

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA NO DESIGN DE NOVAS ARQUITETURAS POLIMÉRICAS.

Cesar Liberato Petzhold

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre – RS – petzhold@iq.ufrgs.br

A síntese e polimerização radicalar dos monômeros bifuncionais: metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA), metacrilato de solketila (SMA), metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA), metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA) e, especialmente, a aplicação das técnicas de polimerização radicalar controlada “viva” (RAFT e ATRP), na obtenção de homo e copolímeros com estruturas bem definidas foram investigadas.

Palavras-chave: *polimerização radicalar controlada, RAFT, ATRP, monômeros acrílicos bifuncionais.*

Using controlled radical polymerization to design new polymer architectures.

The synthesis and radical polymerization of bifunctional monomers: 2,3-epithiopropyl methacrylate (ETMA); solketyl methacrylate (SMA), 2-aziridinyl-1-ethyl methacrylate, (AZMA), 1-phenyl-2-azyridyl-2- methyl methacrylate (FAZMA) using controlled radical polymerization techniques, as RAFT and ATRP, to obtain homo-and copolymers with well-defined structures were investigated.

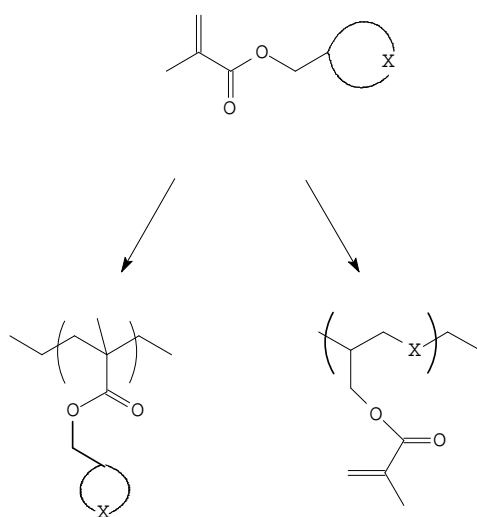
Keywords: *controlled radicalar polymerization, bifunctional monomers, RAFT, ATRP.*

Introdução

Uma grande variedade de materiais sintéticos é comercialmente produzida empregando técnicas de polimerização radicalar, que é o método mais empregado na produção industrial de polímeros devido ao baixo custo, compatibilidade com um grande número de monômeros e tolerância a traços de água e impurezas. No entanto, uma característica intrínseca no mecanismo dessas reações de polimerização é a tendência das cadeias em propagação sofrerem terminação prematura irreversível, levando a um baixo controle da massa molecular e uma larga polidispersão (distribuição de massas moleculares). Esses aspectos podem afetar negativamente as propriedades mecânicas dos produtos finais, resultando numa baixa performance dos materiais em algumas aplicações, uma vez que essas propriedades são fortemente dependentes de suas massas moleculares e da polidispersão (M_w/M_n). Além disso, os grupos terminais das cadeias poliméricas na polimerização radicalar não favorecem a re-iniciação das espécies radicalares, não permitindo, por exemplo, a preparação de copolímeros em blocos com arquiteturas diferenciadas.

Essas limitações levaram ao desenvolvimento de novas técnicas de polimerização radicalar controlada “viva”, (CRP’s - Controlled Radical Polymerization), entre as quais se destacam: polimerização por transferência de cadeia (adição-fragmentação) reversível (RAFT) [1] e polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) [2]. Essas técnicas de engenharia macromolecular moderna provêm possibilidades ilimitadas para construir copolímeros em bloco com topologias não usuais, abrindo o caminho para descoberta de morfologias inéditas em copolímeros anfífilicos, assim como, materiais híbridos orgânicos ou bioconjugados.

Apesar do enorme volume de publicações, existe pouca literatura sobre polimerização radicalar controlada de monômeros acrílicos contendo um heterociclo saturado de três membros como substituinte. Estes monômeros apresentam um grande potencial para a obtenção de polímeros, pois possuem dois sítios reativos independentes, a partir dos quais é possível iniciar uma polimerização. Podem ser polimerizados tanto via radicalar, através do grupo acrilato, como via iônica por abertura do heterociclo, obtendo-se, dessa forma, homopolímeros funcionalizados com diferentes estruturas químicas, isto é, diferentes substituintes, os quais possibilitam posteriores reações de modificação desses materiais.



Esquema 1

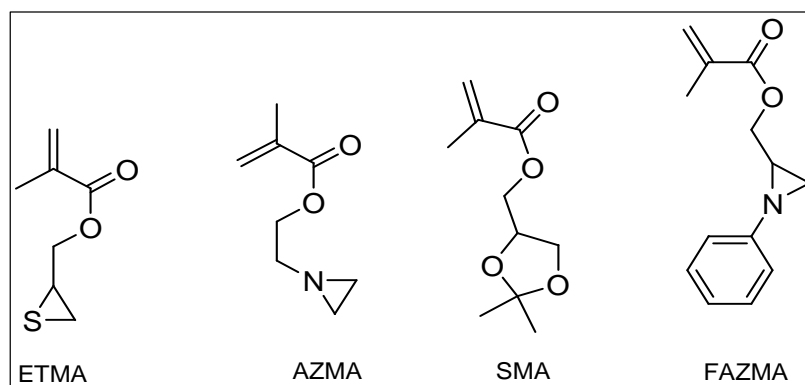
A síntese e polimerização radicalar dos monômeros bifuncionais: metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA), metacrilato de solketila (SMA), metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA), metacrilato de-1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA) e, especialmente, a aplicação das técnicas de polimerização radicalar controlada “viva” (RAFT e ATRP), na obtenção de homo e copolímeros com estruturas bem definidas foram investigadas.

