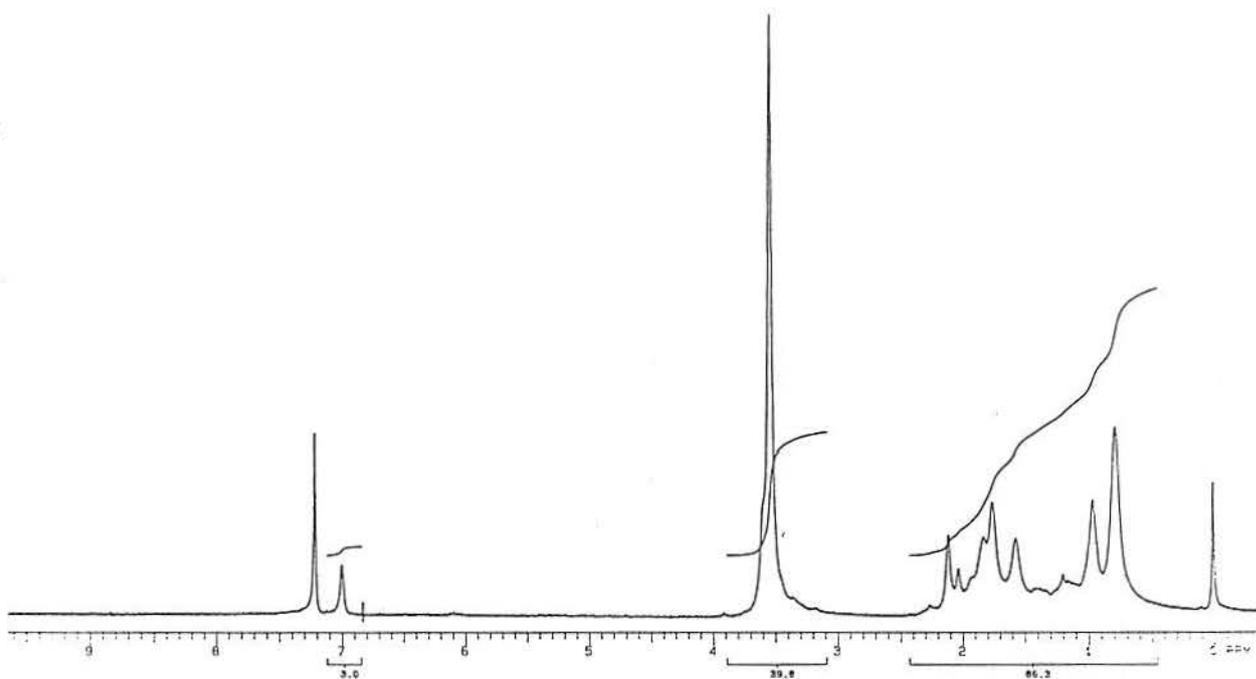


FIGURA 67: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (5% 2,6DMFM).

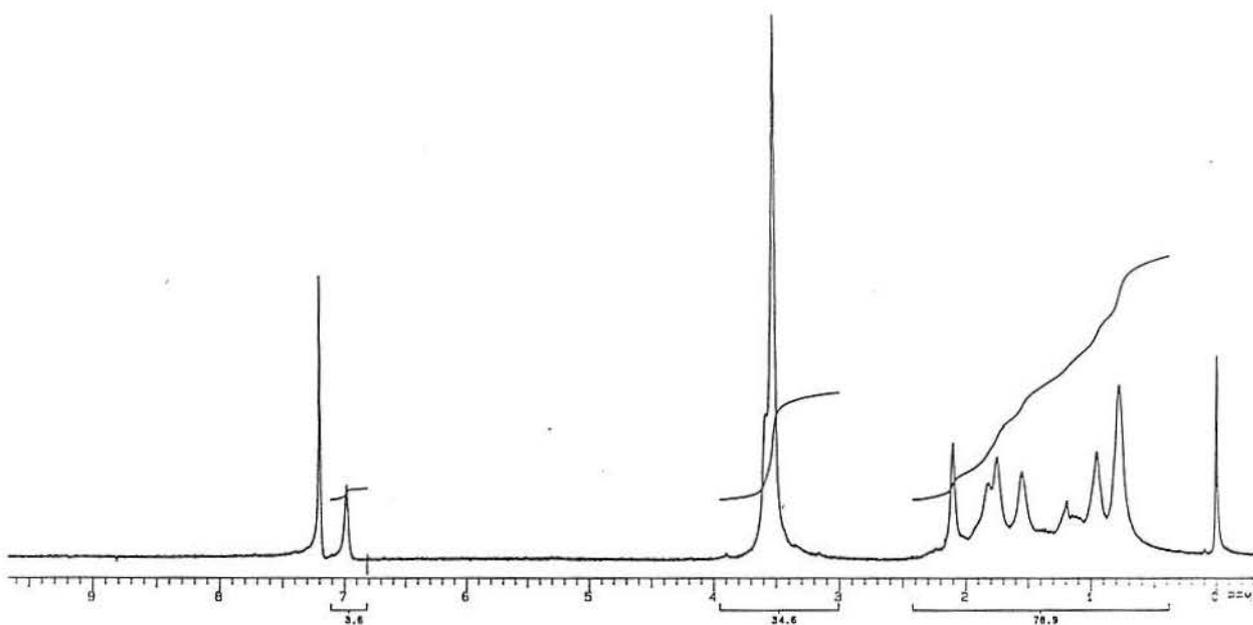


FIGURA 68: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (9% 2,6DMFM).

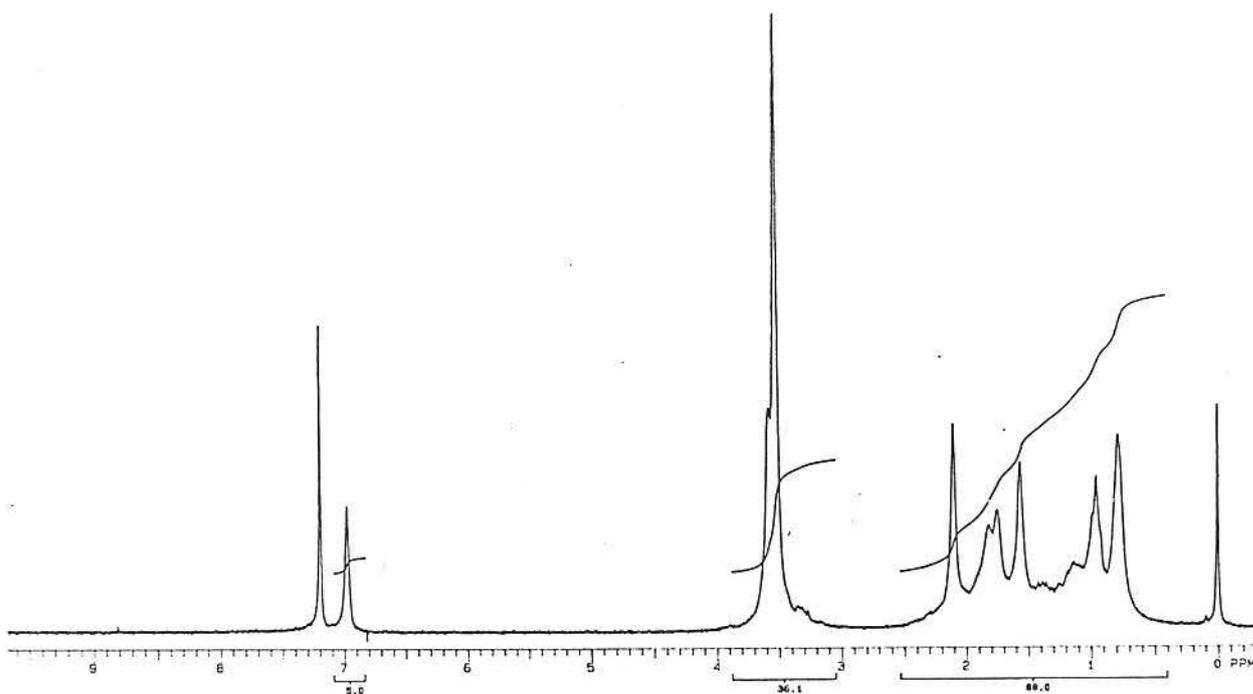


FIGURA 69: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (13% 2,6DMFM).

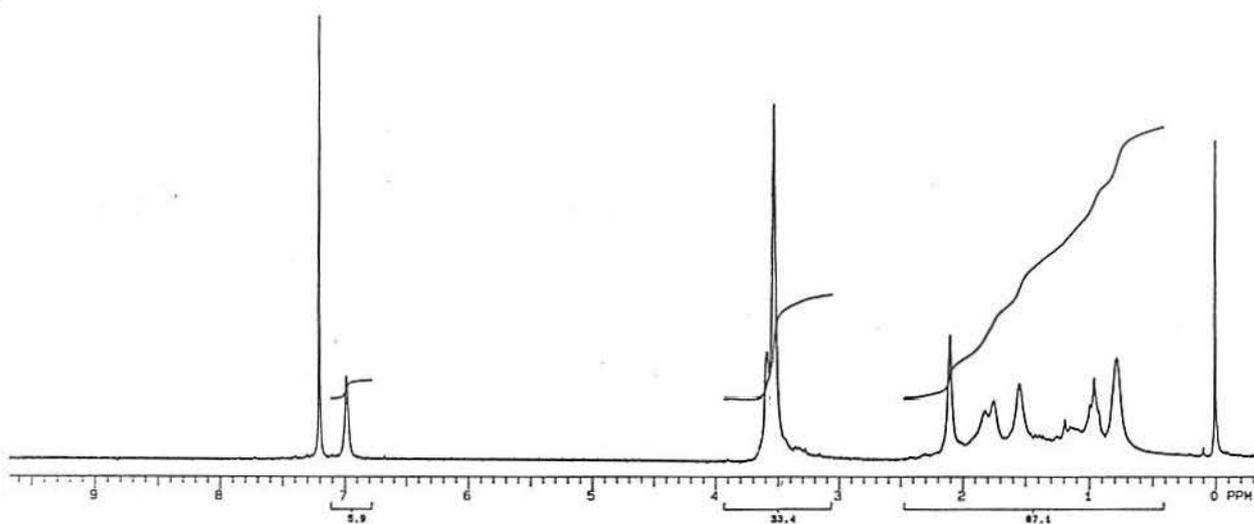


FIGURA 70: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (17% 2,6DMFM).

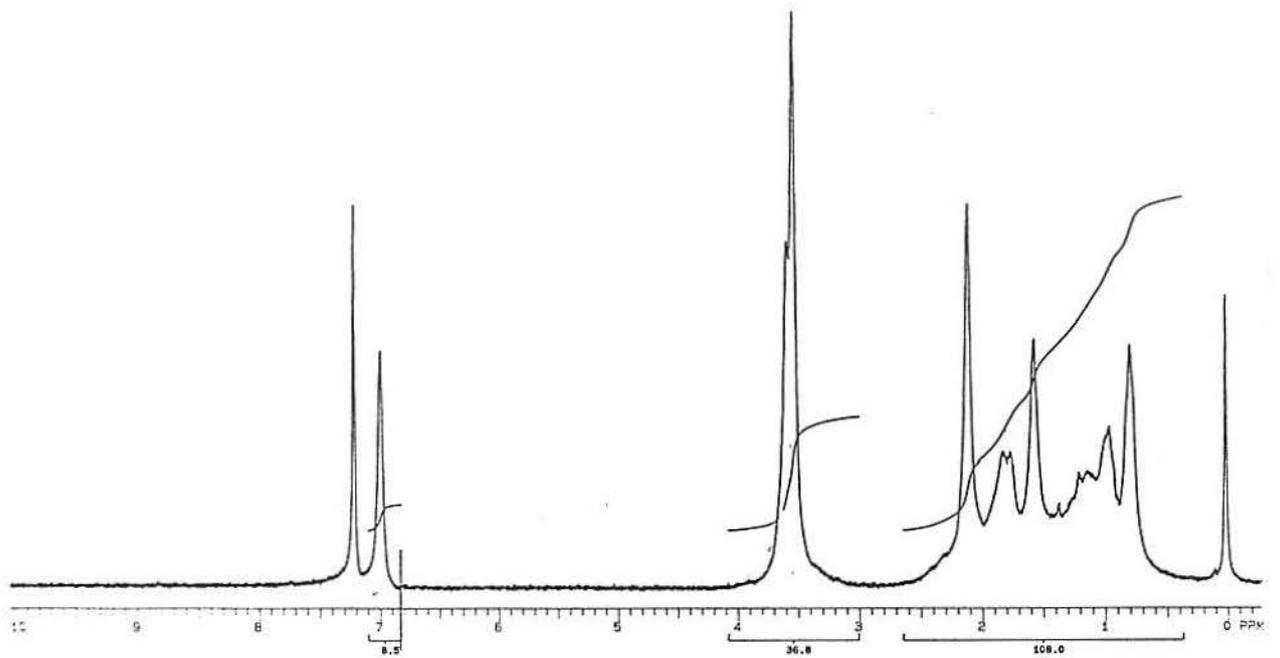


FIGURA 71: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (25% 2,6DMFM).

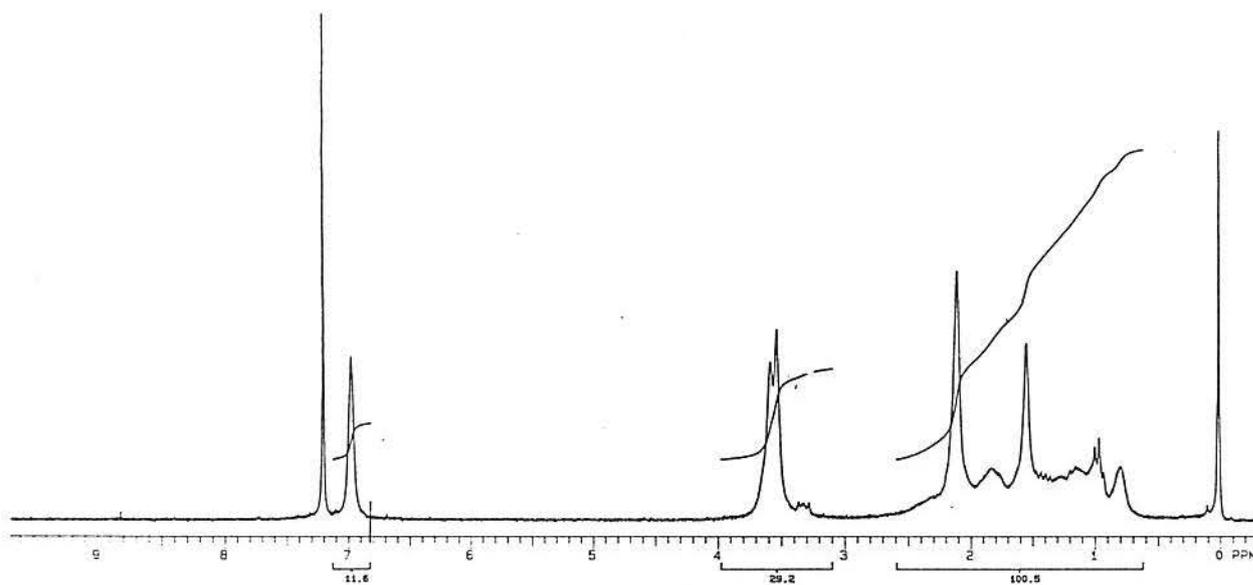


FIGURA 72: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (40% 2,6DMFM).

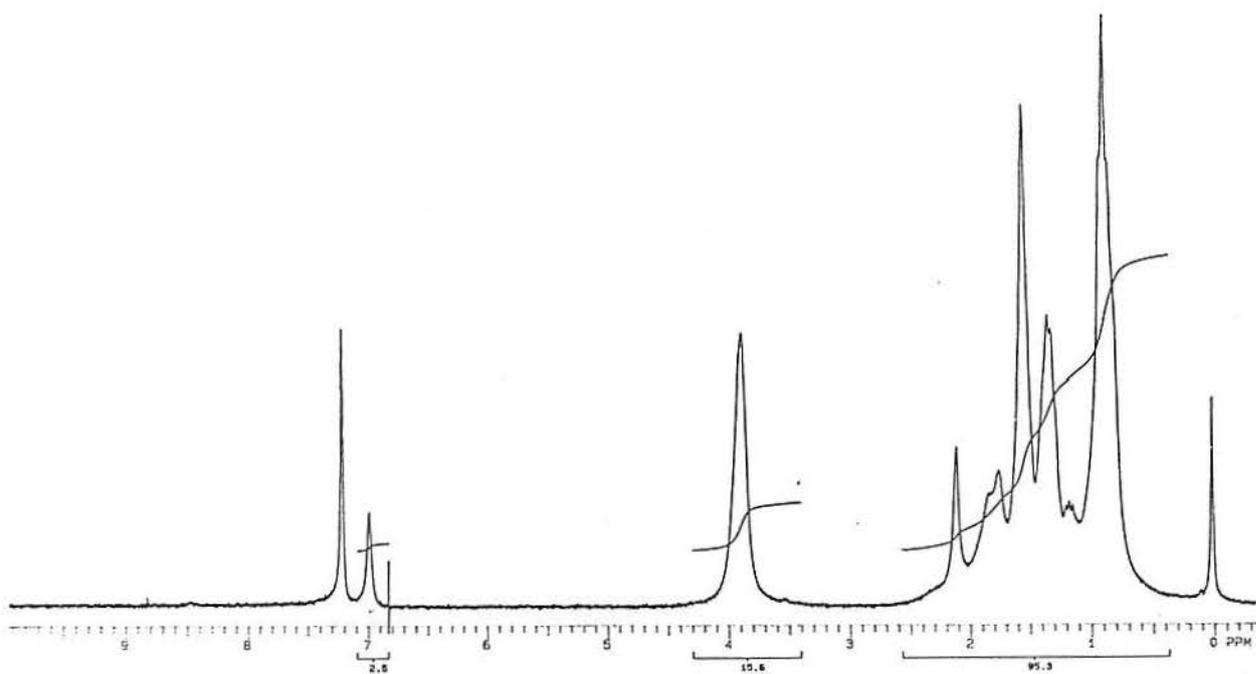


FIGURA 73: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (5% 2,6DMFM).

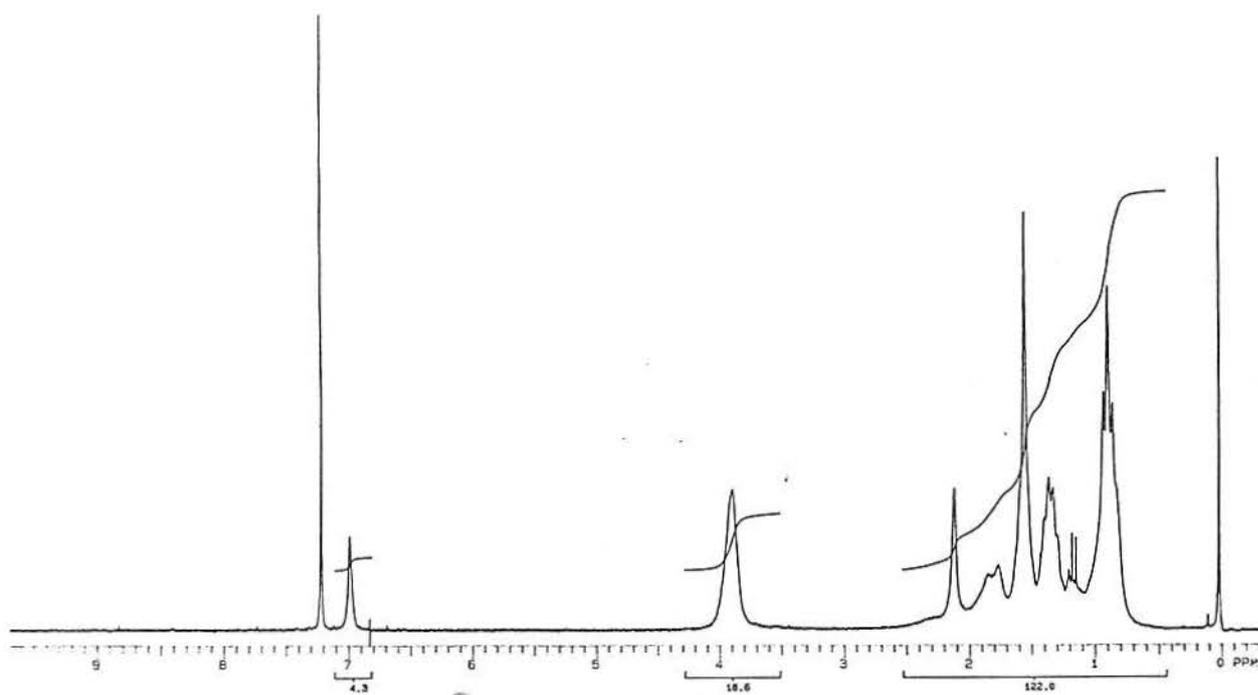


FIGURA 74: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (9% 2,6DMFM).

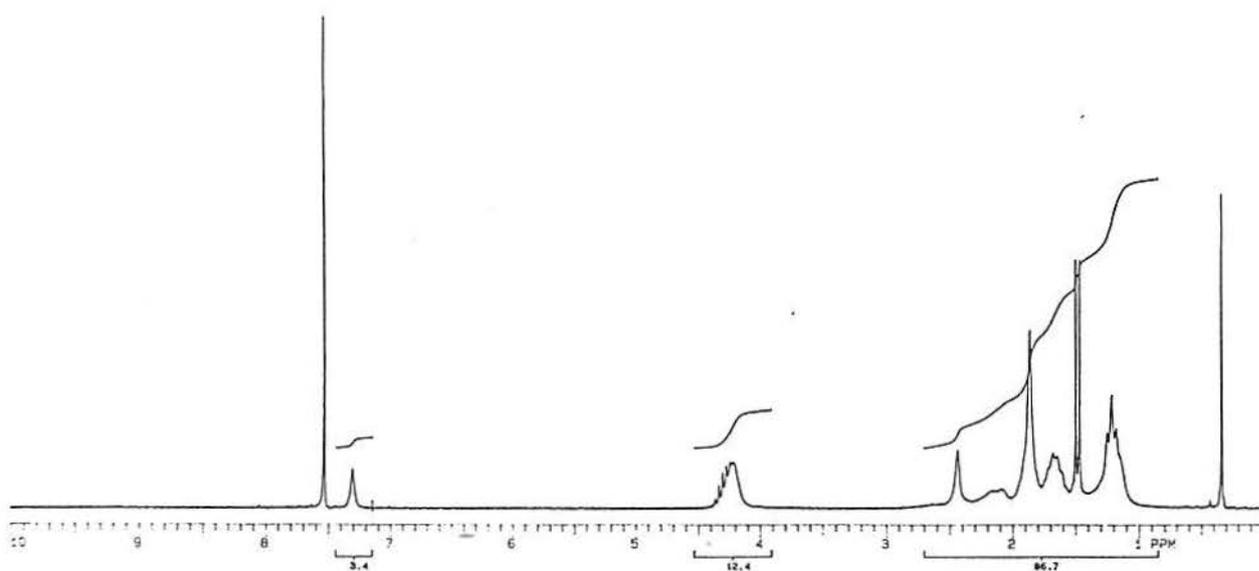


FIGURA 75: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (13% 2,6DMFM).

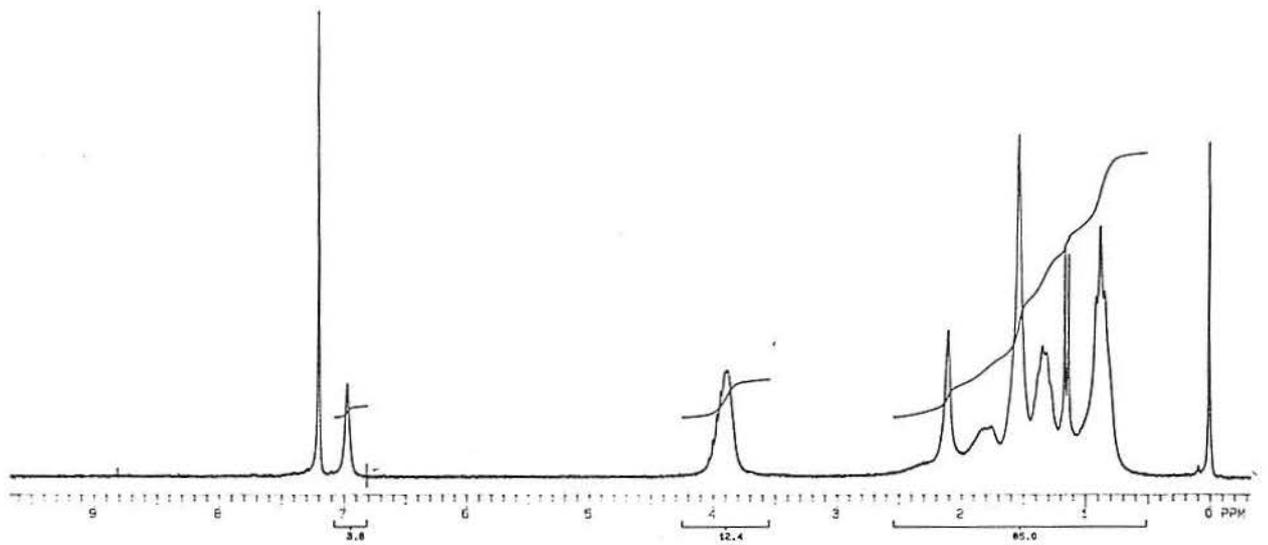


FIGURA 76: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (17% 2,6DMFM).

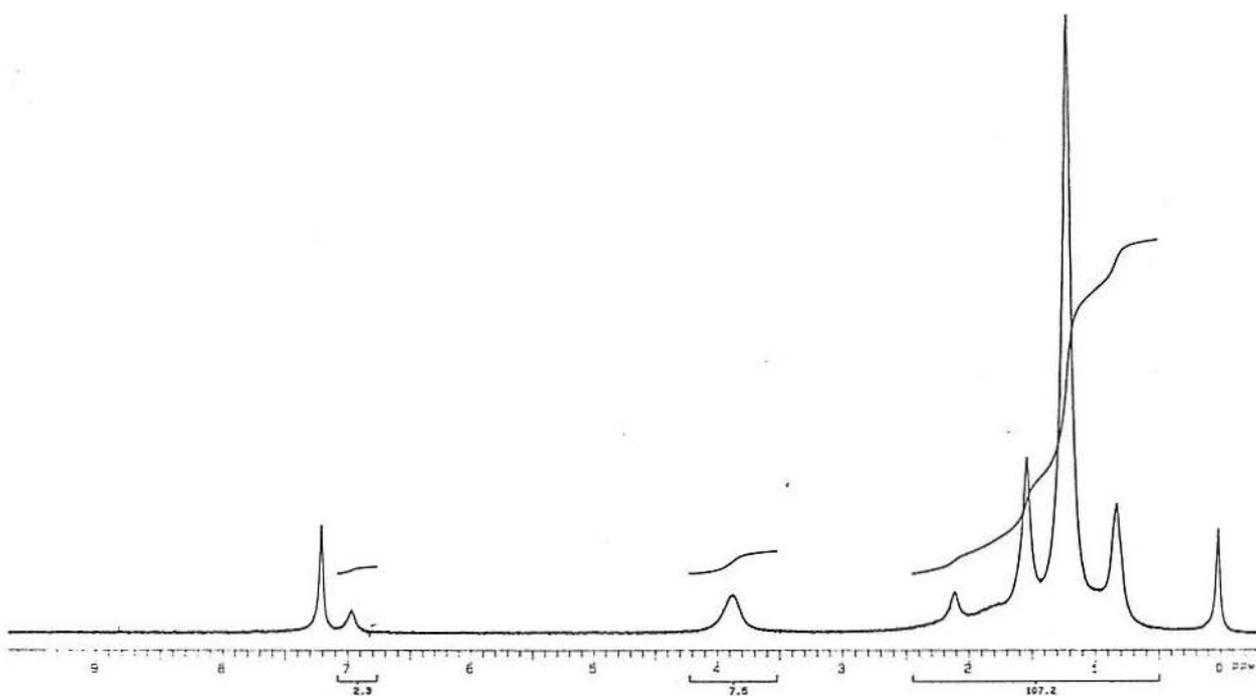


FIGURA 77: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (5% 2,6DMFM).