Experimental

Os monômeros metacrilatos foram sintetizados conforme descrito na literatura [3-6] e purificados antes das polimerizações. As polimerizações radicalares controladas ATRP e RAFT executadas de acordo com procedimento padrão [4-7]. A caracterização dos monômeros e dos polímeros realizadas através de RMN, SEC, DSC e espalhamento de luz.

Resultados e Discussão

Os monômeros metacrilato de 2,3-epitiopropila (ETMA), metacrilato de solketila (SMA) e metacrilato de 2-aziridinil-1-etila (AZMA) foram sintetizados através de rotas sintéticas descritas na literatura [3-6]. Para o ETMA foi realizada a otimização da síntese, a qual foi bem sucedida obtendo-se rendimentos superiores a 90% [3]. O monômero aziridínico metacrilato de 1-fenil-2-aziridil-2-metila (FAZMA), inédito na literatura, foi sintetizado com bons rendimentos [7].



Estes monômeros foram polimerizados termicamente via radicalar usando AIBN como iniciador. Os resultados obtidos foram característicos da polimerização radicalar convencional. Para os polímeros obtidos com AZMA foram observadas reações de abertura do anel heterociclo na presença de atmosfera ou temperatura superior a 70 °C, enquanto o PFAZMA apresentou maior estabilidade.[7]

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

Para a técnica RAFT foram investigados os agentes de transferência CDB (ditiobenzoato de cumila), BPCD (ditioato de pirrolbenzila) e CPDB (ditiobenzoato de 2-cianopropila). Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou CPDB como agente de transferência de cadeia, indicando que a estrutura desse agente RAFT é apropriada para polimerizações de monômeros metacrilatos bifuncionais. Para longos tempos de reação foram observadas reações de terminação por acoplamento. No entanto foi possível minimizar a ocorrência dessas reações diminuindo a espécie radicalar no meio reacional (menor concentração de AIBN e temperatura).

A polimerização radicalar controlada RAFT para o monômero ETMA apresentou os melhores resultados de controle da reação empregando como agente de transferência de cadeia CPDB e quando a reação foi realizada a 45 °C. Para o metacrilato de solketa (SMA) não se obteve controle da reação nas condições investigadas.[4]

Foram preparados copolímeros em blocos de ETMA via RAFT empregando comonômeros de diferentes polaridades: estireno, metacrilatos de metila, butila, t-butila, 2-hidróxietila e ácido acrílico. A copolimerização ocorreu com características vivas (evolução linear da massa molecular com a conversão, estreita polidispersão) para os comonômeros MMA, n-BMA e t-BMA. [5]

A partir do copolímero PETMA-*b*-PS e da polimerização aniônica por abertura de anel (ROP) do grupo episulfeto, foi possível a obtenção de um copolímero com arquitetura polimérica do tipo palma-(PETMA-*b*-PS-*p*(PSMA)). Esse polímero consiste em uma longa cadeia de poliestireno-PS, a qual possui ramificações terminais constituídas por uma cadeia polimérica contendo átomos de enxofre e grupos metacrilatos como substituintes. [6]

No caso da polimerização ATRP, o controle da reação mostrou-se mais difícil. Para os monômeros ETMA e AZMA observou-se a abertura do anel episulfeto e aziridínico durante a polimerização ATRP, levando a reticulação do polímero na presença do complexo catalítico CuBr/ligante. Para o FAZMA e SMA ocorreu a polimerização ATRP, porém sem controle da massa molar dos polímeros obtidos.[7]

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

Conclusões

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

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS, FINEP, PETROBRAS/INNOVA

Referências Bibliográficas

1. G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 378.
2. K. Matyjaszewski, J. Xia *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921.
3. F. A. Ogliari, M. L. T. Sordi, M. A. Ceschi, C. L. Petzhold, F. F. Demarco, E. Piva, *J. Dent.* 2006, 34, 472.
4. M.L.T. Sordi, M.A. Ceschi, C.L.Petzhold, A.H.E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28,63.
5. M.L.T. Sordi, I.C. Riegel, M.A. Ceschi, A.H.E. Müller, C.L.Petzhold, *Eur. Polym. J.* 2010, 46, 336.
6. P.P. Soares, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
7. M.L.T. Sordi, E.O. Silva, M.A. Ceschi, C.L.Petzhold, *React. Funct. Polym.* 2011, 71,648.