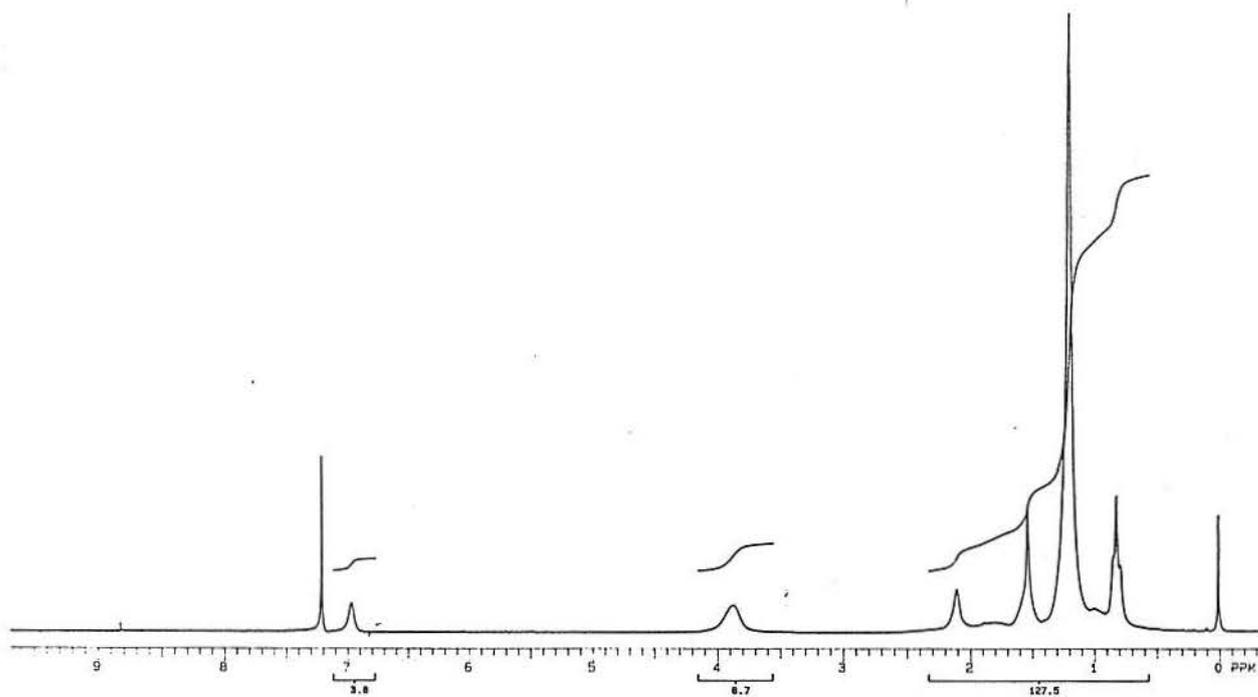


FIGURA 78: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (9% 2,6DMFM).

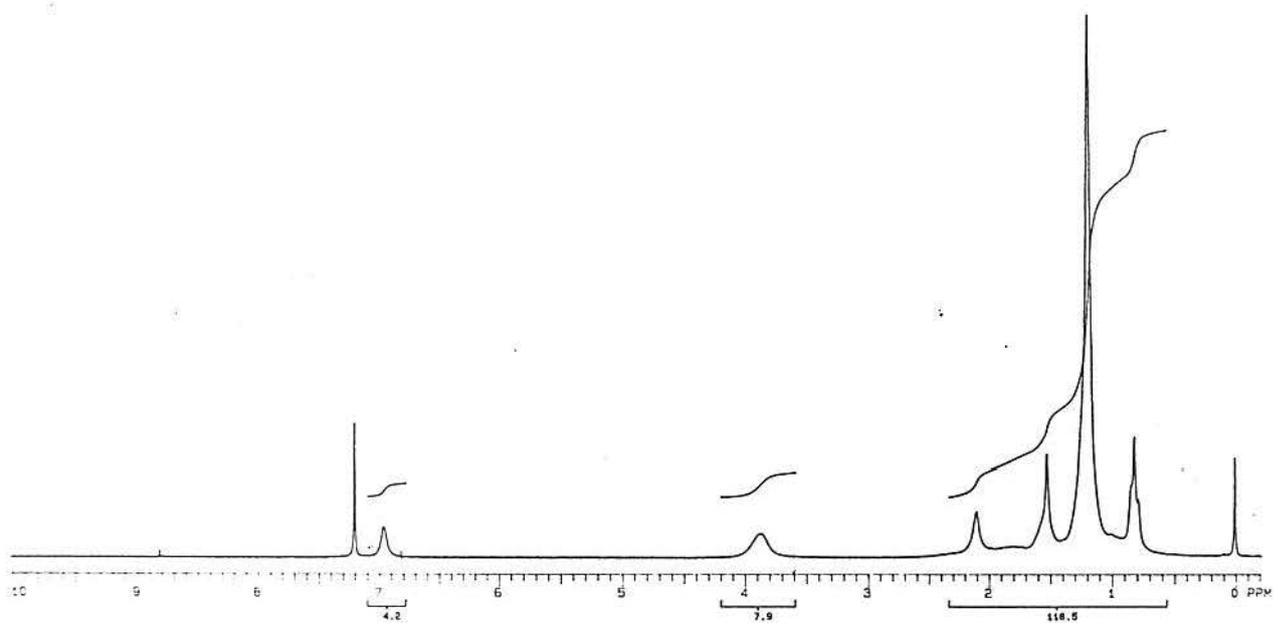


FIGURA 79: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (13% 2,6DMFM).

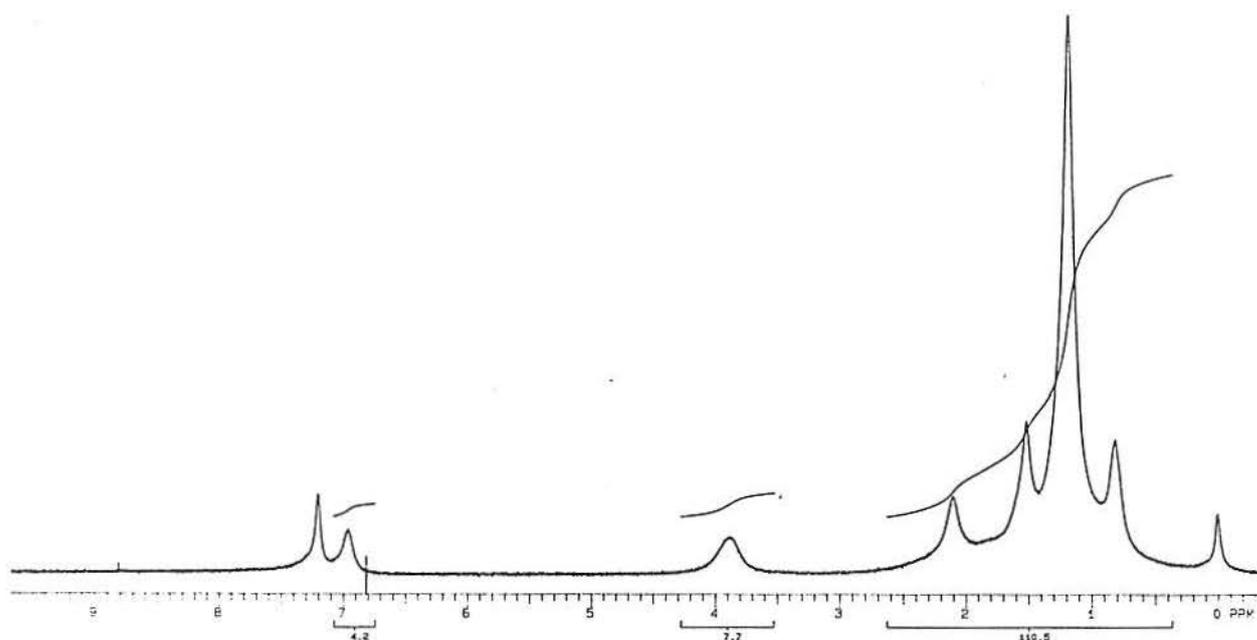


FIGURA 80: Espectro de RMN- $H^1$  em  $CDCl_3$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (17% 2,6DMFM).

APÊNDICE VII:

\*CURVAS DE DSC:

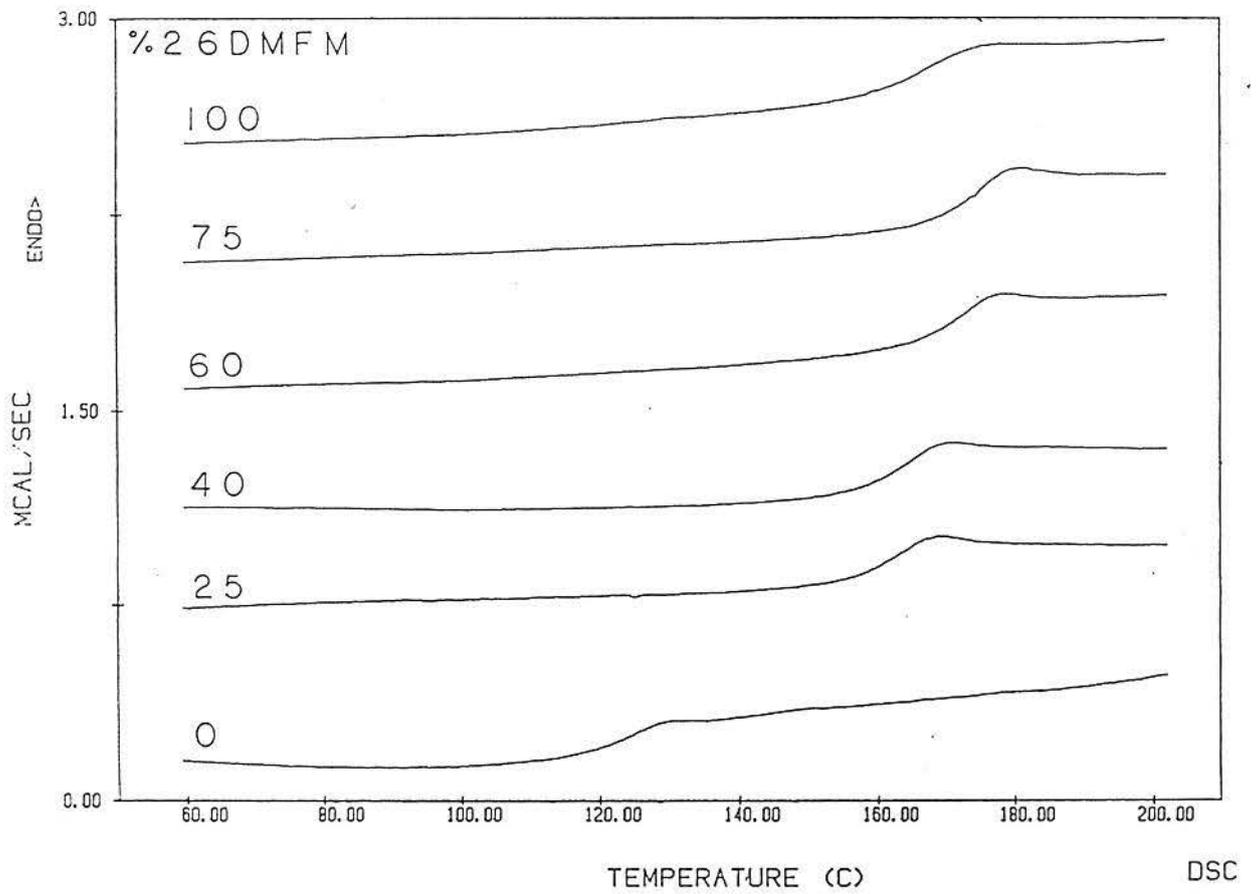


FIGURA 81: Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

\*2,6DMM/MMA:

% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	164
75	172
60	169
40	161
25	159
0	120

TABELA 27: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF.

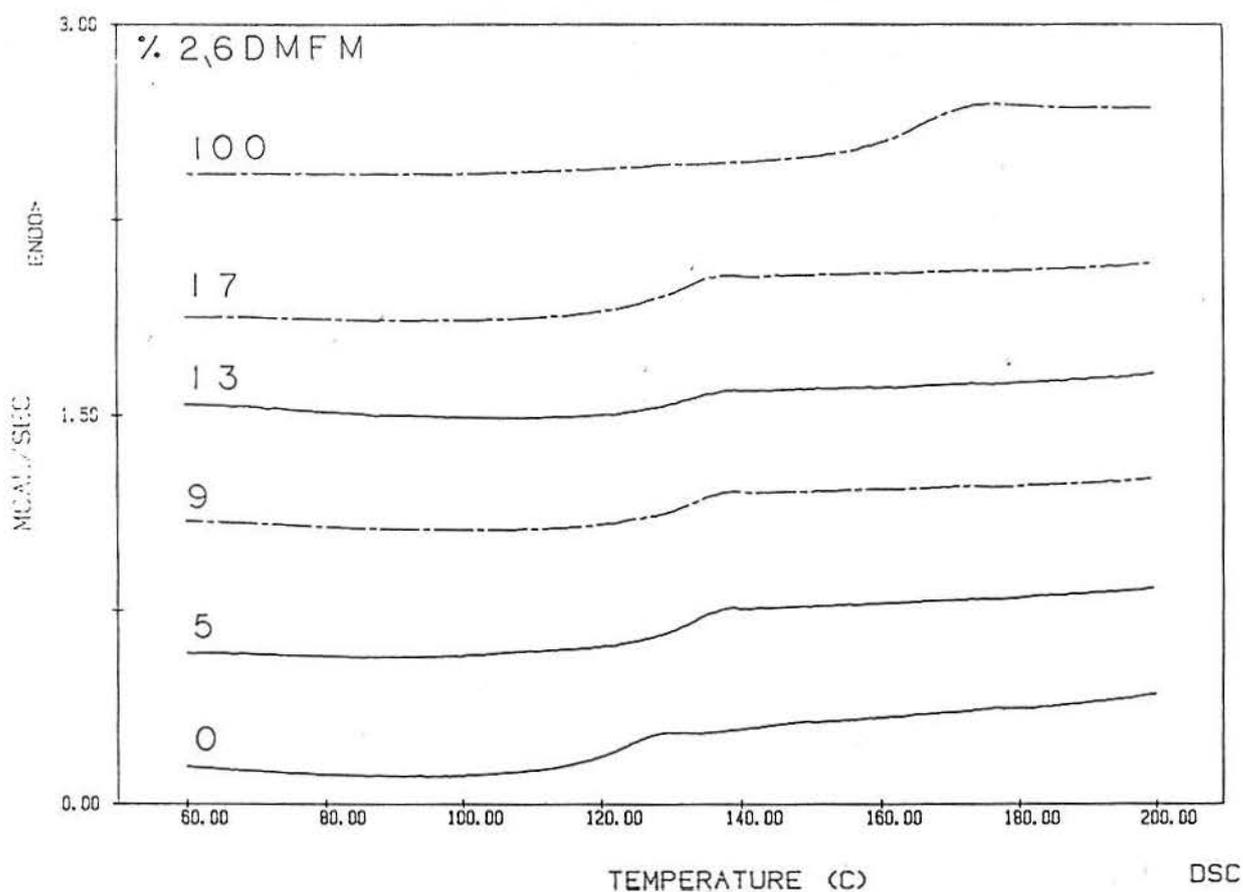


FIGURA 82: Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	164
17	129
13	129
9	130
5	130
0	120

TABELA 28: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB.

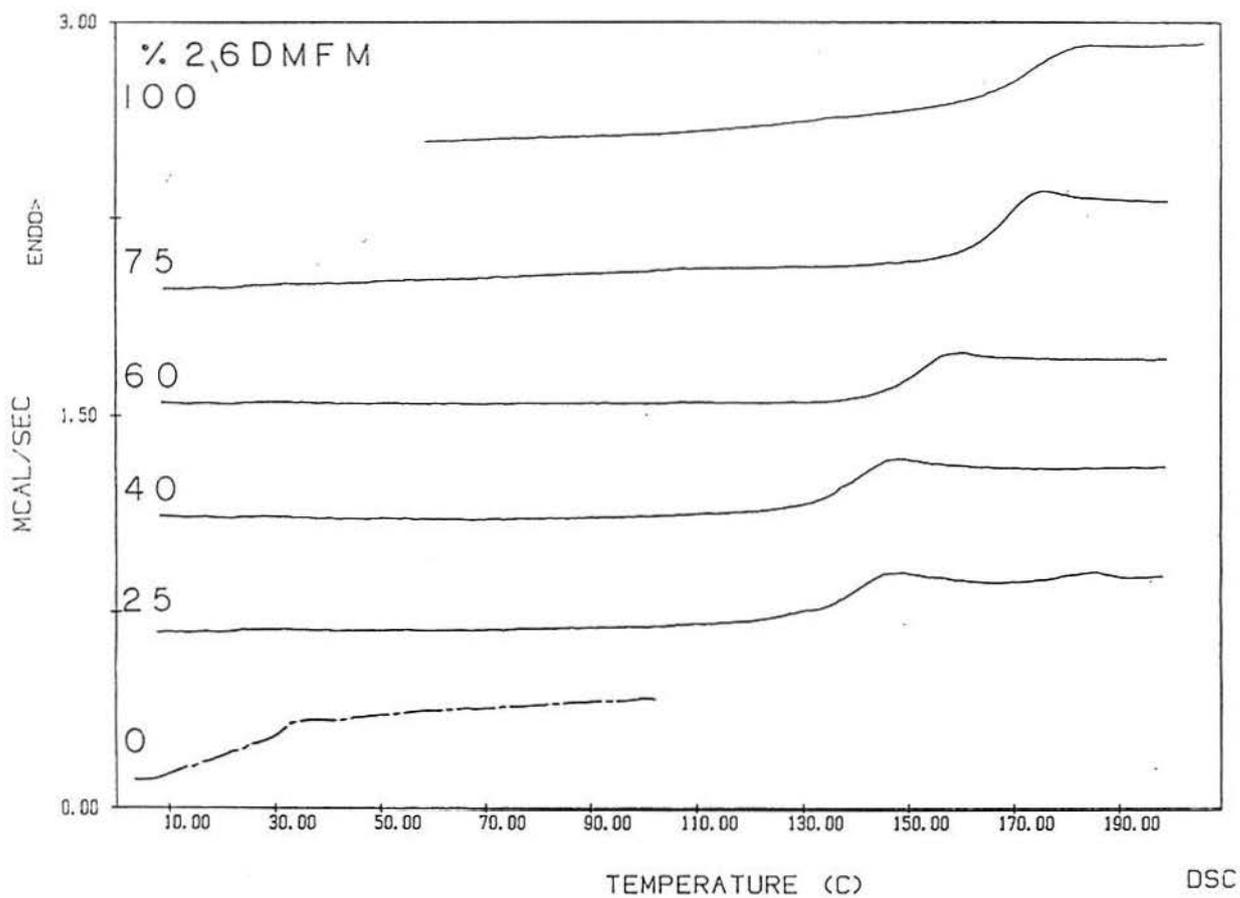
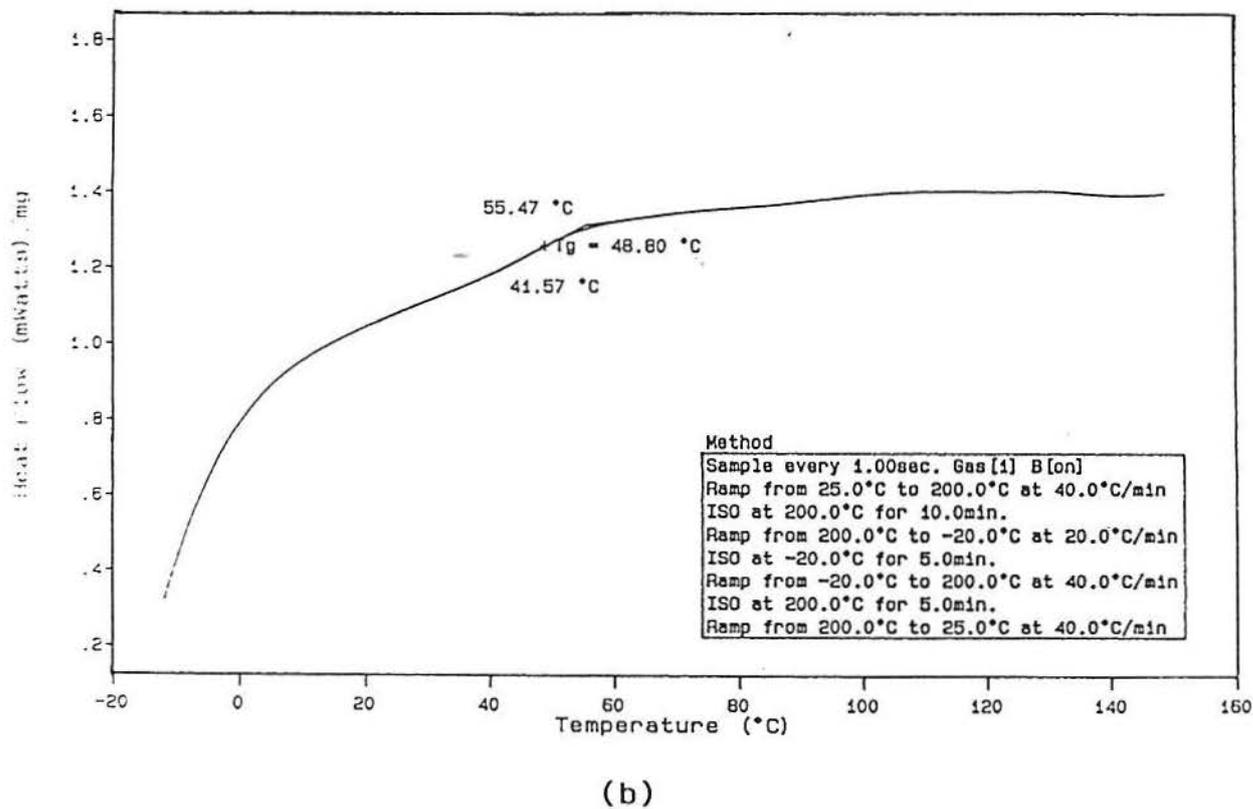
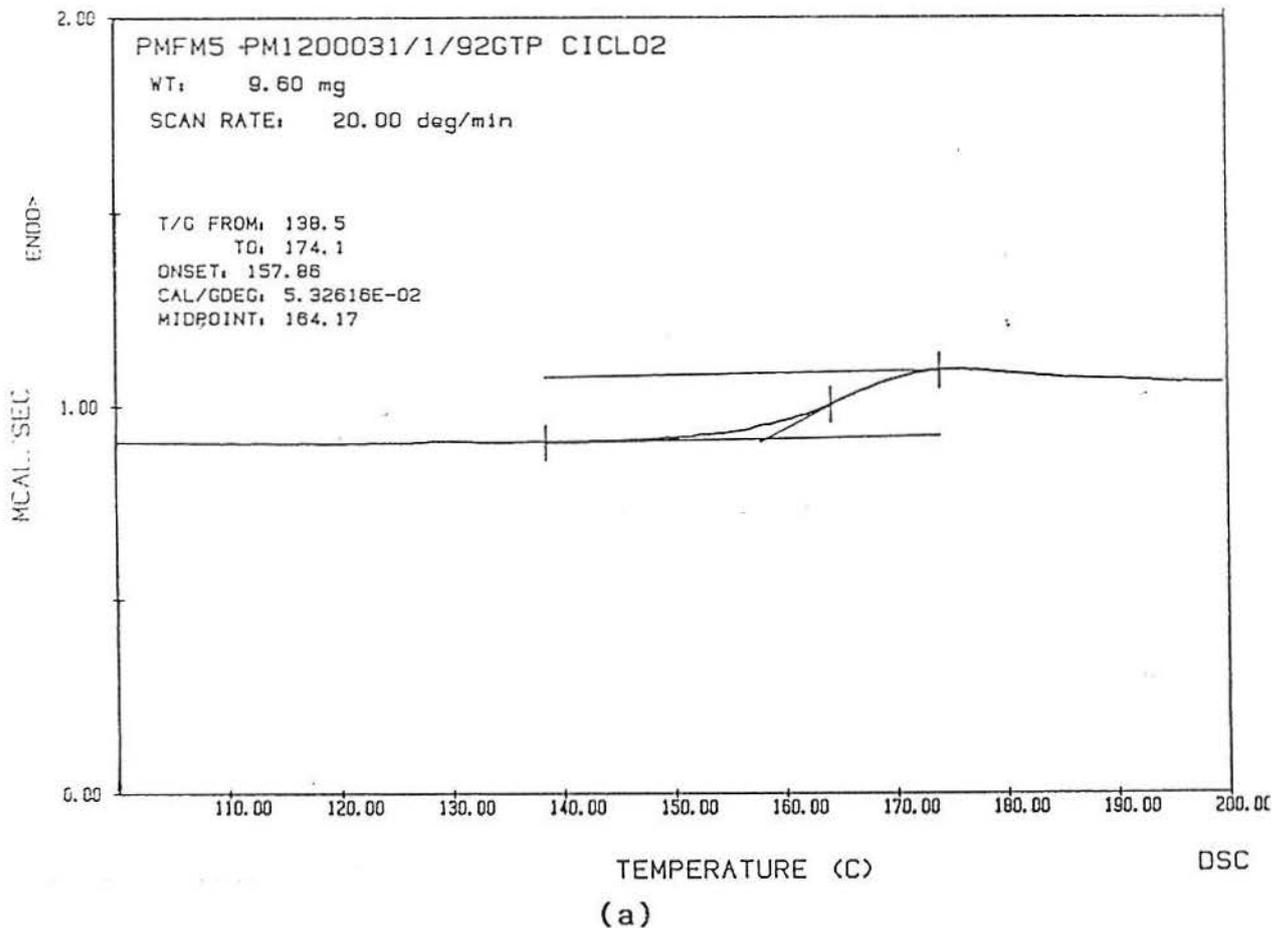


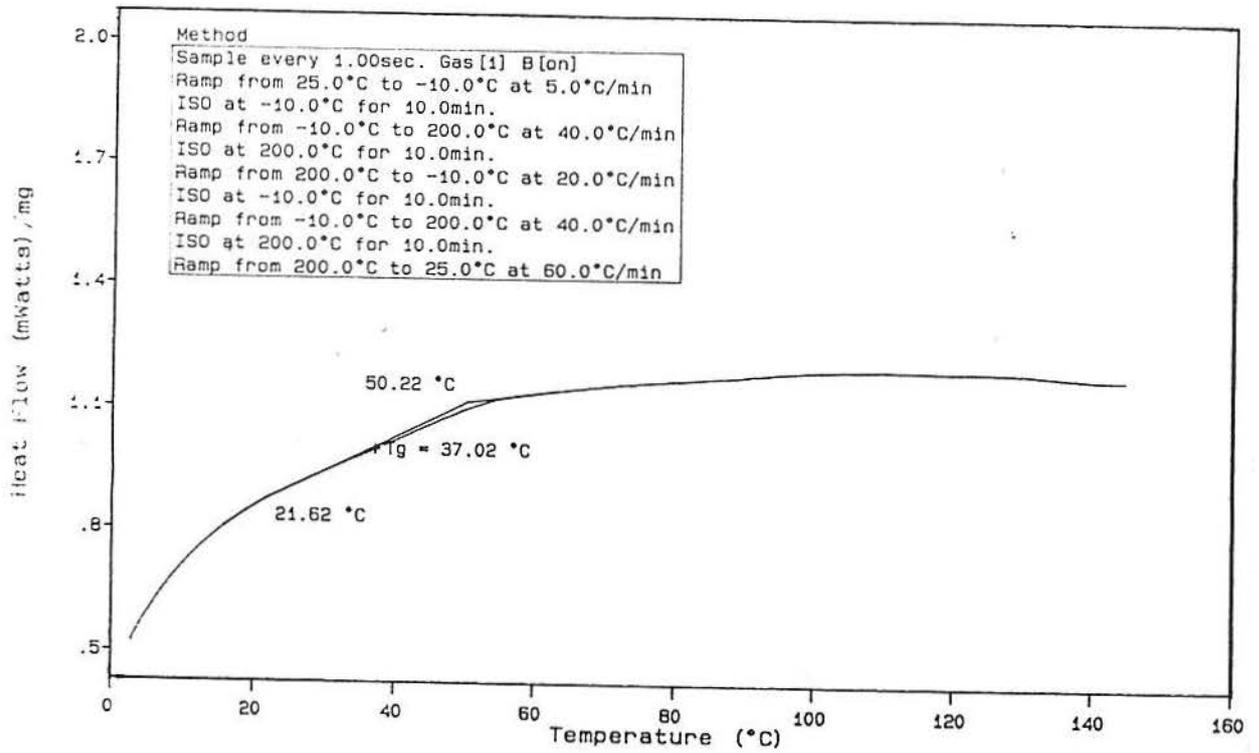
FIGURA 83: Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

\*2,6DMFM/MBU:

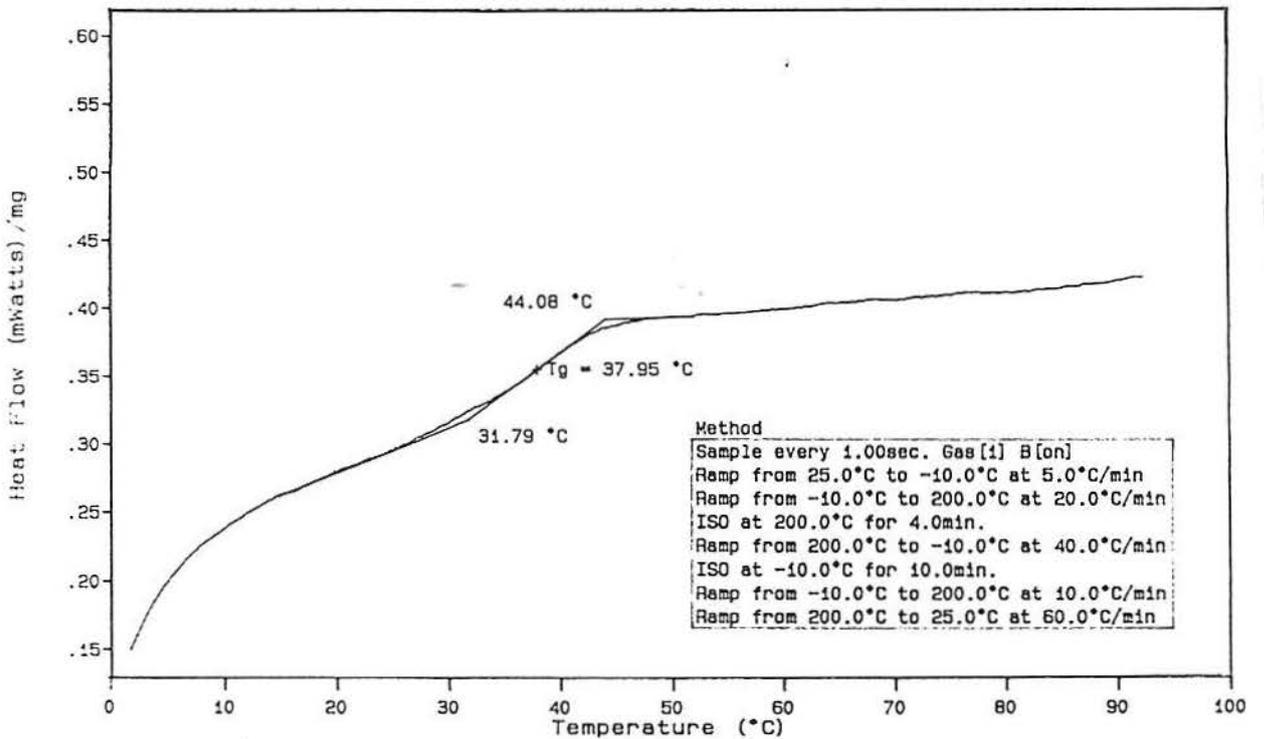
% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	164
75	167
60	150
40	139
25	139
0	32

TABELA 29: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF.

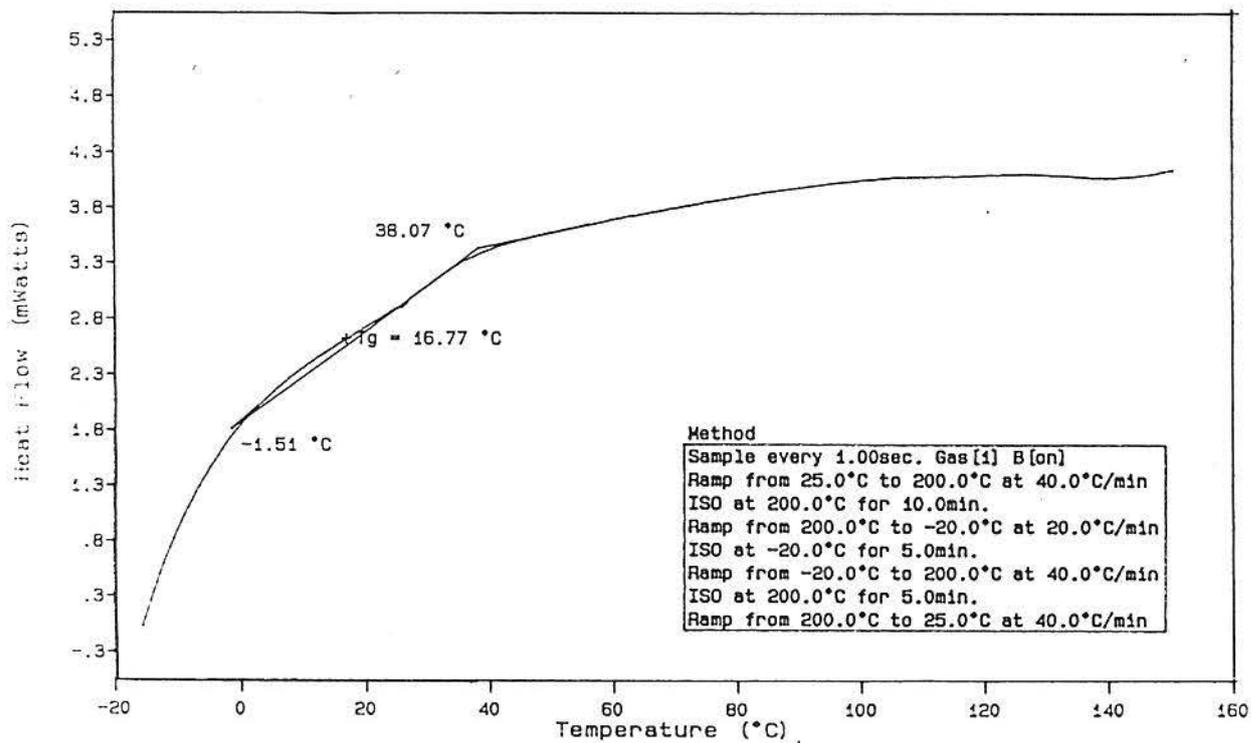




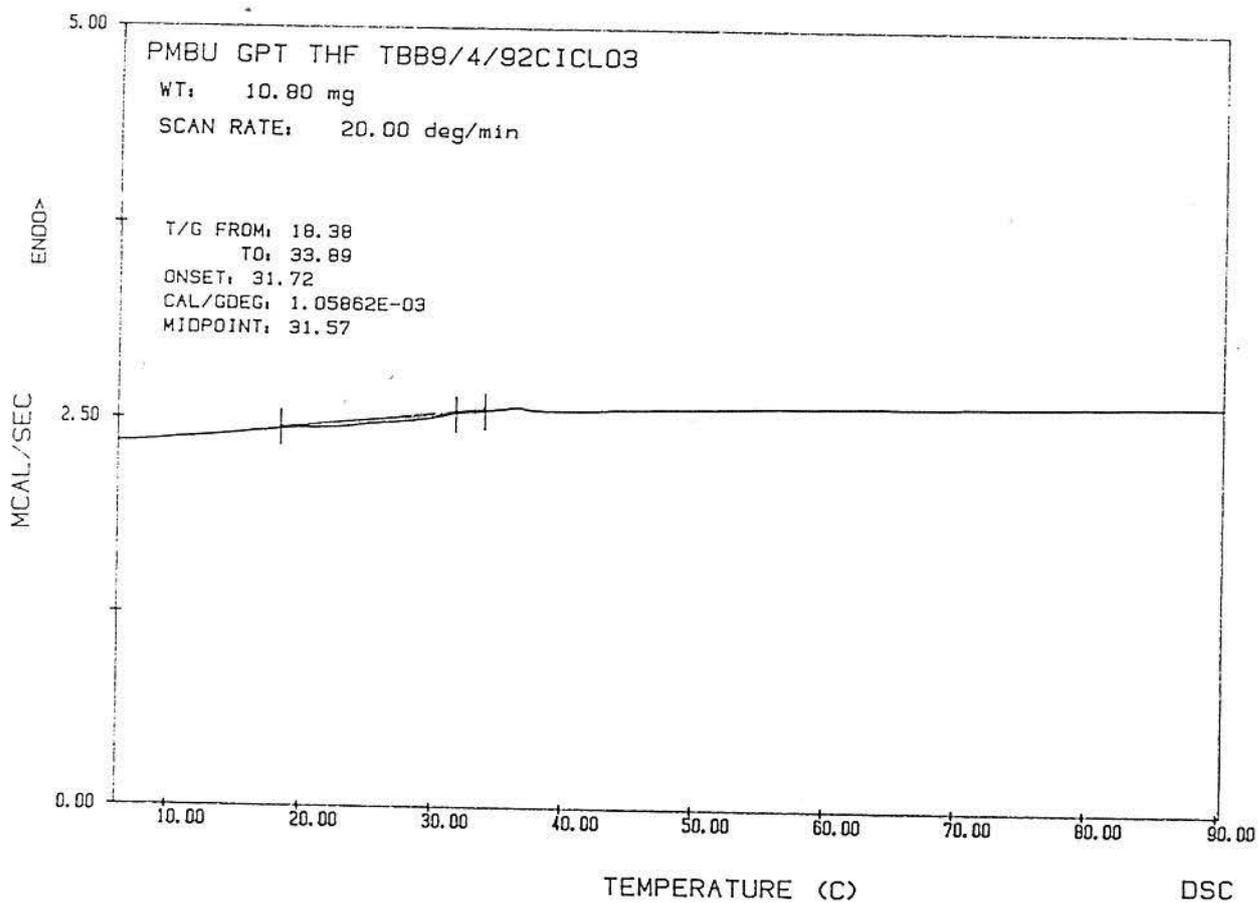
(c)



(d)



(e)



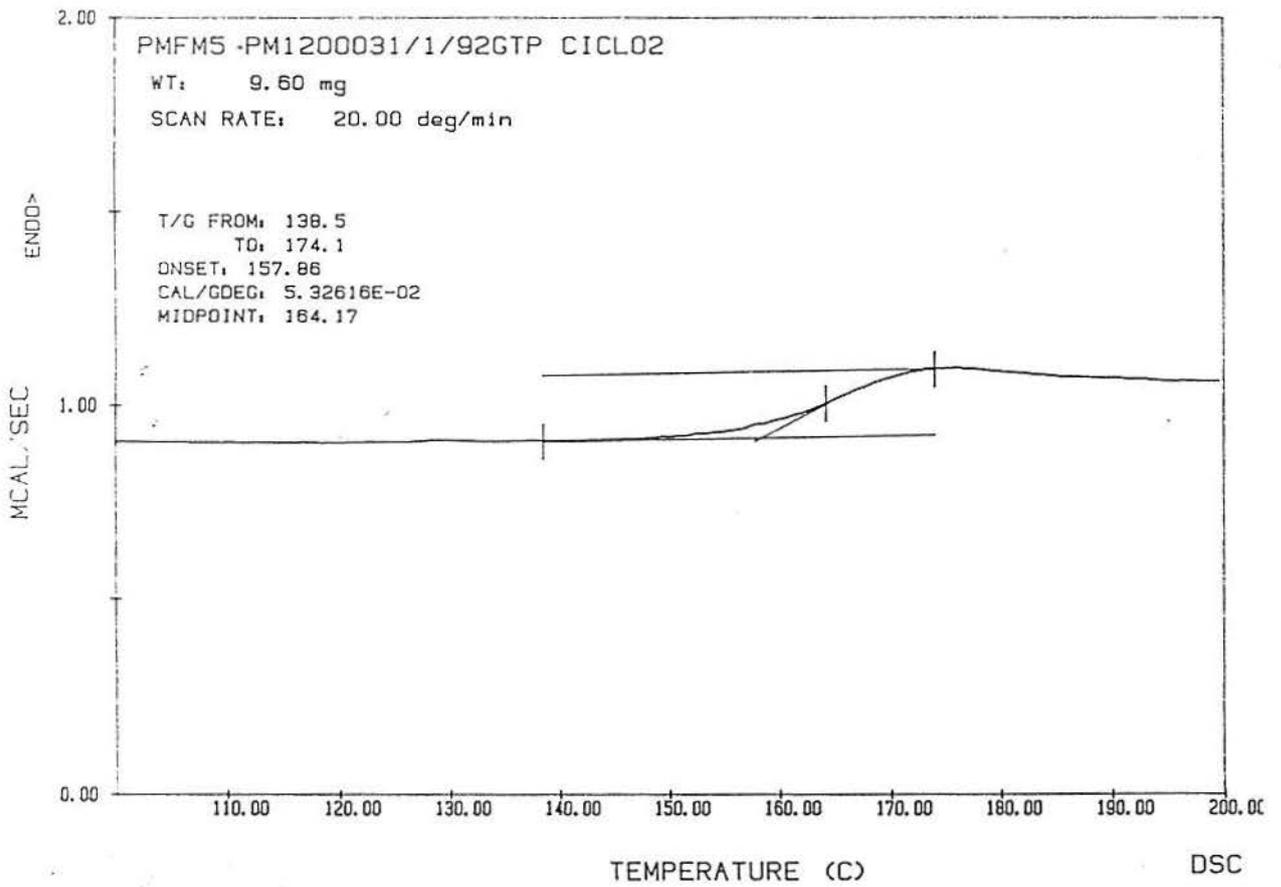
(f)

FIGURA 84: (a), (b), (c), (d), (e) e (f) Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB.

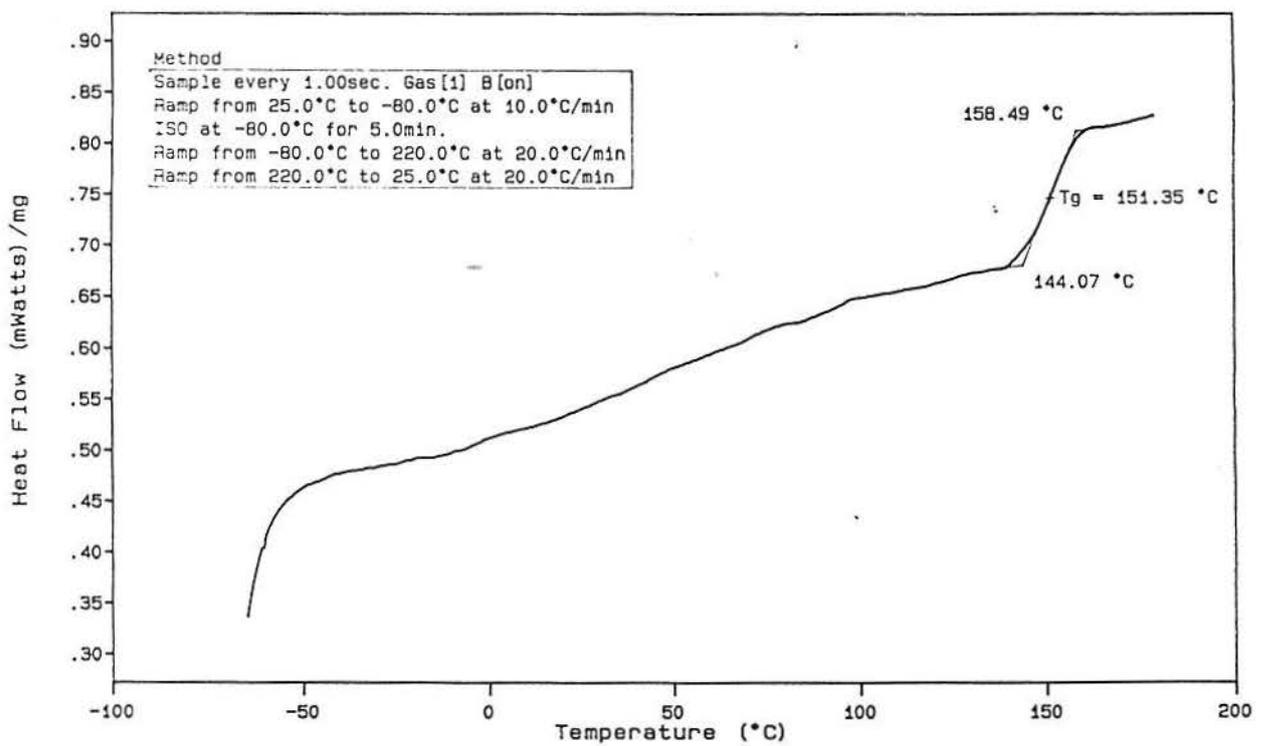
\*2,6DMFM/MBU:

% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	164 (a)
17	49 (b)
13	37 (c)
9	38 (d)
5	17 (e)
0	32 (f)

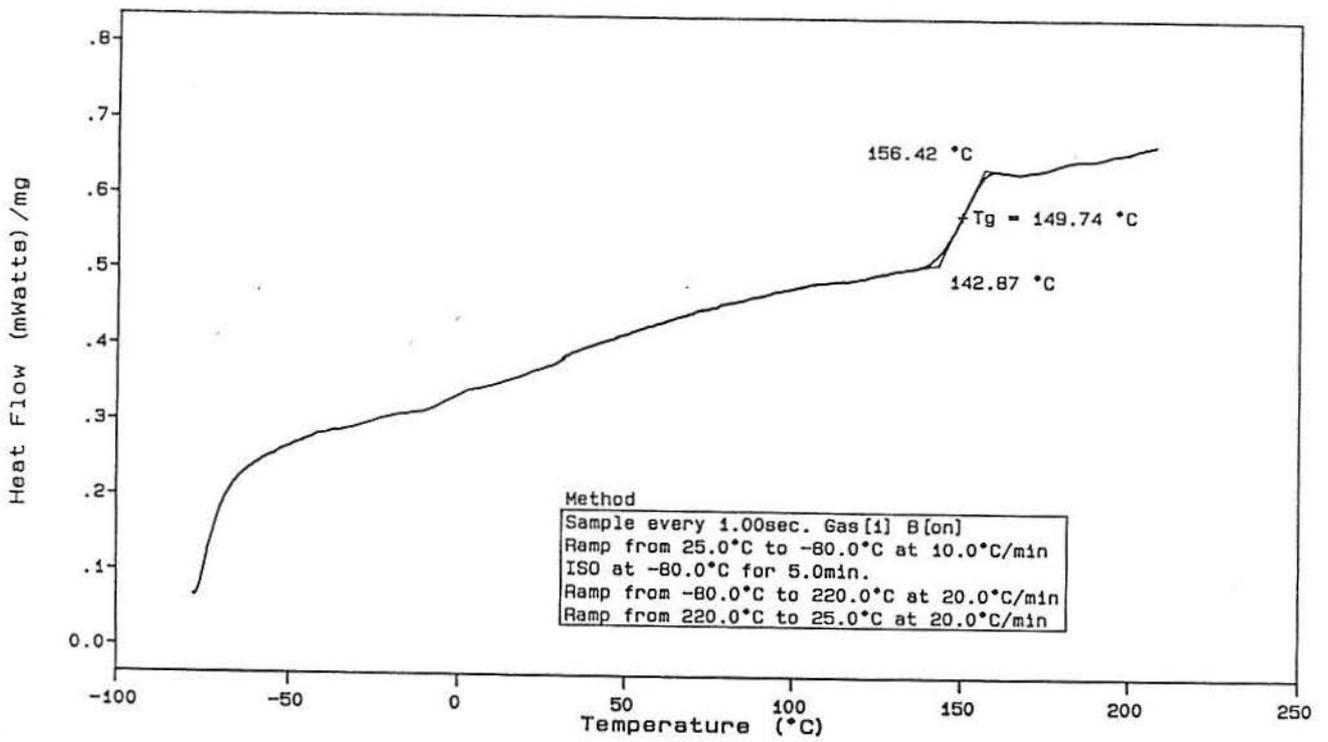
TABELA 30: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB.



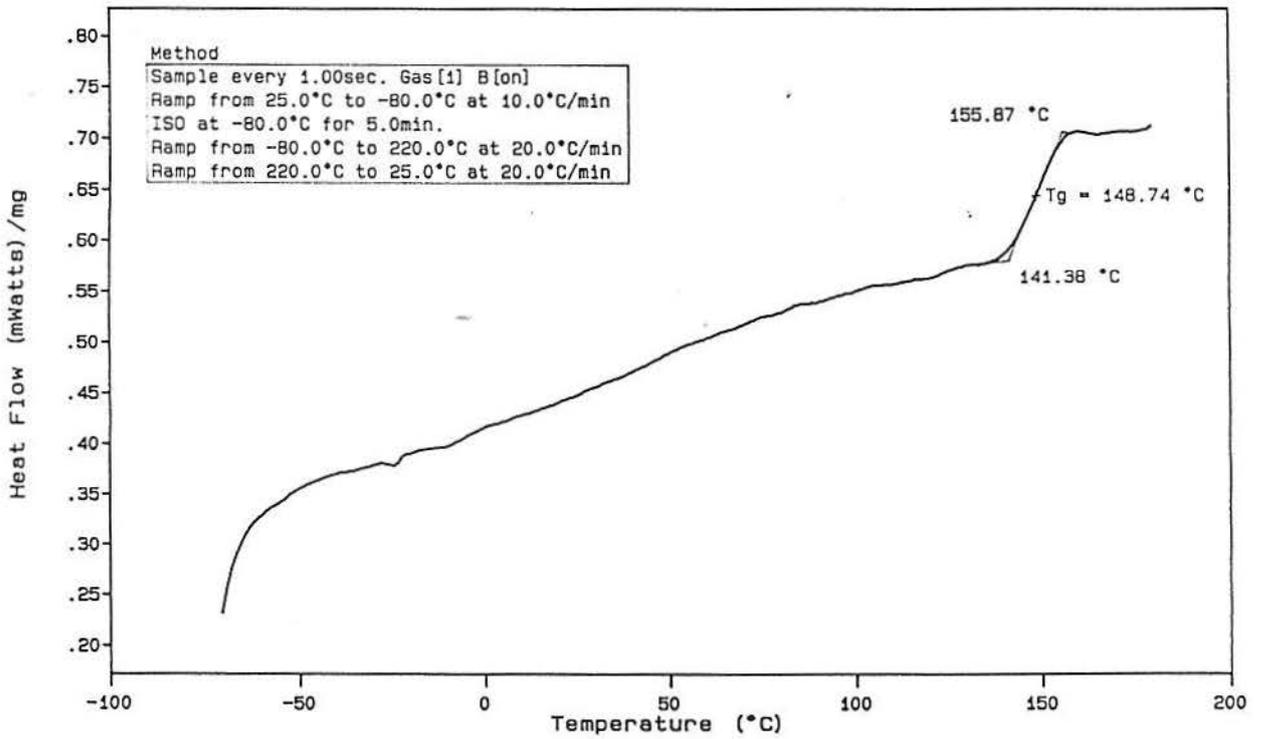
(a)



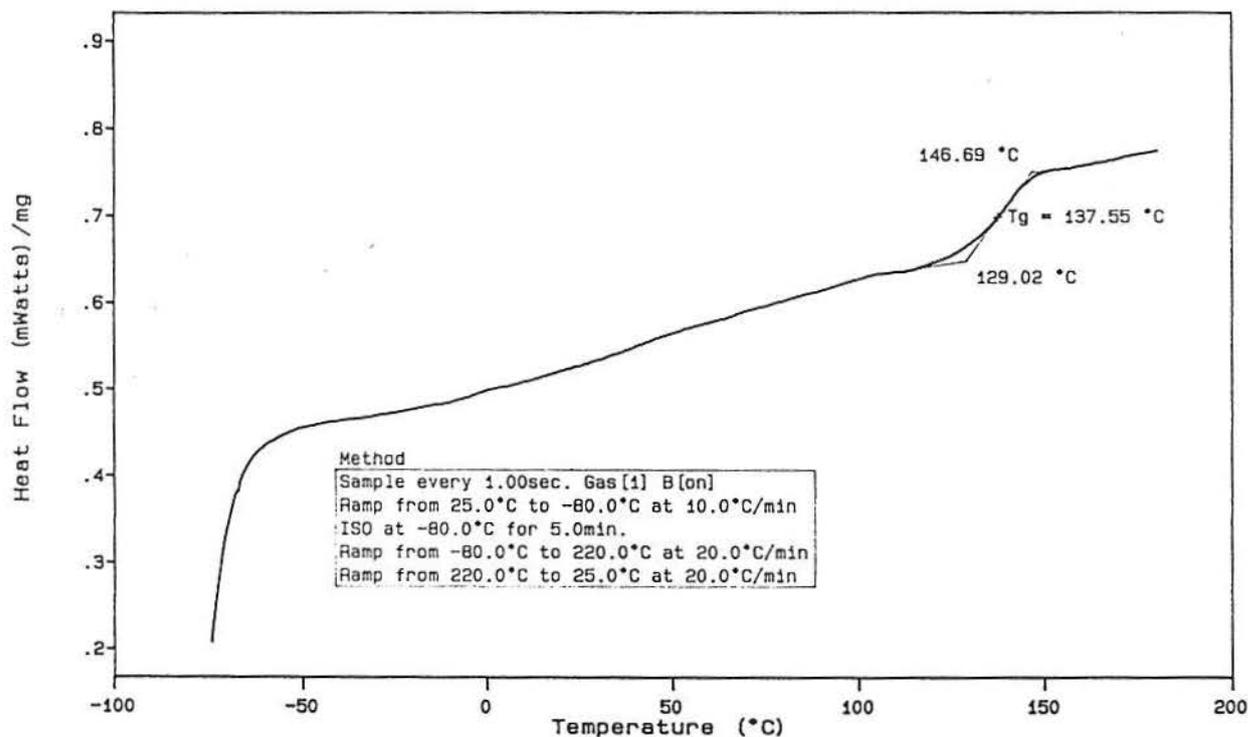
(b)



(c)



(d)



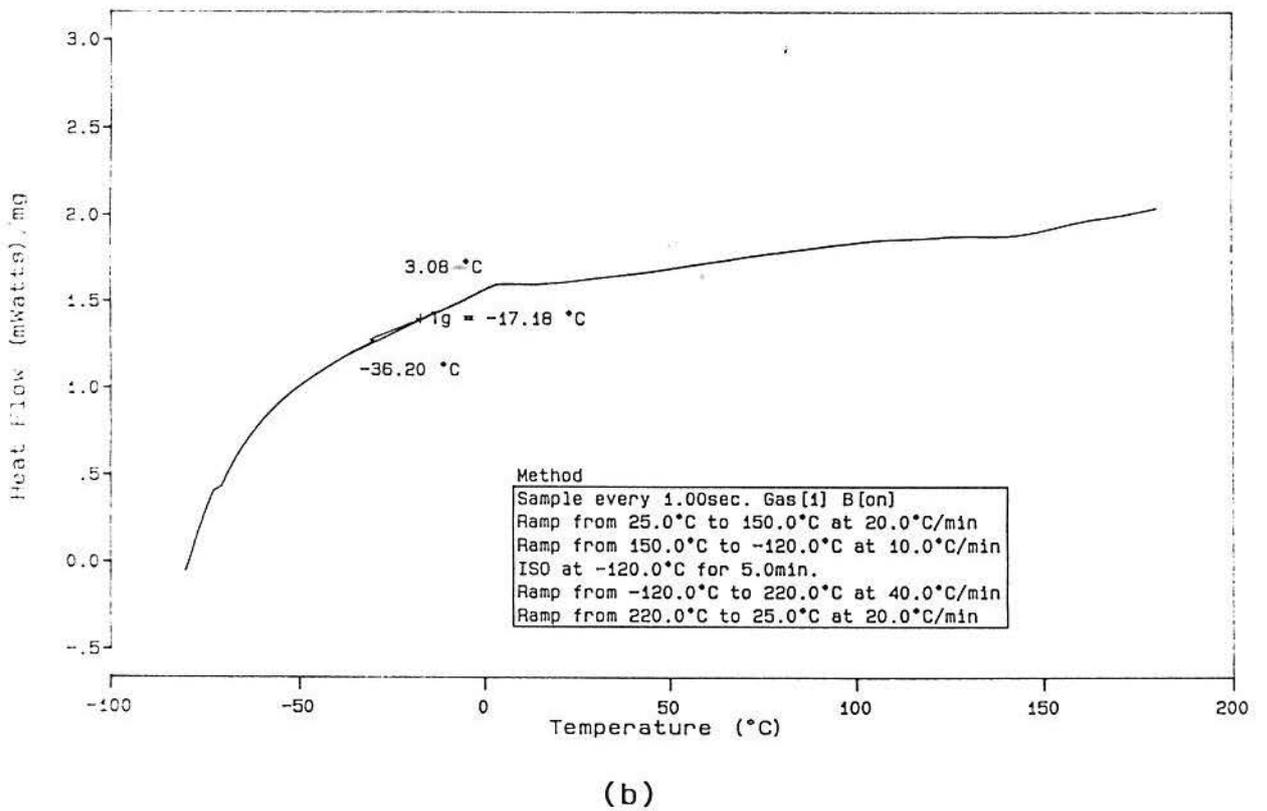
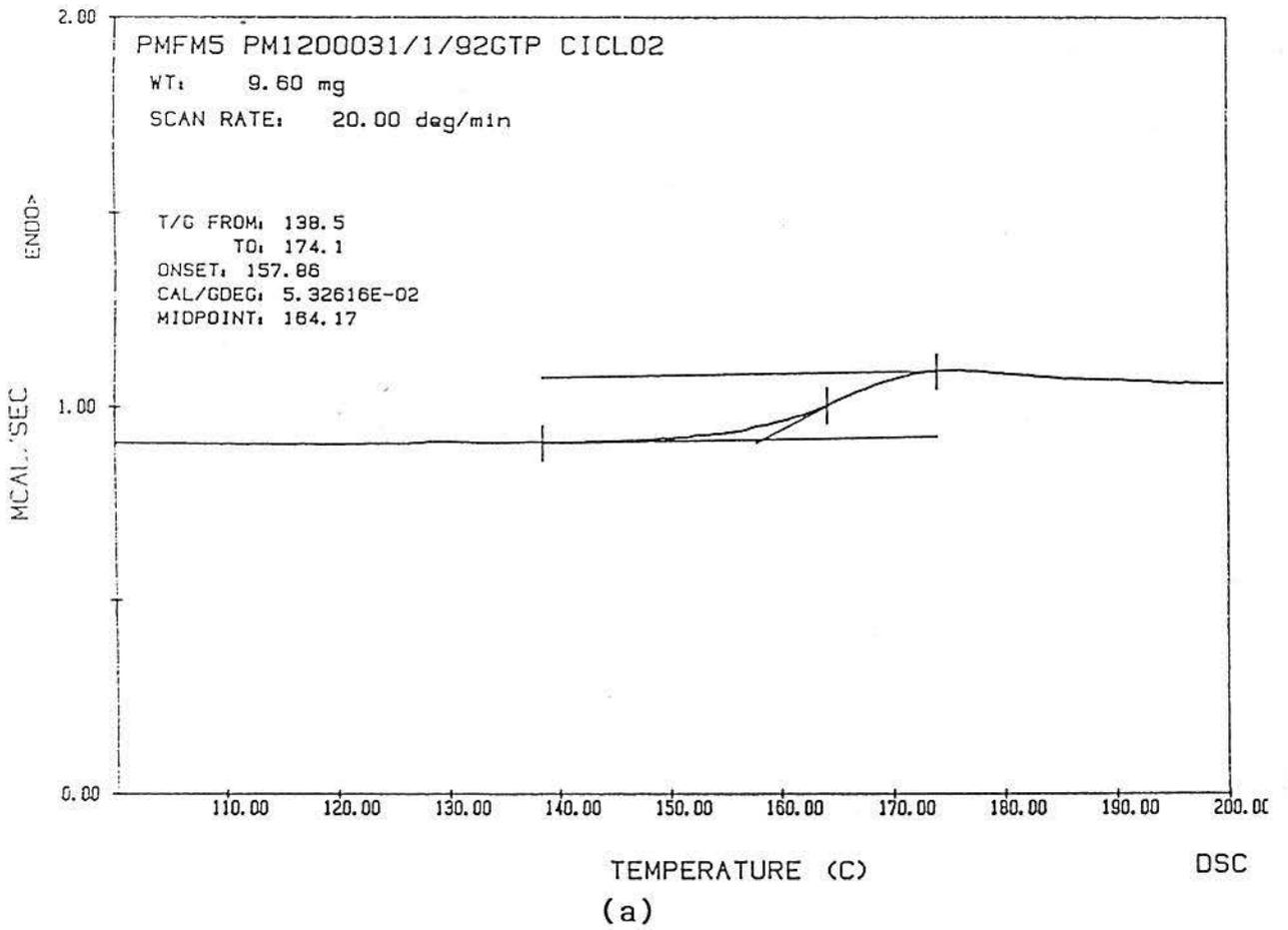
(e)

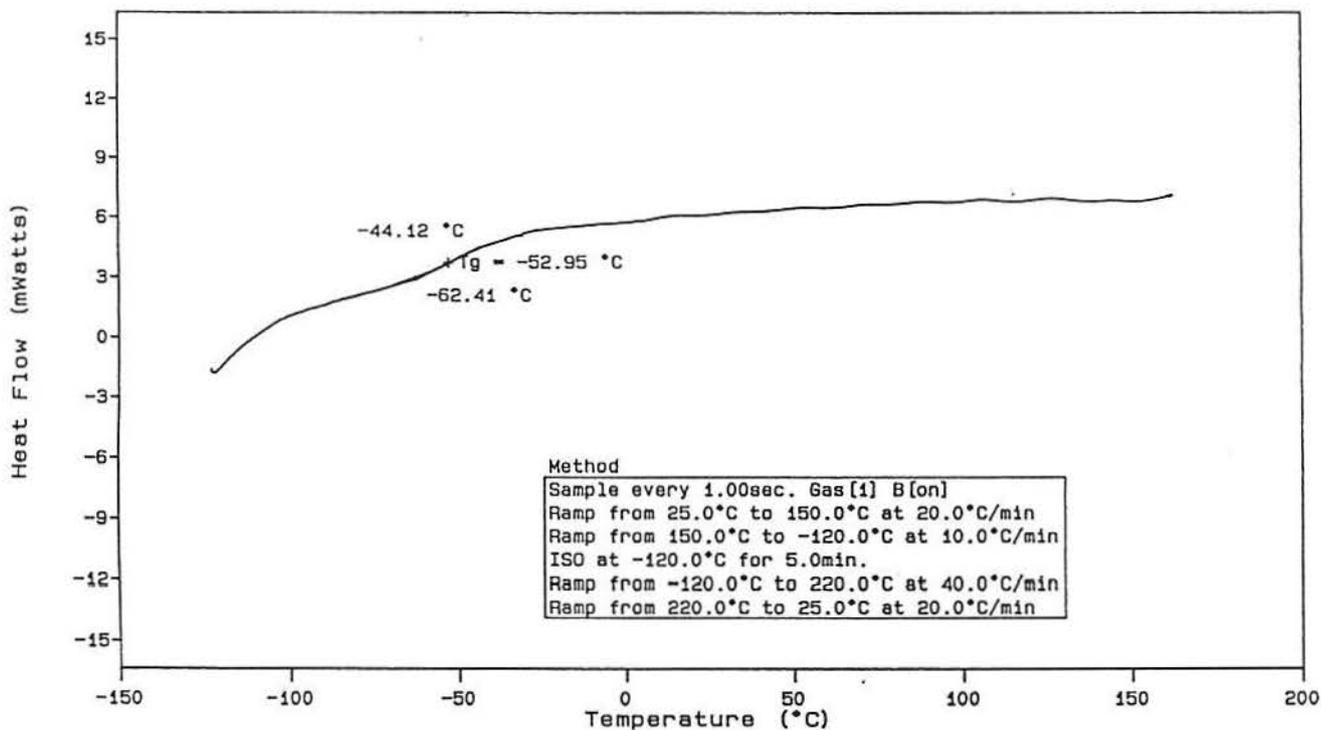
FIGURA 85: (a), (b), (c), (d), (e) Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF.

\*2,6DMFM/MLAU:

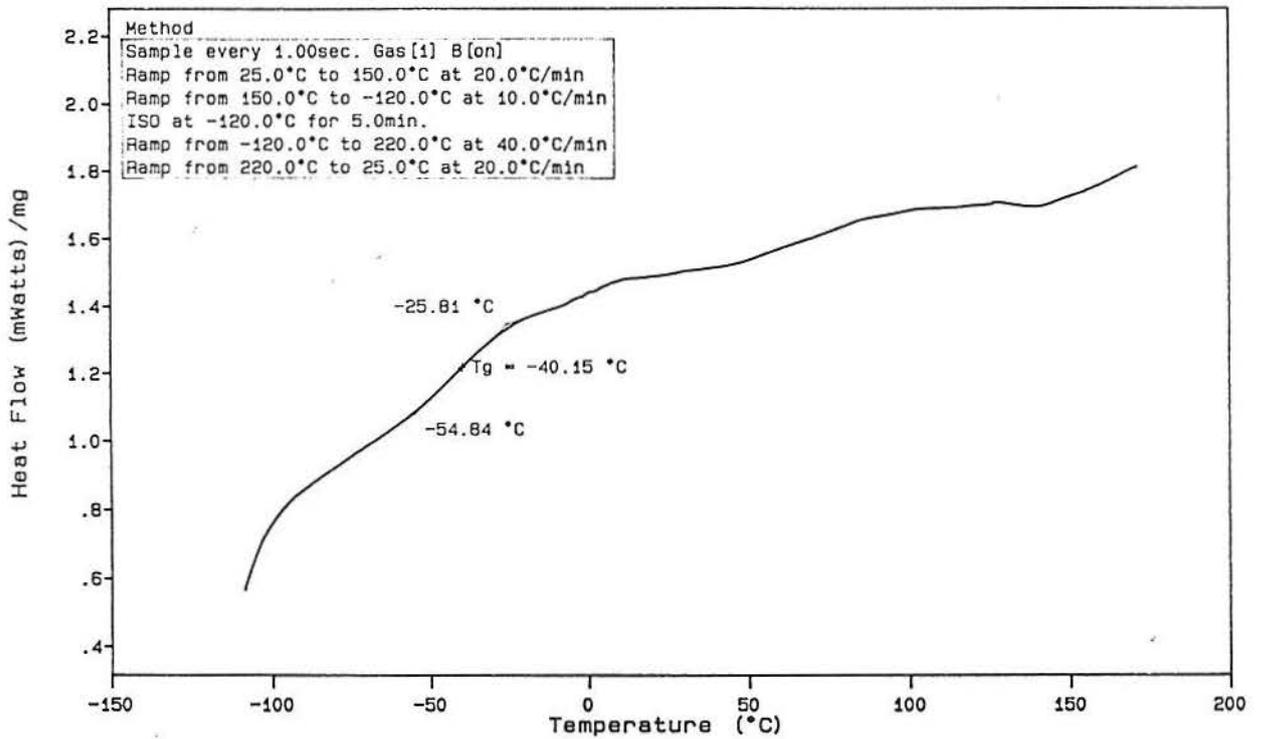
% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	164 (a)
75	151 (b)
60	150 (c)
40	149 (d)
25	138 (e)
0	-65 <sup>99</sup>

TABELA 31: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF.





(c)



(d)

FIGURA 86: (a), (b), (c) e (d) Curvas de DSC para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB.

\*2,6DMFM/MLAU:

% 2,6DMFM	Tg (°C)
100	164 (a)
13	-17 (b)
9	-53 (c)
5	-40 (d)
0	-65 <sup>99</sup>

TABELA 32: Valores de Tg (°C) para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB.

\*CURVAS DE TGA:

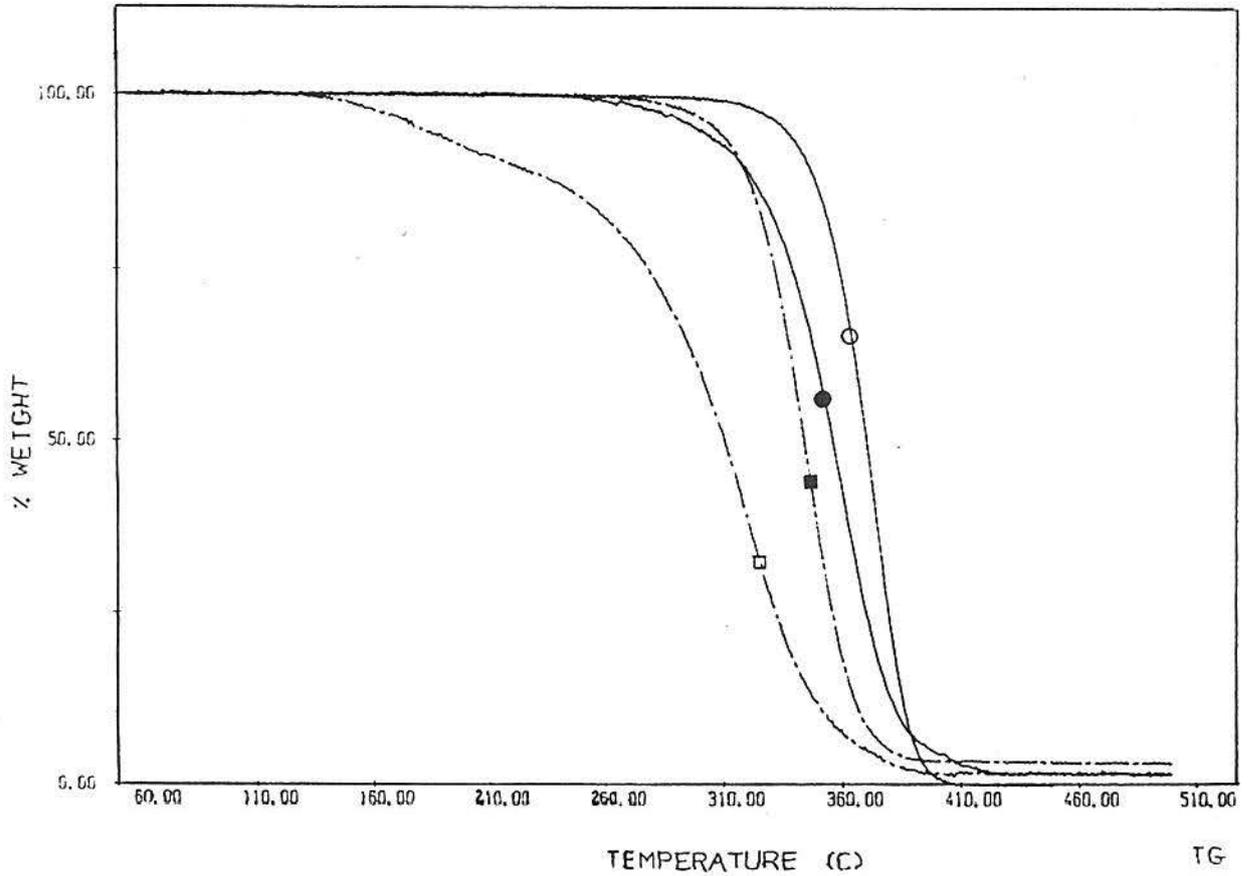


FIGURA 87: Curvas de TGA para o 2,6PDMFM, PMMA, PMBU e PMLAU via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

	2,6PDMFM	PMMA	PMBU	PMLAU
TDi (°C)	318 ■	354 ○	329 ●	273 □

TABELA 33: Valores de TDi (°C) para o 2,6PDMFM, PMMA, PMBU e PMLAU via GTP com TBF.

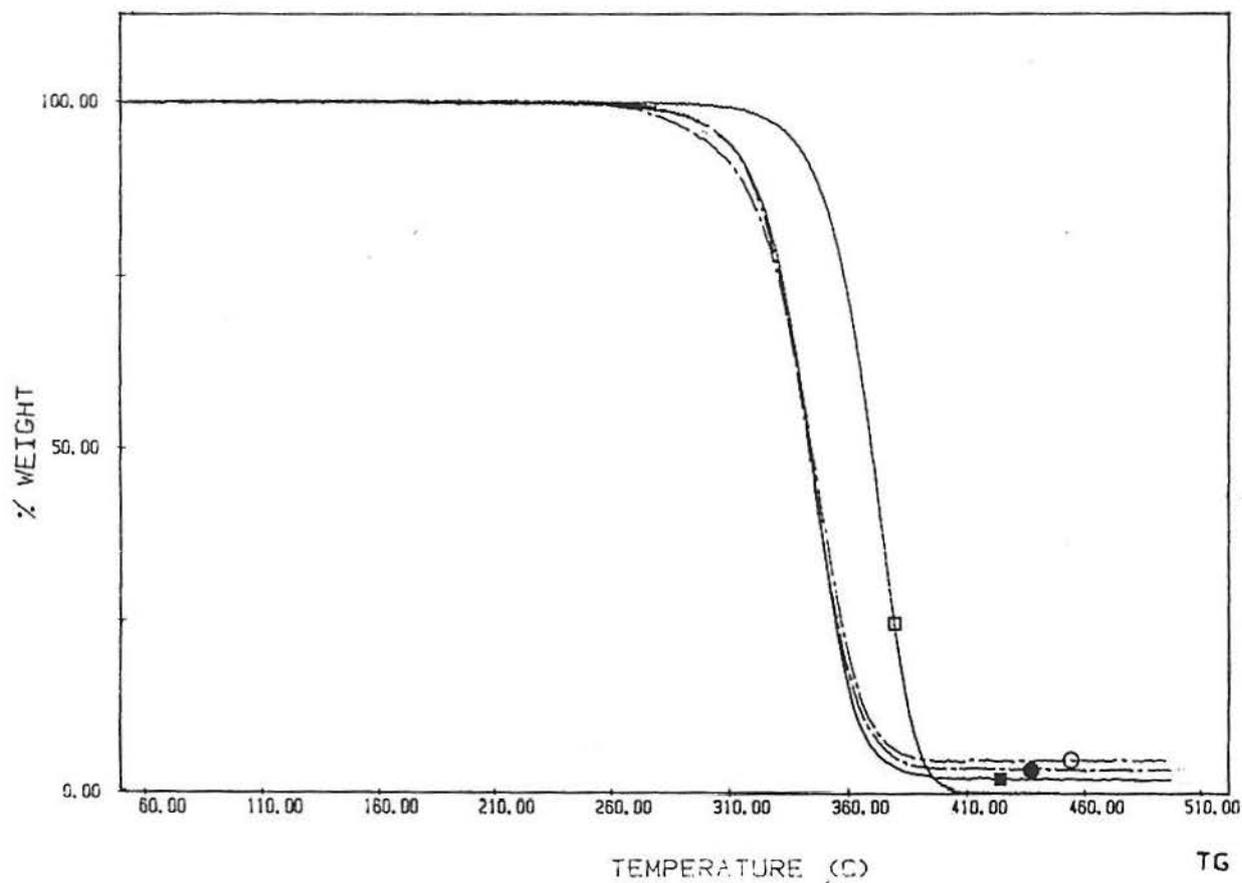


FIGURA 88: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

\*2,6DMFM/MMA:

% 2,6DMFM	TDi (°C)
● 100	318
○ 25	325
■ 75	327
□ 0	354

TABELA 34: Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF.

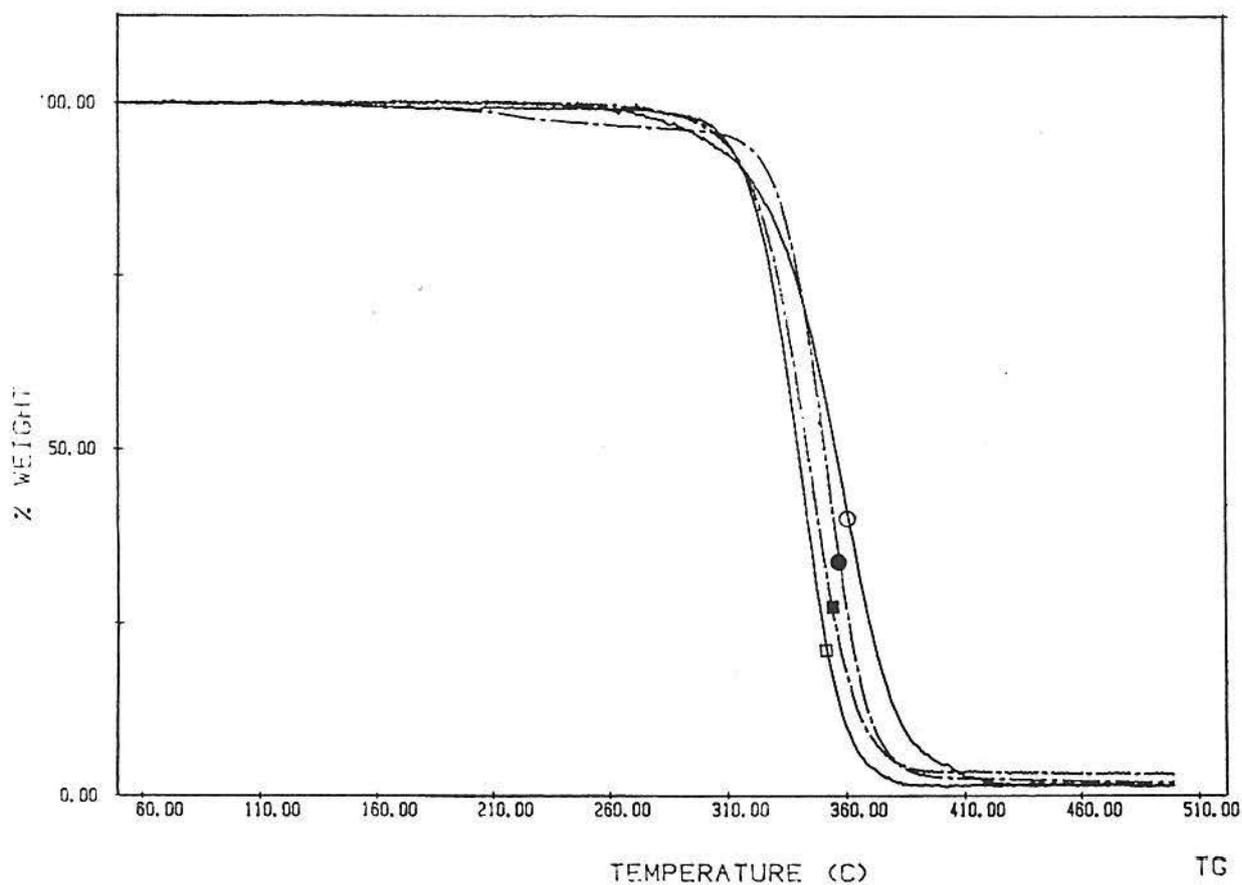


FIGURA 89: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

\*2,6DMFM/MBU:

% 2,6DMFM	TDi (°C)
■ 100	318
● 25	333
□ 75	325
○ 0	329

TABELA 35: Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF.

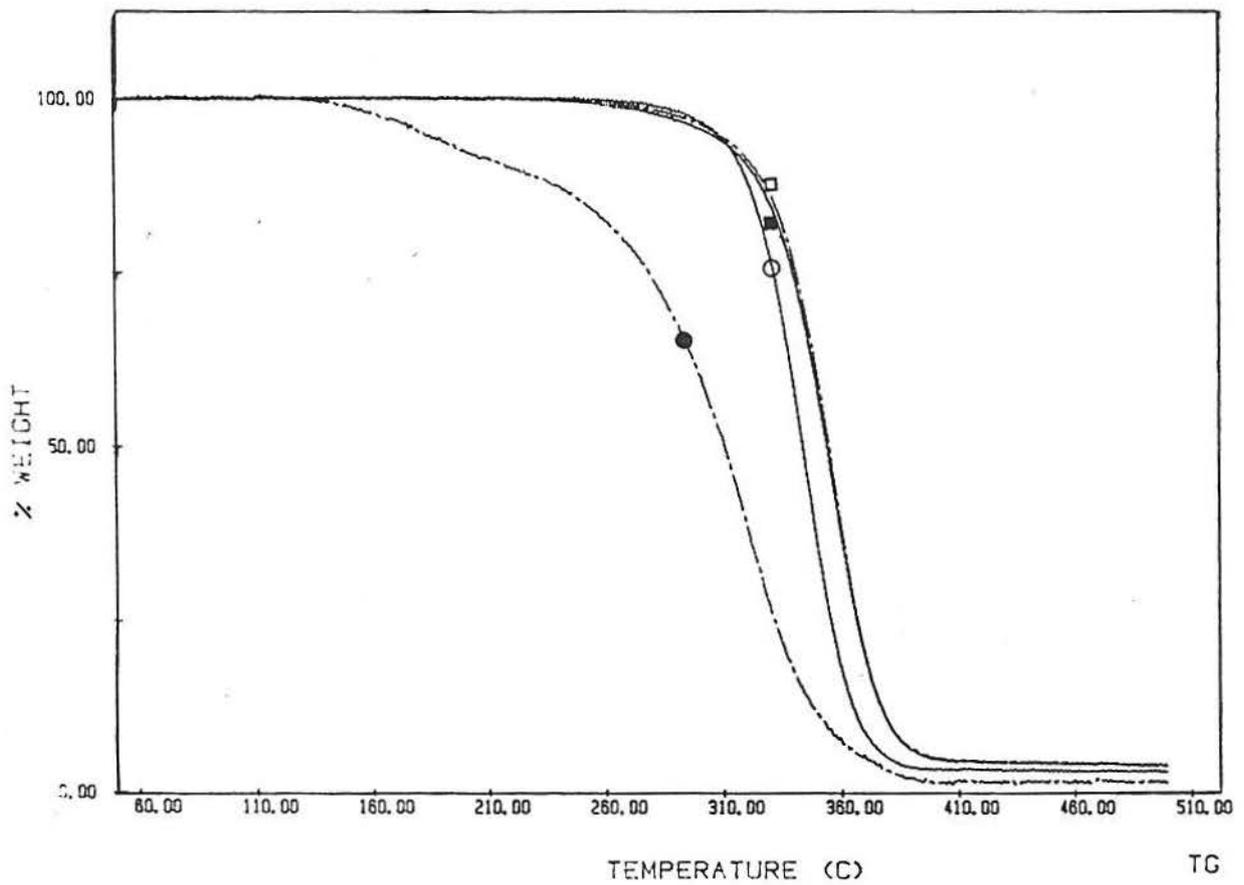


FIGURA 90: Curvas de TGA para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

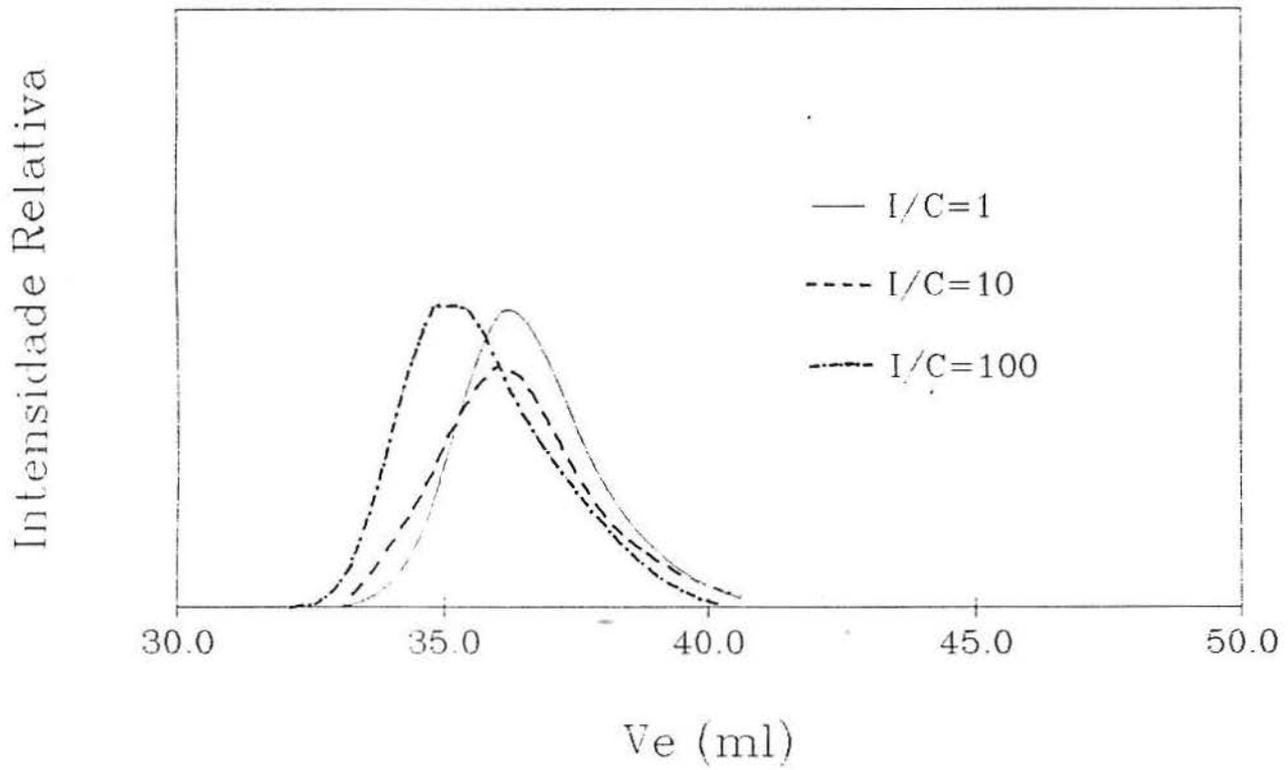
\*2,6DMFM/MLAU:

% 2,6DMFM	TDi (°C)
○ 100	318
■ 25	329
□ 75	333
● 0	273

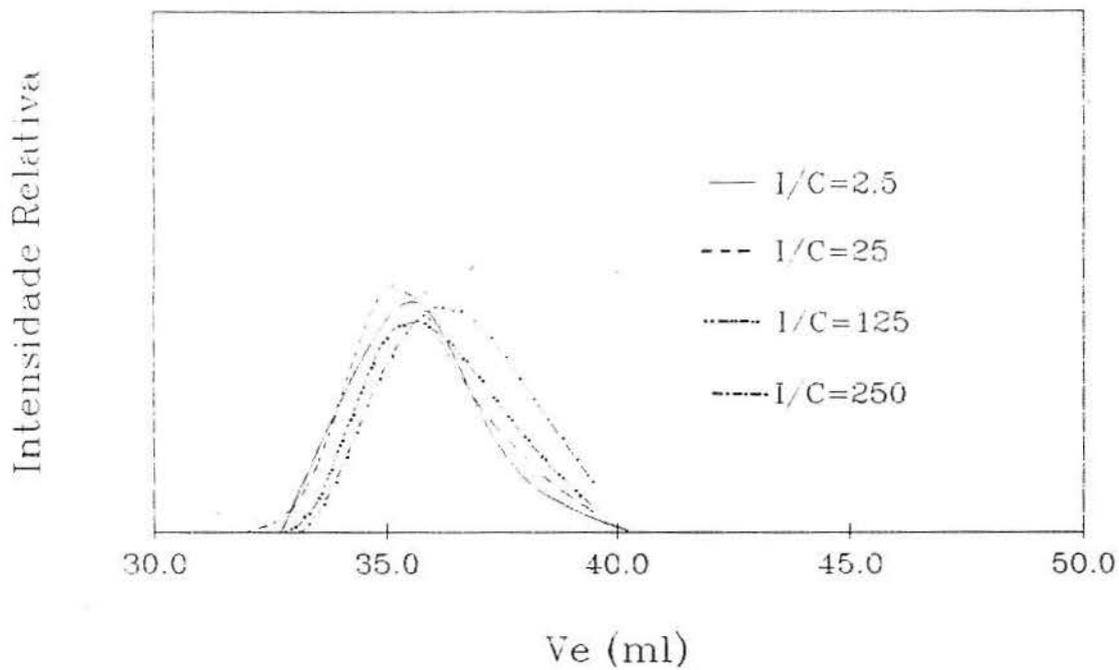
TABELA 36: Valores de TDi (°C) para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF.

APÊNDICE VIII:

\*CURVAS DE GPC:



(a)



(b)

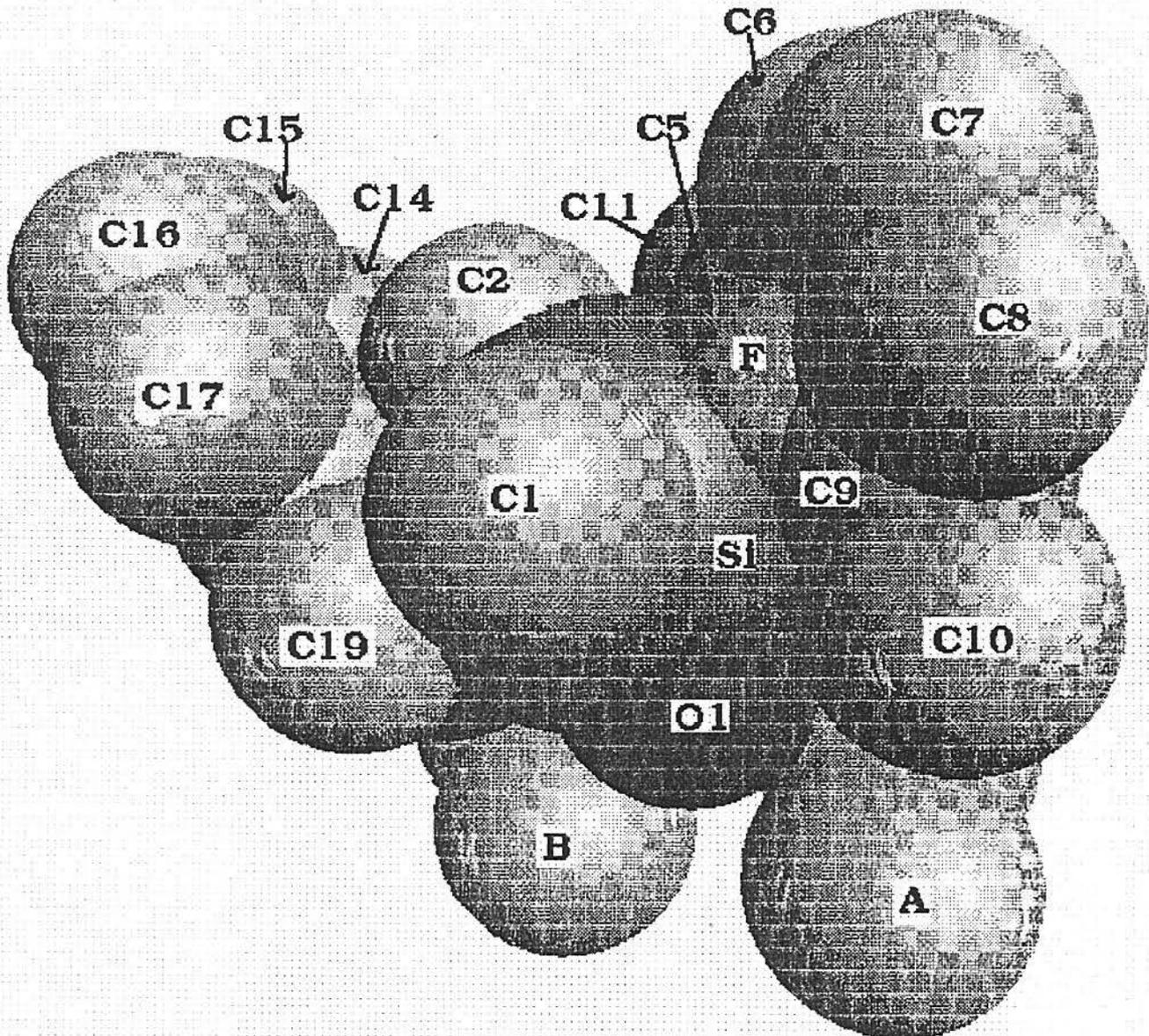
FIGURA 91: (a) e (b) Curvas de GPC em THF e IR para o PMMA via GTP com diferentes I/C na presença de TBB.

I/C	$\bar{M}_{\text{nteórico}}$	$\bar{M}_{\text{nexp.}}$	$\bar{M}_{\text{wexp.}}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	4.800	5.000	7.000	1,35
2,5	4.800	7.000	10.000	1,36
10	4.500	5.000	8.000	1,44
25	4.500	7.000	10.000	1,45
100	4.500	8.000	11.000	1,42
125	5.040	6.000	9.000	1,43

TABELA 37: Resultados de GPC para o PMMA via GTP com TBB em diferentes I/C.

APÊNDICE IX:

\*MODELOS CPKs PARA O 2,6DMFM:



F - Íon fluoreto

Si - Silício

C1, C2, C3 - Metilas do grupo trimetilsilil

O1 - Oxigênio da carbonila do monômero de entrada

C4 a C9 - Anel aromático do monômero de entrada

C10 e C11 - Metilas ortosubstituintes do anel aromático do monômero de entrada

C12 a C17 - Anel aromático do oligômero

C18 e C19 - Metilas ortosubstituintes do anel aromático do oligômero

A - Metila do monômero de entrada

B - Metila do oligômero

FIGURA 92: Modelo CPK para o 2,6DMFM na presença de  $F^-$ .

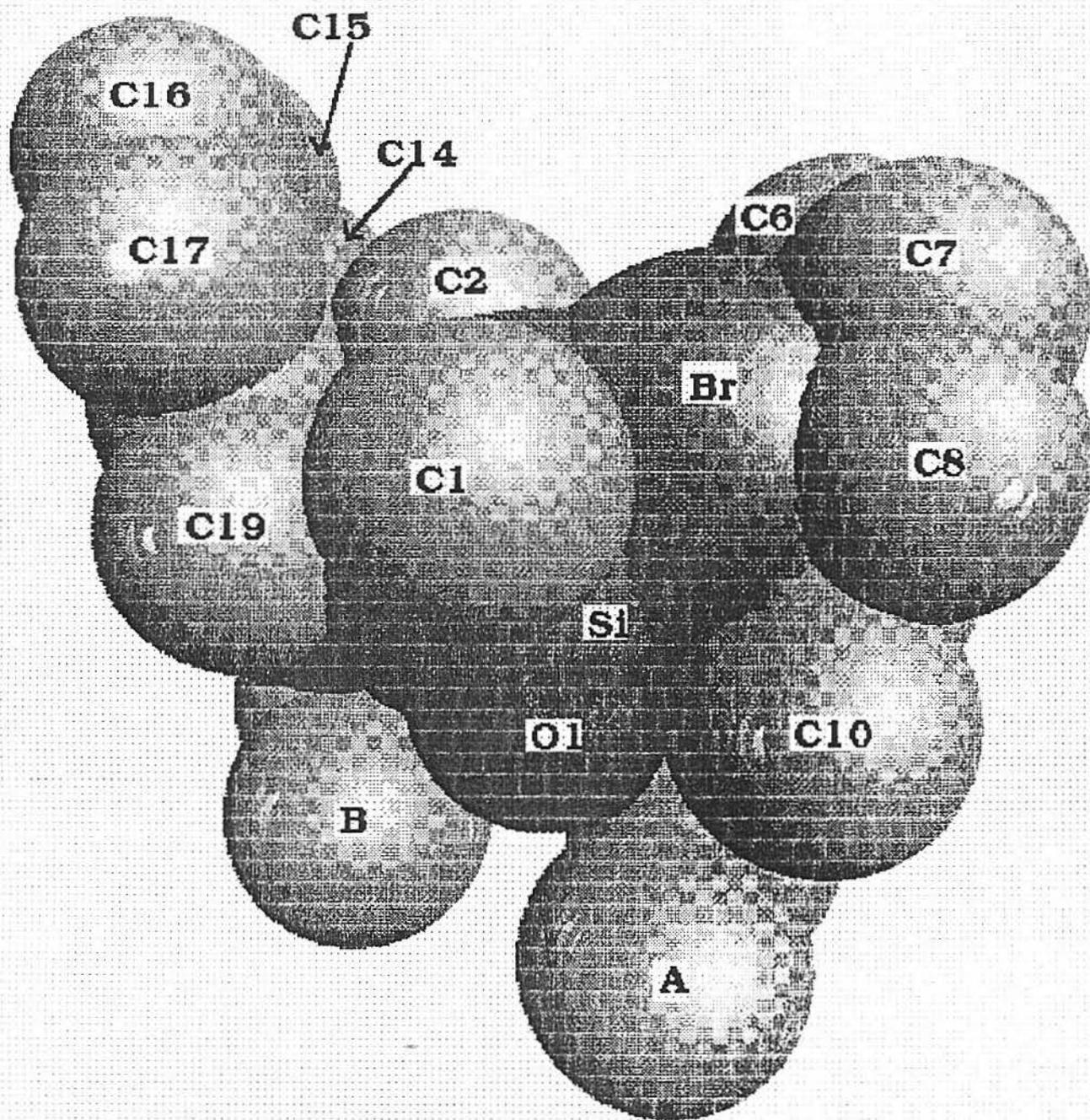
A figura 92 representa o modelo CPK para o 2,6DMFM na presença do ion  $F^-$  como catalisador da GTP.

Esta figura ilustra a etapa de transferência intramolecular do grupo trimetil silil (Si, C1 e C2) do iniciador, ativado pelo catalisador (F), ao oxigênio da carbonila do monômero de entrada (O1).

Pode-se observar que esta figura representa um oligômero do 2,6PDMFM, uma vez que já se tem um anel aromático orto-substituído correspondente à primeira molécula de 2,6DMFM incorporada (C12-C19).

O ion fluoreto (F), devido ao seu pequeno tamanho e forte basicidade, permite, como pode-se observar pela figura 92, a interação do anel aromático orto-substituído do 2,6DMFM (representado pelos carbonos C4-C11) junto ao átomo de silício do iniciador (Si), favorecendo assim, a incorporação mais rápida e efetiva do 2,6DMFM.

Portanto, a figura 92 ilustra de forma clara a preferência pela incorporação do 2,6DMFM nas reações de copolimerização via GTP com TBF, comparado aos metacrilatos de alquila acíclicos (MMA, MBU e MLAU).



Br - Íon brometo

Si - Silício

C1, C2, C3 - Metilas do grupo trimetilsilil

O1 - Oxigênio da carbonila do monômero de entrada

C4 a C9 - Anel aromático do monômero de entrada

C10 e C11 - Metilas ortosubstituintes do anel aromático do monômero de entrada

C12 a C17 - Anel aromático do oligômero

C18 e C19 - Metilas ortosubstituintes do anel aromático do oligômero

A - Metila do monômero de entrada

B - Metila do oligômero

FIGURA 93: Modelo CPK para o 2,6DMFM na presença de  $\text{Br}^-$ .

A figura 93 representa, da mesma forma que a figura 92, a etapa de transferência intramolecular do mecanismo via GTP para o mesmo oligômero do 2,6DMFM, diferenciando-se apenas no catalisador empregado que, neste caso, foi o ion brometo.

Comparando-se a figura 93 com a figura 92 pode-se observar a difícil interação do anel aromático orto-substituído (C4-C11) com o átomo de silício (Si), devido ao maior tamanho do ion brometo (Br) comparado ao fluoreto (F), que praticamente impede a incorporação do 2,6DMFM.

Neste caso, o anel aromático orto-substituído e o ion brometo causam um impedimento estérico que dificulta a aproximação do 2,6DMFM ao átomo de silício ativado do iniciador

Portanto, com a figura 93 é possível explicar e reforçar de forma mais ilustrada, a maior reatividade e incorporação observada para os metacrilatos de alquila acíclicos (MMA, MBU e MLAU) nas copolimerizações via GTP com TBB, comparada ao 2,6DMFM.

APÊNDICE X:

\*GRÁFICOS DAS RAZÕES DE REATIVIDADE VIA RADICAL LIVRE:

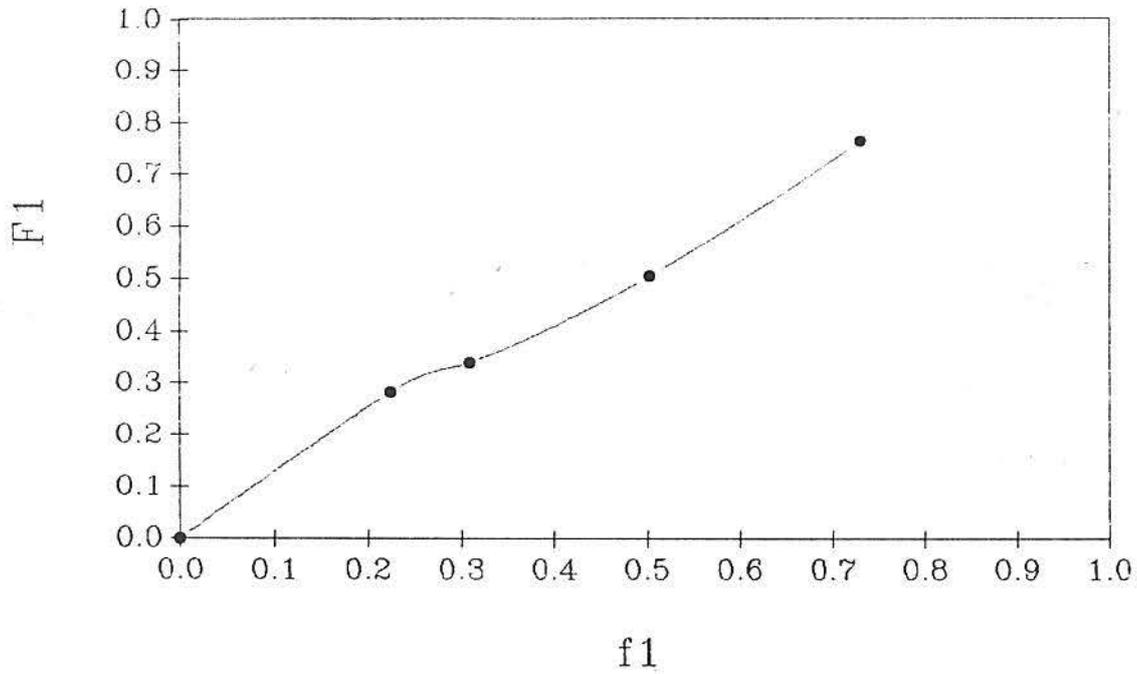


FIGURA 94: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MMA via radical livre.

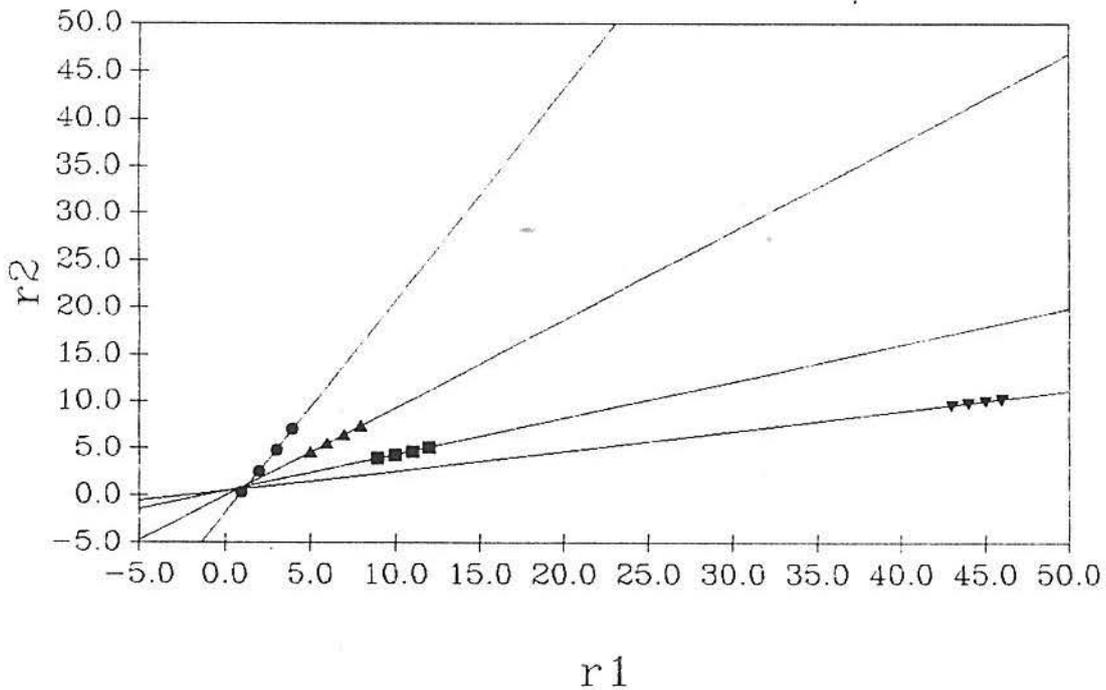


FIGURA 95: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MMA via radical livre (LM).

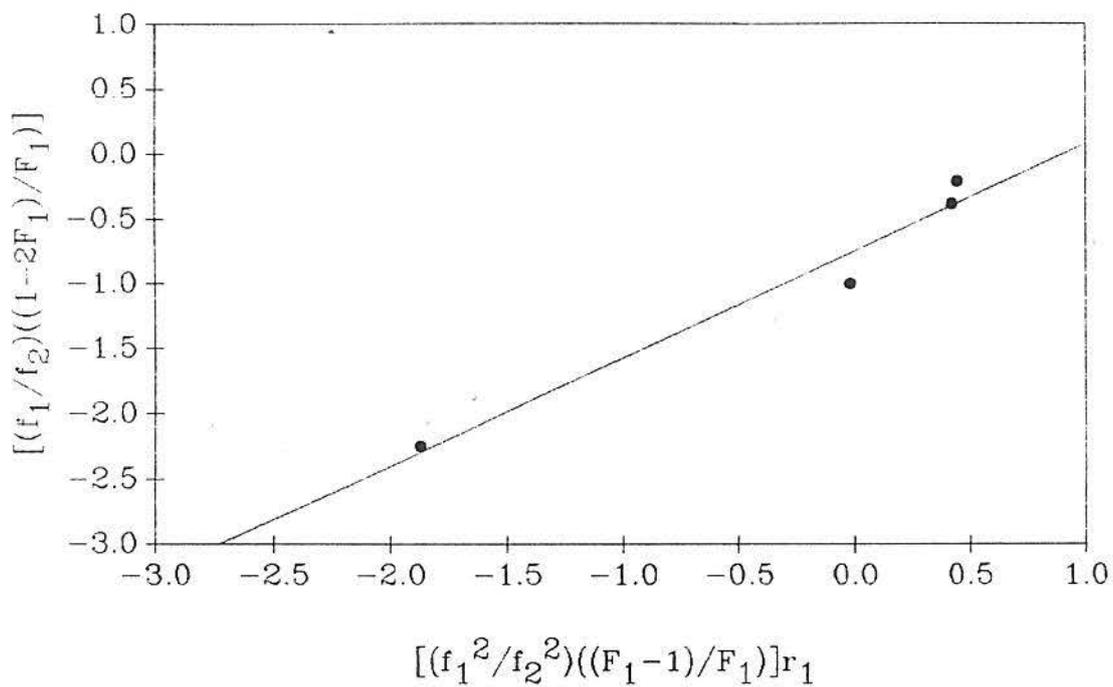


FIGURA 96: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MMA via radical livre (FR).

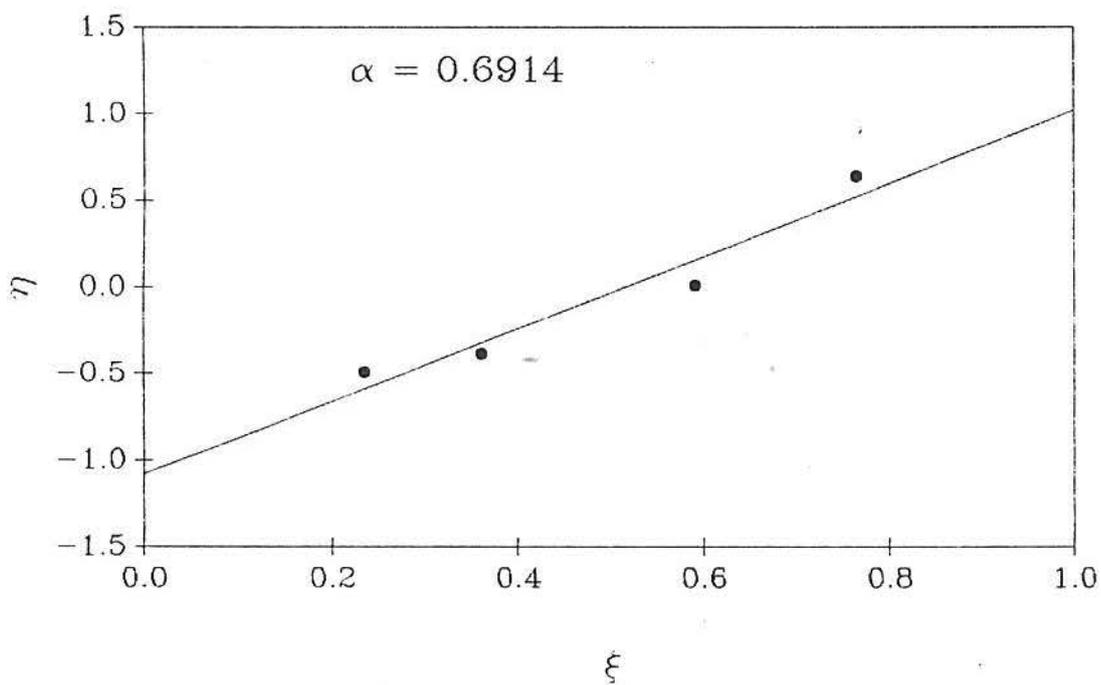


FIGURA 97: Gráfico  $\eta$  x  $\xi$  para o 2,6DMFM/MMA via radical livre (KT).

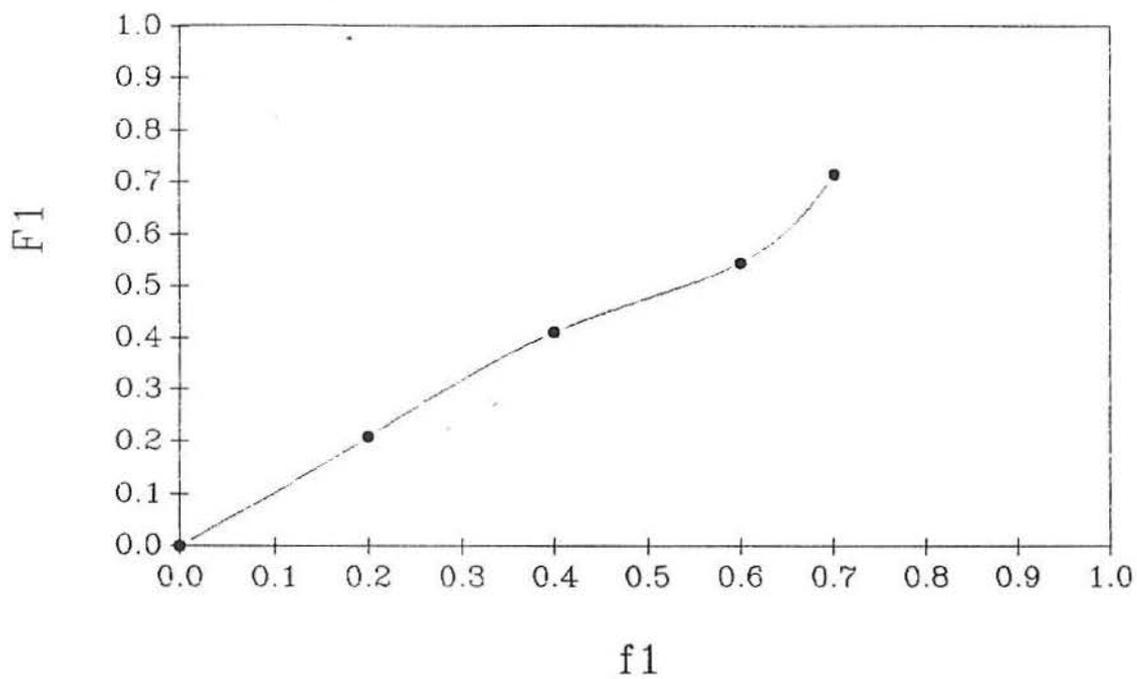


FIGURA 98: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MBU via radical livre.

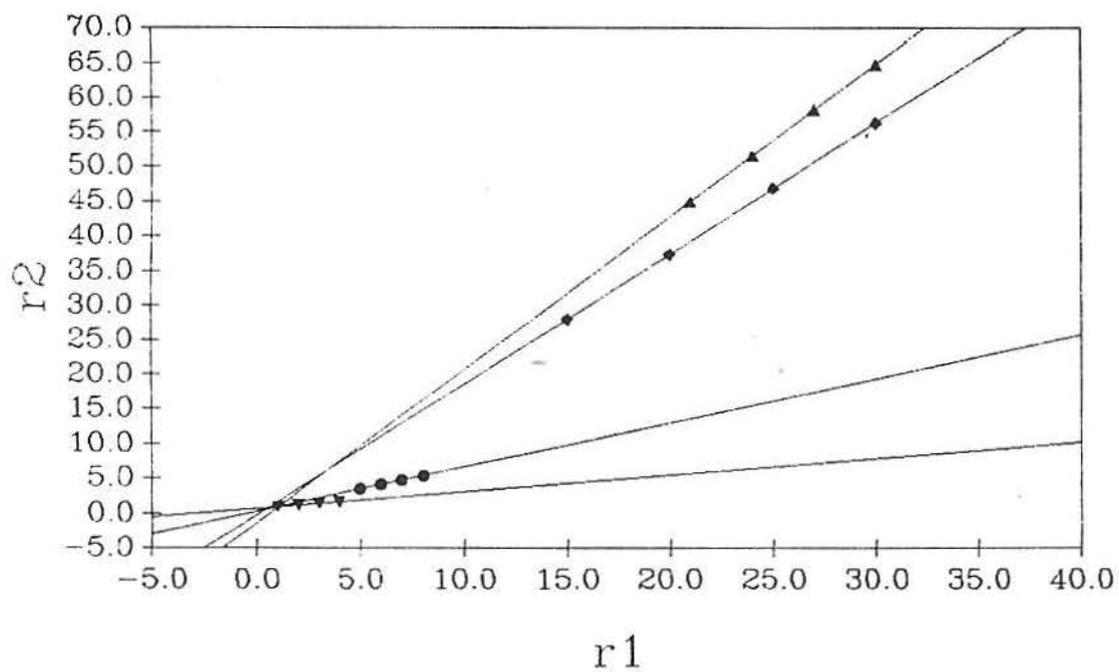


FIGURA 99: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MBU via radical livre (LM).

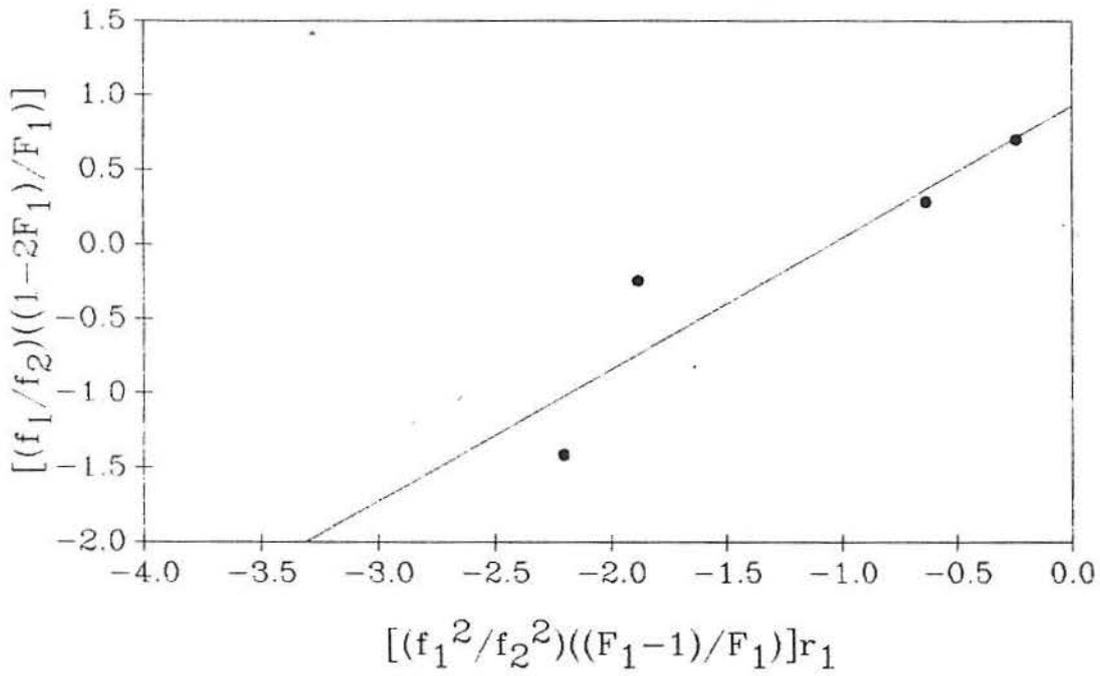


FIGURA 100: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MBU via radical livre (FR).

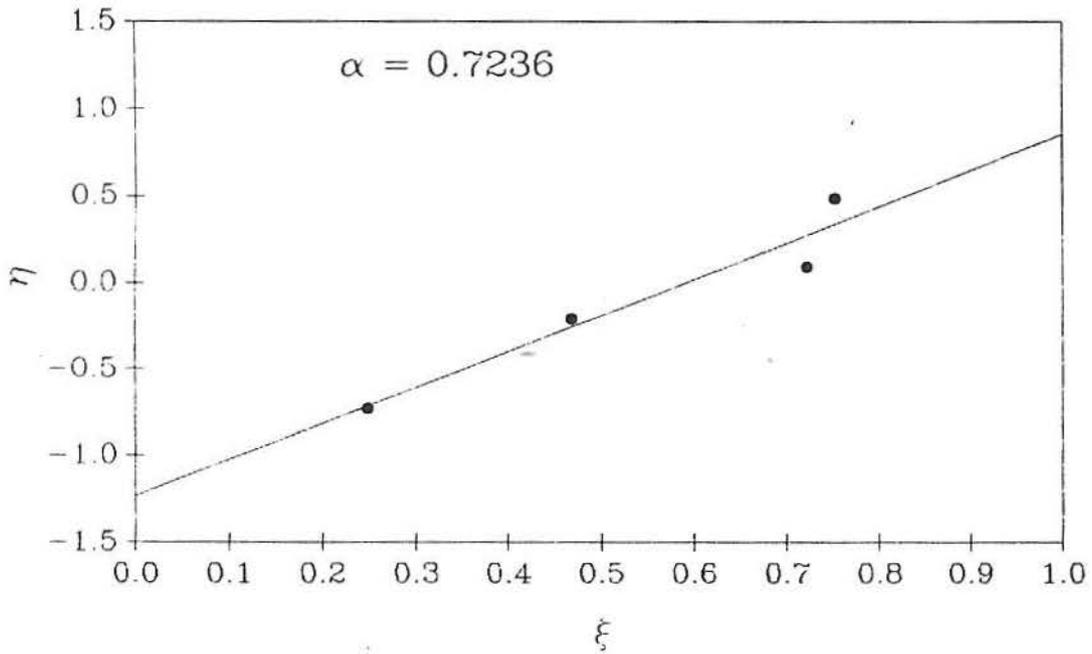


FIGURA 101: Gráfico  $\eta$  x  $\xi$  para o 2,6DMFM/MBU via radical livre (KT).

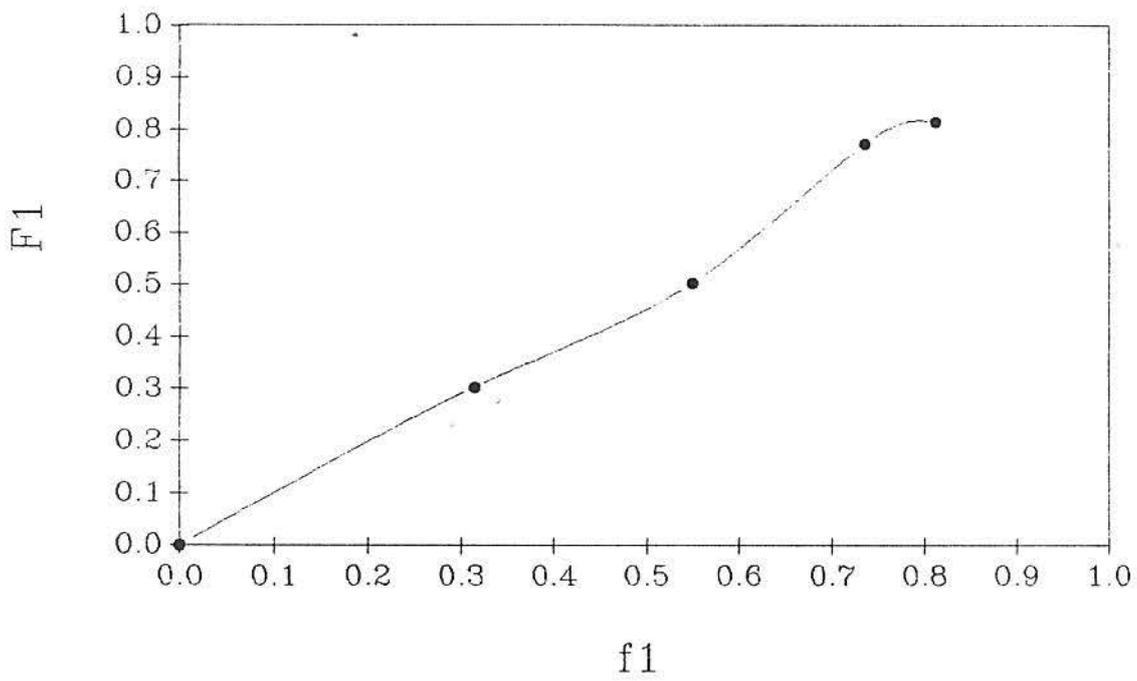


FIGURA 102: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MLAU via radical livre.

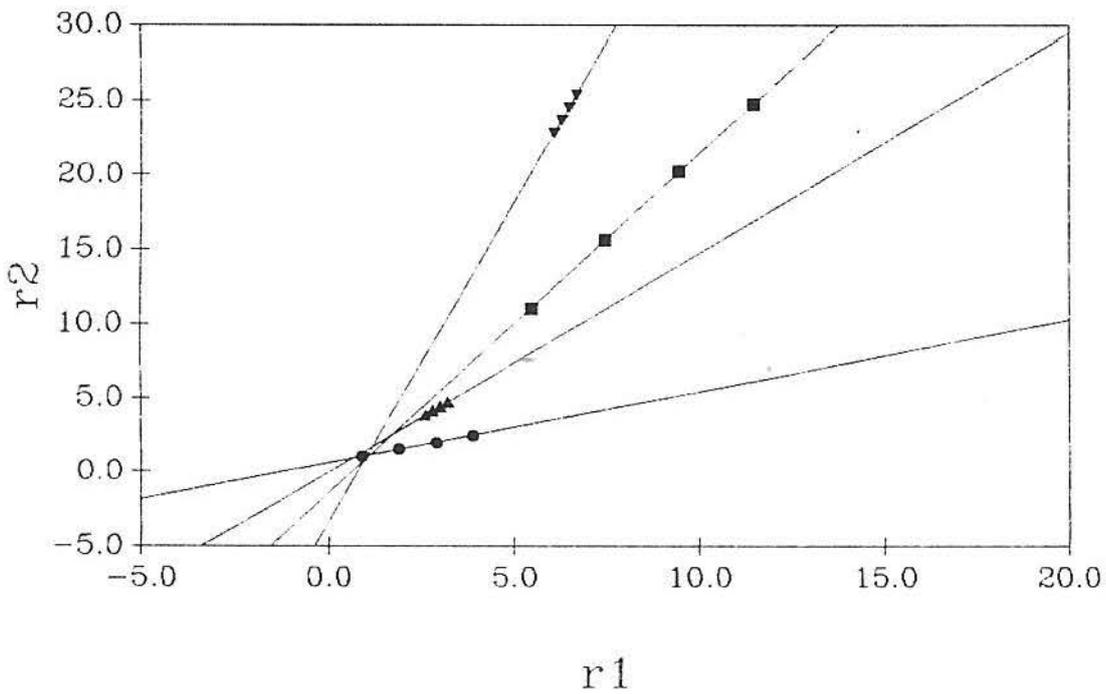


FIGURA 103: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MLAU via radical livre (LM).

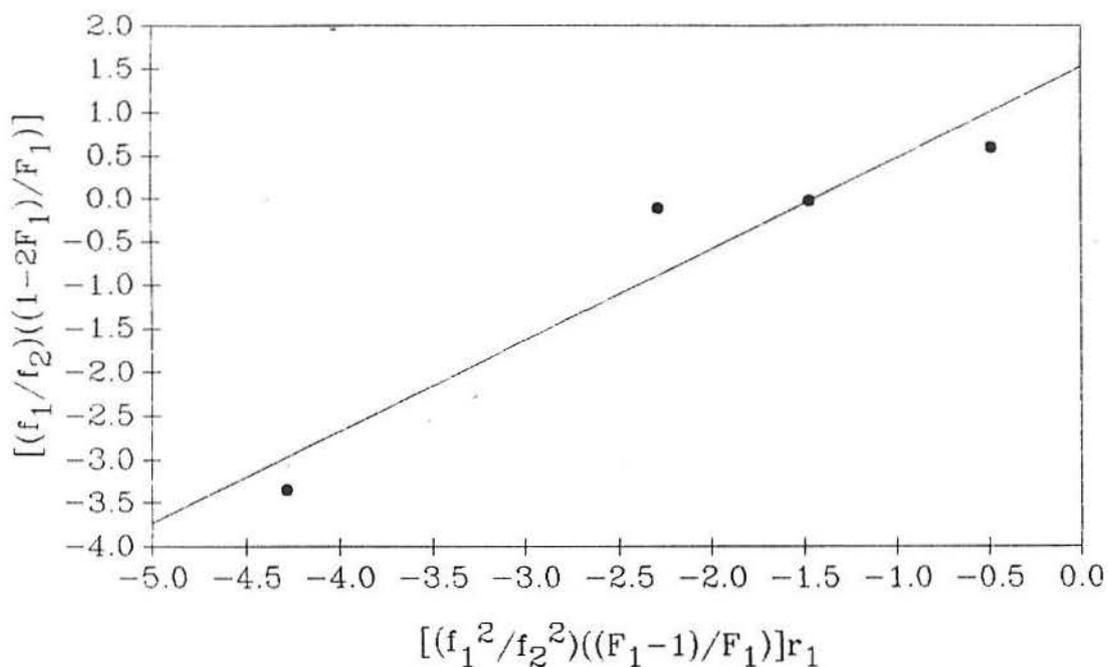


FIGURA 104: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MLAU via radical livre (FR).

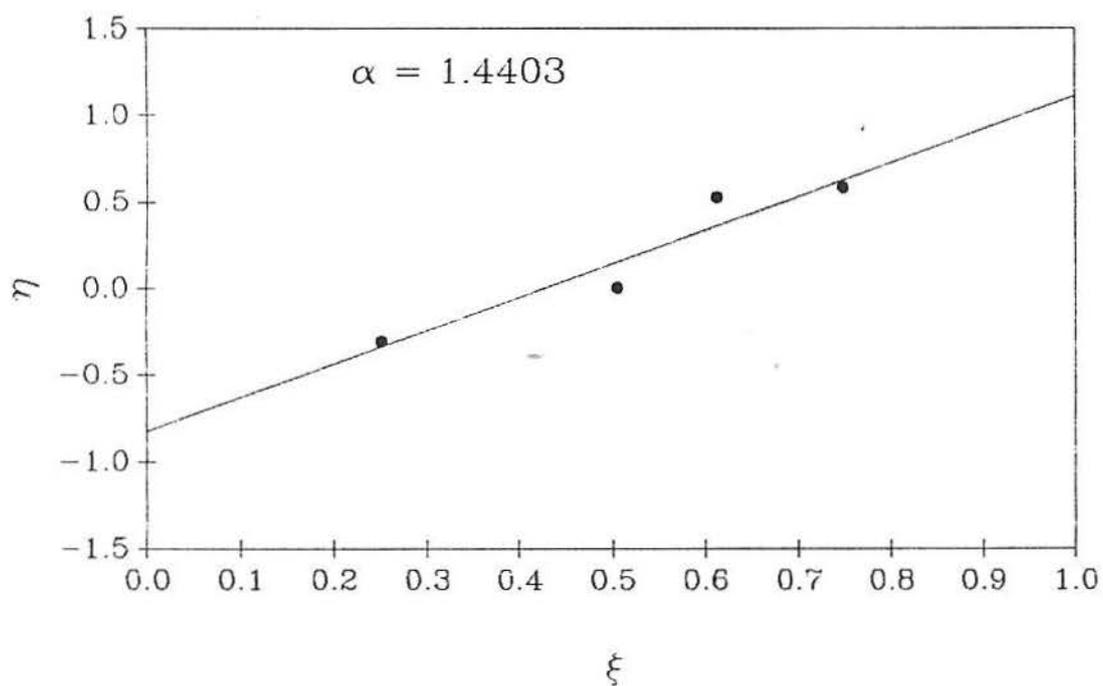


FIGURA 105: Gráfico η x ξ para o 2,6DMFM/MLAU via radical livre (KT).

APÊNDICE XI:

\*GRÁFICOS DAS RAZÕES DE REATIVIDADE VIA GTP COM TBF:

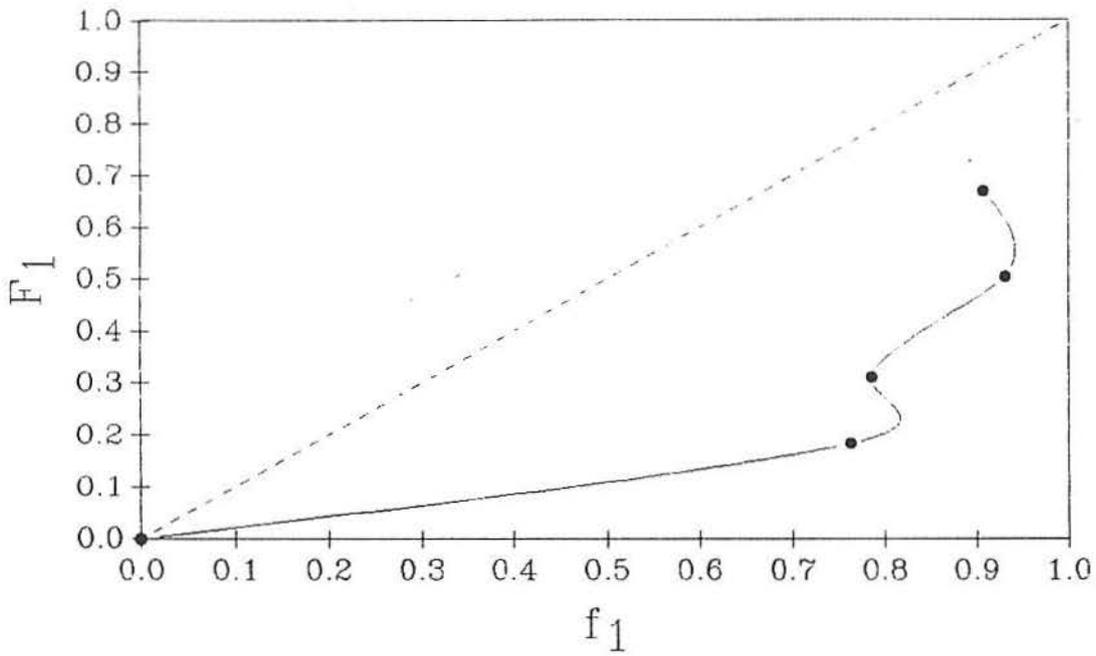


FIGURA 106: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF.

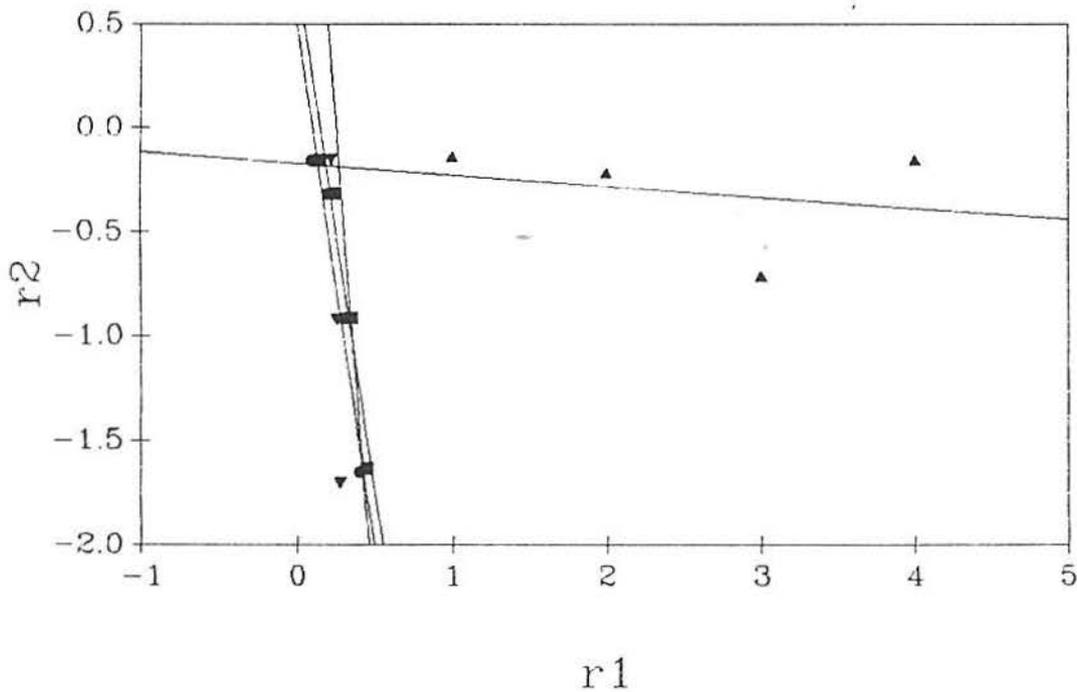


FIGURA 107: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (LM).

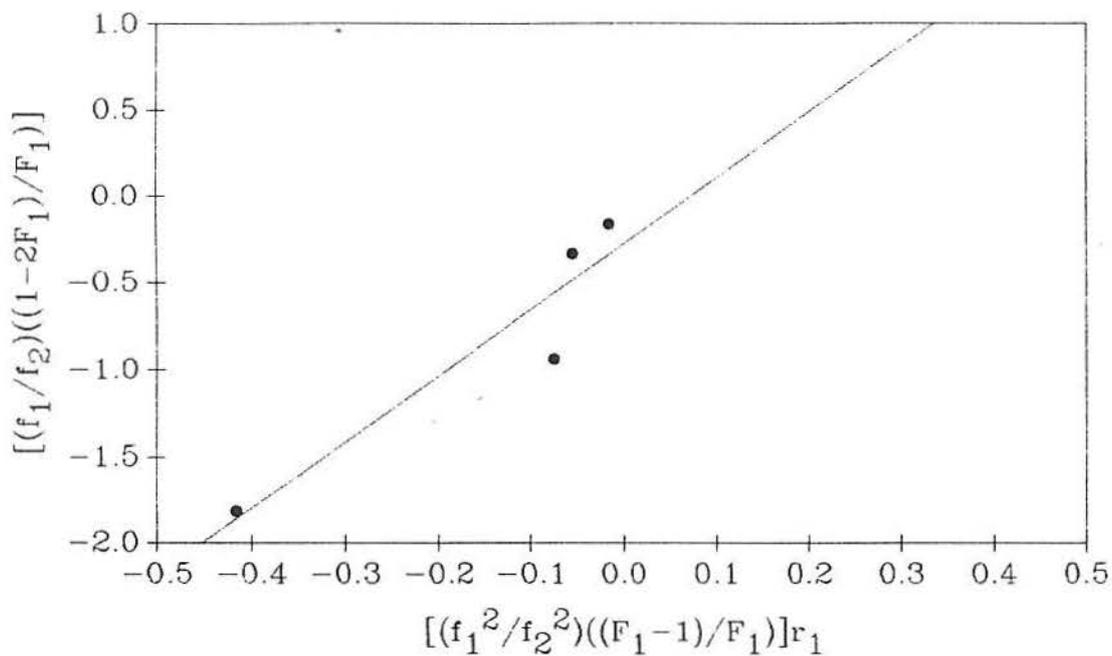


FIGURA 108: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (FR).

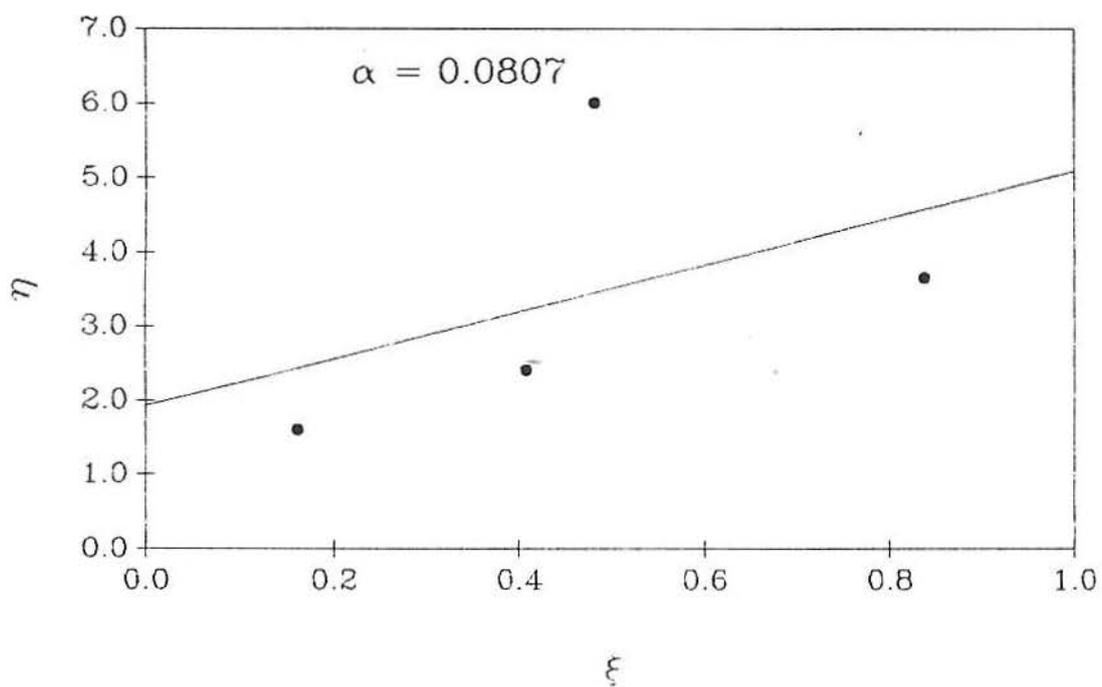


FIGURA 109: Gráfico  $\eta$  x  $\xi$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBF (KT).

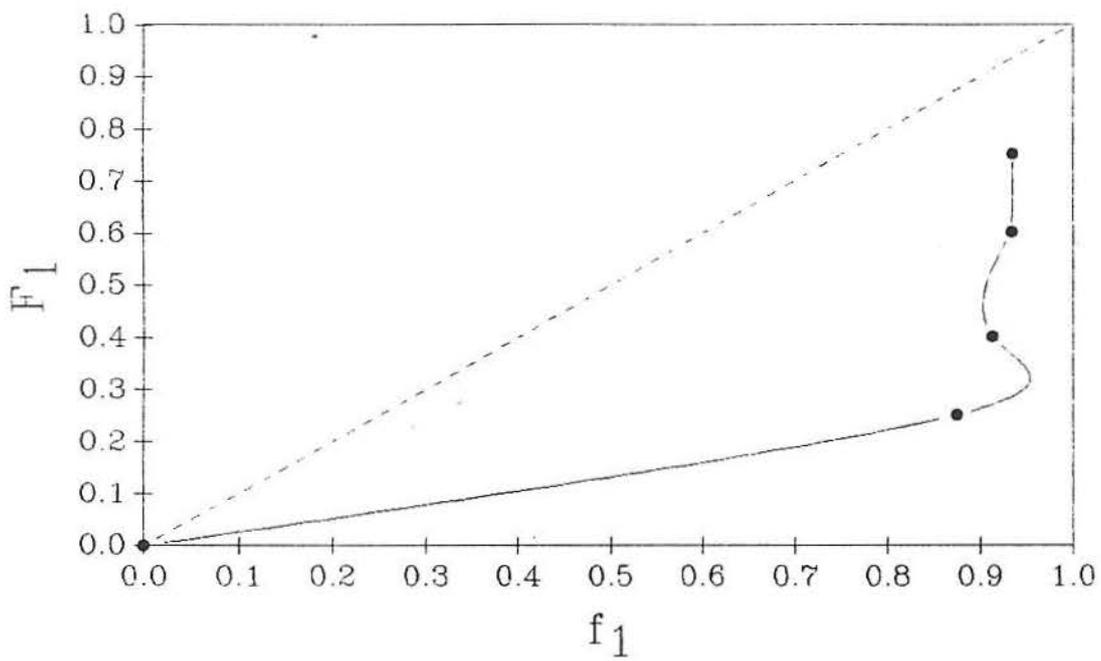


FIGURA 110: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF.

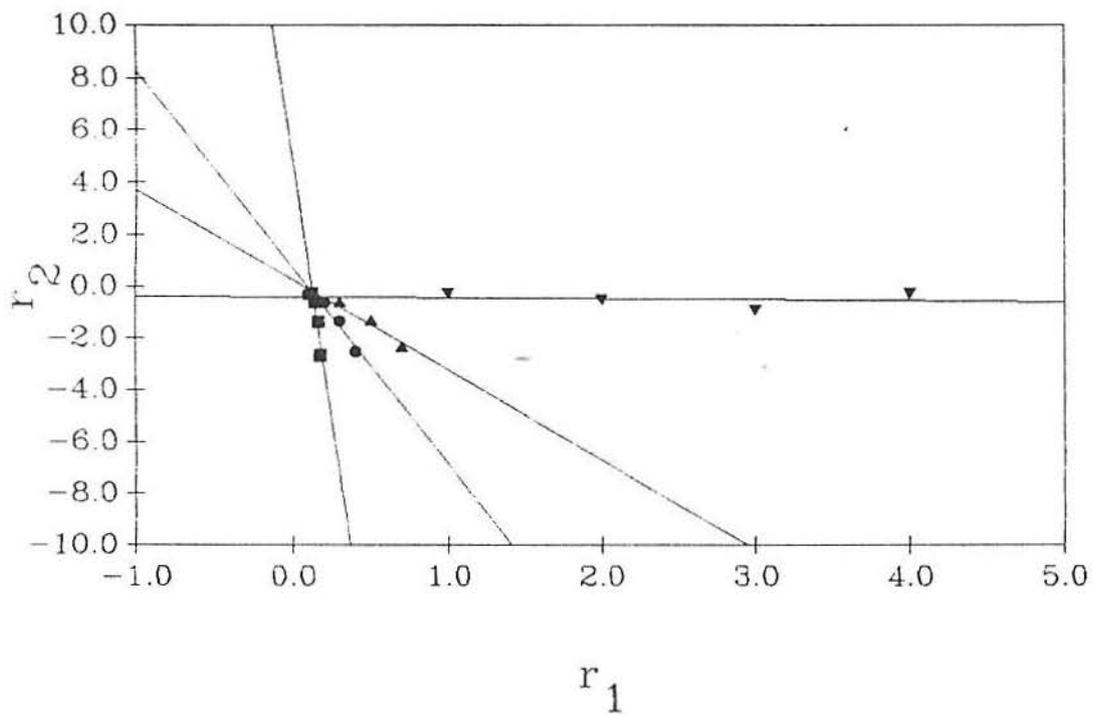


FIGURA 111: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (LM).

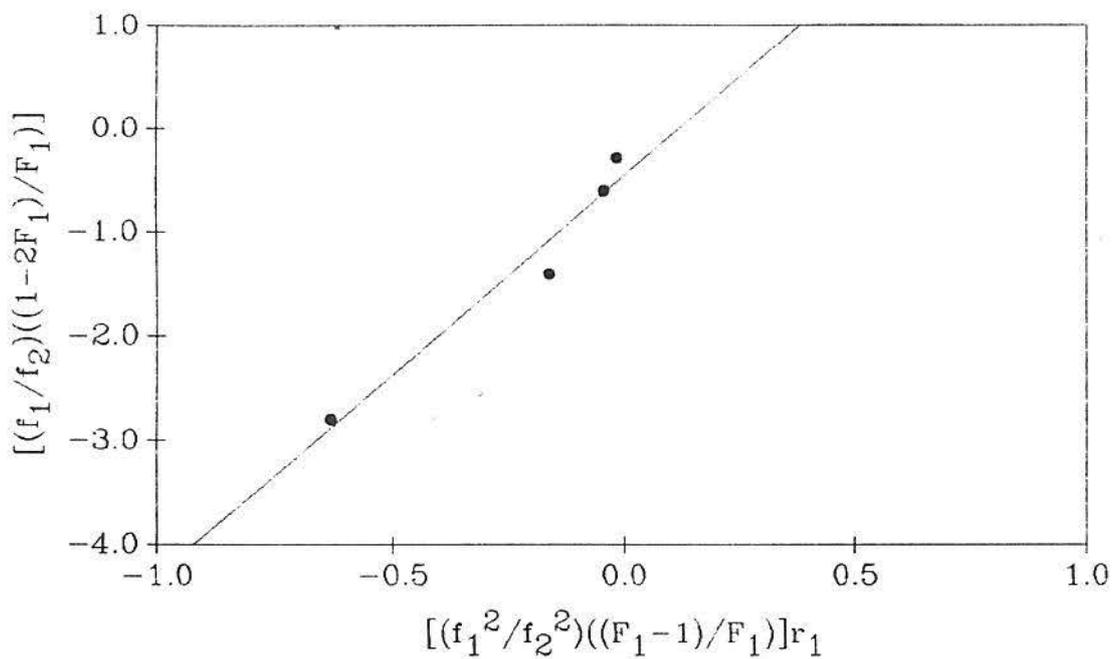


FIGURA 112: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (FR).

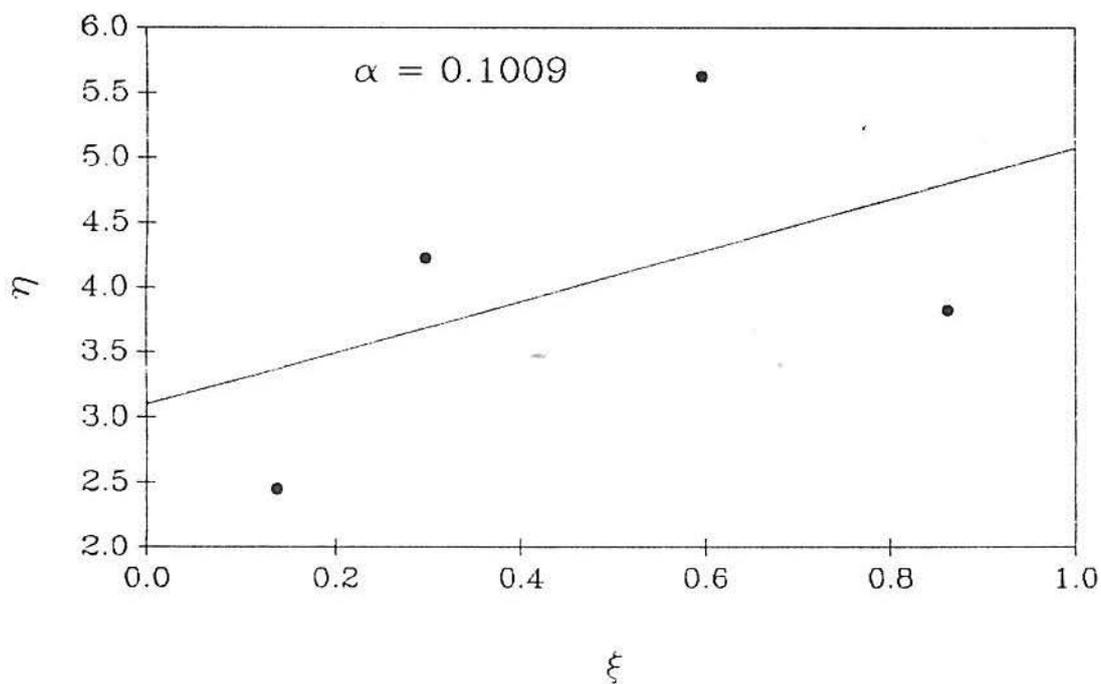


FIGURA 113: Gráfico  $\eta$  x  $\xi$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBF (KT).

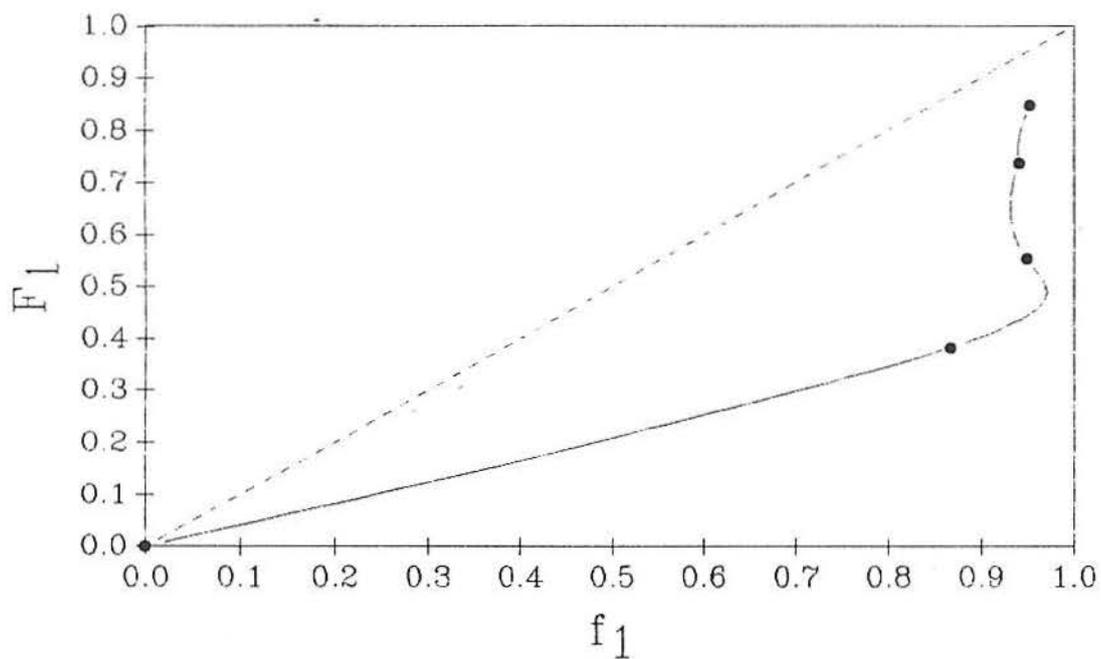


FIGURA 114: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF.

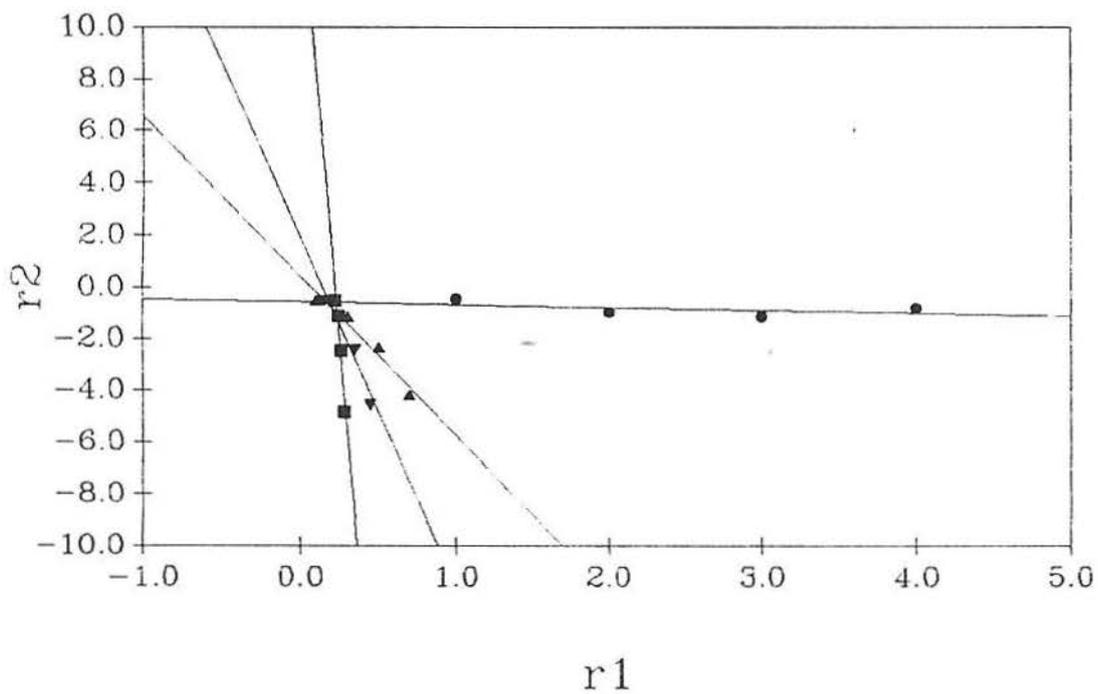


FIGURA 115: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (LM).

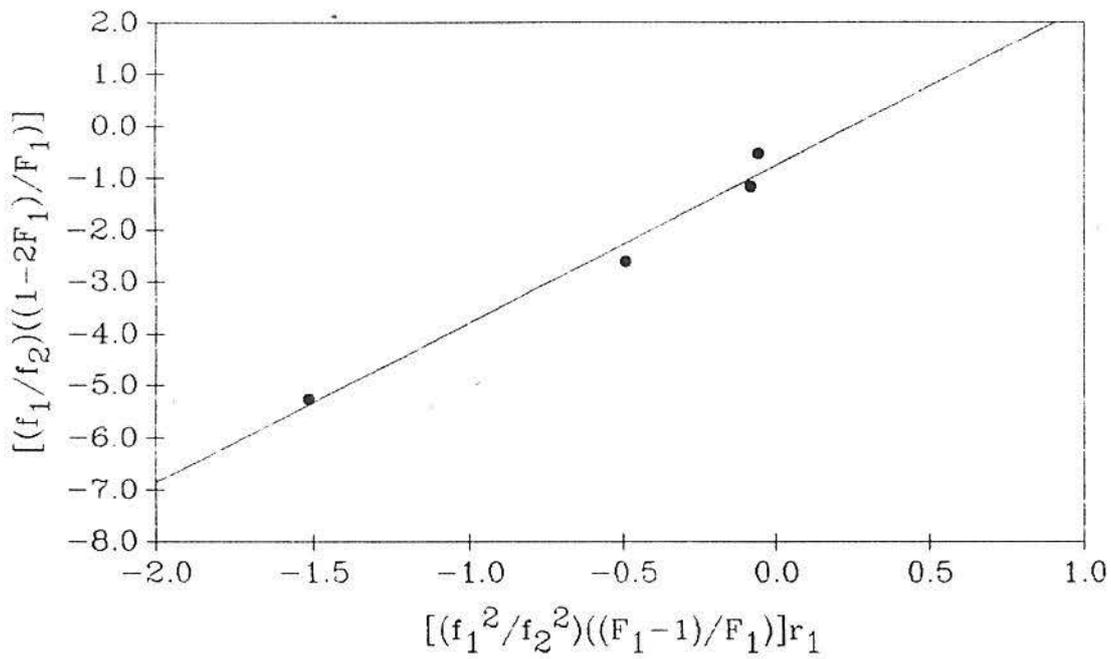


FIGURA 116: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (FR).

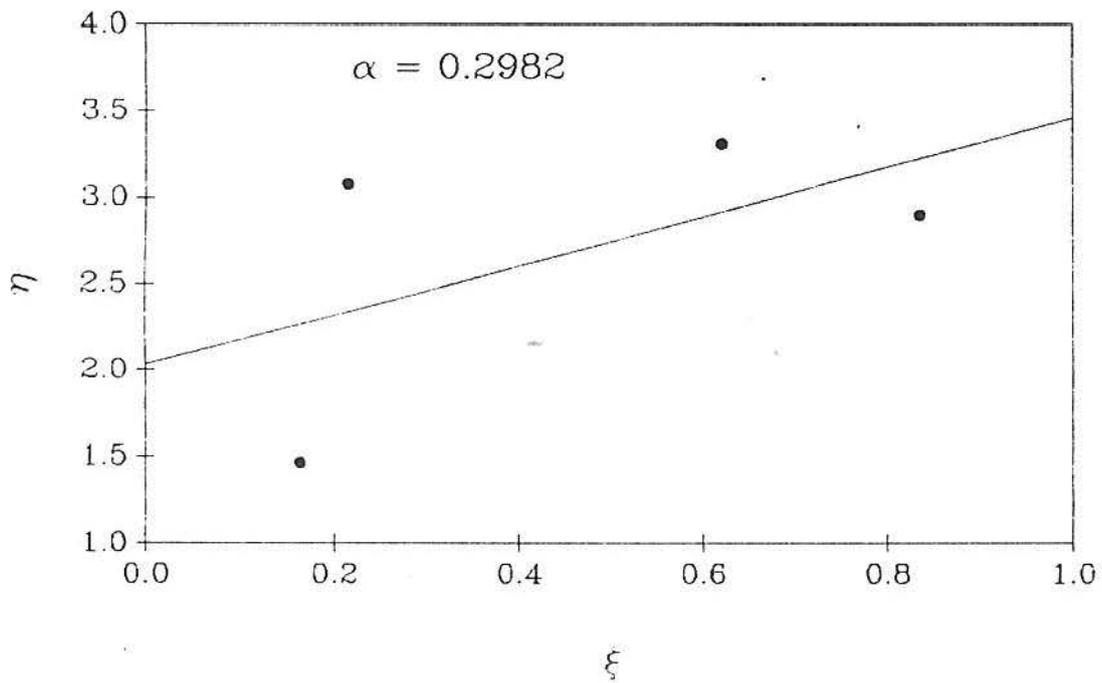


FIGURA 117: Gráfico  $\eta$  x  $\xi$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBF (KT).

APÊNDICE XII:

\*GRÁFICOS DAS RAZÕES DE REATIVIDADE VIA GTP COM TBB:

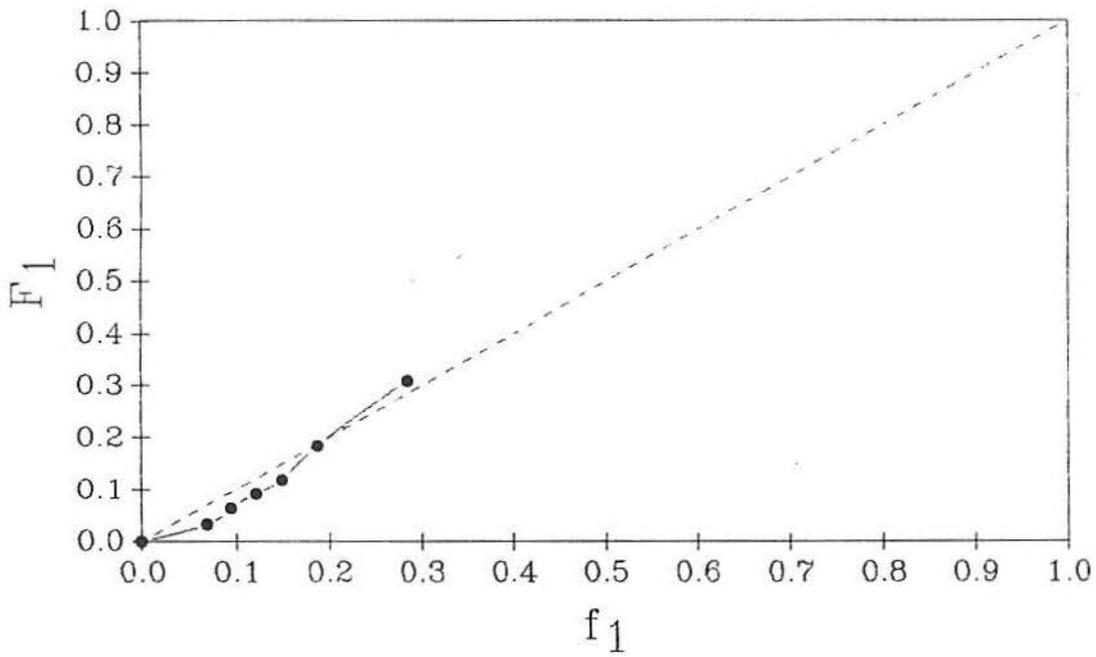


FIGURA 118: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB.

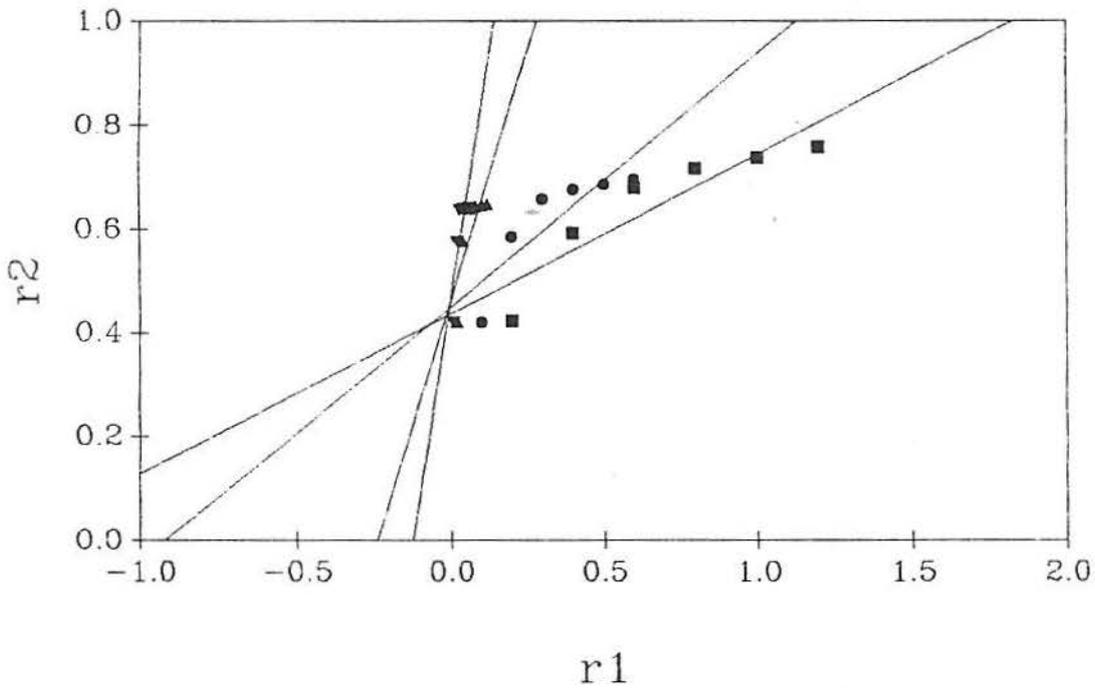


FIGURA 119: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (LM).

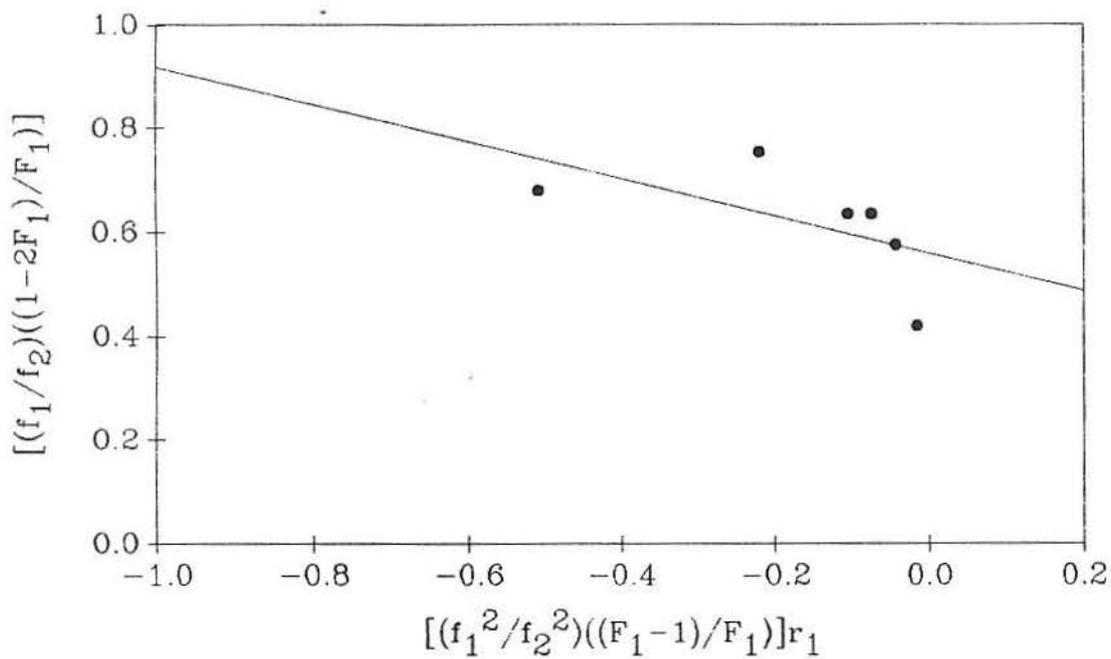


FIGURA 120: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (FR).

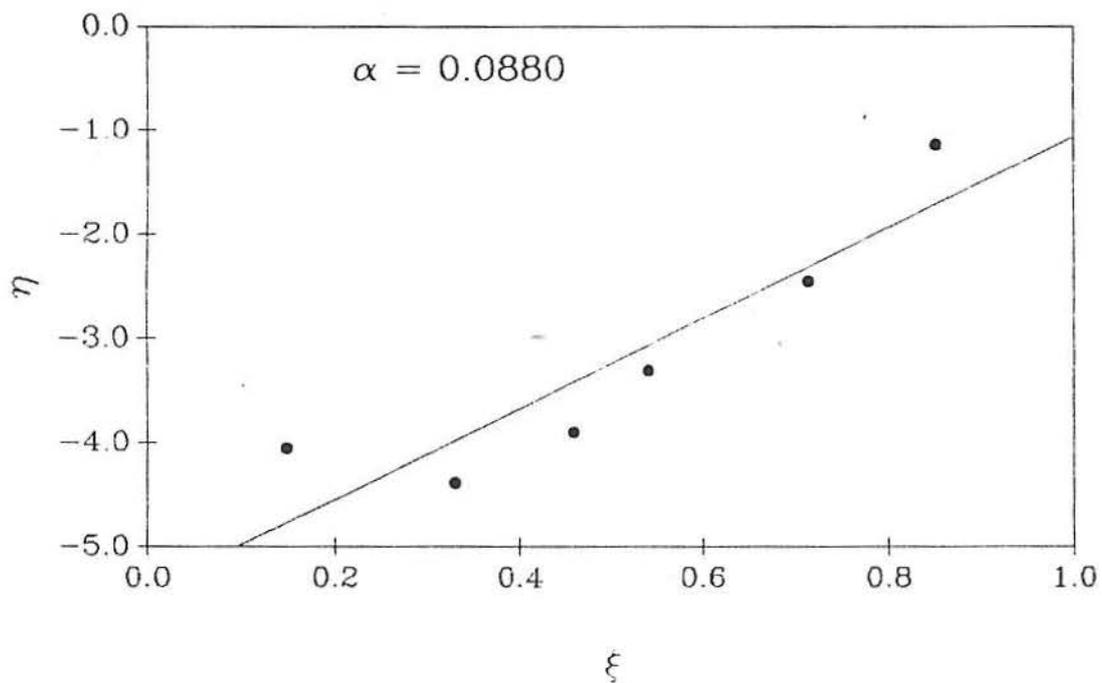


FIGURA 121: Gráfico  $\eta$  x  $\xi$  para o 2,6DMFM/MMA via GTP com TBB (KT).

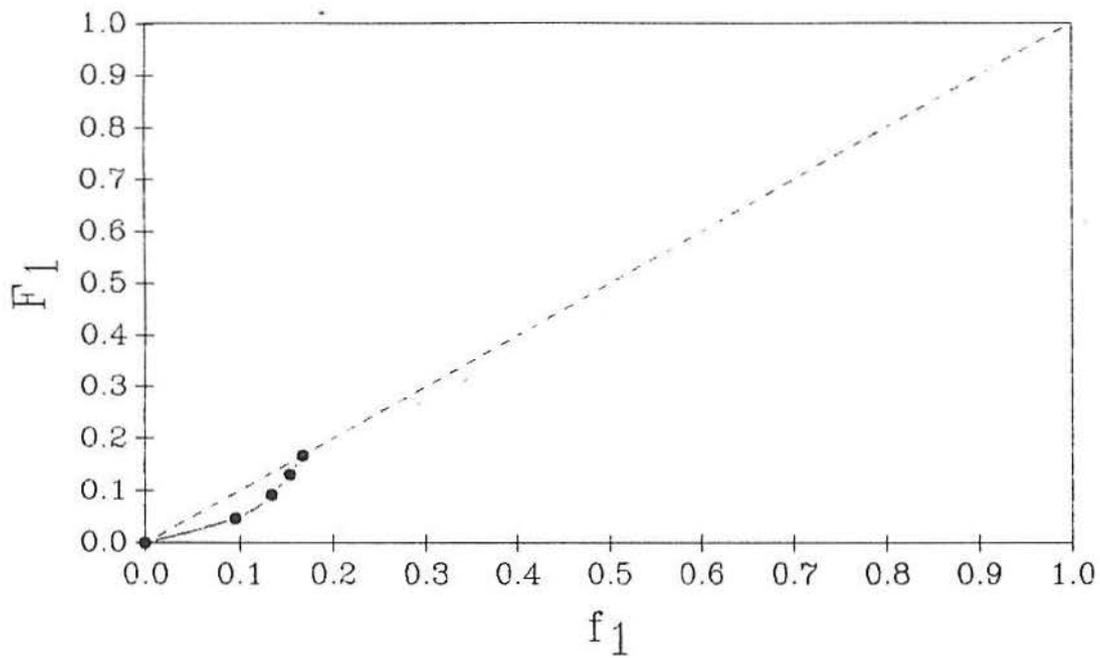


FIGURA 122: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB.

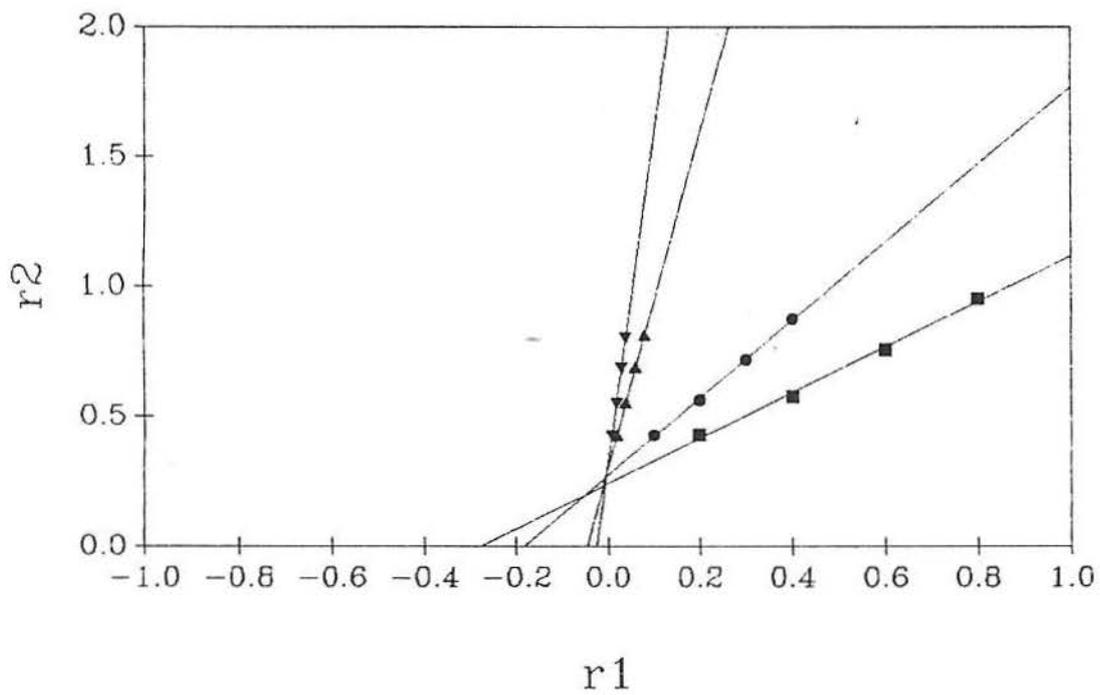


FIGURA 123: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (LM).

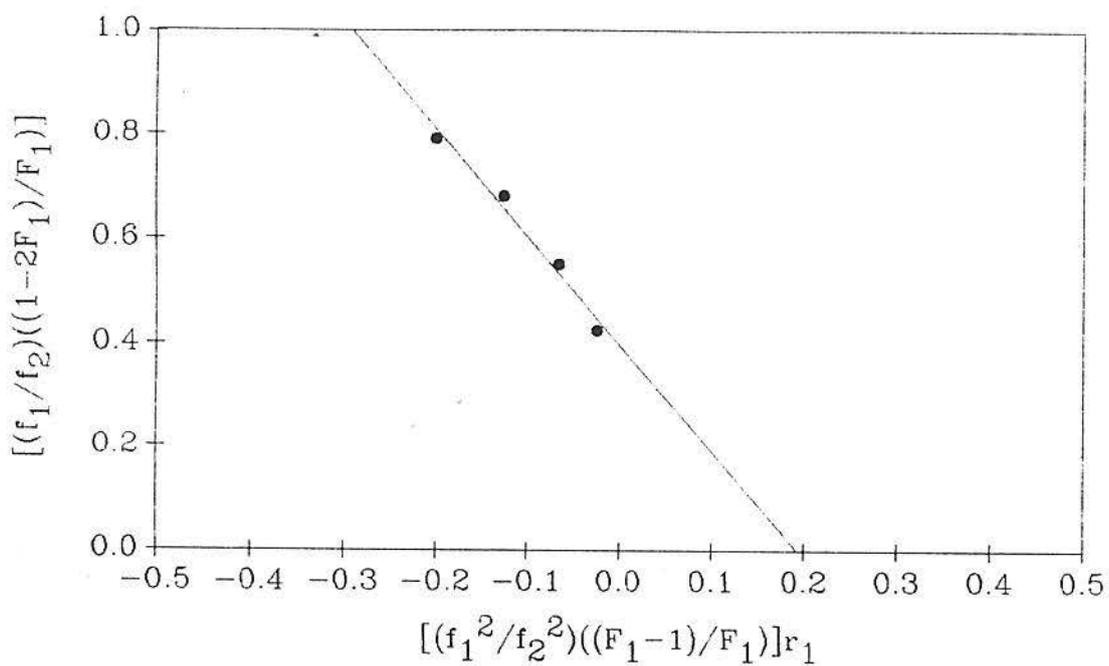


FIGURA 124: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (FR).

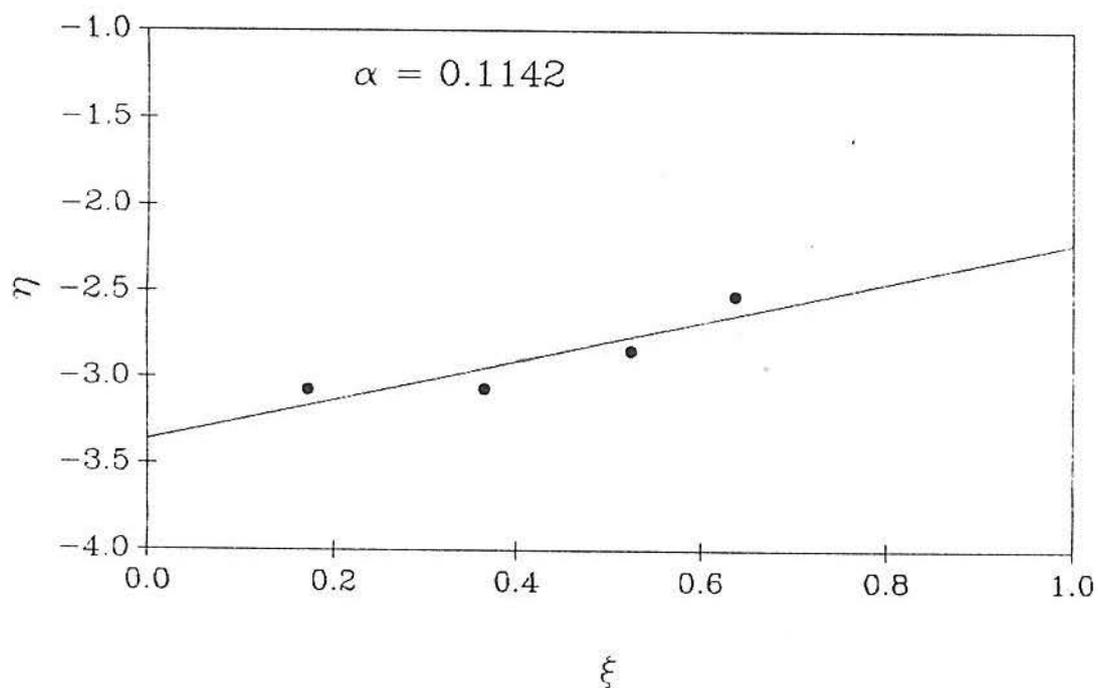


FIGURA 125: Gráfico  $\eta$  x  $\xi$  para o 2,6DMFM/MBU via GTP com TBB (KT).

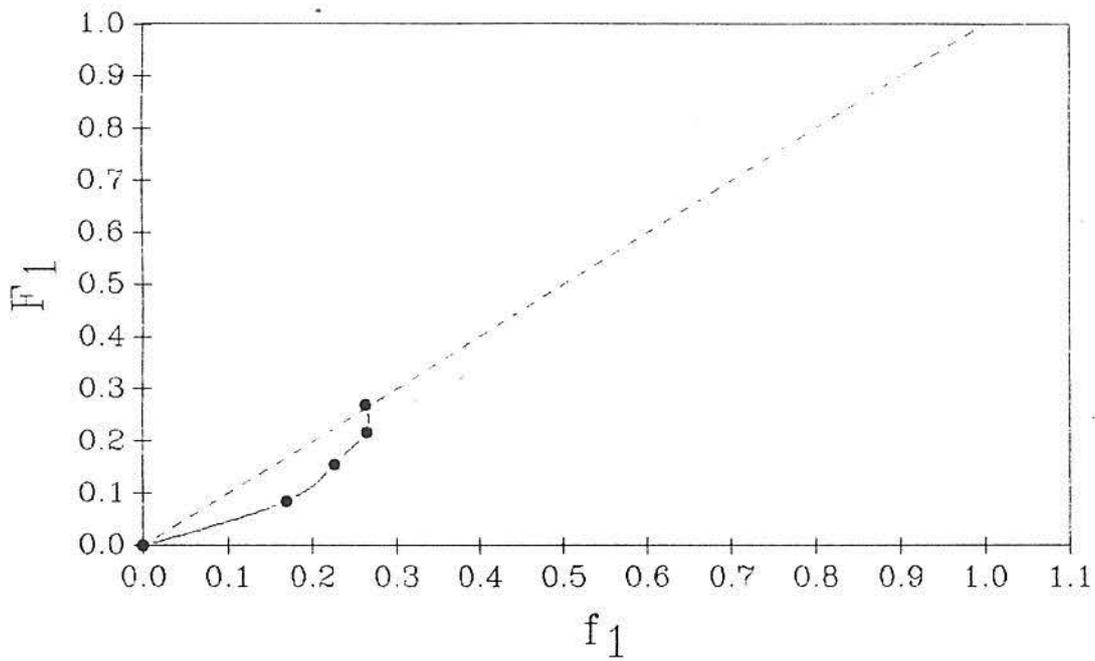


FIGURA 126: Gráfico  $F_1$  x  $f_1$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB.

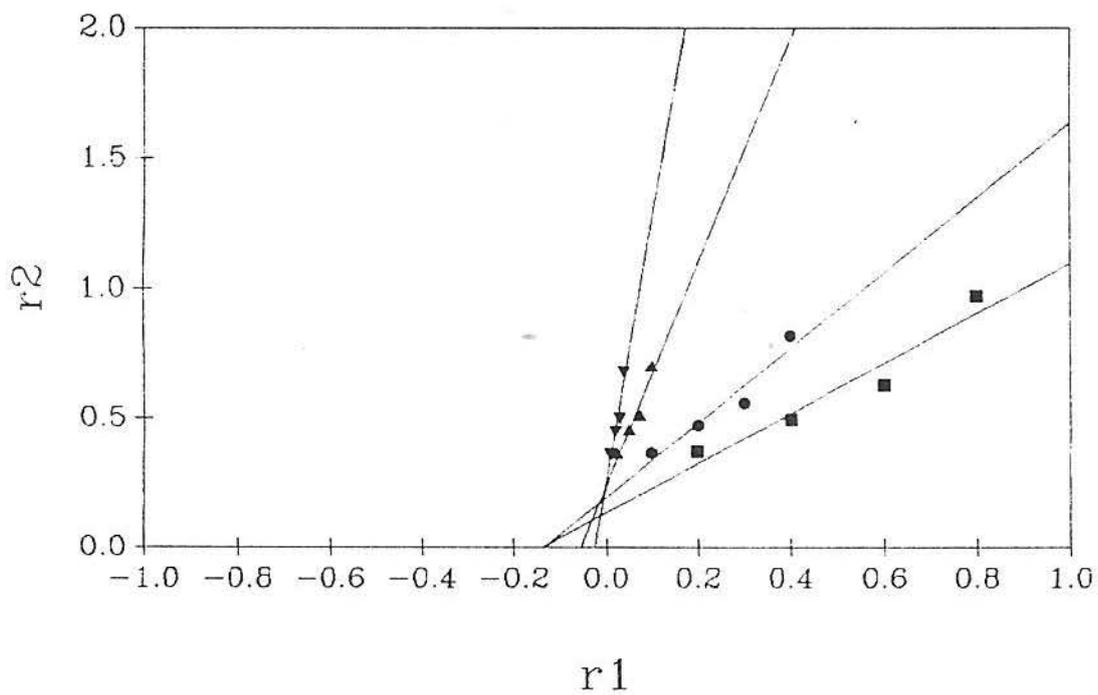


FIGURA 127: Gráfico  $r_1$  x  $r_2$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (LM).

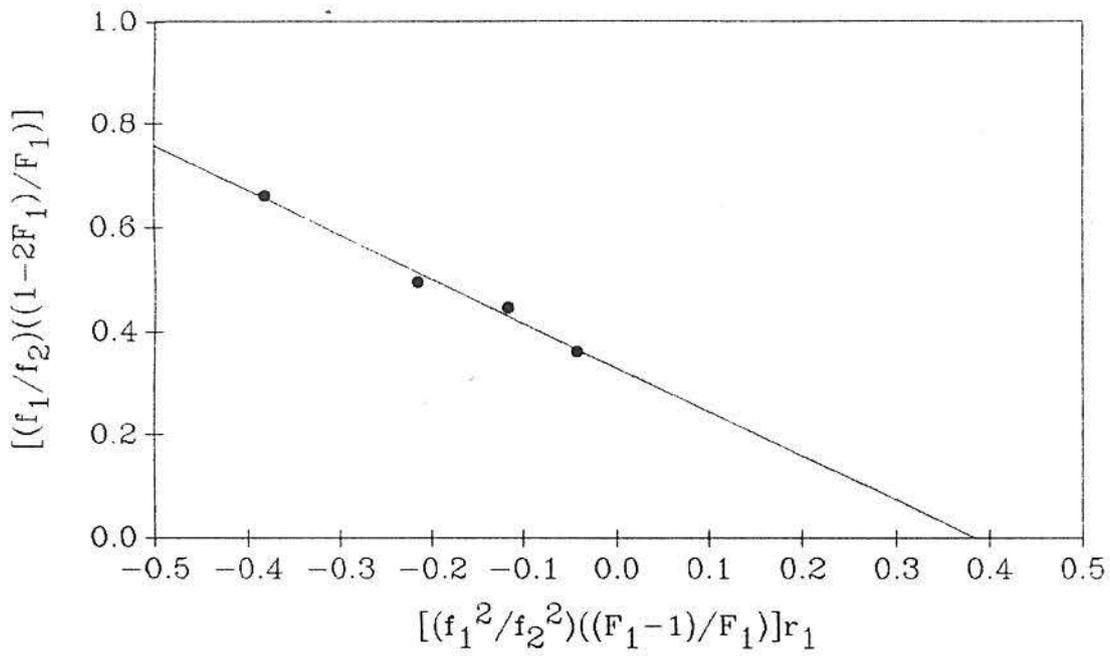


FIGURA 128: Gráfico X x Y para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (FR).

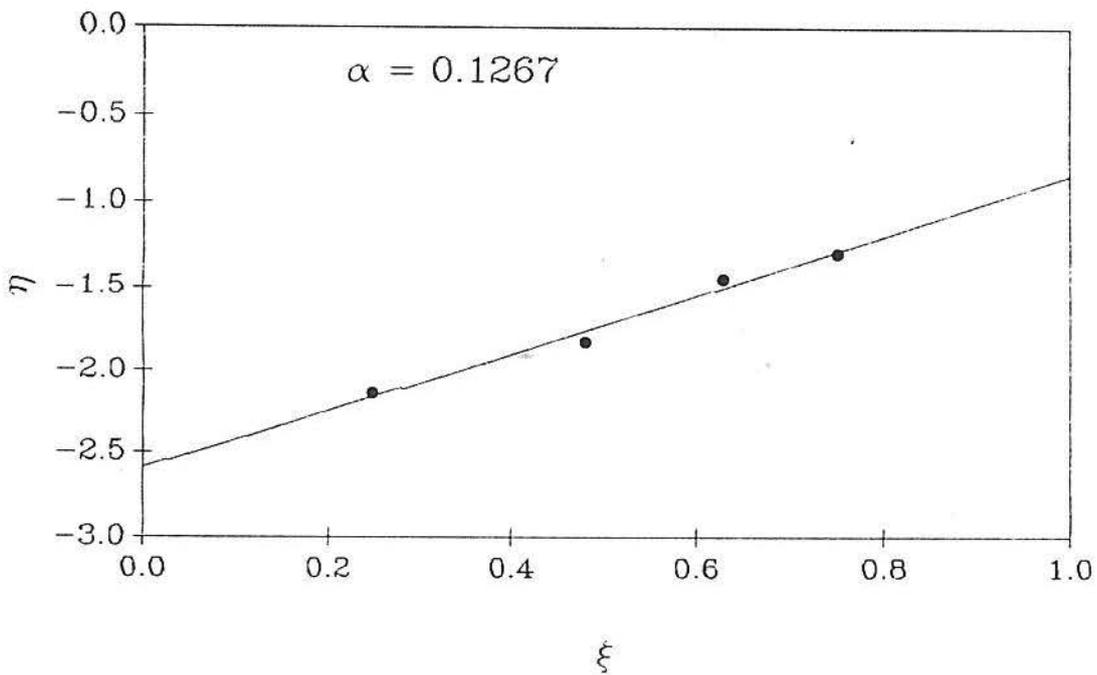


FIGURA 129: Gráfico  $\eta$  x  $\xi$  para o 2,6DMFM/MLAU via GTP com TBB (KT).